Part V

Termodinâmica e Física Estatística

3 Correlações espaciais em sistemas clássicos

Vamos detalhar mais as funções de correlação espacial e associá-la com a termodinâmica e a física estatística. O foco será no caso clássico. O caso quântico será postergado para quando estudarmos a dinâmica do sistema, isto é, as excitações dos sistemas condensados, lembrando que a questão mais delicada está na possibilidade de não-comutatividade do operador densidade local com o hamiltoniano e consigo mesmo.

Até aqui consideramos nessa revisão o caso do fluido isotrópico homogêneo. Nesse caso, podemos obter informação da energia média e do número médio de partículas partindo da função de partição do ensemble gran-canônico. Vamos estender agora para uma situação de um fluido não-homogêneo. Vamos introduzir um potencial externo dependente da posição para induzir uma dependência espacial na densidade. Seja$u$ esse potencial, atuando em uma partícula. A energia potencial do sistema deve ser aumentada pelo valor

$$\begin{aligned} U_{ext} &= -\sum_{\alpha}\int \mathrm{d}\vec{r}u(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}_{\alpha}) = -\sum_{\alpha} u(\vec{r}_{\alpha}) \\ &= -\int \mathrm{d}\vec{r}u(\vec{r})n(\vec{r}) \end{aligned} \tag{1}$$

O hamiltoniano total se escreve agora na forma

$$\mathcal{H} = T + U + U_{ext} \tag{2}$$

onde U refere-se as interações entre as partículas.Vamos permitir agora que u varie de um valor $\delta u(\vec{r})$. Temos então,

$$\delta U_{ext} = -\int \mathrm{d}\vec{r}\delta u(\vec{r})n(\vec{r}) \tag{3}$$

A função de partição agora é uma função de $u(\vec{r})$ em cada ponto do espaço. Uma função de uma função é chamada de *funcional*. Portanto, $Z(T, V, N, u(\vec{r}))$ é um funcional de $u(\vec{r})$. Vamos fazer um pequeno parênteses para discutir funcionais, que serão úteis no curso todo.

Breviário sobre funcionais:

Consideremos um funcional Φ dependente da função $h(\vec{r})$. Definimos a derivada funcional como sendo

$$\frac{\delta\Phi}{\delta h(\vec{r}')} = \lim_{\epsilon\to 0} \frac{\Phi[h(\vec{r}) + \epsilon\delta(\vec{r} - \vec{r}')] - \Phi[h(\vec{r})]}{\epsilon}$$

onde $\delta\Phi/\delta\mathrm{h}(\vec{r}')$ é a variação induzida em Φ em resposta a variação em $h(\vec{r})$ no ponto $\vec{r} = \vec{r'}$ apenas. As derivadas funcionais seguem as mesmas regras de diferenciação usuais:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta h(\vec{r})}{\delta h(\vec{r}')} &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\
\frac{\delta f(h(\vec{r}))}{\delta h(\vec{r}')} &= f'\frac{\delta h(\vec{r})}{\delta h(\vec{r}')} = f'\delta(\vec{r} - \vec{r}') \\
\frac{\delta f(g(h(\vec{r})))}{\delta h(\vec{r})} &= f'g'\frac{\delta h(\vec{r})}{\delta h(\vec{r}')} = f'g'\delta(\vec{r} - \vec{r}')
\end{aligned} \tag{4}$$

onde

$$f'(z) = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} \tag{5}$$

A expansão em série de Taylor se escreve na forma,

$$\Phi[h(\vec{r})+\eta(\vec{r})] = \Phi[h(\vec{r})] + \int \mathrm{d}\vec{r}\frac{\delta\Phi}{\delta h(\vec{r})}\eta(\vec{r}) + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\frac{\delta^2\Phi}{\delta h(\vec{r})\delta h(\vec{r}')}\eta(\vec{r})\eta(\vec{r}') + ... \tag{6}$$

Se a função $F[\phi(\vec{r})]$pode ser expressa como uma integral de uma função de $\phi(\vec{r})$ e $\nabla\phi(\vec{r})$,

$$F[\phi(\vec{r})] = \int \mathrm{d}\vec{r} f(\phi(\vec{r}), \nabla\phi(\vec{r})) \tag{7}$$

então,

$$\begin{aligned}
\frac{\delta F}{\delta\phi(\vec{r}')} &= \int \mathrm{d}\vec{r}\frac{\delta f}{\delta\phi(\vec{r}')} \\
&= \int \mathrm{d}\vec{r}\left[\frac{\partial f}{\partial\phi(\vec{r})}\frac{\delta\phi(\vec{r})}{\delta\phi(\vec{r}')} + \frac{\partial f}{\partial\nabla\phi(\vec{r})}\frac{\delta\nabla\phi(\vec{r})}{\delta\phi(\vec{r}')}\right] \\
&= \int \mathrm{d}\vec{r}\left[\frac{\partial f}{\partial\phi(\vec{r})}\delta(\vec{r}-\vec{r}') + \frac{\partial f}{\partial\nabla\phi(\vec{r})}\nabla\delta(\vec{r}-\vec{r}')\right] \\
&= \frac{\partial f}{\partial\phi(\vec{r}')} + \frac{\partial f}{\partial\nabla\phi(\vec{r})}\delta(\vec{r}-\vec{r}')|_{-\infty}^{+\infty} - \int \mathrm{d}\vec{r}\nabla\frac{\partial f}{\partial\nabla\phi(\vec{r}')}\delta(\vec{r}-\vec{r}') \\
&= \frac{\partial f}{\partial\phi(\vec{r}')} - \nabla\frac{\partial f}{\partial\nabla\phi(\vec{r}')}
\end{aligned} \tag{8}$$

A função de partição pode ser obtida agora fazendo a expansão em torno de δU_{ext},

$$\begin{aligned}
&Z(T,V,N,u(\vec{r})+\delta u(\vec{r})) \\
&= \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\mathcal{H}+\delta U_{ext})}\right] = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\mathcal{H}}e^{\beta\delta U_{ext}}\right] \\
&= \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\mathcal{H}}\left\{1 + \int \mathrm{d}\vec{r}\beta\delta u(\vec{r})n(\vec{r}) + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\beta\delta u(\vec{r})\beta u(\vec{r}')n(\vec{r})n(\vec{r}') + ...\right\}\right] \\
&= Z(T,V,N,u(\vec{r})\left[1 + \int \mathrm{d}\vec{r}\beta\delta u(\vec{r})\left\langle n(\vec{r})\right\rangle_c + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\beta\delta u(\vec{r})\beta u(\vec{r}')\left\langle n(\vec{r})n(\vec{r}')\right\rangle_c + ...\right]
\end{aligned} \tag{9}$$

Comparando com a série de Taylor correspondente (eq. 6),

$$
\begin{aligned}
Z(T,V,N,u(\vec{r})+\delta u(\vec{r}) &= \\
&= Z(T,V,N,u(\vec{r})+\int \mathrm{d}\vec{r}\frac{\delta Z}{\delta u(\vec{r})}\delta u(\vec{r}) \\
&+ \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\vec{r}\int \mathrm{d}\vec{r}'\frac{\delta^2 Z}{\delta u(\vec{r})\delta u(\vec{r}')}\delta u(\vec{r})\delta u(\vec{r}')+... \qquad (10)
\end{aligned}
$$

Comparando as equações 9 e 10, podemos identificar

$$
\langle n(\vec{r})\rangle = \frac{1}{Z}\frac{\delta Z}{\beta\delta u(\vec{r})}|_{T,V,N} = \frac{\delta \ln Z}{\beta\delta u(\vec{r})}|_{T,V,N} = -\frac{\delta F}{\delta u(\vec{r})}|_{T,V,N} \qquad (11)
$$

e

$$
C_{nn}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{1}{Z}\frac{\delta^2 Z}{\beta\delta u(\vec{r})\beta\delta u(\vec{r}')}|_{T,V,N} \qquad (12)
$$

Podemos ainda escrever,

$$
\begin{aligned}
S_{nn}(\vec{r},\vec{r}') &= \langle n(\vec{r})n(\vec{r}')\rangle - \langle n(\vec{r})\rangle\langle n\vec{r}')\rangle \\
&= \frac{1}{Z}\frac{\delta^2 Z}{\beta\delta u(\vec{r})\beta\delta u(\vec{r}')}|_{T,V,N} - \frac{1}{Z}\frac{\delta Z}{\beta\delta u(\vec{r})}|_{T,V,N}\frac{1}{Z}\frac{\delta Z}{\beta\delta u(\vec{r}')}|_{T,V,N} \\
&= \frac{\delta^2 \ln Z}{\beta\delta u(\vec{r})\beta\delta u(\vec{r}')}|_{T,V,N} = \frac{\delta\langle n(\vec{r})\rangle}{\delta\beta u(\vec{r}')}|_{T,V,N} \\
&= -T\frac{\delta^2 F}{\delta u(\vec{r})\delta u(\vec{r}')}|_{T,V,N} \qquad (13)
\end{aligned}
$$

Exemplo: gás ideal

Vamos relembrar os principais fatos em relação ao gás ideal ou gás clássico não-interagente. O hamiltoniano do sistema é essencialmente a energia cinética do sistema:

$$
\mathcal{H} = \sum_\alpha \frac{\vec{p}_\alpha^2}{2m_\alpha} \qquad (14)
$$

Temos que adicionar também a energia potencial de confinamento das barreiras dentro de um volume V.

A função de partição se calcula rapidamente,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{d}^N\vec{r}\mathrm{d}^N\vec{p}e^{-\beta\mathcal{H}} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\int \mathrm{d}\vec{p}e^{-\beta p^2/2m} \right)^N \\ &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \end{aligned} \tag{15}$$

onde $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ é o comprimento de onda térmico de de Broglie para a partícula. A densidade de energia livre de Helmholtz é

$$f = Tn \left[\ln(n\lambda^3) - 1 \right] \tag{16}$$

As demais grandezas termodinâmicas se obtém facilmente a partir de f,

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} N k_B T \\ \mu &= k_B T \ln\left(n\lambda^3\right) \\ p &= n k_B T \\ S &= N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln\left(n\lambda^3\right) \right] \end{aligned} \tag{17}$$

Podemos obter também o calor específico e a compressibilidade isotérmica,

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2} N k_B \\ \kappa_T &= \frac{1}{n k_B T} = \frac{1}{p} \end{aligned} \tag{18}$$

Relembrando, a grandeza fundamental é $n\lambda^3$, que não tem unidades mas representa o limite quântico. Se o valor dessa grandeza for da ordem ou menor que um, os efeitos quânticos predominam. O princípio de exclusão de Pauli desempenha papel fundamental na ocupação dos estados (ver gás ideal de fermions) e o fenômeno de condensação de Bose-Einstein se faz presente no caso de bosons.

Vamos considerar agora o gás ideal na presença da perturbação externa. A função de partição, novamente, se calcula rapidamente,

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{q}{\lambda^3}\right)^N \tag{19}$$

onde

$$q = \int \mathrm{d}\vec{r} e^{\beta u(\vec{r})} \rightarrow^{u\rightarrow 0} V \tag{20}$$

Temos então,

$$\langle n(\vec{r})\rangle = N\frac{\delta \ln q}{\beta u(\vec{r})} = \frac{N}{q}e^{\beta u(\vec{r})} \rightarrow^{u\rightarrow 0} \frac{N}{V} \tag{21}$$

e

$$\begin{aligned} S_{nn}(\vec{r},\vec{r}') &= \frac{N}{q}e^{\beta u(\vec{r})}\delta(\vec{r}-\vec{r}') - \frac{N}{q^2}e^{\beta u(\vec{r})}e^{\beta u(\vec{r}')} \\ &\rightarrow^{u\rightarrow 0} \langle n(\vec{r})\rangle\,\delta(\vec{r}-\vec{r}') - \frac{1}{N}\langle n(\vec{r})n(\vec{r}')\rangle \\ &\rightarrow^{N\rightarrow\infty} \langle n(\vec{r})\rangle\,\delta(\vec{r}-\vec{r}') \end{aligned} \tag{22}$$

A função de distribuição de par é

$$g(\vec{r},\vec{r}') = \left(1-\frac{1}{N}\right) \rightarrow^{N\rightarrow\infty} 1 \tag{23}$$

A densidade deixa de ser uniforme se tivermos $u(\vec{r})$ não-nulo e não-uniforme. Nesse caso, temos um sistema não-homogêneo. Vamos avançar na discussão considerando o ensemble gran-canônico, que adapta-se melhor para essa discussão uma vez que o potencial químico acopla-se linearmente com a densidade e o potencial externo aparece como um deslocamento do potencial químico:

$$u \to \mu(\vec{r}) = \mu + u(\vec{r}) \tag{24}$$

A função de partição se escreve como

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu(\vec{r})) = \mathrm{Tr}\exp\left[-\beta\left(\mathcal{H} - \int \mathrm{d}\vec{r}\mu(\vec{r})n(\vec{r})\right)\right] \tag{25}$$

e, seguindo os mesmos passos do caso canônico, temos

$$\langle n(\vec{r})\rangle = \frac{\delta \ln \mathcal{Z}[\mu(\vec{r})]}{\beta\delta\mu(\vec{r})} = -\frac{\delta\phi[\mu(\vec{r})]}{\delta\mu(\vec{r})} \tag{26}$$

e

$$\beta S_{nn}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{\delta^2\phi[\mu(\vec{r})]}{\beta\delta\mu(\vec{r})} = -\frac{\delta\langle n(\vec{r})\rangle}{\delta\mu(\vec{r}')} \tag{27}$$

Podemos relacionar a função de Ursell, $S_{nn}(\vec{r}, \vec{r}')$, com a compressibilidade. Para isso, expandimos $\langle n(\vec{r})\rangle$ em série de Taylor em trno de $\mu(\vec{r})$,

$$\begin{aligned} \langle n(\vec{r})\rangle - \langle n(\vec{r})\rangle_0 &= \int \mathrm{d}\vec{r}'\frac{\delta\langle n(\vec{r})\rangle}{\delta\mu(\vec{r}')}\delta\mu(\vec{r}') + ... \\ &= \int \mathrm{d}\vec{r}'\beta S_{nn}(\vec{r}, \vec{r}')\delta\mu(\vec{r}') + ... \end{aligned} \tag{28}$$

onde $\langle n(\vec{r})\rangle_0$ é a densidade quando $\delta\mu(\vec{r}) = 0$. A compressibilidade relaciona-se com a derivada da densidade em relação ao potencial químico constante espacialmente. Se fizermos $\delta\mu$ espacialmente constante, então $\delta\mu(\vec{r}) = \delta\mu$ é independente de $\vec{r}$. Temos então, relembrando a equação

$\kappa_T = \langle n \rangle^2 \partial \langle n \rangle / \partial \mu|_T$,

$$\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu} = \langle n \rangle^2 \kappa_T = \beta \int \mathrm{d}\vec{r} S_{nn}(\vec{r}, \vec{r}') = \beta S_{nn}(\vec{q} = 0) \tag{29}$$

Esse resultado é na verdade geral e podemos enunciá-lo na seguinte forma: *a derivada da densidade de uma grandeza extensiva em relação ao seu campo conjugado está relacionada a componente de vetor de onda nulo das flutuações da densidade desse mesmo parâmetro.*

Esse resultado tem extensões de grande importância. Voltaremos a isso mais tarde.

Vamos generalizar agora a energia livre de Helmholz para o caso do gás não-homogêneo. Para isso, fazemos uma transformação generalizada de Legendre,

$$F(T, V, \langle n(\vec{r}) \rangle) = \phi(T, V, \mu(\vec{r})) + \int \mathrm{d}\vec{r} \langle n(\vec{r}) \rangle \mu(\vec{r}) \tag{30}$$

e então,

$$\frac{\delta F(T, V, \langle n(\vec{r}) \rangle}{\delta \langle n(\vec{r}) \rangle} = \mu(\vec{r}) \tag{31}$$

que é a equação de estado generalizada.

Consideremos agora a expressão **??** onde tínhamos expresso a pressão como um mínimo em relação a n da função $w(\mu, T, n) = f(T, n) - \mu n$, para um sistema em equilíbrio. Sua generalização é

$$W(T, V, \mu(\vec{r}), \langle n(\vec{r}) \rangle) = F(T, V, \langle n(\vec{r}) \rangle - \int \mathrm{d}\vec{r} \langle n(\vec{r}) \rangle \mu(\vec{r}) \tag{32}$$

Fazendo $\mu(\vec{r}) = \mu$, isto é, independente de $\vec{r}$, tmos

$$\begin{aligned} p(\mu, T) &= -\lim_{V \to \infty} \frac{1}{V} W[T, V, \mu, \langle n(\vec{r}) \rangle]_{\min \langle n(\vec{r}) \rangle} \\ &= -\frac{1}{V} \phi(T, V, \mu) \end{aligned} \tag{33}$$

References

[1] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, **Principles of Condensed Matter Physics**, Cambridge University Press, 2000.

[2] Alexander L. Fetter e John D. Walecka, **Quantum Theory of Many-Particle Systems**, Dover, 1971 (ed. Dover 2003).

[3] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.

[4] W. Greiner, L. Neise e H. Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.