

7 Ensemble Canônico

Essas notas estão baseadas no capítulo 5 e 6 do Salinas (ref. 1), capítulo 4 do Gould&Tobochnik (ref. 2), capítulo 7 do Greiner (ref. 3) e no capítulo 6 do Reif (4). Ela utilizará também material das refs. 5 e 6, além de outras que serão citadas ao longo das notas.

7.1 Alguma motivação.

O ensemble microcanônico nos dá as bases para a descrição estatística dos sistemas macroscópicos. Ele nos permite calcular as propriedades físicas de sistemas isolados, com variáveis macroscópicas como E, V, N . Em princípio, qualquer sistema pode ser tratado pelo ensemble microcanônico. Para isso, basta considerarmos o sistema físico amplo o suficiente para englobar toda e qualquer troca de energia (significativa) que ocorre no sistema de interesse de forma que possamos considerar o sistema considerado como estando isolado. No entanto, a dificuldade em calcular o número de microestados dos sistemas físicos torna sua aplicação muitas vezes inviável ou, pelo menos, muito difícil. Além disso, um sistema isolado, na prática, nem sempre é uma aproximação razoável. Talvez mais importante ainda, em geral, se uma parte do sistema é grande o suficiente para ser considerada como um reservatório estável, ou seja, com temperatura estável, não nos interessa considerar suas propriedades e sim focalizarmos nossa atenção na parte do sistema de interesse. Por isso, é interessante olharmos para descrições alternativas para os sistemas físicos sob o ponto de vista estatístico.

Vamos iniciar a discussão retomando uma simulação que fizemos no capítulo 4 utilizando o programa de simulação *EinsteinSolid* (ref. 2). Essencialmente, consideramos um sistema isolado formado por dois subsistemas cada um com um número fixo de partículas mas podendo trocar energia. A figura 1 mostra a probabilidade $P_{N_A}(E_A)$ de encontrarmos o subsistema A com uma certa energia para um número de partículas igual a $N_A = 3(\text{azul}), 2(\text{vermelho}), 1(\text{verde})$. Desconsidere a curva em preto. Observamos que a curva tende a um comportamento exponencial, do tipo,

$$P_{N_A}(E_A) \propto e^{-\beta E_A} \quad (1)$$

como já havíamos discutido anteriormente (ver capítulo 4). Esse comportamento somente fica mais evidenciado quando $N_A = 1$ (e $N_B = 5$). Uma forma alternativa de examinarmos o problema seria considerar o subsistema A como sendo o nosso sistema. Mas agora ele não é mais um sistema isolado mas sim um sistema *fechado*, isto é, um sistema que permite a troca de energia com o *meio* mas não permite a troca de matéria (partículas). Duas diferenças aparecem de imediato: 1) o sistema não tem mais uma energia fixa, mas sim uma energia variável; 2) os microestados do sistema não têm mais a mesma probabilidade de serem encontrados mas sim uma probabilidade que aproxima-se da equação 1.

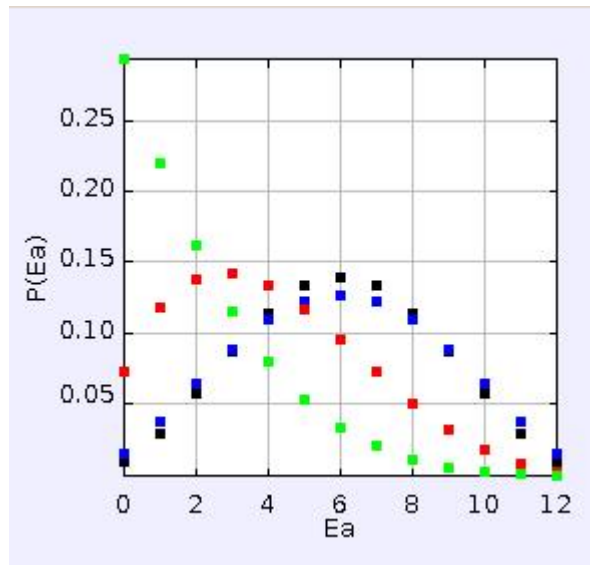


Figura 1: Probabilidade de encontrar o subsistema A com energia E_A para $N_A = 3$ (azul), 2(vermelho), 1(verde). Calculado utilizando o programa *EinsteinSolids* da ref. 2.

O resultado que obtivemos nos dá uma boa indicação do caminho a prosseguir. No que se segue, devemos nos lembrar que para um sistema finito (isto é, com N finito), flutuações são importantes e não podem ser desconsideradas.

7.2 Ensemble canônico

Vamos examinar o caso do sistema aproximar-se da condição $N \rightarrow \infty$. Ou seja, vamos isolar um subsistema, que se tornará o sistema de interesse s , em relação a um sistema muito grande, o qual denominaremos de *reservatório* R (figura 2). A separação entre os dois (sub)sistemas é feita por uma parede rígida e impermeável (volume e número de partículas permanece constante em cada subsistema) mas permitindo troca de energia com a temperatura do reservatório permanecendo constante, isto é, uma parede diatérmica. A energia do conjunto total é constante (sistema isolado) e igual a

$$E = E_s + E_R \quad (2)$$

sendo que

$$\frac{E_s}{E} = \left(1 - \frac{E_R}{E}\right) \ll 1 \quad (3)$$

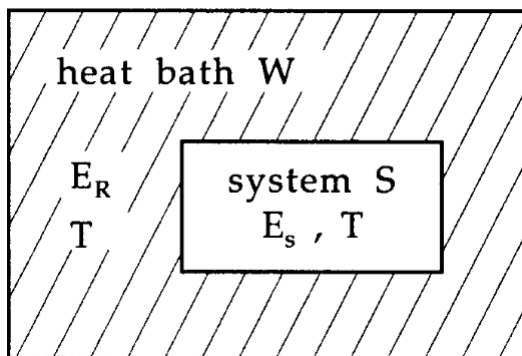


Figura 2: Sistema formado por um reservatório R e um sistema s a temperatura T constante. (figura extraída da ref. 3)

A energia do sistema s , E_s não é mais fixa, podendo variar. Sua temperatura, no entanto, uma vez os sistemas em equilíbrio, está fixada, T . Portanto, *as grandezas macroscópicas que definem o sistema físico são T, V, N* . O sistema s pode assumir todos os possíveis microes-

tados i com diferentes energias E_i , tendo uma certa distribuição de probabilidades (como na nossa simulação). Os microestados com energia E_i grande, no entanto, serão mais raros. Vamos calcular a probabilidade p_i de encontrar o sistema s em um certo microestado i com energia E_i , lembrando que os microestados do sistema $s + R$ (isolado) são igualmente prováveis:

$$p_i = \frac{1 \times \Omega_R(E_R)}{\sum_R \Omega(E_R)} = \frac{\Omega_R(E - E_i)}{\sum_i \Omega_R(E - E_i)} \propto \Omega_R(E - E_i) \quad (4)$$

onde $\Omega_R(E_R)$ é o número de microestados do reservatório com energia E_R . Quanto maior for a energia E_i , menor será o número de microestados acessíveis para o reservatório. p_i deve ser uma função decrescente de E_i , uma vez que quanto maior for E_i menor será E_R . Podemos simplificar a expressão utilizando o fato que $E_i \ll E$. Como $\Omega_B(E - E_i)$ é uma função que varia rapidamente com E_i (número muito grande de estados), vamos examinar o logaritmo de p_i . Nesse caso, escrevemos,

$$\ln p_i = \ln C + \ln \Omega_B(E - E_i) \quad (5)$$

onde a constante C está relacionada com o denominador, que não depende de E_i . Expandindo em E_i , guardando os termos de ordem superior,

$$\begin{aligned} \ln p_i &\approx \ln C + \ln \Omega_B(E) + (-E_i) \left(\frac{\partial \ln \Omega_B(E_R)}{\partial E_R} \right)_{E_R=E} + \frac{1}{2} (-E_i)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_B(E_R)}{\partial E_R^2} \right)_{E_R=E} + \dots \\ &= \ln C + \ln \Omega_B(E) - \frac{E_i}{kT} \end{aligned} \quad (6)$$

onde utilizamos a definição de entropia e T é a temperatura do reservatório,

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_B(E_R)}{\partial E_R} \right)_{N,V} \quad (7)$$

e o fato que o reservatório é suficientemente grande para que a temperatura T permaneça

constante, ou seja,

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_B(E_R)}{\partial E_R^2}\right)_{N,V} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E_R} \left(\frac{1}{T}\right) \rightarrow 0 \quad (8)$$

Temos então,

$$\begin{aligned} \ln p_i &\approx \ln C - \beta E_i \\ \Rightarrow p_i &= \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \\ &= \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \end{aligned} \quad (9)$$

onde introduzimos a *função de partição* Z ,

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (10)$$

O símbolo Z origina-se do termo alemão *Zustandssumme* (soma sobre todos os estados).

O sistema s , como definimos aqui, em contato com um reservatório (infinito), a temperatura constante, podendo trocar energia com esse reservatório, é definido como um *ensemble canônico*. Rigorosamente, por *ensemble canônico* queremos nos referir ao conjunto de estados possíveis que o sistema pode ser encontrado. Portanto, o ensemble canônico trata de sistemas que são fechados, isto é, não trocam matéria (partículas) mas podem trocar energia com um reservatório. Podemos resumir o resultado obtido para o ensemble canônico da seguinte forma: *o ensemble canônico é constituído pelo conjunto de microestados $\{i\}$, associados à distribuição de probabilidades dada pela equação 9, acessíveis a um sistema s , em contato com um reservatório térmico a temperatura T . A grandeza Z (eq. 10) é a função de partição canônica e desempenha um papel fundamental na descrição do ensemble canônico.*

O sistema físico está estabelecido, com um sistema fechado, em contato com um reser-

vatório, podendo trocar energia (mas não matéria) com um reservatório, e a temperatura constante, após atingir o equilíbrio com o reservatório (lembre-se, vamos descrever a situação de equilíbrio). Temos uma estatística (eq. 9) para descrever as propriedades microscópicas do nosso sistema físico. Precisamos agora estabelecer a conexão com a termodinâmica. Lembramos que a entropia escreve-se na forma de uma média sobre o ensemble,

$$S = \langle -k \ln \rho_c \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_c(q_\nu, p_\nu) (-k \ln \rho_c(q_\nu, p_\nu)) \quad (11)$$

Vamos estender a probabilidade p_i para um sistema contínuo. A somatória sobre os estados, \sum_i é substituída pela integral sobre o espaço de fase, $(1/h^{3N}) \int d^{3N}q d^{3N}p$, e a energia E_i pela hamiltoniana $\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)$. Temos então,

$$p_i \rightarrow \rho_c(q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu))}{Z} \quad (12)$$

onde,

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp \{-\beta \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)\} \quad (13)$$

A entropia se escreve agora na forma,

$$S = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_c(q_\nu, p_\nu) [k\beta \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) + k \ln Z] \quad (14)$$

O primeiro termo, a menos das constantes $k\beta$, é a definição de $\langle \mathcal{H} \rangle$ enquanto que o segundo termo não depende do espaço de fase e a integral cancela-se com o termo de normalização. Temos,

$$S = k\beta \langle \mathcal{H} \rangle + k \ln Z \quad (15)$$

Mas, a energia média pode ser calculada utilizando a probabilidade p_i :

$$\bar{E} = \frac{\sum_i p_i E_i}{Z} \rightarrow \langle \mathcal{H} \rangle \quad (16)$$

e identificamos, como fizemos no caso do ensemble microcanônico, a energia média com a energia interna do sistema, isto é, $\bar{E} \rightarrow U$. Temos então,

$$\begin{aligned} S &= \frac{U}{T} + k \ln Z \\ \Rightarrow U - TS &= -kT \ln Z \end{aligned} \quad (17)$$

Vamos agora retomar nossos conhecimentos da termodinâmica. Sabemos que o potencial termodinâmico para as variáveis T, V, N é a *energia livre de Helmholtz*,

$$F(T, V, N) = U - TS \quad (18)$$

e então,

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) \quad (19)$$

Essa equação é fundamental na teoria do ensemble canônico. Ela define, para o ensemble canônico, a energia livre (de Helmholtz) do ensemble canônico e é a *conexão termodinâmica* que procurávamos. Ela desempenha o mesmo papel que a definição de entropia no ensemble microcanônico. No sistema isolado, podemos calcular as grandezas termodinâmicas a partir do conhecimento dos microestados Ω do sistema. No sistema canônico, a função de partição Z desempenha esse papel. Ω trás a informação de todos os microestados acessíveis para uma superfície de energia para uma energia E do sistema (ou uma casca de volume de espessura δE) com todos os estados sendo igualmente prováveis. No cálculo de Z para uma certa energia do sistema, novamente todos os estados acessíveis de *uma superfície de energia*

são igualmente prováveis. No entanto, consideramos as superfícies de energia para todas as energias possíveis, com uma probabilidade proporcional ao chamado *fator de Boltzmann* $e^{-\beta E}$. A densidade do espaço de fase no ensemble canônico depende apenas de $\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)$, como no ensemble microcanônico, de acordo com o teorema de Liouville.

Em princípio, temos agora todos os ingredientes que precisamos para investigar os sistemas físicos sob a perspectiva do ensemble canônico. Podemos agora calcular as outras grandezas de interesse termodinâmico a partir do conhecimento da função de partição do ensemble canônico do sistema físico de interesse utilizando as relações conhecidas da termodinâmica,

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \\ P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \end{aligned} \tag{20}$$

as quais continuam válidas para a definição da energia livre dada pela equação 19. Isso se mostrará correto com algumas aplicações que faremos. Antes, no entanto, é interessante discutir como fica o fator de Gibbs no ensemble canônico.

7.3 Fator de correção de Gibbs no ensemble canônico

No ensemble microcanônico, a não extensividade da entropia, quando calculada partindo de uma contagem de microestados que incluía todos os estados, inclusive estados equivalentes quando se permutava partículas idênticas (indistinguíveis), nos levou a incluir o fator de correção de Gibbs, $N!$, no denominador da expressão para o cálculo dos microestados sempre que as partículas são *indistinguíveis*. Dessa forma, escrevemos,

$$\begin{aligned}
\Omega_d(E, V, N) &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E} d^{3N}q d^{3N}p \\
\Omega_{id}(E, V, N) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E} d^{3N}q d^{3N}p
\end{aligned} \tag{21}$$

onde os índices d e id referem-se a *distinguíveis* e *indistinguíveis*, respectivamente. Essa relação entre os dois tipos de situação vale para qualquer ensemble, inclusive em um volume infinitesimal do espaço de fase:

$$\begin{aligned}
d\Omega_d(E, V, N) &= \frac{1}{h^{3N}} d^{3N}q d^{3N}p \\
d\Omega_{id}(E, V, N) &= \frac{1}{N! h^{3N}} d^{3N}q d^{3N}p
\end{aligned} \tag{22}$$

A densidade do espaço de fase no ensemble canônico é,

$$\rho_c(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp \{ -\beta \mathcal{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \} \tag{23}$$

A função de partição, $Z(T, V, N)$, como no caso microcanônico, também deve separar as duas situações em função da indistinguibilidade (ou não) das partículas. Nesse caso, temos,

$$\begin{aligned}
Z_d(T, V, N) &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta \mathcal{H}) \\
Z_{id}(T, V, N) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta \mathcal{H})
\end{aligned} \tag{24}$$

Vamos avançar um pouco nessa discussão e apresentarmos argumentos que nos permitam generalizar as eqs. 22 e 24 para qualquer ensemble. Em primeiro lugar, recapitulemos o significado da densidade do espaço de fase. $\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ para partículas distinguíveis representa a densidade de probabilidade para a partícula 1 encontrar-se em \vec{r}_1 com momento

\vec{p}_1 , etc. A partir dela, podemos calcular a densidade de probabilidade para *qualquer partícula* encontrar-se na posição \vec{r}_1 com momento \vec{p}_1 , etc. Para isso, temos que somar sobre as densidades de probabilidades para um re-arranjo qualquer das partículas, ou seja,

$$\rho_{id}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_P \rho_d(\vec{r}_{P_1}, \dots, \vec{r}_{P_N}, \vec{p}_{P_1}, \dots, \vec{p}_{P_N}) \quad (25)$$

onde a soma estende-se sobre todas as permutações (P_1, \dots, P_N) de $(1, \dots, N)$. Se as partículas são indistinguíveis, a hamiltoniana não muda para uma permutação qualquer das partículas, ou seja,

$$\mathcal{H}(\vec{r}_{P_1}, \dots, \vec{r}_{P_N}, \vec{p}_{P_1}, \dots, \vec{p}_{P_N}) = \mathcal{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad (26)$$

é válido para todas as permutações. Mas ρ_d depende de \vec{r}_i e \vec{p}_i apenas por meio da hamiltoniana \mathcal{H} (ver eq. 23). Logo,

$$\rho_d(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \rho_d(\vec{r}_{P_1}, \dots, \vec{r}_{P_N}, \vec{p}_{P_1}, \dots, \vec{p}_{P_N}) \quad (27)$$

e a soma na equação 25 é simplesmente $N!$. Temos então,

$$\rho_{id}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = N! \rho_d(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad (28)$$

e temos o fator de correção de Gibbs, $N!$ que relaciona (e diferencia) a densidade do espaço de fase para sistemas com partículas distinguíveis e indistinguíveis. Temos uma generalização do fator de correção de Gibbs para qualquer ensemble. Além disso, a equação 26 introduz um critério para sabermos quais os sistemas físicos em que temos que utilizar o fator de correção de Gibbs. Essencialmente, os sistemas físicos onde as partículas serão indistinguíveis são aqueles para o qual a hamiltoniana é invariante em relação a uma permutação (ou indiferente a enumeração) das coordenadas de posição e de momento. Vamos considerar dois exemplos.

(i) Gás ideal. Esse é o caso mais simples, e temos,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_{Pi}^2}{2m} \quad (29)$$

e portanto preenche a condição de invariância para a permutação das partículas.

(ii) Sistema de partículas com vínculo (potencial) próprio. Consideramos um sistema de partículas que está na presença de um potencial que está relacionado a indexação da partícula. Por exemplo,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 (\vec{r}_i - \vec{b}_i)^2 \quad (30)$$

Nesse caso, se permutarmos (ou renumerarmos) as partículas, o potencial muda. Isso porque a posição \vec{b}_i que define a origem do oscilador está associada a cada partícula e não será renumerada. Logo, nesse caso, as partículas são distinguíveis. Esse potencial é uma representação possível para os átomos em um sólido cristalino que podem oscilar em torno de sua posição de equilíbrio.

Observamos ainda que a probabilidade de encontrarmos o sistema todo em alguma célula do espaço de fase $d^{3N}q d^{3N}p$ é a mesma em ambos os casos:

$$d^{6N}\omega = \rho_d(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} = \rho_{id}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} \quad (31)$$

Isso ocorre porque o fator $N!$ da densidade do espaço de fase (eq. 28) cancela o fator $N!$ do elemento de volume. Esse resultado era esperado, consequência da normalização

$$\int d^{6N}\omega = 1 \quad (32)$$

7.4 Aplicações

Vamos aplicar a estatística do ensemble canônico para alguns exemplos, em particular os casos que já exploramos no ensemble microcanônico. Vamos considerar sistemas clássicos e quânticos. Para os sistemas clássicos, aplicaremos a teoria que já foi desenvolvida, para o espaço de fase contínuo. Já para os sistemas quânticos, precisamos adaptar a teoria, levando em conta agora que os estados quânticos são discretos e numeráveis. Discutiremos esses casos quando fizermos a aplicação para o sólido de Einstein ou conjunto de osciladores quânticos. Antes, vamos analisar o que acontece para o caso simples do gás ideal de partículas.

7.4.1 Gás ideal no ensemble canônico

Antes de prosseguirmos, vamos fazer uma aplicação para verificarmos a aplicabilidade e as vantagens do ensemble canônico. Consideremos um gás ideal, em um sistema que está em contato com um reservatório, a temperatura T . A hamiltoniana do gás ideal é,

$$\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m} \quad (33)$$

A função de partição é,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp \{-\beta\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)\} \quad (34)$$

A função de partição não depende das coordenadas espaciais. Portanto, a integral em q_ν resulta em um fator V^N , onde V é o volume do sistema. A função exponencial permite fatorar a integral,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} V^N \prod_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\nu \exp \left\{ -\beta \frac{p_\nu^2}{2m} \right\} \quad (35)$$

Fazendo a substituição,

$$x = \sqrt{\beta/2m} p_\nu \quad (36)$$

todas as integrals ficam na forma,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \quad (37)$$

e a função de partição é,

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (38)$$

Esse exemplo mostra a simplicidade em calcular no ensemble canônico quando comparado com o ensemble microcanônico. Isso ocorre porque para sistema de *partículas não-interagentes* a Hamiltoniana se escreve como uma soma de Hamiltonianas de uma partícula e a exponencial fatoriza.

Utilizando as equações 20 podemos calcular as grandezas termodinâmicas.

A energia livre de Helmholtz é,

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \left(1 + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \right) \quad (39)$$

onde utilizamos a aproximação de Stirling. A partir da energia livre, temos,

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow pV = NkT \quad (40)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \right] \quad (41)$$

$$\mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -kT \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right\} \quad (42)$$

Finalmente, podemos utilizar a eq. 41 ea eq. 39 e escrever,

$$U = F + TS = \frac{3}{2} NkT \quad (43)$$

como era de se esperar.

Esses resultados recuperam os resultados obtidos no ensemble microcanônico. Nenhuma surpresa uma vez que a energia livre no ensemble canônico e a entropia no ensemble microcanônico são potenciais termodinâmicos equivalentes que podem ser obtidos um do outro por meio de uma transformação de Legendre (ver a revisão de termodinâmica).

7.4.2 Osciladores harmônicos clássicos no ensemble canônico

Vamos considerar um conjunto de N osciladores clássicos distinguíveis com frequência ω . A hamiltoniana é,

$$\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^N \left(\frac{p_\nu^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q_\nu^2 \right) \quad (44)$$

A função de partição do sistema é (note que não usaremos o fator de Gibbs)

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^N} \int d^N q d^N p \exp \{ -\beta \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \} \quad (45)$$

Novamente, podemos fatorar as integrais uma vez que a hamiltoniana é uma soma de hamiltonianas de uma partícula:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^N} \prod_{\nu=1}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} dq_\nu \exp \left\{ -\beta \frac{1}{2} m \omega^2 q_\nu^2 \right\} \times \int_{-\infty}^{\infty} dp_\nu \exp \left\{ -\beta \frac{p_\nu^2}{2m} \right\} \right] \quad (46)$$

Fazendo as substituições usuais, $\sqrt{\beta m \omega^2 / 2} q_\nu = x$ e $\sqrt{\beta / 2m} p_\nu$, e realizando as integrais gaussianas, temos,

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{h^N} \left[\left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \right]^N \\ &= \left(\frac{kT}{\hbar m} \right)^N \end{aligned} \quad (47)$$

Podemos agora calcular as grandezas termodinâmicas. A energia livre é,

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \ln \left\{ \frac{kT}{\hbar\omega} \right\} \quad (48)$$

As equações de estado são,

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = 0 \quad (49)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = Nk \left[1 + \ln \left\{ \frac{kT}{\hbar\omega} \right\} \right] \quad (50)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -kT \ln \left\{ \frac{kT}{\hbar\omega} \right\} \quad (51)$$

A energia interna é,

$$U = F + TS = NkT \quad (52)$$

de onde tiramos o calor específico (para um sistema unidimensional),

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = Nk \quad (53)$$

como era de esperar (em três dimensões, $C_V = 3Nk =$ lei de Dulong-Petit). Finalmente, podemos escrever a entropia em função da energia interna,

$$S(U, V, N) = Nk \left[1 + \ln \left\{ \frac{U}{N\hbar\omega} \right\} \right] \quad (54)$$

7.4.3 Sistemas quânticos no ensemble canônico

Em primeiro lugar, devemos enfatizar que a discussão dos sistemas quânticos requer uma descrição precisa da indistinguibilidade das partículas na mecânica quântica. Essa questão será tratada adequadamente posteriormente. Aqui, vamos analisar algumas situações que

são possíveis sem que precisemos entrar completamente nessa questão (e que permanecerão válidas). Os sistemas que consideraremos são os mesmos que já vimos considerando. Para discutir as diferenças entre o caso clássico e o caso quântico, vamos considerar o sistema com N partículas quânticas com cada partícula podendo ter energias discretas determinadas por um único número quântico:

$$\epsilon_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (55)$$

onde n é o número quântico que pode assumir qualquer dos valores $0, 1, 2, \dots$. A densidade clássica do espaço de fase canônica para uma partícula quântica é,

$$\rho(q, p) = \frac{\exp\{-\beta\mathcal{H}(q, p)\}}{Z(T, V, 1)} \quad (56)$$

com,

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h} \int dq \int dp \exp\{-\beta\mathcal{H}(q, p)\} \quad (57)$$

Para o sistema quântico, o microestado (q, p) é substituído pelos números quânticos. Temos então,

$$\rho_n = \frac{\exp(-\beta\epsilon_n)}{Z(T, V, 1)} \quad (58)$$

com

$$Z(T, V, 1) = \sum_n \exp\{-\beta\epsilon_n\} \quad (59)$$

A grandeza ρ_n descreve a probabilidade do oscilador encontrar-se no estado quântico com número quântico n . Para um sistema de N partículas não-interagentes, a energia total é simplesmente a soma de todas as energias de uma partícula:

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \dots + \epsilon_{n_N} \quad (60)$$

onde a partícula 1 ocupa o estado quântico n_1 , a partícula 2 o estado n_2 e assim por diante. Note que estamos ainda enumerando as partículas. Ou seja, como já afirmamos antes, não estamos tratando o problema do ponto de vista inteiramente quântico.

Considerando as partículas *distinguíveis* (como nos casos do paramagneto ideal e do sólido de Einstein), temos,

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} \exp \left\{ -\beta \sum_i \epsilon_{n_i} \right\} \\ &= \sum_{n_1} \exp \{-\beta \epsilon_{n_1}\} \dots \sum_{n_N} \exp \{-\beta \epsilon_{n_N}\} \\ &= [Z(T, V, 1)]^N \end{aligned} \quad (61)$$

Para partículas *indistinguíveis* temos que acrescentar o fator de correção de Gibbs, $1/N!$. No entanto, trataremos dessa questão de forma adequada mais tarde.

A conexão termodinâmica é feita por meio da energia livre de Helmholtz, F ,

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -kT \ln Z(T, V, N) \\ &= -kTN \ln Z(T, V, 1) \end{aligned} \quad (62)$$

Vamos aplicar esses resultados para sistemas quânticos com partículas distinguíveis.

7.4.4 Conjunto de N osciladores quânticos

Esse é o problema do modelo de sólido de Einstein já discutido na representação do ensemble microcanônico. Vamos discutir agora na representação do ensemble canônico, seguindo a discussão que fizemos acima. Lembremos a energia para um único oscilador harmônico

quântico:

$$\epsilon_n = \frac{\hbar\omega}{2} + n\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (63)$$

onde n é o número quântico do oscilador harmônico.

A função de partição do sistema de um único oscilador é,

$$\begin{aligned} Z(T, V, 1) &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-\beta\epsilon_n\} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right\} \sum_{n=0}^{\infty} (\exp\{\beta\hbar\omega\})^n \\ &= \frac{\exp\left\{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right\}}{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}} \\ &= \frac{1}{\exp\left\{\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right\} - \exp\left\{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right\}} \\ &= \left[2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^{-1} \end{aligned} \quad (64)$$

Para o sistema com N osciladores, temos,

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^N = \left[2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^{-N} \quad (65)$$

Como estamos considerando osciladores harmônicos distinguíveis, não incluiremos o fator de correção de Gibbs. Podemos agora calcular a grandeza termodinâmica que conecta a descrição estatística com o estado macroscópico, ou seja, a energia livre de Helmholtz,

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = NkT \ln \left\{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right\} = \frac{N}{2}\hbar\omega + NkT \ln \{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)\} \quad (66)$$

onde o primeiro termo é a contribuição de energia de ponto zero dos N osciladores. As demais propriedades termodinâmicas são calculadas utilizando as eqs. 20:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{F}{N} \quad (67)$$

e,

$$p = \left(-\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = 0 \quad (68)$$

Esse resultado é esperado, uma vez que no nosso modelo os osciladores estão fixos e não exercem pressão.

Para a entropia, temos,

$$\begin{aligned} S &= \left(-\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[\frac{\beta\hbar\omega}{2} \coth \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) - \ln \left\{ 2 \sinh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right\} \right] \\ &= Nk \left[\frac{\beta\hbar\omega}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} - \ln \{1 - \exp\{-\beta\hbar\omega\}\} \right] \end{aligned} \quad (69)$$

e a energia interna é,

$$U = F + TS = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right] \quad (70)$$

onde novamente o primeiro termo refere-se a energia de ponto zero.

Podemos escrever na forma,

$$U = N \langle \epsilon_n \rangle \quad (71)$$

onde,

$$\langle \epsilon_n \rangle = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} \right] \quad (72)$$

Comparando com a energia por oscilador (eq. 55), podemos escrever,

$$\langle \epsilon_n \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right) \quad (73)$$

e,

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\{\beta\hbar\omega\} - 1} \quad (74)$$

onde $\langle n \rangle$ representa o número quântico médio, isto é, o nível médio de excitação do oscilador na temperatura T .

Esse resultado é o mesmo que já tínhamos obtido com o ensemble microcanônico.

7.4.5 Paramagneto ideal com spin 1/2

Já discutimos longamente esse exemplo. Vamos apenas lembrar o hamiltoniano do sistema:

$$H = -g\mu_B \sum_{j=1}^N \vec{s}_j \cdot \vec{B} = -\mu_B B \sum_{j=1}^N \sigma_j \quad (75)$$

onde novamente consideramos apenas dois valores possíveis para o spin, $s = \pm 1/2$ e com $g = 2$ escrevemos $\sigma = \pm 1$. A função de partição é facilmente calculada,

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{\{\sigma_j\}} \exp\{-\beta H\} = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \exp\left\{\beta\mu_B B \sum_{j=1}^N \sigma_j\right\} \\ &= \left[\sum_{\sigma=\pm 1} \exp\{\beta\mu_B B \sigma\} \right]^N = [2 \cosh\{\beta\mu_B B\}]^N \end{aligned} \quad (76)$$

Podemos calcular agora a energia livre,

$$F = -kT \ln Z = -kTN \ln \left(2 \cosh \left\{ \frac{\mu_B B}{kT} \right\} \right) \quad (77)$$

Como a energia livre depende do campo magnético - a interação que consideramos na energia do sistema é a interação magnética - é comum adotar a nomenclatura $g(T, B)$ para

a energia livre por partícula, a qual refere-se a analogia com a função de Gibbs de um fluido puro:

$$g(T, B) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = -kT \ln \left(2 \cosh \left\{ \frac{\mu_B B}{kT} \right\} \right) \quad (78)$$

A entropia é,

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_B = k \ln \left(2 \cosh \left\{ \frac{\mu_B B}{kT} \right\} \right) - k \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right) \tanh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right) \quad (79)$$

e a magnetização

$$m = - \left(\frac{\partial g}{\partial B} \right)_T = \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right) \quad (80)$$

e a energia interna,

$$\epsilon = g + Ts = -\mu_B B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right) \quad (81)$$

que reproduzem os resultados obtidos para o ensemble microcanônico.

7.5 Conexão entre os ensembles microcanônico e canônico

Os exemplos que discutimos até agora mostram que os resultados obtidos pelos dois ensembles, microcanônico e canônico, produzem o mesmo resultado no limite termodinâmico. Obviamente, estamos considerando os mesmos sistemas físicos, apenas trabalhando com conjunto de variáveis termodinâmicas diferentes (mas relacionadas por uma transformada de Legendre). Observamos, no entanto, que os microestados presentes na discussão do ensemble canônico são diferentes daqueles considerados no ensemble microcanônico. Vamos discutir aqui as razões pelas quais os ensembles são equivalentes. Por simplicidade, não incluiremos o fator de Gibbs.

Iniciamos com a probabilidade de encontrar o sistema do ensemble canônico no micros-

tado (q_ν, p_ν) , dp :

$$dp = \frac{1}{h^{3N}} \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}q d^{3N}p = \frac{1}{h^{3N} Z} \exp\{-\beta \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)\} d^{3N}q d^{3N}p \quad (82)$$

Para os microestados que estão em uma superfície $\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) = E = \text{constante}$, a probabilidade é a mesma (postulado básico da física estatística - todos os microestados com energia constante são igualmente prováveis). Podemos calcular a probabilidade de encontrarmos o sistema em algum microestado com energia entre E e $E + dE$. Para isso, basta integrarmos na *camada* de energia constante,

$$dp(E) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E) \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E+dE} d^{3N}q d^{3N}p \quad (83)$$

A integral nada mais é que o número de estados existentes em uma camada de espessura δE em uma superfície de energia constante E (ver capítulo 4 - $\omega(E)$ é o número de estados com energia $\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E$ e $g(E) = \partial\omega(E)/\partial E$ é o número de estados na *casca* $E \leq \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E + dE$):

$$\omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E+dE} d^{3N}q d^{3N}p \quad (84)$$

e,

$$\frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu) \leq E+dE} d^{3N}q d^{3N}p = \frac{\partial\omega(E)}{\partial E} dE = g(E) dE \quad (85)$$

onde $g(E)$ é a densidade de estados com energia E , como já discutimos no Capítulo 4. A probabilidade de encontrarmos o sistema em uma casca fina de espessura dE é,

$$dp(E) = p(E) dE = \frac{1}{Z} g(E) \exp\{-\beta E\} dE \quad (86)$$

Podemos também expressar a função de partição utilizando $g(E)$,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp \{-\beta \mathcal{H}(q_\nu, p_\nu)\} = \int dE g(E) \exp \{-\beta E\} \quad (87)$$

Como fica no caso de estados discretos ou, mais especificamente, em sistemas quânticos? Na verdade, a questão tem que ser separada em duas. Estados discretos, como o sistema *artificial* introduzido por Boltzmann, pode ser tratados simplesmente enumerando-os. Para um tratamento quânticos, vamos postergar a análise para mais tarde, quando discutirmos a estatística quântica. No entanto, podemos já identificar a densidade de estados $g(E)$ com o fator de degenerescência g_E do sistema quântico, isto e, *o número de estados quânticos que possuem exatamente a mesma energia (discreta)*. Nesse caso, a equação 86 escreve-se na forma

$$p(E) = \frac{g(E)}{Z} \exp \{-\beta E\} \quad (88)$$

Esse resultado é válido para qualquer sistema com estados discretos. A correção quântica, como dissemos, faremos mais tarde. Acrescentando o fator de Gibbs quando as partículas são classicamente *indistinguíveis na prática*, temos o que chamamos de ***estatística de Maxwell-Boltzmann***.

Até aqui obtivemos uma relação entre a densidade de estados $g(E)$, que está relacionada com o número de microestados a uma certa energia E , $\Omega(E)$ (ou $\omega(E)$, lembrando que a diferença entre ambos está apenas na normalização pelo elemento do espaço de fase) e a função de partição. Podemos agora obter uma relação inversa, isto é, conhecendo a função de partição, obter $g(E)$.

Para isso, temos que tratar $\beta = 1/kT$ na função de partição como um parâmetro e estendê-lo para o plano complexo e considerar a continuação analítica de $Z(\beta)$ (com V, N constantes) no plano complexo- β . Nessa caso, a função

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} dE g(E) e^{-\beta E} \quad (89)$$

é uma função analítica de β com $\mathcal{R}\beta > 0$ (onde por \mathcal{R} simbolizamos a parte real de). A condição $\mathcal{R}\beta > 0$ garante que a equação 89 é limitado para qualquer valor da energia e que a integral existe. Essa equação nada mais é do que a *transformada de Laplace* de $g(E)$. Podemos agora encontrar a transformada reversa. Para isso, multiplicamos a equação 89 por $\exp\{\beta E'\}$ e integramos no contorno C do plano complexo, com $\beta = \beta' + i\beta''$, com β', β'' reais e $\beta' > 0$ (arbitrário) (ver figura 3):

$$\int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta Z(\beta) e^{\beta E'} = \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta \int_0^{\infty} dE e^{\beta(E' - E)} g(E) \quad (90)$$

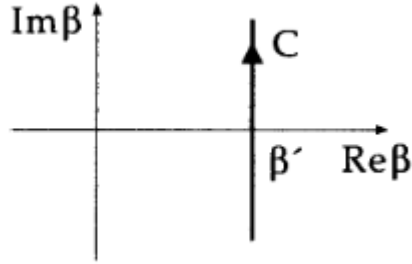


Figura 3: Caminho de integração na extensão complexa de β . (extraído da ref. 3)

Como o integrando é analítico podemos trocar a ordem de integração. Novamente, o integrando é limitado e analítico para E grande e $\mathcal{R}\beta > 0$. Escrevendo $d\beta = d\beta' + id\beta''$, para valor arbitrário de $\beta' > 0$ mas fixo, temos,

$$\int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta(E' - E)} = i \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{(\beta' + i\beta'')(E' - E)} = e^{\beta'(E' - E)} 2\pi i \delta(E' - E) \quad (91)$$

onde utilizamos $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ikx} = 2\pi \delta(k)$. Substituindo a equação 91 na equação 90, temos,

$$\int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta Z(\beta) e^{\beta E'} = \int dE e^{\beta(E' - E)} g(E) 2\pi i \delta(E' - E) = 2\pi i g(E') \quad (92)$$

de onde temos a transformada inversa de Laplace,

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta Z(\beta) e^{\beta E'} \quad (93)$$

A parte real, $\mathcal{R}\beta = \beta'$ é arbitrária mas deve respeitar a condição $\beta' > 0$ para garantir a analiticidade da equação 89.

O resultado obtido, representado pelas equações 87 e 93, são fundamentais. Eles estabelecem a relação entre o ensemble canônico ($Z(\beta)$) e o ensemble microcanônico ($g(E)$), ou seja, ambos ensembles carregam a mesma informação sobre o sistema físico em estudo.

Exercício: Calcule a função de partição para o ensemble canônico do gás ideal a partir da densidade de estados, $g(E)$, desse sistema. Depois, de posse desse resultado, calcule a função de partição (você terá de utilizar a teoria de resíduos no cálculo).

7.6 Conexão com a termodinâmica

Vamos retomar a conexão com a termodinâmica. Essa discussão está baseada no artigo R.K.P. Zia, E.F. Redish, S.R. McKay, *Making sense of the Legendre transform*, Am. J. Phys. **77**, 614 (2009), já utilizado por ocasião da discussão das transformadas de Legendre na revisão da termodinâmica.

Para isso, vamos considerar o número de microestados para um sistema clássico contínuo mas com uma casca esférica de espessura unitária nas unidades de energia características do sistema (ou, se preferirmos, podemos considerar o número de microestados na superfície com E constante, em vez de trabalharmos com a casca de energia entre E e $E + \delta E$). Nesse caso, temos

$$Z(\beta) \equiv \int dE \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (94)$$

A função de partição é a transformada de Laplace do número de microestados na energia E . Podemos novamente encontrar $\Omega(E)$ realizando a transformada inversa,

$$\Omega(E) = \int_C dE Z(\beta) e^{\beta E} \quad (95)$$

Vamos, utilizar novamente as funções definidas por ocasião da discussão da transformada de Legendre, por questões de simetria na forma, isto é,

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \beta F(\beta) \\ \mathcal{S} &= S/k_B \end{aligned} \quad (96)$$

Temos então,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\beta) &= -\ln Z(\beta) \\ \mathcal{S}(E) &= \ln \Omega(E) \end{aligned} \quad (97)$$

e podemos escrever,

$$e^{\mathcal{S}(E)} = \int_C d\beta e^{-\mathcal{F}(\beta) + \beta E} \quad (98)$$

Vamos considerar agora o limite em que N é muito grande. Temos $\mathcal{F} \propto N$ e, portanto, E também apresenta uma dependência da ordem de $0(N)$. Precisamos calcular a integral com um integrando muito grande. Existe uma técnica para isso, conhecida por “método de sela” (*saddle point method* ou *steepest descent*). Para uma discussão sobre o método - parte do estudo de variáveis complexas - ver a seção 7.3 do livro G.B. Arfken e H.J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6a. ed., Elsevier-Academic Press, 2005). Nesse método, procuramos o ponto de sela em β , o qual é definido igualando a primeira derivada

de $\beta E - \mathcal{F}(\beta)$ a zero:

$$\left. \frac{d[\beta E - \mathcal{F}]}{d\beta} \right|_{\beta_0} = 0 \quad (99)$$

ou seja,

$$\left. \frac{d\mathcal{F}}{dE} \right|_{\beta_0} = E \quad (100)$$

Aqui β_0 é uma função de E .

Nesse método, a integral da eq. 94 é aproximada pelo valor do integrando no ponto de sela, ou seja,

$$\Omega(E) \approx \exp[\beta_0 E - \mathcal{F}(\beta_0)] \quad (101)$$

ou,

$$\mathcal{S}(E) + \mathcal{F}(\beta_0) = \beta_0 E \quad (102)$$

onde β_0 e E estão relacionadas pela equação 100. Não há nada de especial no índice de β e a equação 102 nada mais é que a transformada de Legendre entre os dois sistemas. Ou seja, as transformadas de Laplace (descrição estatística do sistema) e a transformada de Legendre (descrição termodinâmica do sistema) estão relacionadas entre si no limite termodinâmico ou limite do teorema central.

7.7 Flutuações

Por ocasião do Teste-2 (versão 2010) (Exercício da lista em 2011) discutimos as flutuações em um sistema fechado composto por dois subsistemas que podiam trocar energia (mas não partículas). Essa discussão pode ser encontrada na seção 3.3 da ref. 6. Vimos que a probabilidade de encontrar um subsistema com a energia mais provável aproximava-se de

uma gaussiana cuja flutuação por partícula (σ/N) variava com $1/\sqrt{N}$. Continuando nossa comparação entre os ensemble microcanônico e canônico, vamos examinar a probabilidade de encontrarmos o sistema físico no ensemble canônico com uma certa energia E . Para isso, começamos com a equação 86:

$$p_c(E) = \frac{1}{Z} g(E) \exp \{-\beta E\} \quad (103)$$

$p_c(E)$ é a densidade de probabilidade de encontrarmos o sistema a uma temperatura dada ($\beta = 1/kT$) com energia E . A densidade de probabilidade está associada ao número de microestados no ensemble microcanônico, como já discutimos anteriormente. Vimos que ela cresce com a energia E do sistema (pode-se dizer que $g(E) \propto E^N$ para $N \rightarrow \infty$). Em contrapartida, o fator de Boltzmann, $e^{-\beta E}$, decresce exponencialmente com a energia. Logo, a função $p_c(E)$ deve ter um máximo em algum valor da energia (ver figura 4). Esse máximo, \tilde{E} , corresponde a energia mais provável. Para encontrar o máximo, temos que calcular,

$$\frac{\partial p_c(E)}{\partial E} = \frac{1}{Z} \left[\frac{\partial g}{\partial E} - g\beta \right] e^{-\beta E} = 0 \quad (104)$$

ou seja,

$$\frac{1}{g} \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} = \frac{1}{kT} \quad (105)$$

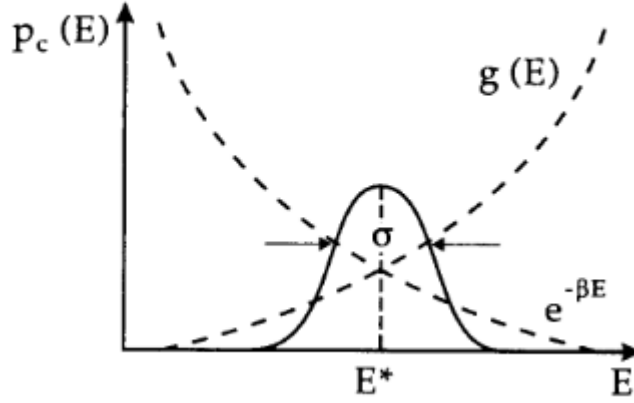


Figura 4: Probabilidade de encontra a partícula com energia E no ensemble canônico. (extraído da ref. 3)

Mas, escrevendo $\Omega(E) = g(E)\Delta E$, temos,

$$\begin{aligned} \frac{1}{g} \frac{\Delta E}{\Delta E} \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} &= \frac{1}{g\Delta E} \left(\frac{\partial g\Delta E}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} = \frac{1}{kT} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} &= \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (106)$$

onde usamos $\partial\Delta E/\partial E = 0$, ou seja, a espessura ΔE da casca de energia não depende da energia E . Esse resultado tem grande importância: a energia mais provável no ensemble canônico, \tilde{E} , é a energia fixa E_0 do ensemble microcanônico. Da mesma forma, o valor mais provável, \tilde{E} , é também o valor médio de todas as energias possíveis do ensemble canônico, $\langle E \rangle$. Podemos verificar isso calculando,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= U = \frac{1}{Z} \int_0^\infty dE g(E) E \exp \{-\beta E\} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \end{aligned} \quad (107)$$

Mas, $F = -kT \ln Z$ e $\beta = 1/kT$, e podemos escrever,

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= U = + \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{F}{kT} \right) = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{kT} \right) \\
&= F - T \frac{\partial F}{\partial T}
\end{aligned} \tag{108}$$

mas,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S \tag{109}$$

e,

$$\langle E \rangle = U = F + TS \tag{110}$$

de onde temos que o valor médio $\langle E \rangle$ -e idêntico ao valor fixo E_0 do ensemble microcanônico. Para isso, observamos que a equação 110 é apenas a transformada reversa (de Legendre) de $F(T, V, N)$ para $U(S, V, N)$, onde no caso microcanônico, U coincide com E_0 . Podemos resumir o nosso resultado: *no ensemble canônico a energia mais provável \tilde{E} é idêntica ao valor médio de todas as energias $\langle E \rangle$ e corresponde a energia fixa E_0 do ensemble microcanônico.*

A distribuição $p_c(E)$ tem um máximo pronunciado em torno desse valor, como discutimos. Embora no ensemble canônico todas as energias são possíveis, a uma temperatura determinada, a probabilidade do sistema encontrar-se a uma certa energia E decai rapidamente se essa energia difere do valor $\tilde{E} = \langle E \rangle = U = E_0$. Vamos analisar esse resultado calculando o desvio padrão σ do valor médio $\langle E \rangle$. A definição é,

$$\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \tag{111}$$

Para calcular σ^2 , vamos derivar U (eq. 107) em relação a β ,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \int_0^\infty dE g(E) E e^{-\beta E} \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \right) \int_0^\infty dE g(E) E e^{-\beta E} + \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int_0^\infty dE g(E) E e^{-\beta E} \right) \\
&= -\frac{1}{Z^2} \int_0^\infty dE g(E) E e^{-\beta E} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E} \right) - \frac{1}{Z} \int_0^\infty dE g(E) E e^{2-\beta E} \\
&= \frac{1}{Z^2} \left(\int_0^\infty dE g(E) E e^{-\beta E} \right)^2 - \frac{1}{Z} \int_0^\infty dE g(E) E e^{2-\beta E} \\
&= \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle = -(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)
\end{aligned} \tag{112}$$

e então,

$$\sigma^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 C_V \tag{113}$$

A flutuação na energia por partícula é,

$$\frac{\sigma}{N} = \frac{\sqrt{\sigma^2}}{N} = \frac{1}{N} \sqrt{kT^2 C_V} \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{114}$$

onde utilizamos o fato que C_V é uma grandeza extensiva, ou seja, $C_V \rightarrow N$. Da mesma forma, por ser E uma grandeza extensiva, temos,

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{115}$$

ou seja, a flutuação relativa da energia bem como a flutuação da energia por partícula tendem a zero com $1/\sqrt{N}$.

Esse resultado é muito interessante. Ele estabelece uma relação entre *uma susceptibilidade macroscópica* (no caso, C_V , a variação de energia quando a temperatura muda) e as flutuações microscópicas (as flutuações de energia no equilíbrio térmico). Podemos ainda escrever,

$$\sigma^2 = (kT) (C_V T) \tag{116}$$

Nessa forma, podemos relacionar a flutuação em energia ao produto de duas energias: o segundo termo, $C_V T = N c_V T$, é a energia total que é necessária para levar o sistema do zero absoluto à temperatura T , assumindo que o calor específico por partícula, c_V , não dependa da temperatura. A primeira energia, kT , é uma energia em escala atômica independente de N . As flutuações em energia escalam como uma média geométrica das duas, ou seja, escalam com \sqrt{N} . A flutuação total de energia por partícula, σ/N , é aproximadamente $1/\sqrt{N}$ vezes um valor de energia de ordem de grandeza das energias de uma partícula. Em um sistema real, essas flutuações tendem a ser muito pequenas. No entanto, elas podem ser significativas no caso de simulações, quando, por limites computacionais, não podemos utilizar um grande número de partículas. Nesse caso, para medir o calor específico não há necessidade de realizar pequenas variações na temperatura e medir o fluxo de calor. Podemos simplesmente observar as flutuações da energia em equilíbrio.

A medida que N aumenta, nos sistemas reais, as flutuações em relação a energia média ficam cada vez menos significativas. No limite $N \rightarrow \infty$, apenas uma energia ocorre no ensemble canônico. Para o ensemble microcanônico, temos, por definição,

$$p_{mc}(E) = \delta(E - E_0) \tag{117}$$

onde E_0 é a energia do ensemble microcanônico. A distribuição canônica aproxima-se da função- δ para $N \rightarrow \infty$. Isso explica porque os resultados obtidos nos ensembles microcanônico e canônico coincidem para um grande número de partículas: *os desvios (flutuações) de energia em relação ao valor médio no ensemble canônico diminuem a medida que aumenta o número de partículas. No limite termodinâmico, $N \rightarrow \infty$, esses desvios desaparecem completamente. Para uma certa temperatura, o sistema só pode assumir (a menos de pequenos desvios) uma certa energia, a qual coincide com a energia total do ensemble microcanônico.*

7.8 Observáveis como médias no ensemble

Já discutimos anteriormente que na teoria de ensembles todos os observáveis podem ser escritos como valores médios calculados sobre os ensembles em relação a uma função apropriada, $f(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$:

$$\langle f(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(\vec{q}_i, \vec{p}_i) f(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \quad (118)$$

A função densidade do espaço de fase, $f(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ contém toda a informação sobre o sistema que pode ser fornecida pela mecânica estatística. Até aqui, discutimos as funções $f(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ associadas com as grandezas termodinâmicas macroscópicas para obtermos informações sobre o sistema. Os dois casos mais significativos foram a entropia, para o ensemble microcanônico, e a função livre de Helmholtz, para o ensemble canônico. No primeiro caso, por exemplo, escrevemos,

$$f_S(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = -k \ln \rho(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \quad (119)$$

e então,

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle \quad (120)$$

Da mesma forma,

$$F = \langle -kT \ln Z \rangle \quad (121)$$

A partir dessas equações, determinamos $S(E, V, N)$ no caso do ensemble microcanônico ou $F(T, V, N)$ para o ensemble canônico. As equações 120 ou 121 já contém todas as propriedades termodinâmicas do sistema. Essas propriedades podem então ser obtidas diretamente de $S(E, V, N)$ (ou $F(T, V, N)$) por meio das equações de estado e não precisam ser calculadas a partir da equação 118.

A equação 118, no entanto, nos permite obter observáveis que não possuem correspondência com a termodinâmica mas podem ser muito úteis na caracterização do sistema. Por exemplo, a própria densidade do espaço de fase é um desses observáveis:

$$\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \left\langle h^{3N} \prod_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_i^{\dagger}) \delta(\vec{p}_i - \vec{p}_i^{\dagger}) \right\rangle \quad (122)$$

o que pode ser facilmente verificado (as funções delta simplesmente cancelam as integrais e calculam o integrando nos valores $(\vec{r}_i^{\dagger}, \vec{p}_i^{\dagger})$). A equação 122 representa um *mapeamento* geral da densidade do espaço de fase nos números reais. Podemos encontrar, de forma análoga, uma distribuição no espaço de fase da *i-ésima* partícula (consideradas distinguíveis). Para isso, calculamos,

$$\rho_i(\vec{r}, \vec{p}) = \langle h^3 \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \delta(\vec{p}_i - \vec{p}) \rangle \quad (123)$$

Para sistemas de partículas não-interagentes, $\rho_i(\vec{r}, \vec{p})$ é idêntica a distribuição de uma única partícula, $\rho(\vec{r}_1, \vec{p}_1)$. Para sistemas interagentes, isso não é verdade uma vez que a equação 123 deve conter informações sobre a ação das outras partículas na *i-ésima* partícula.

Seguindo o mesmo raciocínio, podemos escrever a *densidade de da i-ésima partícula no espaço de coordenadas*,

$$\rho_i(\vec{r}) = \langle \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \rangle \quad (124)$$

ou a *distribuição da i-ésima partícula no espaço de momentos*,

$$\rho_i(\vec{p}) = \langle \delta(\vec{p}_i - \vec{p}) \rangle \quad (125)$$

e a *densidade total de partículas no espaço de coordenadas* é

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \right\rangle \quad (126)$$

e a *distribuição total no espaço de momentos*,

$$\rho(\vec{p}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p}_i - \vec{p}) \right\rangle \quad (127)$$

Note que as normalizações são diferentes:

$$\int d\vec{r} \rho_i(\vec{r}) = \int d\vec{p} \rho_i(\vec{p}) = 1 \quad (128)$$

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = \int d\vec{p} \rho(\vec{p}) = N \quad (129)$$

Pode-se calcular várias grandezas similares. Por exemplo, a *distância relativa entre duas partículas* (ou momento relativo),

$$f_{ik}(r) = \langle \delta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_k|) \rangle \quad (130)$$

onde $f_{ik}(r)$ é a densidade de probabilidade de encontrarmos as partículas i e k a uma distância r . Para os momenta, temos,

$$f_{ik}(p) = \langle \delta(p - |\vec{p}_i - \vec{p}_k|) \rangle \quad (131)$$

A distância média entre as partículas i e k é,

$$\langle r_{ik} \rangle = \langle |\vec{r}_i - \vec{r}_k| \rangle = \int_0^\infty r f_{ik}(r) dr \quad (132)$$

De forma similar, para os momenta,

$$\langle p_{ik} \rangle = \langle |\vec{p}_i - \vec{p}_k| \rangle = \int_0^\infty p f_{ik}(p) dp \quad (133)$$

Podemos prosseguir nessa direção, calculando as distâncias relativas de três partículas, ou a probabilidade de encontrarmos várias partículas próximas uma das outras. Esses valores

médios nos permitem encontrarmos diversas ordens de organização da matéria (partículas), permitindo caracterizar a condensação das partículas (*clusters*, formação de gotas, líquidos, etc...). O cálculo dessas *funções de correlação de n-partículas* (como são chamadas genericamente essas funções) pode ser complicado para o caso dos gases reais e necessita ser calculado numericamente.

Vamos exemplificar esses cálculos para o caso simples do gás ideal. Nesse caso, a densidade no espaço de fase é,

$$\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = N! \prod_{i=1}^N \frac{\exp\left\{-\frac{\beta}{2m}\vec{p}_i^2\right\}}{Z(T, V, N)} = N! \prod_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad (134)$$

onde,

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int d\vec{r}d\vec{p} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}\vec{p}^2\right\} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (135)$$

Temos então,

$$\begin{aligned} \rho_i(\vec{r}) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^N \vec{r}_i d^N \vec{p}_i \rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^N \vec{r}_i d^N \vec{p}_i \prod_{k=1}^N \rho_k(\vec{r}_k, \vec{p}_k) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \end{aligned} \quad (136)$$

As distribuições de uma partícula, $\rho_k(\vec{r}_k, \vec{p}_k)$, estão normalizadas em 1. Logo, todas as integrais, exceto em (\vec{r}_i, \vec{p}_i) , resultam em um fator unitário. Temos então,

$$\begin{aligned} \rho_i(\vec{r}) &= \frac{1}{h^3} \int d\vec{r}_i d\vec{p}_i \frac{1}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}\vec{p}_i^2\right\} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \\ &= \frac{1}{Vh^3} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \int d\vec{p}_i \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}\vec{p}_i^2\right\} \\ &= \frac{1}{V} \end{aligned} \quad (137)$$

A probabilidade de encontrarmos a i -ésima partícula é constante no espaço de coordenadas, ou seja, é igualmente provável encontrá-la em qualquer lugar do espaço, como deveríamos esperar. Para a densidade total de partículas,

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \right\rangle = \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}) = \frac{N}{V} \quad (138)$$

que nada mais é do que a densidade de partículas.

7.9 Simulações para os Ensembles Microcanônico e Canônico

Durante o curso, fizemos uso de várias simulações, principalmente para introduzir os conceitos da mecânica estatística. Com o rápido crescimento da capacidade de cálculo e da memória disponível nos computadores de hoje, as simulações têm desempenhado um papel de grande importância na física estatística. Vamos discutir aqui brevemente algumas das ideias gerais das simulações e como elas podem ser implementadas para os diferentes ensembles.

7.9.1 Simulações no Ensemble Microcanônico

Método da Dinâmica Molecular. Esse método foi utilizado nos primeiros exemplos mostrados de simulação (ver ref. 2). Basicamente, ele consiste na solução numérica das equações de movimento de Newton. O método pode ser implementado por meio dos seguintes passos:

1. Escolha aleatoriamente as condições iniciais, posição e velocidade, de cada partícula, consistente com os valores desejados de E, V, N .
2. Resolva numericamente as equações de Newton, gerando uma trajetória no espaço de dimensão- $6N$ (para um sistema em três dimensões espaciais). Cada ponto da trajetória representa um microestado do ensemble microcanônico, com a condição adicional que o momento do centro de massa é fixo. Isso porque muitas vezes o sistema pode ficar um tempo muito

3. A média sobre o espaço de fase das trajetórias representa a média temporal.

Qua a principal dificuldade? As soluções numéricas consomem muito tempo para um grande número de partículas. Na prática, só podemos simular um tempo muito curto (da ordem de $10^{-6}s$). Como consequência, o sistema pode não atingir o equilíbrio. Para que isso seja factível, ou seja, atingir o equilíbrio em um intervalo de tempo razoável, é necessário uma escolha adequada das condições iniciais. Se o sistema consegue atingir o equilíbrio, com uma escolha “adequada” das condições iniciais e em um tempo razoável, o sistema é *ergódico*.

Método Monte Carlo. Como podemos fazer a simulação quando as equações de Newton não são aplicáveis, como por exemplo, no sólido de Einstein ou no conjunto de magnetos? Nesses casos, o Método de Monte Carlo é bem adequado. Consideremos o sólido de Einstein (conjunto de osciladores com uma frequência ω e podendo ter diferentes *quanta* de energia de oscilação, ou seja, diferentes múltiplos inteiros de $\hbar\omega$ de energia). Os passos delineados a seguir dão uma ideia de como implementar o método.

1. Escolha aleatoriamente uma distribuição de *quanta* nos N osciladores.
2. Gere um novo conjunto de números quânticos. Para isso, pode escolher dois osciladores aleatoriamente e variar sua energia em ± 1 quantum mas mantendo a energia total constante.
3. Após gerar um número suficientemente grande (?) de configurações, pode-se obter a média temporal como a média no espaço das diferentes configurações.

7.9.2 Simulações no Ensemble Canônico

Consideremos agora o sistema do ponto de vista do ensemble canônico, isto é, em contato com um reservatório a temperatura T . Como ponto de partida, poderíamos iniciar gerando aleatoriamente um microestado com energia E_s e dar um peso relativo a esse microestado por meio da probabilidade $e^{-\beta E_s}$. Teríamos os seguintes passos a executar:

1. Gerar uma configuração inicial, sem restrição de energia total, para os N osciladores.
2. Calcular a energia total desse microestado, E_s , e atribuir o peso $e^{-\beta E_s}$ para esse microestado.
3. Gerar um novo microestado, por exemplo, escolhendo um oscilador aleatoriamente e alterando sua energia por ± 1 . Calcular a nova energia e o novo peso.
4. Repetir o processo M vezes e calcular a energia média do sistema sobre os M microestados gerados aleatoriamente por meio da equação

$$\bar{E}(T) = \frac{\sum_{s=1}^M E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_{s=1}^M e^{-\beta E_s}} \quad (139)$$

Quais os problemas desse procedimento? Em primeiro lugar, podemos estar gerando um grande número de microestados com alta energia, os quais têm pouca probabilidade de ocorrerem e serão pouco eficientes no cálculo da média. Para tornar o procedimento mais eficiente, pode-se gerar os microestados com probabilidades proporcionais aos seus pesos, isto é, proporcional a $e^{-\beta E_s}$. O método mais simples para esse tipo de amostragem de configurações é o *algoritmo de Metrópolis*. Esse algoritmo baseia-se no fato que a razão entre as probabilidades que o sistema esteja no microestado j com energia E_j e no microestado i com energia E_i é $p_j/p_i = \exp\{-\beta(E_j - E_i)\} = \exp\{-\beta\Delta E\}$, onde $\Delta E = E_j - E_i$. Essa razão pode ser interpretada como a probabilidade de transição do i -ésimo microestado para o j -ésimo microestado. Se $\Delta E < 0$, então $\exp\{-\beta\Delta E\}$ é maior que um e a probabilidade atribuída é um. O algoritmo de Metrópolis pode ser implementado pelos seguintes passos:

1. Escolha um microestado inicial, escolhendo, por exemplo, as energias iniciais para cada oscilador do sólido de Einstein (ou as posições iniciais aleatórias para um sistema de partículas interagindo por um potencial de Lennard-Jones, por exemplo). Fixe a temperatura T do sistema.
2. Faça uma mudança tentativa de microestado. Para isso, considerando o sólido de Ein-

stein, escolha um oscilador aleatoriamente e também aleatoriamente mude sua energia por ± 1 quantum (no caso do sistema de partículas, mude a posição de uma partícula por um pequeno valor aleatório). Calcule a mudança de energia do sistema, ΔE . Se $\Delta E < 0$, então aceite a mudança de microestado. Se $\Delta E > 0$, aceite a mudança com uma probabilidade $w = \exp\{-\beta\Delta E\}$. Ou seja, gere um número aleatório r entre 0 e 1 ($0 \leq r \leq 1$). Se $r \leq w$, aceite o novo microestado, caso contrário mantenha o microestado anterior.

3. Repita esse procedimento inúmeras vezes.
4. Calcule as médias das grandezas de interesse até que o sistema tenha atingido o equilíbrio.

O programa *EinsteinSolidHeatBath* da ref. 2 exemplifica esse método para o sólido de Einstein.

Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [2] 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).
- [3] Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.
- [4] Federik Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, McGraw-Hill, 1965.
- [5] Sylvie Vaclair, **Éléments de physique statistique: Hasard, organisation, évolution**, InterEditions, 1993.
- [6] James P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**, Oxford Master Series, 2006.
- [7] David Chandler, **Introduction to Modern Statistical Mechanics**, Oxford, 1987.