

ALGUMAS PROPRIEDADES EM UM GAS DE ELECTRONS
A BAIXAS TEMPERATURAS E ANALISE DE PROBLE —
MAS FUNDAMENTAIS .

JENNER BARRETTO BASTOS FILHO

ORIENTADOR

PROF. MADAN MOHAN SHUKLA

Tese apresentada ao Institu-
to de Fisica "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de
Campinas, como parte dos re-
quisitos para a obtenção do
grau de Mestre em Ciencias.

ALGUMAS PROPRIEDADES

EM

UM GAS DE ELECTRONS

A BAIIXAS TEMPERATURAS

Este trabalho é realizado com suporte financeiro da C.A.P.E.S.

A G R A D E C I M E N T O S

Quero expressar meus agradecimentos a todos aqueles que tornaram possível a elaboração deste trabalho, em especial, ao Prof. M. M. Shukla pela orientação e ao colega J. F. C. Machado pelas discussões ao longo de toda a pesquisa.

- I N D I C E -

CAPÍTULO I - Introdução e aspectos fundamentais.

Introdução	I-1
Considerações sobre as bases empíricas e lógicas dos princípios.....	I-2
O problema do oscilador harmonico.....	I-7
Forças Atomicas.....	I-13

CAPÍTULO II- Fundamentos Estatísticos

Estatística de Maxwell-Boltzmann.....	II-1
As estatísticas quanticas.....	II-9
Estatística de Bose-Einstein.....	II-13
Estatística de Fermi-Dirac.....	II-16

CAPÍTULO III- O parametro β e as leis de distribuição

Análise de um "paradoxo".....	III-1
Definição estatística de temperatura.....	III-5
O β sem o uso da expressão fenomenológica de Boyle-Mariotti.....	III-7
Sobre a questão dos primeiros princípios.....	III-13
Conclusão Importante.....	III-16

CAPÍTULO IV - Origens históricas das propriedades das redes e dos eletrons.

Introdução.....	IV-1
Calor específico(Aspectos termodinamicos).....	IV-2
Teoria clássica do calor específico.....	IV-7
Crítica à teoria clássica do calor específico.....	IV-9
A Teoria do calor específico de Einstein.....	IV-10
Análise crítica da teoria de Einstein.....	IV-18

Teoria de Debey.....	IV-19
Teoria do calor específico para uma rede uni-dimensional..	IV-32
Calor específico eletrônico.....	IV-35
O Modelo quanta-mecânico.....	IV-35

CAPÍTULO V - Estudo de propriedades de um gas de eletrons a baixas temperaturas

Estudo de propriedades de um gas de eletrons.....	V-1
Sôbre as propriedades eletrônicas a baixas temperaturas.....	V-3
Um modelo fenomenológico para calcular o parametro de Gru- neisen de metais.....	V-10
Interpretação da função do modelo de Land-Ehrenreich como relacionado à "flutuação" da densidade eletrônica da super- fície de Fermi.....	V-18

APRESENTAÇÃO

Este trabalho é dividido em duas partes. A primeira acerca do aspecto conceitual, sempre no enfoque da Física do Estado Sólido. A segunda parte se refere à pesquisa de um gás de eletrons no domínio de baixas temperaturas.

Compõem essa primeira parte, os tres primeiros capítulos.

O primeiro capítulo apresenta um conteúdo geral--- É uma abordagem sumária acerca do que se pode entender pela diferença entre pesquisa em primeiros princípios e pesquisa fenomenológica. São discutidos temas relativos às forças e potenciais concluídos através de considerações que envolvam interações elementares bem como os concluídos a partir de considerações fenomenológicas. É também discutida a quantização do Campo Eletromagnético no vácuo e o problema das forças atômicas.

O segundo capítulo contém uma discussão relativamente completa acerca de como são concluídas as leis de distribuição de Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein e Fermi-Dirac. São mostradas as relações entre os métodos de contagem das duas estatísticas quânticas com os princípios quanto-mecânicos, a saber: o princípio da Superposição, Interpretação estatística do quadrado do módulo da função de onda e o princípio da incerteza. Esse capítulo serve de infraestrutura para o capítulo tres e para a nossa pesquisa do gás de eletrons a baixas temperaturas.

O capítulo tres contém uma identificação do parâmetro β que aparece nas leis de distribuição, através de considerações completamente gerais em princípios quanto-mecânicos e termodinâmicos sem que se faça apelo às leis fenomenológicas.

O quarto e o quinto capítulo compõem a segunda parte.

O quarto capítulo é uma resenha histórica e crítica das pesquisas das propriedades térmicas da rede e dos eletrons, e em especial, do problema do Calor Específico dos Sólidos.

Por fim, o quinto capítulo contém o estudo crítico de uma teoria para calcular o parâmetro de Gruneisen de metais a baixas temperaturas e uma consequente modificação, que ao nosso ver, revela-se de maior generalidade. Além disso é proposto um modelo fenomenológico baseado na distorção da superfície da esfera de Fermi, bem como, de uma síntese entre os dois enfoques.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

E

ASPECTOS

FUNDAMENTAIS

Introdução

É conveniente uma discussão acerca do conceito de primeiros princípios. Esse não é um ponto muito claro haja visto a pluralidade semântica que existe. Se a pesquisa é feita tendo-se em vista uma estrutura teórica formada por um conjunto de postulados tal que nenhum deles contenha algo de superfluo em relação aos demais (numero mínimo de axiomas) e que além disso se parta de considerações que envolvam somente as interações elementares, podemos dizer que tal pesquisa foi feita em primeiros princípios. Se essa estrutura teórica for a mecânica quântica dizemos que temos uma pesquisa em primeiros princípios quanto-mecânicos; se por outro lado for a mecânica clássica o esquema teórico, a pesquisa é então engajada em primeiros princípios clássico-mecânicos.

Se se tem um problema em que a descrição por meio das interações elementares ou por meio das equações fundamentais, ou por ambas, se apresenta muito difícil, mas que o comportamento global do fenômeno seja acessível de ser estudado através de considerações fenomenológicas, dizemos que nesse caso se trata de uma pesquisa não em primeiros princípios e sim uma pesquisa fenomenológica.

Essa discriminação entre pesquisa em primeiros princípios e pesquisa fenomenológica não é rigorosa por várias razões entre as quais as seguintes:

Em primeiro lugar a estrutura teórica com que se trabalhe deverá ser fechada a fim de que realmente se tenha sólidos primeiros princípios. Em segundo lugar deveremos ter em mente o que se entenda por interações elementares. Seja pois por exemplo um problema de Física dos corpos sólidos: Se se admite que a interação elementar entre os átomos num sólido é a coulombiana e se descreve essas interações tendo-se em vista a força restauradora do oscilador harmônico, uma vez que existe o efeito de blindagem por parte dos electrons, dizemos que essa descrição não é feita em primeiros princípios ainda que se parta das equações fundamentais $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$ para a mecânica clássica e $\hat{H}\Psi = E\Psi$ para a mecânica quântica). Se se admite a interação por meio da força restauradora como "interação elementar" o problema é então estudado em primeiros princípios.

Em terceiro lugar deveremos tecer algumas considerações sobre a pesquisa fenomenológica. Uma pesquisa feita descrevendo apenas o comportamento global do sistema sem ir aos seus pormenores é então considerada não em primeiros princípios. Tal discriminação sugere uma contra-argumentação seguinte: A termodinâmica é uma doutrina muito geral e pouco profunda desde que descreve o sistema apenas como um todo. Assim sendo, a termodinâmica é fenomenológica. Acontece porém que a termodinâmica tem uma estrutura teórica que contém seus primeiros princípios (1ª, 2ª, e 3ª lei) e estritamente nesse esquema, a pesquisa termodinâmica baseada nas suas leis muito gerais e pouco profundas, é considerada em primeiros princípios termodinâmicos. Claro está que a descrição em primeiros princípios termodinâmicos não é em outro dado esquema teórico pois a descrição termodinâmica encobre as interações elementares e com elas toda a dinâmica microscópica das partes do sistema.

§ 1. Considerações sobre as bases empíricas e lógicas dos princípios.

É justo que se coloque que os princípios primeiros tem base empírica e que não se trata aqui de primeiros princípios na acepção de "conhecimento primeiro" "verdade primeira" tal como o fazem as disciplinas filosóficas. Estamos apenas aqui interessados na questão sob o ponto de vista científico+ claro está que essa divisão não pode ser tomada ao pé da letra e só o fizemos por questão didática.

Na secção introdutória admitimos como pesquisa em primeiros princípios uma tal que partisse de considerações que envolvessem as interações elementares e as equações fundamentais. Se temos um problema de mecânica clássica de um corpo interagindo com uma dada superfície e que essa interação seja de tal maneira complicada que não possa ser dedutível em pormenores mas que possa, por seu lado, ser descrita por uma força empírica, deveremos dizer que mesmo que se parta da equação fundamental $F = \frac{d\vec{p}}{dt}$ e se obtenha uma solução exata para a equação diferencial estudada, isso de forma alguma

não nos autoriza a dizer que o problema foi resolvido em primeiros princípios. Se por outro lado no entanto, nos é dada uma força como a de Lorentz, relativa à dinâmica de uma partícula num campo eletromagnético, a equação fundamental da mecânica clássica $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$ nos dará uma solução que podemos dizer em primeiros princípios mesmo tendo em vista a base empírica em que repousa a força de Lorentz. O fato fundamental aí é acerca dos níveis diferentes de empirismo. No caso do corpo interagindo com uma dada superfície a força descrevente é relativa ao efeito macroscópico e global que por sua vez é o efeito de um conjunto de interações elementares muitas das quais desconhecidas. No caso de uma partícula sujeita a uma força eletromagnética a situação é bem outra mesmo a despeito da base empírica com que é construído o eletromagnetismo. A força de Lorentz concorda com a estrutura formada pelas equações de Maxwell que por sua vez já contém a conservação da carga expressa na equação da continuidade, é uma coisa bem mais fundamental pois como é fácil de ver ela é decorrente das equações fundamentais

$$-\frac{\partial H}{\partial x_i} = \dot{p}_i \qquad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{x}_i$$

da mecânica clássica hamiltoniana quando se escreve a hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2 + e\phi(\vec{r}, t)$$

de uma partícula elementar de carga e num campo eletromagnético cujos potenciais escalar e vetor são respectivamente $\phi(\vec{r}, t)$ e $\vec{A}(\vec{r}, t)$. Assim sendo temos uma força que é a expressão da interação elementar de uma carga (elementar) num campo eletromagnético.

Um outro aspecto é o relativo à exatidão das soluções. Podemos ter uma equação diferencial de movimento relativa a um problema de muitos corpos em que se partiu de interações elementares e que a solução exata "sempre" possível em princípio, não seja possível de fato. O fato de se resolver a equação diferencial por métodos aproximados, em si, não deve se constituir num comprometimento da perda das características de pesquisa em primeiros princípios pois o fato de se apelar para soluções aproximadas reflete tão somente uma insuficiência matemática. Se tais soluções são convergentes e se através de aproximações sucessivas se assemelham mais e mais aos resultados experimentais a aceitação como pesquisa de primeiros princípios nos parece natural. Se por outro

lado, essa solução através de aproximações sucessivas é concluída com o auxílio de certos dados experimentais ("fitting", por exemplo) a característica de primeiros princípios fica seriamente comprometida. Cumpre-nos dar ênfase mais uma vez que não é em relação à exatidão das soluções que se conclui acêrca da pesquisa ser ou não em primeiros princípios. Se alguém achar que assim não deve ser, nós sinceramente discordamos por achar que esse é um ponto bem mais matemático que físico. Se houvessem funções na análise matemática que pudessem ser utilizadas, isso seria muito bom, mas "enquanto" tal coisa não fôr possível, é completamente razoável que se apele para os métodos aproximados. Tanto não é justo o critério da exatidão das soluções que uma força empírica inserida na segunda lei de Newton pode perfeitamente nos fornecer um resultado-solução exato. A situação é mais ou menos a mesma tanto na mecânica clássica quanto na mecânica quântica: Podemos inserir na equação de Schrodinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ um potencial empírico cuja solução exata seja possível.

Um outro ponto de especial interesse se refere à base lógica em que repousam os princípios. As teorias procuram uma base lógica, ou seja, uma estrutura axiomática baseada nos seus princípios que são as suas leis fundamentais. Seja pois a seguinte colocação: A força dependente apenas da distancia, por exemplo a da interação gravitacional de Newton, não está de acôrdo com o princípio da relatividade enunciado por Einstein; Tal como se sabe, forças dependentes apenas da distancia são concordes com o "absolutismo" do tempo no sentido em que se dois dados acontecimentos são simultaneos para um dado observador inercial, êles também são simultaneos do ponto de vista de um outro observador inercial, haja visto que para tais forças, a velocidade de propagação do sinal é infinita. Do ponto de vista da teoria da relatividade onde se postula a finitude da velocidade da luz e além disso que a medida da velocidade da luz no vácuo é a mesma para quaisquer que sejam os observadores inerciais do universo, se tem como consequencia que dois dados acontecimentos simultaneos para um dado observador inercial não os são simultaneos para um outro observador inercial. Surge a necessidade, desse ponto de vista, da substituição de forças e potenciais instantaneos por forças e potenciais retardados tal como é o caso do eletromagnetismo de Maxwell. O ponto a que queremos chegar em nossa colocação se refere ao fato segundo o qual a estrutura lógica e axiomática da mecanica clássica e em par-

particular no que se refere à segunda lei de Newton é tal que essa lei pode ser aplicada tanto para forças instantâneas quanto para não instantâneas mesmo tendo em vista que a mecânica foi construída, se não conscientemente mas pelo menos implicitamente, com a ideia de ação à distância. Em suma, independentemente do sistema a ser examinado, se uma partícula sujeita a uma força instantânea, ou uma partícula, tal como no caso do eletromagnetismo, sujeita a uma força não instantânea, admitimos a dinâmica newtoniana com sua estrutura lógica e axiomática suficientemente potente para ambas as descrições, evidentemente se o ponto de vista clássico for o adequado.

Vejamos agora que a estrutura axiomática e lógica da mecânica clássica está acima dos fatos particulares que são relativos à interação ser ou não instantânea. Essa estrutura é mantida pois a não instantaneidade da interação é incluída ao se supor que a

massa da partícula é função de sua velocidade $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$; ($\beta = \frac{v}{c}$)

No caso particular de uma partícula de carga e num campo eletromagnético descrito por ϕ e \vec{A} , o hamiltoniano relativístico

$$H = \sqrt{(m_0 c^2)^2 + c^2 \left[\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2} + e \phi(\vec{r}, t)$$

tratado pelas equações da mecânica clássica hamiltoniana,

$$-\frac{\partial H}{\partial x_i} = \dot{p}_i \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{x}_i$$

que por sua vez são equivalentes às equações da mecânica clássica

newtoniana, nos conduz à força de Lorentz tal como nos conduziu o

hamiltoniano $H = \frac{1}{2m_0} \left[\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2 + e \phi(\vec{r}, t)$

É concluído daí que a força de Lorentz já contém o efeito relativístico e os campos elétrico e magnético são funções das coordenadas espaciais e temporais: $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e $\vec{B}(\vec{r}, t)$.

Ousamos também concluir que o efeito da variação da massa com a velocidade da partícula $m = m(v)$ não é uma coisa essencial, a ponto de ser encarada ao pé da letra, haja visto que não há necessidade de sua inclusão explícita no caso do hamiltoniano $H = \frac{1}{2m_0} \left[\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2 + e \phi$ dado pelo eletromagnetismo de Maxwell.

Essa variação da massa reflete-se como um "substrato" quando se escreve o hamiltoniano relativístico.

Do ponto de vista da mecânica quântica existe uma estrutura lógica se bem que muito à sombra da mecânica clássica. A situação singular é colocada por Landau e Lifchitz assim:

"D'ordinaire, une théorie plus general peut être formulée de manière logiquement fermée independamment d'une théorie moins general qui en est un cas limite. Ainsi, la mécanique relativiste peut être érigée sur ses principes fondamentaux sans faire appel à la mécanique newtonienne. Quant à la formulation des principes fondamentaux de la mécanique quantique, elle est foncièrement impossible sans l'intervention de la mecanique classique."

Landau e Lifchitz mais adiante concluem:

"De la sorte la mecanique quantique occupe une position très original dans le rang des théorie physiques — elle contient la mecanique classique en tant que cas limite et, en même temps, elle a besoin de ce cas limite pour povoir être fondée."

Voltemos agora a tecer algumas considerações acêrca dos dois hamiltonianos. O fato de ambos os hamiltonianos nos conduzir à fôrça de Lorentz, não significa que são equivalentes. Efetivamente o hamiltoniano relativístico

$$H = \sqrt{(m_0 c^2)^2 + c^2 \left[\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2} + e\psi$$

é mais geral que o hamiltoniano $H = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2 + e\psi$.

O hamiltoniano relativístico é concluído através da integral de

ação $S = \int L dt$ onde $L = -m_0 c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} + \frac{e}{c} \vec{A} \cdot \vec{v} - e\psi$.

Para o limite de baixas velocidades, onde vale a mecânica clássica não relativística, o lagrangiano respectivo fica então igual a

$$L = \frac{m_0 v^2}{2} + \frac{e}{c} \vec{A} \cdot \vec{v} - e\psi$$

Assim, o hamiltoniano encontrado é $H = \frac{1}{2m_0} \left[\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2 + e\psi$.

Outrossim é relativo ao problema da massa em mecânica relativística.

Embora o hamiltoniano relativístico não inclua explicitamente

outra massa que não a de repouso, deveremos dizer que a expressão

da energia de uma partícula livre em relatividade $E^2 = m_0^2 c^4 + c^2 p^2$

decorre de $\left\{ E = mc^2 \right\}$ e $\left\{ p = m v \right\}$ com $m = m_0 \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$

A inclusão da variação da massa com a velocidade justifica as interações

não instantâneas e deixa "salva" a lei da conservação da

quantidade de movimento linear. Notemos que ambos os hamiltonianos

(clássico e relativístico) não incluem o campo magnético como um campo

exterior. A situação é também essa em mecanica quantica não relativística —

O campo magnetico é incluído na quantidade de movimento

total $\vec{P} = \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)$. Em mecanica quantica não relativística, o

hamiltoniano é $\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U$ onde $\hat{p} = -i\hbar \nabla$

§2.0 problema do oscilador harmônico.

Tanto quanto se sabe há quatro interações básicas na natureza—A saber são elas a gravitacional, a eletromagnética, a forte e a fraca. A física dos corpos sólidos tem como objeto o estudo das interações que envolvem núcleos atômicos, elétrons e também da interação entre a matéria e a radiação. Os núcleos atômicos são encarados como um todo pois, como sabemos, o estudo de seus pormenores é objeto da física nuclear. Em física do estado sólido não se fala em interação forte nem fraca em vista do que acabamos de colocar. Obviamente isso não significa que num problema fronteira entre esses ramos seja proibido se falar nas interações nucleares. Quanto aos efeitos gravitacionais deveremos dizer que esses são raramente considerados pois como é sabido, as massas envolvidas são pequenas e por conseguinte os efeitos devido à interação eletromagnética são muito maiores. Assim sendo, em estado sólido se considera predominantemente a interação eletromagnética.

O esquema geral teórico que se utiliza para o estudo dos fenômenos dos corpos sólidos é na maioria das vezes a mecânica quântica muito embora alguns dos fenômenos dos corpos sólidos sejam inteligíveis do ponto de vista da teoria clássica.

Já discutimos neste capítulo algo acerca da base empírica dos princípios. Discriminamos dois níveis de empirismo: um que nos leva a coisas fundamentais e um que não nos leva; tendo em vista tal coisa, os primeiros princípios devem se assentar evidentemente nas coisas mais fundamentais pois assim sendo terão maior profundidade e poder. Contudo essa questão não é tão clara e aqui nos propomos a discutir um exemplo especialmente interessante haja visto a sua grande importância em grande parte da física —o oscilador harmônico, o problema da quantização do campo eletromagnético, fónons etc. Como discutimos, a expressão da força eletromagnética reflete uma coisa fundamental que é a interação de uma carga elementar num campo eletromagnético, e isso, mesmo a despeito de toda dose de empirismo com que é fundado o eletromagnetismo. Convém ressaltar que a força de Lorentz é fundamental somente dentro do quadro geral do eletromagnetismo de Maxwell (e também dentro do quadro da teoria da relatividade especial) constituindo-se em uma força em "classical picture".

Alguém poderia afirmar, olhando para o esquema das quatro interações básicas da natureza, que tratando-se de física do estado sólido o aparecimento de uma outra força que não a eletromagnética seria relativa a uma descrição global que fôsse mais acessível que uma descrição mais fundamental assentada na interação eletromagnética em todos os seus pormenores. Seguindo um raciocínio mais ou menos assim, concluiríamos que o oscilador harmônico é tão somente um modelo que é utilizado com sucesso para a descrição de uma série de fenômenos sem contudo ser algo mais fundamental que isso. Realmente se se leva em conta o fato de Born e Von Karman (1912) descreverem os átomos interagindo entre si como osciladores, o sentido do "tudo se passa como se fôsse" sugere a ideia de que a força restauradora do oscilador não se constitui em algo relacionado diretamente com uma interação elementar. O procedimento de Born e Von Karman pode ser justificado por razões de convergência (a interação coulombiana é lentamente convergente) e que além disso a blindagem por parte dos elétrons, em certos materiais, torna possível uma descrição mais simples por meio do modelo do oscilador harmônico. Até aqui no nosso desenvolvimento poder-se-ia dizer que a força restauradora do oscilador harmônico é concluída num nível de empirismo tal que não nos leva a algo fundamental tal como nos leva a força eletromagnética de Lorentz.

Poderíamos contudo contra-argumentar que, em certa medida, a força restauradora, e em geral, o modelo do oscilador harmônico é algo mais fundamental do que se pensa. Nós recordamos da insuficiência da eletrodinâmica clássica em explicar o efeito fotoelétrico. Era intrigante o fato de não adiantar aumentar a intensidade de uma dada luz monocromática se o fenômeno da passagem da corrente elétrica não fôsse observado a partir de uma pequena intensidade. Explicou Einstein, através de uma teoria sagaz e particularmente simples, que quem corta a ligação, a que está sujeito o electron, a fim de que ele saia da superfície metálica e feche a corrente, é cada "partícula de luz" que carrega consigo uma energia que seja suficiente para que tal corte tenha lugar. Seguindo essa linha de raciocínio, de nada adiantaria se ter uma quantidade enorme de "partículas de luz" tal que a energia total do conjunto fôsse bem maior mas que cada uma dessas partículas não tivesse, individualmente, energia para que o corte se desse.

O interessante de tudo isso é que a energia desse quantum elementar de luz é inteligível do ponto de vista do modelo do oscilador harmônico dentro do esquema da velha mecânica quântica de N. Bohr. Se se postula a quantização da quantidade de movimento linear $mv_x = n\hbar$, se escreve a expressão da energia total $E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}Kx^2$ e se coloca a força restauradora central como $Kx = \frac{mv^2}{x}$ algumas bem simples manipulações algébricas nos levam ao importante resultado segundo o qual a energia das "partículas de luz" (fótons) é quantizada e o quantum elementar é dado por $E_n = n\hbar\omega$ onde n é um número inteiro ($n = 1, 2, 3, \dots$).

A conclusão a que chegamos com isso é que o modelo do oscilador harmônico também descreve a energia eletromagnética, revelando-se em certa medida, como algo fundamental.

N. Bohr no seu artigo "Light and Life" coloca o seguinte:

"The obvious contrast between this atomicity of the light effect and the continuity of energy transfer in the electromagnetic theory presents us with a dilemma of a character hitherto unknown in physics."

Em relação ao que coloca N. Bohr e também em relação ao carácter fundamental do modelo do oscilador harmônico, cremos ser de especial interesse uma discussão acerca do problema da quantização do campo eletromagnético. Tal como é sabido, a energia eletromagnética total, para o espaço livre, contida num volume V é dada pela fórmula muito conhecida do eletromagnetismo $H = \frac{1}{8\pi} \int_{\text{Volume}} (\vec{E} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{B}) d^3x$ onde \vec{E} e \vec{B} se referem respectivamente aos campos elétrico e magnético.

O corpo estrutural do eletromagnetismo se assenta fundamentalmente nas suas quatro leis, conhecidas convencionalmente como leis de Maxwell. Essas leis podem ser reduzidas a duas através do uso de teoremas e uma identidade da análise vetorial, com a introdução de dois potenciais, um escalar Φ e outro vetorial \vec{A} que por sua vez são ligados entre si através de uma condição de "vínculo" conhecida como calibre de Lorentz. Assim se chega à duas equações de onda não homogêneas sendo que a relativa ao potencial escalar contém no segundo membro a densidade de carga enquanto a relativa ao potencial vetorial contém no segundo membro a densidade de corrente. Sobre esses potenciais deveremos dizer que a sua introdução se deu inicialmente com o intuito de se simplificar o eletromagnetismo colocando-o de uma maneira que

melhor pudesse ser tratado do ponto de vista matemático. Em suma, tais potenciais foram introduzidos com a pretensão de serem instrumentais matemáticos suficientemente bons para que as coisas tivessem um caminho mais cômodo. Tal como nos é sabido, os potenciais ϕ e \vec{A} não são únicos — Existe uma infinidade de pares $\{\phi, \vec{A}\}$, $\{\phi', \vec{A}'\}$, $\{\phi'', \vec{A}''\}$, e isso como exigência dos próprios teoremas da análise vetorial.

Algumas décadas após, através de um estudo teórico por parte de Bohm e Aharanov verificou-se que o potencial vetorial não deve ser encarado como instrumental matemático haja visto que as integrais de linha de \vec{A} possuem características de observáveis.

Voltemos pois à nossa questão central. As equações de Maxwell em termos dos potenciais ϕ e \vec{A} podem ser escritos tendo-se em vista o calibre de Coulomb
$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{j} = 0 \\ \phi = 0 \\ \text{div } \vec{A} = 0 \end{array} \right\}$$

Assim obtemos a equação homogênea para \vec{A} como

$$\left\{ \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right\} \vec{A} = 0 \quad \Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Seja examinar o desenvolvimento

$$\vec{A} = \sum_{\lambda} \vec{e}_{\lambda} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{L^3 \omega_{\lambda}}} \left\{ \hat{a}_{\lambda} e^{i\vec{k}_{\lambda} \cdot \vec{x}} + \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} e^{-i\vec{k}_{\lambda} \cdot \vec{x}} \right\}$$

onde \vec{e}_{λ} se refere ao vetor unitário de polarização relativo ao modo λ , c velocidade da luz, \hbar constante de Planck, ω_{λ} frequência própria relativa ao modo λ , L^3 ao volume, \hat{a}_{λ} e $\hat{a}_{\lambda}^{\dagger}$ aos operadores de emissão e absorção, \vec{k}_{λ} vetor de onda relativo ao modo λ e \vec{x} vetor posição.

Como é fácil de notar através de breves cálculos tendo-se em vista

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\hat{a}_{\lambda}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{a}_{\lambda}] = -i\omega_{\lambda} \hat{a}_{\lambda} ; \\ \frac{d\hat{a}_{\lambda}^{\dagger}}{dt} = i\omega_{\lambda} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \end{array} \right\}$$

a equação de onda $\left\{ \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right\} \vec{A} = 0$ é satisfeita independentemente do fator constante $\sqrt{\frac{2\pi c^2}{L^3 \omega_{\lambda}}}$

Aquí o nosso propósito é discutir o fato segundo o qual o desenvolvimento para \vec{A} , inserido na equação $H = \frac{1}{8\pi} \int_{\text{Volume}} (\vec{E} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{B}) d^3x$ que dá a energia eletromagnética total guardada no volume V , é compatível com a descrição dessa mesma energia através de um conjunto de osciladores harmônicos quânticos. Se fizermos,

$$\phi = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \vec{B} = \nabla \times \vec{A} \end{array} \right\}$$

a energia do campo eletromagnético $H = \frac{1}{8\pi} \int_{\text{Volume}} (\vec{E} \cdot \vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{B}) d^3x$
 para $\vec{A} = \sum_{\lambda} \vec{e}_{\lambda} \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{L^3 \omega_{\lambda}}} \left\{ \hat{a}_{\lambda} e^{i\vec{k}_{\lambda} \cdot \vec{x}} + \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} e^{-i\vec{k}_{\lambda} \cdot \vec{x}} \right\}$
 é completamente compatível com o Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{\lambda} \hat{H}_{\lambda} = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} (\hat{a}_{\lambda} \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} + \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\lambda}) \hbar \omega_{\lambda}$$

dado pela mecânica quântica para um conjunto de osciladores harmônicos independentes. Isso nos coloca diante de dois aspectos interessantes: O primeiro se refere ao da "síntese" entre o óbvio contraste entre os dois caracteres de atomicidade e de continuidade a que se refere N. Bohr. Não sabemos se a quantização do campo eletromagnético pode se constituir numa síntese num sentido amplo, mas pelo menos torna matematicamente inteligível a descrição da energia dada pelo eletromagnetismo de Maxwell em concordância com a quantização da energia luminosa dada pela mecânica quântica; O elo de ligação de tal síntese foi o potencial vetor \vec{A} dado em função dos operadores \hat{a}^{\dagger} e \hat{a} . O segundo ao carácter fundamental que representa o oscilador harmônico. O nível de empirismo alcançado aqui não deve ser considerado como maior que o envolvido na construção do eletromagnetismo de Maxwell. Em "classical picture" uma descrição da dinâmica de rede cristalina usando o modelo do oscilador harmônico como uma substituição cômoda das interações coulombianas de longo alcance, justificada por sua vez pelos fenômenos de blindagem, pode ser considerada como estando num nível maior de empirismo. Aqui no presente caso não, pois a energia eletromagnética para o espaço livre é descrita por "osciladores quânticos elementares". Acontece que surge daí uma discussão que bem pode ser apresentada assim:

Se o uso do oscilador harmônico para um sistema-matéria (por ex. sistema cristalino) em substituição às interações coulombianas mais fundamentais revelam-se como coisas puramente empíricas, como é que o "mesmo" oscilador encarado através de uma correspondência para o caso quântico pode representar, para o "sistema-vácuo" ($\rho=0, \vec{j}=0$), interações elementares?

Com efeito, em mecânica ondulatória as grandezas físicas p e x são associadas aos operadores quânticos $\hat{p} = -i\hbar \nabla_x$ e $\hat{x} = x$ e ao hamiltoniano clássico $H = H(p, x)$ é associado um novo operador hamiltoniano $\hat{H} = H(\hat{p}, \hat{x})$ que função dos operadores \hat{p} e \hat{x} . Em mecânica matricial, às grandezas p , x , H são associadas respectivamente matrizes $\{p\}$, $\{x\}$, e $\{H\}$ onde a regra de comutação $[\hat{p}, \hat{x}]$

é expressa matricialmente como $\{p\}\{x\} - \{x\}\{p\} = -i\hbar$

Também em relação ao formalismo dos "operadores de campo" \hat{a} e \hat{a}^+ estes são postos como funções de \hat{x} e de \hat{p} . Assim sendo, a descrição quântica é feita completamente à sombra da descrição clássica. Não se justificaria portanto que uma descrição feita completamente à sombra de uma outra tivesse um caracter fundamental (de interação elementar) e que a outra não o tivesse de forma alguma. A questão aí repousa não no fato de ser mais ou menos fundamental e sim na inadequabilidade de um esquema (o clássico) e na adequabilidade de um outro (o quântico) para a descrição dos fenomenos ao nível atômico.

Para um sistema materia (por ex. cristal) o conhecimento dos campos eletromagnéticos cristalinos constitui-se em tarefa que envolve grande complexidade; além disso cada caso particular (cada cristal) é um novo problema. Apesar de todas essas dificuldades é possível a descrição de muitos dos fenomenos atomicos através dos osciladores quânticos independentes ou fónons (excitações elementares nos sólidos). Através de um tratamento matemático adequado obtem-se fonons independentes. É bom que se coloque que falar em "fónons independentes" não autoriza a analogia com os osciladores clássicos da rede como não interagentes entre si. É patente que no caso dos osciladores clássicos do modelo de Born e Von Karman a consideração da interação de um átomo somente com seus mais próximos vizinhos justifica-se apenas por questão de rápida convergencia. No outro caso, não - são feitas transformações matemáticas tais como as que constituem na passagem para as coordenadas normais que quando associadas ao caso quântico nos fornecem excitações elementares (fonons) independentes. Assim, os fonons devem ser considerados como descrição matemática da energia eletromagnética da matéria (não conhecida em detalhe) bem como de muitos fenômenos em nível atômico. Assim sendo, quando se fala em interação Fonon-Fonon está claro que isto deve ser entendido como uma representação; Com efeito, a fim de que certos fenomenos sejam explicados, os nossos osciladores quânticos dantes independentes, são agora nas interações fonon-fonon, considerados não independentes. Claro está que se procura a análise de interações reais, porém os modelos somente podem ser encarados como representações matemáticas das interações que existem ao nível dos corpos sólidos.

§3. Forças Atômicas

Poder-se-ia perguntar qual a "natureza" das forças atômicas; seguindo o esquema de exposição até aqui feito a resposta natural é a seguinte: As forças atômicas e moleculares tem origem eletromagnética. Isto nos parece óbvio se levarmos em conta que o advento da teoria quântica teve origem em problemas eminentemente eletromagnéticos e todos eles em nível atômico, o que justifica a colocação de Feynman:

"Quantum Mechanics is the description of the behavior of matter and light in all its details and, in particular, of the happenings on an atomic scale". Os exemplos dos problemas que deram origem à mecânica quântica são múltiplos. A explicação de N. Bohr para o espectro do átomo de hidrogênio se deu através da consideração segundo a qual a interação próton-electron é coulombiana (caso particular da interação eletromagnética). Assim por diante o efeito foto-elétrico, o problema da radiação do corpo negro são exemplos pertinentes.

Notou-se, principalmente quando a mecânica quântica na sua roupagem nova foi estendida para além do estudo dos átomos (moléculas e cristais), as abordagens se sofisticaram e a interação coulombiana vista classicamente revelou-se inadequada para tais estudos. "Apareceram" forças de "natureza" quântica tais como a regida pelo princípio de Pauli, interação de "exchange" etc. A pergunta que naturalmente segue é a seguinte: São eletromagnéticas as forças de Van der Waal, "exchange" ?

A fim de responder a esta questão começemos por uma colocação de M. Born e Huang.

"Com efeito a energia coulombiana é inadequada por duas razões: Primeiro com os electrons representados como núvens contínuas, a energia coulombiana clássica inclui também a autointeração da núvem de carga do electron consigo próprio. Segundo, a própria função de onda anti-simétrica toma conta do fato segundo o qual dois electrons com spins paralelos evitam encontros fechados. A energia coulombiana clássica não leva em conta esse efeito. Esses efeitos são tomados em conta pela adição do termo de "exchange" de Dirac

$$-\frac{3^{\frac{4}{3}} r^2 \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{4}{3}}}{4} \rho^{\frac{4}{3}}$$

Tomada isoladamente, estritamente no contexto da eletrostática, a interação coulombiana é instantânea. No contexto do eletromagnetismo a interação fundamental incluindo a parte magnética não é evidentemente uma interação instantânea desde que os efeitos magnéticos são relativísticos. Como se sabe, o ponto de vista clássico mesmo com a adoção da interação eletromagnética não se revelou adequado para o tratamento de muitos dos problemas em escala atômica, e justamente aí, nas dificuldades do eletromagnetismo, e enfim, de toda a teoria clássica em explicar os fenômenos em escala atômica, é que se originou a mecânica quântica. Por outro lado sabe-se que o princípio de Pauli está implícito no fato de que as funções de onda descrevendo electrôns devem ser anti-simétricas— Isto está contido no termo de "exchange" de Dirac . Como o próprio Dirac mostrou, o princípio da relatividade introduzido na equação de Schrödinger de tal maneira a obedecer as leis gerais da mecânica quântica e da relatividade restrita, nos conduz aos autovalores de spin $\pm 1/2$

Como sabemos, as leis do eletromagnetismo (leis de Maxwell) são invariantes ao sofrerem uma transformação de Lorentz e estão de acordo com a teoria da relatividade especial de Einstein.

O potencial coulombiano inserido na equação de Schrödinger nos fornece um espectro de auto valores igual ao fornecido pela simples teoria espectral do átomo de hidrogênio de N. Bohr que faz uso da força coulombiana. Contudo, tanto a mecânica ondulatória de Schrödinger (não relativística) quanto a velha mecânica quântica de Bohr não são capazes de explicar, em bases teóricas relativamente satisfatórias, a estrutura fina dos níveis de energia do hidrogênio. Com a teoria de Pauli a estrutura fina foi explicada em bases tipo "pequeno" pois eram adicionadas considerações extrínsecas à teoria. Por outro lado, na teoria relativística do elétron de Dirac a existência do spin é mostrada sem a adoção de considerações que não sejam da própria teoria. Deveremos dizer que a teoria de Dirac é mais rica e vale para os electrôns de alta velocidade .

Na teoria de Dirac são levados em consideração o princípio da relatividade e as leis gerais da mecânica quântica. Relativo às leis gerais da mecânica quântica a equação de Schrödinger deverá ser linear a fim de satisfazer o princípio da superposição e a de-

rivada em relação ao tempo deverá ser de primeira ordem. Em relação à relatividade especial, as quatro componentes, três espaciais e uma temporal deverão ser tratadas simetricamente e portanto todas elas em pé de igualdade. Dirac mostra que a existencia do spin é mais facilmente aparecida para o electron livre ou para um electron sujeito a um campo central. O potencial escalar ψ é pôsto como função do raio e $\vec{A} = 0$ (potencial vetor).

Concluimos daí que o fato do potencial a que deve estar submetido o electron, se dependente somente da distancia ou não, não deve se constituir em coisa alguma essencial a fim de que apareça o spin. Esse argumento é enriquecido com o fato de que mesmo sem potencial (electron livre) o spin aparece no esquema de Dirac. Sem a relatividade o spin só aparece através de considerações extrínsecas à teoria como uma nova variável além das variáveis orbitais já existentes a fim de que se possa explicar a interação fina, e diga-se de passagem, de uma maneira "pé-quebrada" pois a adoção do spin implicaria, do ponto de vista lógico da antiga teoria, em dois novos graus de liberdade, o que estaria em contradição com o espectro obtido experimentalmente. Faz-se então justo a seguinte conclusão :

A equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio contém evidentemente potencial instantaneo e não contém o princípio da relatividade . A equação de Dirac com o potencial tipo $\psi(r)$ mas contendo o princípio da relatividade explica o spin. Logo não deveremos interpretar a adoção do princípio da relatividade como a implicação de que o potencial a que está sujeito o electron deva ou não ser instantaneo. Como o spin aparece para o electron livre, êle o é independente da interação do próprio electron com outra coisa qualquer que seja. A conclusão final a que chegamos é que o princípio da relatividade implica no spin e este é "intrínseco" ao electron. Isso talvez justifique o fato do spin não se prestar para analogias clássicas — Com efeito a sua interpretação à luz de uma analogia com o momento angular levaria a dois graus de liberdade o que estaria em contradição com os dados experimentais. Assim o spin não deve ser interpretado segundo a imagem clássica .

Passemos agora à abordagem das forças atômicas.

Como dissemos, as forças atômicas são predominantemente eletromagnéticas. Como estamos nos propondo a colocar questões acerca das forças atômicas e eletromagnéticas tenhamos pois comentários sobre a força de Lorentz

$$\left\{ e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right\}$$

Em relação ao efeito Aharonov-Bohm, esses autores colocam uma diferença acentuada entre a mecânica clássica e a mecânica quântica e nessa colocação está envolvida a força de Lorentz que do ponto de vista clássico é a força a que está sujeita uma partícula de carga e num campo eletromagnético cujos campos elétrico e magnético são respectivamente \vec{E} e \vec{H} .

O resultado central da teoria de Aharonov-Bohm é que em mecânica quântica o elétron pode ser influenciado pelos potenciais mesmo quando os campos são excluídos. Dito em outras palavras, os potenciais influenciam o elétron mesmo quando \vec{E} e \vec{H} são nulos e por conseguinte é nula também a força de Lorentz. A diferença acentuada é que em mecânica clássica os potenciais ψ e \vec{A} são instrumentais matemáticos apenas a fim de que se possa facilitar a solução dos problemas, enquanto em mecânica quântica a introdução de tais potenciais tem um sentido mais profundo pois somente com os campos elétrico e magnético não é possível o estudo quanto-mecânico de um problema por exemplo como o de uma partícula carregada sujeita a um campo eletromagnético. Ao escrevermos a hamiltoniana quântica deveremos introduzir os potenciais escalar ψ e vetor \vec{A} . Como sabemos tais potenciais são necessários pois escrevemos a equação de Schrödinger num formalismo canônico. A força de Lorentz não é coisa central da teoria; No limite clássico, portanto, ela aparece. Aí está, cremos, uma coisa que revela as limitações da força de Lorentz ser a força fundamental para a descrição dos fenômenos atômicos haja visto que esses são melhor encarados pela mecânica quântica.

C A P Í T U L O I I

F U N D A M E N T O S

E S T A T Í S T I C O S

Fundamentos Estatísticos

Estamos nos propondo, aqui neste capítulo, fazer uma abordagem dos fundamentos estatísticos que precisamos conhecer a fim de que problemas tais como os relativos ao gás eletrônico possam ser atacados.

Na nossa dedução das leis de distribuição que são respectivamente, de Maxwell-Boltzmann para a estatística clássica e de Bose-Einstein e Fermi-Dirac para a estatística quântica, procuraremos, na medida do possível, atacar todos os pormenores de real importância.

Estatística de Maxwell-Boltzmann

Seja uma área total A dividida em pequenas partes a_i que chamaremos de células. Evidentemente o somatório de todas as áreas a_i nos fornecerá a área total A.

Assim,

$$A = \sum_i a_i$$

Seja N o número total de "objetos pontuais idênticos que dispomos para distribuir nas células a_i que compõem a área A.

Seja K o número total de células. Ao jogarmos um dos nossos objetos pontuais idênticos sobre a área A queremos saber qual a probabilidade de que ele caia sobre uma célula pré-fixada a_i.

Estamos supondo aqui que

$$N = \sum_i m_i \quad \begin{aligned} g(A) &= 1 \\ g(\text{fora de } A) &= 0 \end{aligned}$$

isto é que, o objeto pontual cairá com toda a certeza na área A, ou que é exatamente o mesmo, não cairá com toda certeza fora da área A, ao ser jogado. Além desses pre-supostos iniciais, deveremos supor ainda que as "linhas" que dividem as células são tão hiper-finas e sutis que a probabilidade de que o objeto pontual caia justamente no meio de uma delas seja completamente desprezada. Tal colocação torna-se desnecessária se supuzermos essas "linhas" como subentendidas por pontos e assim sendo, sem extensão.

A probabilidade de que, numa jogada o "objeto pontual" caia na

área a_i pré-fixada é naturalmente a razão entre a área favorável a_i e a área possível A .

$$q_i = \frac{a_i}{A}$$

Se jogarmos dois objetos puntuais, a probabilidade de que ambos caiam na i -ésima célula pré-fixada é:

$$(q_i)(q_i) = \left(\frac{a_i}{A}\right)\left(\frac{a_i}{A}\right) = (q_i)^2$$

Aqui supomos que o fato do primeiro objeto puntual cair sobre a i -ésima célula não exclui o fato do segundo objeto puntual cair também sobre a mesma i -ésima célula. Com efeito os eventos são completamente independentes o que matematicamente é expresso pelo produto das probabilidades de cada evento tomado independentemente. Assim, a probabilidade de que m_i objetos puntuais caiam na i -ésima célula é:

$$(q_i)^{m_i}$$

Assim, a probabilidade de que m_i objetos puntuais caiam na i -ésima célula, m_1 objetos puntuais caiam na primeira célula, m_2 objetos puntuais caiam na célula 2, m_3 objetos puntuais caiam na célula 3 e assim por diante é:

$$\omega = (q_1)^{m_1} (q_2)^{m_2} (q_3)^{m_3} \dots \dots \dots (q_k)^{m_k}$$

denotemos esta probabilidade por:

$$\omega = \omega \{ m_1, m_2, m_3, \dots, m_k \}$$

Deveremos dizer que a depender do que se defina por distribuição ω pode ser definido ou não, como a probabilidade de uma dada distribuição.

Esta é tão somente a probabilidade "a priori" de que m_1 o. p. caiam na célula 1, m_2 o.p. caiam na célula 2, m_3 na célula 3, m_k na k -ésima célula.

Temos que estar atentos para a seguinte colocação: Com efeito, os o.p. são idênticos e assim sendo calculamos a probabilidade de que m_1 o.p. pré-determinados caiam na célula 1, m_2 o.p. pré-determinados caiam na célula 2 e assim por diante. Aqui ficará entendido a condição de discernibilidade (distinguibilidade).

Assim, calculamos somente 1 pré-determinada das $N!$ possibilidades que perfazem o total de todos os casos possíveis de $\{m_1, m_2, m_3, \dots, m_k\}$. Essas $N!$ possibilidades são relativas às $N!$ permutações totais entre todos os objetos puntuais envolvidos. Assim, a proba-

bilidade de que uma configuração qualquer, $\{m_1, m_2, \dots, m_k\}$ aconteça será:

$$W' = (g_1)^{m_1} (g_2)^{m_2} \dots (g_k)^{m_k} N!$$

Acontece que nem W nem W' se constituem em definições de distribuição. Tendo em vista que os o.p. considerados são idênticos e distinguíveis, definimos por distribuição uma coisa que é alterada quando permutamos objetos de células distintas e que não se altera quando são permutados objetos contidos numa mesma célula. Assim faz-se necessário levarmos em conta a restrição segundo a qual há $m_1!$ permutações irrelevantes (que não alteram a distribuição) na célula 1, $m_2!$ permutações irrelevantes na célula 2,, $m_k!$ permutações irrelevantes na célula K. Assim, tendo em vista que

$$N = \sum_i m_i$$

a probabilidade de uma dada distribuição $W \{m_1, m_2, m_3, \dots, m_k\}$ para objetos idênticos e distinguíveis, será igual a:

$$W = (g_1)^{m_1} (g_2)^{m_2} \dots (g_k)^{m_k} \frac{N!}{m_1! m_2! \dots m_k!}$$

O número total de distribuições será naturalmente igual a

$$\left\{ \sum W \right\} = \sum_{\text{todos}} W = 1$$

o que mostra a consistência desse resultado.

Deveremos passar agora à pesquisa da distribuição mais provável, coisa que se constitui em problema de alta importância em mecânica estatística. Abordemos antes, contudo rapidamente por questão de brevidade, a fórmula de Stirling.

$$m! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot (m-1) \cdot (m) = \\ = 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot (m-1) \cdot (m)$$

Tendo em vista a propriedade dos logaritmos:

$$\log m! = \log 2 + \log 3 + \log 4 + \dots + \log(m-1) + \log(m)$$

podemos fazer a seguinte aproximação:

$$\left. \begin{matrix} \Delta m = 1 \\ m \gg 1 \end{matrix} \right\} \Rightarrow (\Delta m) \ln m! \approx \int_1^m \ln m \, dm \approx \log_2(\Delta m) + \log_3(\Delta m) + \dots + \log(m-1) \Delta m + \log(m) \Delta m$$

temos que:

$$\int_1^m \ln m \, dm = m \ln m - m + 1$$

Supondo válida a aproximação

$$\ln m! \approx \int_1^m \ln m \, dm$$

teremos então: $\ln m! = m \ln m - m + 1$

como $m \gg 1$ então: $\ln m! = m \ln m - m$

que é a fórmula de Stirling.

Aplicando a fórmula de Stirling à fórmula que dá a probabilidade de uma dada distribuição, temos que:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_i (m_i \ln m_i - m_i) + \sum_i m_i \ln g_i$$

onde também usamos a propriedade seguinte dos logaritmos:

se, $W = \prod_i (g_i)^{m_i} N! \left\{ \prod_i m_i! \right\}^{-1} \Rightarrow \ln W = \ln N! - \sum_i \ln m_i! + \sum_i m_i \ln g_i$

Assim:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_i m_i \ln m_i + \sum_i m_i + \sum_i m_i \ln g_i$$

tendo em vista que

$$N = \sum_i m_i$$

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_i m_i \ln m_i + N + \sum_i m_i \ln g_i = N \ln N - \sum_i m_i \ln m_i + \sum_i m_i \ln g_i$$

Investiguemos agora a condição de máximo; Efetivamente a condição de máximo deverá ser de tal maneira a obedecer $\left\{ \delta \ln W_{\text{MÁX}} = 0 \right\}$.

Deveremos ver sob qual ou quais condições é obedecida a condição de máximo. Assim, $\delta \ln W_{\text{MÁX}} = -\sum_i m_i \delta(\ln m_i) - \sum_i \ln m_i (\delta m_i) + \sum_i \ln g_i \cdot \delta m_i = 0$

pois $(N \ln N)$ é uma constante

Tendo em vista a fórmula que dá a derivada do logaritmo

$$\delta \ln m_i = \frac{\delta m_i}{m_i}$$

obtemos o seguinte resultado:

$$m_i \delta \ln m_i = \delta m_i$$

$$\therefore \sum_i m_i (\delta \ln m_i) = \sum_i \delta m_i = 0$$

Devido à conservação do número de partículas (objetos pontuais):

$$\sum_i \delta m_i = 0$$

Assim $\left\{ \delta \ln W_{\text{MÁX}} \right\}$

($\ln W$ máximo para variações de m_i , $\frac{\partial \ln W}{\partial m_i} = 0$)
ficará:

$$\delta \ln W_{\text{MÁX}} = -\sum_i \ln m_i (\delta m_i) + \sum_i \ln g_i \delta m_i = 0 \quad (I)$$

Vejamos agora o significado desse resultado que se constitui na condição de distribuição mais provável.

Impondo $\delta m_1 + \delta m_2 + \delta m_3 + \dots + \delta m_K = 0$
 ou $\sum \delta m_i = 0 \quad \therefore \sum \alpha \delta m_i = 0 \quad (\text{II})$

teremos ao somar (I) com (II) :

$$-\sum \ln m_i \delta m_i + \sum \ln g_i \delta m_i + \sum \alpha \delta m_i = 0$$

$$\sum (-\ln m_i + \ln g_i + \alpha) \delta m_i = 0$$

É evidente que a última equação é válida para cada equação K independentemente, logo,

$$\begin{aligned} -\ln m_i + \ln g_i + \alpha &= 0 \\ \ln m_i - \ln g_i - \alpha &= 0 \end{aligned}$$

$$\ln \left(\frac{m_i}{g_i} \right) = \alpha \quad \therefore \quad \frac{m_i}{g_i} = e^\alpha \quad \therefore \quad m_i = g_i e^\alpha$$

$$\sum_i m_i = \sum_i g_i e^\alpha = e^\alpha \sum_i g_i = e^\alpha = N \quad \sum_i g_i = 1$$

$$\sum g_i = \frac{a_1}{A} + \frac{a_2}{A} + \dots + \frac{a_K}{A} = \frac{A}{A} = 1$$

$$m_i = g_i N \quad \text{ou} \quad m_i = \frac{a_i}{A} N$$

que é a distribuição mais provável. A fórmula $m_i = (a_i/A)N$ admite interpretação simples e intuitiva. É completamente intuitivo que o número de partículas m_i seja proporcional ao tamanho da célula a_i . Quanto maior for a área a_i maior será o número de partículas que ela poderá conter. Assim, $m_i \sim a_i$. No caso limite

$a_i = A$ (somente uma célula) obtemos $m_i = N$, isto é, todas as partículas (o.p.) estarão na célula considerada. Também é intuitivo que $m_i \sim \frac{1}{A}$.

Agora estamos com os requisitos infraestruturais necessários a fim de atacar mais diretamente a estatística de Maxwell Boltzmann.

Postulemos as leis de conservação:

$$\sum m_i = (m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_k) = N ; \quad \sum m_i \mu_i = (m_1 \mu_1 + m_2 \mu_2 + \dots + m_k \mu_k) = U$$

a primeira é a lei de conservação do número de partículas (o.p.) e a segunda se refere à conservação da energia.

Em resumo:

$$\sum \delta m_i = 0 \quad \text{cons. do número de(o.p.) .}$$

$$\sum \mu_i \delta m_i = 0 \quad \text{cons. da energia .}$$

$$-\sum \ln m_i (\delta m_i) + \sum \ln g_i \delta m_i = 0 \quad \text{condição de distribuição mais provável.}$$

Multiplicando por $(-\alpha)$ a primeira e por $(-\beta)$ a segunda, temos:

$$-\sum \alpha \delta m_i = 0$$

$$-\sum \beta \delta m_i \mu_i = 0$$

$$-\sum \ln m_i (\delta m_i) + \sum \ln g_i \delta m_i = 0$$

Somando membro a membro essas três últimas expressões temos:

$$\sum (-\ln m_i + \ln g_i - \alpha - \beta \mu_i) \delta m_i = 0$$

que é válida para cada equação k independentemente, uma vez que todos os termos do segundo membro são zero. Deste modo:

$$-\ln m_i + \ln g_i - \alpha - \beta \mu_i = 0 \quad \therefore \ln m_i - \ln g_i + \alpha + \beta \mu_i = 0$$

$$\ln \left(\frac{m_i}{g_i} \right) = -\alpha - \beta \mu_i \quad \therefore \frac{m_i}{g_i} = e^{-\alpha} e^{-\beta \mu_i}$$

$$m_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \mu_i}$$

que é a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Passemos à análise interpretativa desse resultado. Como deveremos interpretar a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann para um problema estatístico concreto?

Efetivamente analisamos um problema estatístico mais puramente matemático acêrca da distribuição mais provável usando como "substrato" uma área A dividida em células $\{a_i\}$ e onde as leis de conservação do número de objetos puntuais e da energia funcionam como condições de vínculo numa interpretação puramente matemática. Aqui estamos mais interessados em problemas eminentemente dinâmicos e para tal deveremos através de uma correspondência do tipo:

$$\{\text{matemática} \longrightarrow \text{física}\}$$

ou mesmo do tipo:

$$\{\text{formalismo} \longrightarrow \text{interpretação física}\}$$

entender o problema de um ponto de vista mais físico.

Com efeito μ_i tanto no caso formal quanto no caso físico fazem referencia ao número de partículas (objetos puntuais) contidos na i -ésima célula. g_i no caso formal encerra a probabilidade (a_i/A) de que a partícula (objeto puntual) caia na i -ésima célula. g_i é pois um fator ponderal. No caso físico, g_i é também um fator ponderal mas a sua interpretação se faz à luz de uma grandeza dinamica. Fazendo uma correspondência para o caso dinâmico, à área associa-se um espaço dinâmico que bem pode ser a energia, a quantidade de movimento, haja visto mesmo que essa última pode ser posta como função da primeira.

$$\{\text{Área} \longrightarrow \text{"Área" de um espaço dinámico}\}$$

g_i admite então uma interpretação seguinte:

É um fator ponderal, relativamente a uma grandeza dinâmica escolhida, por exemplo, a energia. Assim, é completamente razoável que g_i seja o número de estados que possuem a mesma energia μ_i . Alguem poderia contra-argumentar dizendo que g_i é a probabilidade (a_i/A) e assim sendo não pode ser o número de estados que possuem a mesma energia μ_i posto que (a_i/A) é um número menor ou no máximo igual a unidade. Deveremos dizer que isso não se constitui em dificuldade alguma, muito menos em dificuldade essencial. Efetivamente a probabilidade total é normalizada a 1 por mera convenção; Ela poderia ser normalizada a qualquer número real desde que finito. Isso não alteraria absolutamente coisa alguma. Ainda que se admita g_i "variando" no domínio $0 \leq g_i \leq 1$, g_i é o fator ponderal que está diretamente relacionado com o número de estados que possuem a mesma energia μ_i .

A proporcionalidade $g_i \sim$ número de estados que possuem a mesma energia μ_i "solva" completamente a situação.

Ao encerrar esta secção gostaríamos de escrever algumas palavras sobre os parâmetros α e β . Como foi visto na análise da distribuição mais provável, o parâmetro α está relacionado com o número total de partículas do sistema. No estudo estatístico da distribuição de velocidades, energias e quantidades de movimento de um gás de moléculas de Maxwell, o parâmetro α é concluído através da lei da conservação do número de partículas. O parâmetro β , por sua vez, é avaliado por meio da conservação da energia tendo-se em vista que a Energia total encerrada em um gás de N moléculas livres, a uma temperatura T é igual a : $E = \frac{3}{2} NkT$ (se somente admitimos como único grau de liberdade o relativo à energia cinética translacional).

$E = \frac{3}{2} NkT$ é concluído convencionalmente tendo-se em vista a dinâmica newtoniana das partículas livres encerradas num volume V e a lei fenomenológica $PV = NkT$ que é a equação de estado dos gases, chamados perfeitos ou ideais. Conclui-se então que o parâmetro β é:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Pode-se concluir o valor de β de uma forma mais fundamental sem que se faça necessário o uso da expressão fenomenológica de Boyle-Mariotti. Nesse esquema " J.B.Bastos Filho, J.F.Carvalho Machado, M.M.Shukla a ser publicado na Ciência e Cultura, Sobre A Identificação Do Parâmetro β Que Aparece Nas Leis De Distribuição De Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein E Fermi-Dirac", são usados princípios termodinâmicos que são completamente gerais e além disso uma conveniente definição estatística de temperatura. Em resumo, a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$m_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \mu_i}$$

é assim interpretada:

m_i número de partículas que possuem energia μ_i

g_i número de estados que possuem a mesma energia μ_i

Feito isso, nos encontramos agora em condições de abordar o caso

quântico, que se divide em dois:

- a) Estatística de Bose-Einstein
- b) Estatística de Fermi-Dirac

As Estatísticas Quânticas

Uma vez feita a exposição sobre a estatística clássica, nós nos propomos abordar alguns aspectos das estatísticas quânticas. Ambas as estatísticas (clássica e quântica) envolvem, quanto as suas respectivas e intrínsecas interpretações estatísticas, diferenças essenciais como veremos a seguir.

Deveremos colocar pois, que enquanto a abordagem histórica dos problemas físicos estatísticos se deu por impotência de se escrever e resolver a equação diferencial de movimento tipo

$$\left\{ M \frac{d^2x}{dt^2} = M \frac{dV}{dt} = \frac{dp}{dt} = F \right\}$$

para cada uma das N partículas envolvidas no sistema, o advento das Estatísticas quânticas tem origens, além dessas, de outras. Além do mais, a abordagem estatística se reforça pelo fato de que mesmo que fosse inteiramente possível o conhecimento das soluções para cada uma das partículas envolvidas no sistema, esse conhecimento seria de bem pouca utilidade visto que os observáveis macroscópios refletiam o efeito coletivo e global, portanto, as médias desses valores. Esse sem dúvida, é um caráter indeterminista que é usado por necessidade histórica de uma impotência, pelo menos atual, do esquema determinista. Esse indeterminismo tem caráter completamente distinto do caráter indeterminista com o qual os fundamentos e princípios quânticos são colocados. O indeterminismo clássico por exemplo, não tem a ver com a restrição que as estatísticas quânticas tem que levar em conta como por exemplo que o volume mínimo de uma célula no espaço de fase $\{p_x, p_y, p_z, x, y, z\}$ seja h^3

$$\Delta p_x \Delta x \Delta p_y \Delta y \Delta p_z \Delta z \sim h^3$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta p_x \Delta x \sim h \\ \Delta p_y \Delta y \sim h \\ \Delta p_z \Delta z \sim h \end{array} \right\}$$

Apenas como métodos diferentes de contagem podemos dizer que a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann é alcançada se admitirmos as partículas idênticas envolvidas como distinguíveis. Por outro lado, se admitirmos as partículas idênticas como indistinguíveis obteremos a lei de distribuição de Bose-Einstein. Se contarmos as partículas idênticas como indistinguíveis e obedientes ao princípio de Pauli, obteremos então a lei de distribuição de Fermi-Dirac.

Os dois últimos métodos de contagem estão completamente relacionados com os princípios quanto-mecânicos. Já nos referimos à restrição do volume mínimo da célula no espaço de fase a fim de que haja concordância com o princípio da incerteza de Heisenberg. Agora faremos referência à interpretação estatística de Max Born segundo a qual a densidade de probabilidade de um sistema quanto-mecânico é dada pelo quadrado do módulo da função de onda que descreve esse sistema.

Densidade de probabilidade = $|\Psi|^2$

Seja um sistema quanto-mecânico envolvendo duas partículas idênticas e evidentemente indistinguíveis visto que em mecânica quântica é válido o princípio da indiscernibilidade.

A densidade de probabilidade é dada por: $|\Psi_{I,II}|^2$

Se permutarmos a partícula I pela partícula II, a densidade de probabilidade será dada por: $|\Psi_{II,I}|^2$

Visto que não há diferença essencial alguma entre as densidades de probabilidade $|\Psi_{I,II}|^2$ e $|\Psi_{II,I}|^2$ igualemo-las pois:

$$|\Psi_{I,II}|^2 = |\Psi_{II,I}|^2$$

Donde se conclui que duas possibilidades concretamente existem

$$\Psi_{I,II} = \Psi_{II,I}$$

$$\Psi_{I,II} = -\Psi_{II,I}$$

No primeiro caso dizemos tratar-se de funções de onda simétricas e no segundo dizemos tratar-se de funções de onda anti-simétricas. As primeiras descrevem as partículas idênticas e indistinguíveis de Bose (bosons) enquanto que as segundas descrevem as partículas idênticas indistinguíveis de Fermi (fermions).

Em mecânica quântica, um sistema de N partículas ou um sistema

de uma partícula são descritos por uma função de onda total que é uma combinação linear de auto estados. $\{\psi_i\}$

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i$$

onde as c_i são as amplitudes de probabilidade $c_i = \int \psi_i^* \Psi d\zeta$ que por sua vez são calculadas tendo em vista os princípios quânto-mecânicos seguintes:

princípio da Superposição

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i$$

Interpretação Estatística

$$\int \Psi^* \Psi d\zeta = \int |\Psi|^2 = 1$$

devido a Max Born.

Probabilidade total normalizada a um.

$$\sum_i c_i^* c_i = \sum_i |c_i|^2 = 1$$

Mostraremos agora para um sistema de muitas partículas como a interpretação estatística de Max Born somente se relaciona com funções de onda ou simétricas ou anti-simétricas.

Seja um conjunto de partículas idênticas descritas por:

$$\left\{ \psi_{s'}^{(1)} \psi_{s''}^{(2)} \psi_{s'''}^{(3)} \dots \psi_{s^{(n)}}^{(n)} \right\}$$

onde $\psi_s^{(n)}$ se refere à primeira partícula no estado s e assim sucessivamente até a n -ésima partícula no estado $s^{(n)}$. Tendo em vista que as partículas não interagem mutuamente a função de onda total do sistema, decorendo esse auto estado total é:

$$\Psi_{s' s'' s''' \dots s^{(n)}} = \psi_{s'}^{(1)} \psi_{s''}^{(2)} \psi_{s'''}^{(3)} \dots \psi_{s^{(n)}}^{(n)}$$

Tendo em vista a interpretação estatística do $|\Psi|^2$ deveremos dizer que esse valor permanece invariante por simples permutação das partículas entre si. Se trocarmos entre si 1 e 2 teremos:

$$\Psi_{s' s'' s''' \dots s^{(n)}} = \psi_{s''}^{(2)} \psi_{s'}^{(1)} \psi_{s'''}^{(3)} \dots \psi_{s^{(n)}}^{(n)}$$

Assim:

$$\Psi_{s' s'' s''' \dots s^{(n)}}^{(total)} = \sum_{permutações} \psi_{s'}^{(1)} \psi_{s''}^{(2)} \psi_{s'''}^{(3)} \dots \psi_{s^{(n)}}^{(n)}$$

Em virtude da invariância de $|\Psi|^2$ por simples permutação, duas possibilidades existem:

$$\Psi_{simétrica} = \sum_{permut.} \psi_{s'}^{(1)} \psi_{s''}^{(2)} \psi_{s'''}^{(3)} \dots \psi_{s^{(n)}}^{(n)}$$

$$\pm \psi_{s' s'' s'''} = 1$$

$$\Psi \text{ anti-simétrica} = \sum_{\text{permut.}} \pm \psi_{s' s'' s'''} \dots \psi_{s'}^{(1)} \psi_{s''}^{(2)} \psi_{s'''}^{(3)} \dots$$

A forma anti-simétrica pode ser posta na forma de determinante:

$$\Psi \text{ anti-simétrica} = \begin{vmatrix} \psi_{s'}^{(1)} & \psi_{s'}^{(2)} & \psi_{s'}^{(3)} & \dots & \psi_{s'}^{(m)} \\ \psi_{s''}^{(1)} & \psi_{s''}^{(2)} & \psi_{s''}^{(3)} & \dots & \psi_{s''}^{(m)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_{s'''}^{(1)} & \psi_{s'''}^{(2)} & \psi_{s'''}^{(3)} & \dots & \psi_{s'''}^{(m)} \end{vmatrix}$$

Nesta forma fica patente a restrição do princípio de Pauli na forma anti-simétrica. O determinante é nulo quando duas das linhas ou duas das colunas são iguais. -- Assim duas partículas de Fermi não podem estar no mesmo estado ou, o que é o mesmo, não poder ter ψ_s iguais, pois se assim o for o estado se anula, logo não existe.

Por outro lado, as partículas de Bose não precisam de forma alguma obedecer esse requisito o que é perfeitamente observável da forma simétrica.

Assim a ligação entre as restrições dos métodos de contagem com os princípios quanto-mecânicos ficam bem entendidos.

Efetivamente a restrição de identidade não é necessariamente quântica posto que tal requisito é também obedecido pela estatística de Maxwell-Boltzmann. O princípio da indiscernibilidade é inteiramente quântico visto que a estatística clássica não o obedece; esse requisito está completamente relacionado com a interpretação estatística do quadrado do módulo da função de onda ser invariante sob simples permutação das partículas. As funções de onda assim, ou são simétricas, ou anti-simétricas. O princípio de Pauli está expresso na forma anti-simétrica e não o está na forma simétrica o que mostra que as restrições aos métodos de contagem estão estritamente relacionadas com os princípios quanto-mecânicos.

Passemos pois agora aos métodos de contagem onde faremos uma representação não ondulatória e sim uma representação particular.

Aqui faz-se necessário colocar uma diferença importante entre o conceito de célula na estatística de Maxwell-Boltzmann e nas

estatísticas quânticas. Efetivamente associamos a "área" do nosso problema formal de distribuição mais provável à uma área de um espaço dinâmico, a fim de que possam ser tratados os nossos problemas dinâmicos. Essa "área" bem pode ser relativa ao espaço das quantidades de movimento $\{p_x, p_y, p_z\}$, ao espaço das energias ou ao espaço de fase $\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$. No caso da estatística clássica g_i é o fator ponderal, e o espaço dos momentuns é um contínuo. No caso quântico pois, o espaço dos momentuns não é um contínuo e sim um descontínuo. O fator ponderal para uma i -ésima célula é igual ao número de pontos (n_1, n_2, n_3) interiores a ela. No caso quântico portanto cada célula, por requisito do princípio da correspondência (necessidade de uma transição contínua para a teoria clássica), é subentendida por um conjunto de tres números (n_1, n_2, n_3) e a nossa antiga célula clássica é aqui denominada por "folha", "macro-célula" ou "grão-célula":

g_i se refere portanto ao peso estatístico em cada grão-célula, isto é, ao número de células (n_1, n_2, n_3) que a grão-célula contem. Convencionalmente usamos para forma da grão-célula uma camada esférica compreendida entre:

$$\{p, p + \Delta p\}$$

A divisão em folhas é arbitrária e trata-se aí de coisa puramente formal.

g_i em síntese, representa o número de células (estados) (n_1, n_2, n_3) na grão-célula i .

Feito isso procedamos agora o método de contagem; comecemos pois pela Estatística de Bose-Einstein.

Estatística de Bose-Einstein:-

Na estatística de Bose-Einstein as partículas são idênticas e satisfazem aos requisitos da indiscernibilidade. Em cada folha (grão-célula) temos g_i células (estados) subentendidos por $\{n_1, n_2, n_3\}$ e m_i partículas. O número total de permutações entre as partículas e células numa dada folha ou grão-célula é:

$$(g_i + m_i - 1)!$$

Há contudo, devido ao princípio da indiscernibilidade, $m_i!$ permutações irrelevantes das partículas e $(g_i - 1)!$ permutações irrelevantes das células, logo para a primeira fôlha ou grão-célula:

$$W_i = \frac{(g_i + m_i - 1)!}{m_i! (g_i - 1)!}$$

Para tôdas as fôlhas (toda a distribuição)

$$W = \prod_i W_i \quad \dots \quad W = \prod_i \frac{(g_i + m_i - 1)!}{m_i! (g_i - 1)!}$$

A aproximação $\{(g_i + m_i - 1) \approx g_i + m_i\}$ faz-se completamente razoável uma vês que $m_i + g_i \gg 1$. Aplicando a propriedade dos logaritmos à expressão que dá a probabilidade da distribuição W , temos:

$$\ln W = \sum_i \ln (m_i + g_i)! - \sum_i \ln m_i! - \sum_i \ln (g_i - 1)!$$

Tendo em vista a fórmula de Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n$$

$$\begin{aligned} \ln W = \sum_i [(m_i + g_i) \ln (m_i + g_i) - (m_i + g_i)] - \sum_i [m_i \ln m_i - m_i] \\ - \sum_i [(g_i - 1) \ln (g_i - 1) - (g_i - 1)] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln W = \sum_i (m_i + g_i) \ln (m_i + g_i) - \sum_i m_i - \sum_i g_i - \sum_i m_i \ln m_i + \sum_i m_i \\ - \sum_i (g_i - 1) \ln (g_i - 1) + \sum_i (g_i - 1) \end{aligned}$$

tendo em vista que $\left\{ \begin{array}{l} m_i \gg 1 \\ g_i \gg 1 \end{array} \right\}$

podemos desprezar o 1; Assim:

$$\begin{aligned} \ln W = \sum_i (m_i + g_i) \ln (m_i + g_i) - \sum_i m_i - \sum_i g_i - \sum_i m_i \ln m_i + \sum_i m_i \\ - \sum_i g_i \ln g_i + \sum_i g_i \end{aligned}$$

$$\therefore \ln W = \sum_i (m_i + g_i) \ln (m_i + g_i) - \sum_i m_i \ln m_i - \sum_i g_i \ln g_i$$

Deveremos agora investigar a condição de $\ln W$ máximo para variações de m_i . $\delta \ln W / \delta m_i$ denotaremos por $\delta \ln W_{\text{MÁX}}$

$$\begin{aligned} \delta \ln W_{\text{MÁX}} = \sum_i [(m_i + g_i) \delta \ln (m_i + g_i) + \ln (m_i + g_i) \delta (m_i + g_i)] \\ - \sum_i [m_i \delta \ln m_i + \ln m_i \delta m_i] = 0 \end{aligned}$$

Levando em conta a conservação do número de partículas temos que:

$$\delta \ln m_i = \frac{\delta m_i}{m_i} \quad \therefore m_i \delta \ln m_i = \delta m_i$$

$$\sum_i m_i \delta \ln m_i = \sum_i \delta m_i = 0$$

$$\delta \ln(m_i + g_i) = \frac{\delta(m_i + g_i)}{(m_i + g_i)}$$

$$(m_i + g_i) \delta \ln(m_i + g_i) = \delta(m_i + g_i)$$

$$\therefore \sum (m_i + g_i) \delta \ln(m_i + g_i) = \sum \delta m_i + \sum \delta g_i = 0$$

Então a expressão que dá $\delta \ln W_{\text{MAX}}$ ficará:

$$\delta \ln W_{\text{MAX}} = \left[\ln(m_i + g_i) - \ln m_i \right] \delta m_i = 0$$

que é a condição de máximo.

A fim de chegarmos à distribuição de Bose-Einstein deveremos impor:

$$\sum \delta m_i = 0$$

$$\sum \mu_i \delta m_i = 0$$

Multiplicando a primeira por $-\alpha$ e a segunda por $-\beta$, temos:

$$-\sum \alpha \delta m_i = 0$$

$$-\sum \mu_i \beta \delta m_i = 0$$

Por um procedimento completamente análogo ao feito para a estatística de Maxwell-Boltzmann, deveremos somar membro a membro essas duas últimas condições, e com o resultado disso decorrente, somar membro a membro com a expressão de $\delta \ln W_{\text{MAX}}$.

Assim,

$$\sum \left[\ln(m_i + g_i) - \ln m_i - \alpha - \beta \mu_i \right] \delta m_i = 0$$

que é válida para todas as k equações independentemente, logo:

$$\ln(m_i + g_i) - \ln m_i - \alpha - \beta \mu_i = 0$$

$$-\ln(m_i + g_i) + \ln m_i + \alpha + \beta \mu_i = 0$$

$$\ln \left(\frac{m_i}{m_i + g_i} \right) = -\alpha - \beta \mu_i$$

$$\frac{m_i}{m_i + g_i} = \frac{e^{-\alpha - \beta \mu_i}}{e} = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta \mu_i}}$$

$$\frac{m_i + g_i}{m_i} = \frac{e^{\alpha} e^{\beta u_i}}{1} \quad \therefore \quad \frac{m_i}{m_i} + \frac{g_i}{m_i} = \frac{e^{\alpha} e^{\beta u_i}}{1}$$

$$\frac{g_i}{m_i} = \frac{e^{\alpha} e^{\beta u_i}}{1} - 1$$

$$m_i = \frac{g_i}{\frac{e^{\alpha} e^{\beta u_i}}{1} - 1}$$

que é a lei de distribuição de Bose-Einstein.

ESTATÍSTICA DE FERMI-DIRAC.

A estatística de Fermi-Dirac é válida para partículas idênticas indistinguíveis e obedientes ao princípio de Pauli. Se numa dada fôlha (grão-célula) houver g_i células de mesma energia u_i e m_i partículas, m_i células estarão preenchidas e $(g_i - m_i)$ estarão vazias. O número total de permutações das g_i células é dado por $(g_i)!$. Há contudo $m_i!$ permutações irrelevantes entre as células preenchidas e $(g_i - m_i)!$ entre as células vazias, logo a probabilidade de uma distribuição para a i -ésima grão-célula (fôlha), será:

$$W = \frac{g_i!}{m_i! (g_i - m_i)!}$$

Para toda a distribuição

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{m_i! (g_i - m_i)!}$$

Aplicando as propriedades do logaritmo, temos:

$$\ln W = \sum [\ln g_i! - \ln m_i! - \ln (g_i - m_i)!]$$

Tendo em vista a fórmula de Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n$$

$$\ln W = \sum \left\{ (g_i \ln g_i - g_i) - (m_i \ln m_i - m_i) - [(g_i - m_i) \ln (g_i - m_i) - (g_i - m_i)] \right\}$$

$$\ln W = \sum g_i \ln g_i - \sum g_i - \sum m_i \ln m_i + \sum m_i - \sum (g_i - m_i) \ln (g_i - m_i) + \sum g_i - \sum m_i$$

$$\ln W = \sum g_i \ln g_i - \sum m_i \ln m_i - \sum (g_i - m_i) \ln (g_i - m_i)$$

Investiguemos pois a condição de distribuição máxima a fim de que possamos obter a lei de distribuição de Fermi-Dirac. Veremos qual a condição de $\delta \ln W_{\text{MAX}}$ para variações de m_i .

$$\delta \ln W_{\text{MAX}} = \sum \left\{ -[m_i \delta \ln m_i + \ln m_i \delta m_i] - [(g_i - m_i) \delta \ln(g_i - m_i) + \ln(g_i - m_i) \delta(g_i - m_i)] \right\}$$

Tendo em vista a conservação do número de partículas:

$$\sum \delta m_i = 0 \quad \sum m_i \delta \ln m_i = 0$$

$$\sum (g_i - m_i) \delta \ln(g_i - m_i) = 0$$

Então:

$$\delta \ln W_{\text{MAX}} = \sum \left\{ -\ln m_i + \ln(g_i - m_i) \right\} \delta m_i = 0$$

Tendo em vista esta condição de distribuição mais provável e além disso tendo em vista a conservação do número de partículas e a conservação da energia

$$-\sum \alpha \delta m_i = 0$$

$$-\sum \beta \mu_i \delta m_i = 0$$

Somando membro a membro essas duas e a condição de $\delta \ln W_{\text{MAX}}$, teremos:

$$\sum \left[-\ln m_i + \ln(g_i - m_i) - \alpha - \beta \mu_i \right] \delta m_i = 0$$

que vale para todas as K equações independentemente.

$$-\ln m_i + \ln(g_i - m_i) - \alpha - \beta \mu_i = 0$$

Multiplicando por (-1) e passando os termos que contém α e β para o segundo membro:

$$\ln m_i - \ln(g_i - m_i) = -\alpha - \beta \mu_i$$

$$\ln \left(\frac{m_i}{g_i - m_i} \right) = -\alpha - \beta \mu_i$$

$$\frac{m_i}{g_i - m_i} = e^{-\alpha - \beta \mu_i} \quad \therefore \quad \frac{g_i - m_i}{m_i} = \frac{1}{e^{-\alpha - \beta \mu_i}} = e^{\alpha} e^{\beta \mu_i}$$

$$\frac{g_i}{m_i} - 1 = e^{\alpha} e^{\beta \mu_i} \quad \therefore \quad \frac{g_i}{m_i} = e^{\alpha} e^{\beta \mu_i} + 1$$

$$m_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \mu_i} + 1}$$

Que é a lei de distribuição de Fermi-Dirac.

CAPÍTULO III

O PARÂMETRO

B

E AS LEIS

DE DISTRIBUIÇÃO

§ 1. Análise de um "paradoxo".

Tomaremos o Conceito de Entropia. Definiremos como Entropia a grandeza capaz de medir a irreversibilidade de um dado processo. É tomada a definição de Entropia (S) como proporcional ao logaritmo da probabilidade macroscópica de uma dada distribuição pois as propriedades matemáticas do logaritmo revelam-se convenientes.

$$S \sim \ln P$$

ou (1)

$$S = K \ln P$$

onde K é a constante de Boltzmann

Analisaremos o caso de uma expansão livre de um gás de partículas não interagentes. Com efeito, o sistema é termicamente isolado e não realiza trabalho sobre o exterior. Na configuração inicial todas as N moléculas (partículas) estão confinadas a um volume V_1 e na configuração final as N moléculas (partículas) estarão confinadas a um volume V_2 , sendo ($V_2 > V_1$). A probabilidade (P_1) de na configuração inicial uma molécula (partícula) qualquer ocupar um volume V_1 será logicamente a razão entre o volume favorável V_1 e o volume possível V_0 que tomaremos como referência:

$$P_1 = \frac{V_1}{V_0} \quad (V_0 > V_1)$$

A Entropia inicial S_1 será, para uma molécula (partícula):

$$S_1 = K \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)$$

Para as N Moléculas (partículas) a probabilidade ($P_1^{(N)}$) de que todas elas se encontrem no volume favorável V_1 será a produtória:

$$P_1^{(N)} = \underbrace{\left(\frac{V_1}{V_0} \right) \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \dots \left(\frac{V_1}{V_0} \right)}_N = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^N$$

que é a expressão matemática para eventos independentes.

Tendo em vista as propriedades dos logaritmos, a entropia inicial $S_1^{(N)}$ para as N moléculas (partículas) será:

$$S_1^{(N)} = K N \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)$$

A entropia final $S_2^{(N)}$ para as N moléculas (partículas) será:

$$S_2^{(N)} = K N \ln \left(\frac{V_2}{V_0} \right) \quad (V_0 > V_2)$$

A variação de entropia (ΔS) será:

$$\Delta S = S_2^{(N)} - S_1^{(N)} = N K \left\{ \ln V_2 - \ln V_0 - \ln V_1 + \ln V_0 \right\}$$

$$S = N K \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2)$$

É concluído que a variação de entropia para esse processo somente depende da variação de volume. Embora não considerássemos a variável temperatura, de maneira explícita, uma vez que somente usamos argumentos baseados na teoria das probabilidades nas nossas considerações acêrca da relação entre os volumes, é bom ressaltar que nas considerações feitas para o nosso processo de expansão de um gás de moléculas (partículas) não interagentes, está implícita a idéia de temperatura. Isto estará de acordo com a definição estatística de temperatura definida no §2.

Se tomarmos a definição de entropia como:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

onde dQ é a variação infinitesimal de calor e T a temperatura, é fácil ver que ela não se aplica ao caso da expansão livre de um gás de moléculas (partículas) não interagentes. O sistema é termicamente isolado, não troca energia com o exterior e não realiza trabalho W sobre o exterior.

Logo a variação de energia interna ΔE , bem como ΔQ e ΔW são nulos.

De acordo com o que acabamos de colocar a variação de Entropia ΔS será um resultado absurdo:

$$\Delta S = S_2^{(N)} - S_1^{(N)} = 0 \quad (3)$$

como se vê, (2) e (3) estão em flagrante contradição.

Efetivamente é de nosso propósito neste artigo identificar o β que aparece na lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann sem que se faça necessário o emprego da expressão fenomenológica de Boyle Mariotti $pV=NKT$. Contudo, para efeito de colocação, se usarmos a Equação de Estado dos gases ideais (Boyle Mariotti) e a primeira lei da termodinâmica,

$$dQ = dE + dW \quad (4)$$

$$\text{onde } dW = p dV$$

$$\text{e } dE = c_v dT \text{ obteremos:}$$

$$dQ = c_v dT + p dV = c_v dT + \frac{NkT}{V} dV \quad (5)$$

onde c_v é calor específico a volume constante, e p denota a pressão exercida pelo gás de partículas sobre as paredes.

É fácil de se ver que para o caso examinado a variação de Energia interna do sistema não depende da variação de volume, uma vez que há variação de volume não havendo variação de energia. Como a energia das partículas é somente cinética, qualquer que seja o volume do receptáculo, ela será a mesma. Também a energia interna não depende da variação de pressão sobre as paredes do receptáculo pois para o volume V_2 essa pressão é menor que para o volume V_1 , uma vez que a área subentendida pelo volume V_2 é maior que a área subentendida pelo volume V_1 . A temperatura permanece constante, então:

$$E = f(T)$$

olhando para (5)

e integrando ambos os membros, tendo em vista os limites Q_f e Q_i , obteremos um resultado absurdo:

$$Q_f - Q_i = NKT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$0 = NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$0 = NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6)$$

pois: $N \neq 0$ $V_2 \neq 0$ $V_1 \neq 0$ $K \neq 0$ $T \neq 0$

Se contudo integrarmos tomando a definição $dS = \frac{dQ}{T}$ e usando a equação de estado do gás ideal $pV = NkT$, o absurdo é removido.

$$\text{Com efeito: } dS = \frac{dQ}{T} = \frac{NkT}{VT} dV = Nk \frac{dV}{V}$$

Integrando ambos os membros, temos:

$$S = S_2^{(N)} - S_1^{(N)} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (7)$$

em concordância com (2).

Como explicar essa situação um tanto quanto "paradoxal" ?

Como se sabe a Entropia é uma função de estado. Isso é fácil notar quando se usa a relação de Boltzmann (1) para a expansão livre em questão, pois a variação de entropia somente depende dos estados (inicial e final) isto é, a variação de Entropia do sistema em pauta somente depende de volume inicial V_1 e do final V_2 , não dependendo de estado intermediário algum de todo o processo. Matematicamente isto significa que S é uma função tal que o resultado de sua integração $\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} dS$ somente depende dos limites superior e inferior (S_{final} e S_{inicial}) não interessando o caminho segundo o qual se faça a integração.

$$\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} dS = (S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}})$$

Diz-se então que dS é uma diferencial exata. Obtemos, ao integrar diretamente dS os resultados concordantes (2) e (7) que além do mais atestam que a definição (1) (que não usa a expressão fenomenológica, portanto de primeiros princípios) é concordante com a definição de S segundo a qual;

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Por outro lado, dQ não é uma diferencial exata o que atestam os resultados absurdos (3) e (6). A integração de dQ não depende somente dos valores i nicial e final; dQ depende do caminho de Integração.

Somente podemos garantir a definição $dS = \frac{dQ}{T}$ para processos reversíveis; sendo a expansão livre um processo irreversível a definição $dS = \frac{dQ}{T}$ não pode ser aplicada assim.

Para processos irreversíveis,

$$dS > \frac{1}{T} dQ .$$

Podemos no entanto "usar" a definição $dS = \frac{dQ}{T}$ para processos irreversíveis tendo-se o cuidado de substituir o processo irreversível em pauta - por um reversível em que dois dados de seus estados sejam respectivamente coincidentes com os estados inicial e final do processo irreversível pois a entropia somente depende desses estados.

Fica aqui entendido porque a integração direta sobre dQ nos conduz a resultados absurdos enquanto que a integração sobre dS nos leva a resultados - corretos.

O fato relevante e de particular importância para os atuais propósitos deste trabalho é que o fator $\frac{1}{T}$ "transforma" uma diferencial não exata em uma diferencial exata.

§ 2. Uma definição conveniente (Estatística) de Temperatura

A Energia interna, bem como, a Entropia são funções de estado; a Energia e a Entropia são grandezas só do sistema. Na configuração mais provável, a variação de entropia com o tempo, bem como, a variação da entropia com a energia interna, são ambas, zero. Dizemos então, que o sistema está isolado e em equilíbrio.

$$\text{Assim, } \frac{dS}{dt} = 0 \quad \frac{dS}{dE} = 0$$

Definiremos uma grandeza para um sistema isolado e em equilíbrio. Podemos, então, pôr a entropia como uma função que depende da energia interna.

$$S = f(E)$$

A grandeza cuja definição estamos nos propondo discutir é uma β' tal que

$$\frac{dS}{dE} = \beta'$$

Veremos através de uma análise que a grandeza β' se adapta à idéia de temperatura (ao inverso da temperatura).

Suponhamos um sistema em equilíbrio e isolado em que a entropia seja S e a energia interna E . Evidentemente a entropia se constitui numa grandeza aditiva o que é fácil de notar tendo-se em vista a definição (1), energia interna do sistema é também, evidentemente, uma grandeza aditiva. Assim, se se divide o sistema em duas partes, teremos:

$$E = E_1 + E_2 \quad S = S_1 + S_2$$

Tendo em vista que o sistema se encontra em equilíbrio, $\frac{dS}{dE} = 0$.

Como a Energia Interna é conservada, $E_1 = E - E_2$ e S é uma função independente.

$$\text{Assim: } \frac{d(S_1 + S_2)}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1}$$

$$dE_1 = -dE_2$$

Logo:

$$\frac{d(S_1 + S_2)}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2}$$

$$\frac{d(S_1 + S_2)}{dE_1} = 0 = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \therefore \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \therefore \beta'_1 = \beta'_2$$

Vejamos pois agora um sistema isolado, supostamente dividido em duas partes que não se encontram em equilíbrio mútuo. Assim, quando o sistema é abandonado, ele evolue para a configuração mais provável ou seja, para a configuração de equilíbrio. Sua entropia naturalmente cresce pois a configuração mais provável é a de maior desordem e conseqüentemente de maior entropia.

Ao abandonarmos o sistema, a variação de entropia com o tempo é positiva e por conseguinte teremos:

$$\frac{dS}{dt} > 0$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0$$

No sistema todo a Energia se conserva, pois esse se encontra isolado, logo; $\frac{dE}{dt} = 0$ ou $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$

$$\text{Assim: } \frac{dS}{dt} = \frac{dE_1}{dt} \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) > 0 \quad (10)$$

$$\text{Como: } \frac{dE_1}{dt} \neq 0 \text{ e } \frac{dE_1}{dt} > 0 \rightarrow \beta'_1 > \beta'_2 \text{ e } T_2 > T_1$$

É fácil ver que a grandeza β' se constitui numa conveniente definição para o inverso da temperatura pois no sistema isolado e em equilíbrio, as partes tem o mesmo valor $\beta'_1 = \beta'_2$. No sistema isolado porém, tal que suas duas partes não estejam em equilíbrio mútuo, $\beta'_1 > \beta'_2$. Tal coisa se adapta perfeitamente à noção de temperatura pois no sistema isolado e em equilíbrio, as duas partes com as quais supostamente se divide o sistema, estavam à mesma temperatura; por outro lado, o sistema isolado em que suas partes não estavam em equilíbrio, também não estavam a uma mesma temperatura. Ao caminhar para a configuração mais provável, ou seja, a configuração de equilíbrio, as temperaturas relativas às duas partes, tornam-se iguais.

§ 3. O β sem o uso da expressão fenomenológica de Boyle Mariotti

Do ponto de vista da Mecânica Quântica uma partícula livre numa caixa cúbica de dimensão linear L assume um espectro de autovalores de energia i igual a ;

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (11)$$

onde m é a massa da partícula, \hbar a constante de Plank e n um número quântico tal que pode ser qualquer inteiro maior ou igual a 1.

Podemos tomar o sistema formado por N partículas livres, supondo que cada uma das partículas envolvidas esteja num dado estado de excitação subentendido por um número quântico $n \geq 1$.

Do ponto de vista termodinâmico os detalhes não são levados em conta.

Constitui-se pois a termodinâmica em doutrina muito geral e pouco profunda de tal maneira que o sistema é encarado como uma "caixa preta" contendo uma energia interna E . Suponhamos uma expansão tal que o trabalho realizado sobre o exterior é igual em módulo à energia trocada com o exterior (calor), de tal maneira que a variação da energia interna do sistema é igual a zero.

$$\Delta E = 0 \quad (12)$$

$$E = \text{constante}$$

Convém ressaltar que trata-se de um processo reversível.

Devido à expansão, houve realização de trabalho sobre o exterior dando como efeito a variação de espaçamento entre os níveis de energia, haja vista que as dimensões da caixa foram alteradas. Seja uma dada partícula num estado $|\Psi_n\rangle$. A energia para este nível será:

$$E^{(1)} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m} V^{-\frac{2}{3}}$$

$$\text{onde } V = L^3$$

A pressão $P^{(1)}$ exercida por uma partícula sobre o exterior devido à mudança de volume da caixa será:

$$P^{(1)} = - \frac{\partial E^{(1)}}{\partial V} = - \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(-\frac{2}{3}\right) V^{-\frac{5}{3}}$$

$$\therefore P^{(1)} = \frac{2}{3} \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mV^{\frac{2}{3}}} V^{-1} = \frac{2}{3} \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} V^{-1}$$

$$P^{(1)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{E^{(1)}}{V} \quad (13)$$

Quer se expanda de um volume pequeno, para um volume extremamente grande, ou se expanda de um volume V_1 qualquer para um volume V_2 (sendo $V_2 > V_1$), a energia interna total do sistema permanecerá constante e tanto num caso como no outro os trabalhos realizados sobre o exterior serão respectivamente iguais em módulo às energias trocadas (calor) com o exterior. Assim, nossos argumentos são válidos tanto para uma expansão do sistema gasoso de uma densidade grande para uma grande diluição, quanto para uma expansão em que os volumes inicial e final compreendam um domínio menor. O ponto fundamental é que E seja constante em todos os estágios do processo.

Se P_1 é a pressão exercida sobre o exterior, o trabalho (W) de V_1 a V_2 será então;

$$P^{(1)} dV = \frac{2}{3} \frac{E^{(1)}}{V} dV \quad (14)$$

$$W = \frac{2}{3} E^{(1)} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Tendo em vista que para processos reversíveis é válida:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad dW = -dQ \quad \frac{dS}{dQ} = \beta' \quad \therefore dS = \beta' dQ \quad \therefore \frac{dS}{\beta'} = |dW| \quad (15)$$

Isso não se constitui contradição alguma com a definição $\frac{dS}{dE} = \frac{1}{\beta}$ pois,

dE_1 e dE_2 são, no exemplo da secção (2), as formas de troca de energia (calor).

Tendo em vista que a entropia é uma função de estado, podemos tomar o resultado do processo irreversível que se constitui na expansão livre de um gás de partículas fórmula (2).

Para uma partícula: $S = K \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

$$\text{Tendo em vista (15) e (14) } \left\{ \frac{2}{3} E^{(1)} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = K \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \frac{1}{\beta'} \right\}$$

$$\therefore E^{(1)} = \frac{3}{2} K \frac{1}{\beta'}$$

Para N partículas não interagentes:

$$E = E^{(N)} = NE^{(1)} ; E = E^{(N)} = \frac{3}{2} NK \frac{1}{\beta'}$$

β' como se discutiu revela-se uma boa definição para o inverso da temperatura ;

$$E^{(N)} = E = \frac{3}{2} NKT$$

que é o mesmo resultado obtido que se trabalhássemos tendo-se em vista a dinâmica newtoniana de partículas associada à lei de Boyle Mariotti e o postulado do chamado caos molecular.

Podemos ainda mostrar que independentemente da forma do receptáculo, o resultado para o sistema, dado pela mecânica quântica nos leva à $E = \frac{3}{2} NKT$.

É conveniente notar que as autofunções para uma partícula livre confinada a uma região cilíndrica bem como seu espectro de autovalores, são diferentes das respectivas auto funções e autovalores obtidas para o caso de um recipiente cúbico, esférico, ou de qualquer outra forma. Claro está que para um recipiente de forma arbitrária a solução exata da equação de Schrodinger torna-se bastante difícil; a depender dessa arbitrariedade e caso não haja na análise matemática funções que possam ser utilizadas a solução exata, embora possível em princípio, torna-se impossível de fato. Para uma partícula livre confinada a uma região cilíndrica é conveniente se escrever a equação de Schrodinger em coordenadas cilíndricas.

Do ponto de vista formal, o problema de uma partícula livre confinada a uma região cilíndrica pode ser reduzido ao problema de uma partícula confinada em uma caixa unidimensional e ao de uma membrana circular com extremidades fixas. A função de onda total $\Psi(r, \varphi, z)$ será tal que;

$$\Psi(r, \varphi, z) = \Psi(r, \varphi) \Psi(z)$$

A parte $\Psi(r, \varphi)$ pode ainda ser posta como:

$$\Psi(r, \varphi) = \Psi(r) \Psi(\varphi)$$

As soluções dessas equações diferenciais, que são respectivamente tipo função de Bessel para a partícula confinada ao círculo, nos fornecem um espectro de autovalores de energia:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} + \frac{\hbar^2}{2mR^2} x_{\lambda n}^2$$

onde L é a altura do cilindro, R é o raio do cilindro.

A equação de Schrödinger envolvendo as variáveis r e ϕ são separáveis em duas do tipo;

$$\frac{d^2 \phi}{d\phi^2} + \lambda^2 \phi = 0 \quad (\lambda^2 = \text{constante})$$

$$\frac{d^2 R}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dR}{dx} + \left(1 - \frac{\lambda^2}{x^2}\right) R = 0$$

onde $x = \sqrt{\lambda} r$ $\lambda \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}$

As respectivas soluções dessas equações diferenciais são:

$$\phi = A e^{i\lambda\phi}$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{const. de Normalização})$$

($v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)

$$J_v(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^v \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j! \Gamma(v+j+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2j} \quad \Gamma \rightarrow \text{função gama}$$

Como as funções de Bessel de qualquer ordem tem infinitos zeros, o índice n significa a n-esima raiz de $J_v(x)$ de ordem v

Com a condição de contorno $J_v(x) = J_v(\sqrt{\lambda}r) = 0$ no ponto $r=R$

$$J_v(\sqrt{\lambda}R) = 0$$

$$\sqrt{\lambda} R = x_{v n} \quad \text{zeros da f. de Bessel}$$

$$\sqrt{\lambda}_n = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$E = \frac{\hbar^2 x_{v n}^2}{2mR^2}$$

Em resumo, os auto valores da Energia serão:

Para o Cubo; $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2mL^2} \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Para o Cilindro, $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (\pi n_z^2 + X_{\text{Mn}}^2)$.

Analogamente para a esfera, $E = \frac{\hbar^2 X_{nl}^2}{2mR^2}$.

Podemos mostrar que para um mesmo volume, independente da forma (cúbica, esférica ou cilíndrica) obtem-se o mesmo resultado $E = \frac{3}{2} NKT$.

Com efeito, em um cubo de lado L , um cilindro de altura L e um raio L/π e uma esfera de raio $(\frac{3}{4\pi})^{1/3} L$. tem-se iguais volumes.

$$E_{\text{cubo}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$E_{\text{cilindro}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (X_{\text{Mn}}^2 + n_z^2 \pi^2)$$

$$E_{\text{esfera}} = \frac{\pi \hbar^2}{2mL} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{X_{nl}^2}{\pi}$$

Vemos que para qualquer um desses casos, uma expansão onde E seja constante em todos os estágios do processo, a pressão será:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

tal como explicitamente foi feito para o caso de uma caixa cúbica.

Todos esses espéctros nos levam a $E = \frac{3}{2} NKT$.

Assim chegamos a equação de Energia total de um gás de partículas através de uma dedução; em estágio algum é feito o uso da expressão de Boyle Mariotti.

Usamos relações completamente gerais, tais como $dS = \frac{dQ}{T}$ para processos reversíveis.

O método de contagem segundo o qual as partículas são idênticas e distinguíveis nos conduz à estatística de Maxwell Boltzmann, no qual a lei de distribuição é dada por:

$$f(M - B) = e^{-\beta E}$$

O método de contagem segundo o qual as partículas são consideradas idênticas e indistinguíveis nos conduz à estatística de Bose-Einstein onde;

$$f(\beta - E) = \frac{1}{(\lambda^{\beta\epsilon} - 1)}$$

Por outro lado se se faz uma contagem tendo em vista que as partículas idênticas são indistinguíveis e obedientes ao Princípio de Pauli, obteremos a estatística de Fermi-Dirac na qual;

$$f(F-D) = \frac{1}{(\lambda^{\beta\epsilon} + 1)}$$

Em todos os três casos, β é identificado como $1/KT$

No caso por exemplo da função de distribuição $f(M-B) = \lambda^{-\beta\epsilon}$, a identificação é particularmente simples. Decorre da conservação da energia total e da do número de partículas tendo-se em vista que $E = \frac{3}{2} NKT$.

Essa expressão da energia total é convencionalmente deduzida tendo-se em vista a expressão fenomenológica da equação de estado de um gás ideal.

No entanto, fizemos uma dedução da Energia total de uma maneira mais fundamental pois partindo de considerações completamente gerais de primeiros princípios termodinâmicos, definindo-se convenientemente a Temperatura.

Tal procedimento nos leva naturalmente a $\beta = \frac{1}{KT}$

É importante notar que o fato das expressões $S = \ln P$ e $dS = dQ/T$ assumirem "relação" está implícito o fato de $\frac{1}{T}$ ser o fator necessário a fim de que dS se torne uma diferencial exata.

Isto é fácil de ver se toma o que aparece na dedução da lei de distribuição de Fermi $\{-\beta \sum \epsilon_i \partial n_i - \alpha \sum \partial n_i = \ln P\}$

fazendo $\sum_i \partial n_i = 0$ (conservação de número de partículas para o caso de expansão onde $E = \text{constante}$ e $\sum_i \epsilon_i \partial n_i = \partial Q$; isso implica que $\beta \sim \frac{1}{T}$.

§ 4. Sobre a Questão dos primeiros princípios

É conveniente uma discussão acêrca do conceito de primeiros princípios.

Esse não é um ponto claro haja visto a pluralidade semântica que existe. Com efeito, se uma pesquisa é feita tendo-se em vista uma estrutura teórica formada por um conjunto de postulados tal que nenhum deles contenha algo de supérfluo em relação ao contido nos demais (número mínimo de axiomas), e que além disso se parta de considerações que envolvam somente as interações elementares, podemos dizer que tal pesquisa foi feita em primeiros princípios. Se essa estrutura teórica for a mecânica clássica, dizemos que temos uma pesquisa em primeiros princípios clássico mecânicos; se por outro lado, for a mecânica quântica o esquema teórico, a pesquisa é então engajada em primeiros princípios quanto mecânicos.

Se se tem um problema em que a descrição por meio das interações elementares, ou por meio das equações fundamentais ou por ambas, se apresenta muito difícil, mas que o comportamento global do fenômeno seja acessível de ser estudado através de considerações fenomenológicas, dizemos que nesse caso se trata de uma pesquisa não em primeiros princípios, e sim uma pesquisa fenomenológica.

Essa discriminação, não é rigorosa por várias razões entre as quais as seguintes: em primeiro lugar a estrutura teórica com que se trabalha deverá ser fechada a fim de que realmente se tenha sólidos primeiros princípios; em segundo lugar deveremos ter em mente o que se entenda por interações elementares. Seja pois por exemplo um problema de física dos corpos sólidos. Se se admite que a interação elementar entre os átomos num sólido é a coulombiana e se descreve essa interação tendo-se em vista a força restauradora do oscilador harmônico, uma vez que existe o efeito de blindagem por parte dos elétrons, dizemos que essa descrição não é feita em primeiros princípios, ainda que se parta das equações fundamentais (2a. lei de Newton para a mecânica clássica e a equação de Schrodinger para a mecânica quântica). Se se admite a interação por meio da força restauradora como "interação elementar" o problema é então estudado em primeiros princípios.

Em terceiro lugar, deveremos tecer algumas considerações sobre a pesquisa fenomenológica. Uma pesquisa feita descrevendo apenas o comportamento global do sistema sem ir aos pormenores é então considerada não em primeiros princípios.

Tal discriminação sujere uma contra argumentação seguinte: a termodinâmica é uma doutrina muito geral e pouco profunda desde que descreve o sistema apenas como um todo. Assim sendo a termodinâmica é fenomenológica. Acontece porém, que a termodinâmica tem uma estrutura teórica que contém seus primeiros princípios (1a., 2a. e 3a. lei) e estritamente neste esquema a pesquisa termodinâmica baseada nas suas leis completamente gerais, porém, pouco profundas, é considerada em primeiros princípios termodinâmicos. Claro está que a descrição em primeiros princípios termodinâmicos não é em outro dado esquema teórico pois a descrição termodinâmica do sistema encobre as interações elementares envolvidas e com ela toda a dinâmica microscópica das partes do sistema.

Assim, no presente trabalho, é mostrado e discutido que o fator β que aparece na lei de distribuição pode ser identificado partindo de primeiros princípios quanto mecânicos uma vez que se parte da equação de Schrodinger para a partícula livre numa caixa, em primeiros princípios termodinâmicos desde que engajado num esquema teórico seguro, em primeiros princípios estatísticos haja visto que a lei de distribuição é alcançada por meio de considerações que envolvem o conceito de probabilidade, e tendo-se em vista primeiros princípios gerais (leis de conservação). É conveniente notar que a relação (1) envolve o conceito de probabilidade.

O uso da equação $pV=NKT$ a fim de que se obtenha a energia total de um gas ideal igual a $\frac{3}{2} NKT$ é primária uma vez que parte somente da observação direta.

Convém lembrar que a lei $pV=NKT$ pode ser interpretada quanto-estatisticamente dessa maneira mais fundamental.

UMA CONCLUSÃO IMPORTANTE

Uma conclusão importante é acêrca da Termodinâmica. Embora sendo uma disciplina muito geral ela não consegue explicar certos fenômenos por estes exigirem detalhes em suas descrições. Convém notar que do ponto de vista de uma elucidação global ela o é completamente concordante com tais fenômenos.

A Termodinâmica independe de ser Clássica ou Quântica. Suas leis $dQ=dE+dW$ e $dS = \frac{dQ}{T}$ são válidas em ambos os esquemas teóricos.

A relação de Boltzmann $S=\ln P$ bem como a conveniente definição estatística de Temperatura $\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$ são válidos também quer se trate de mecânica Clássica ou Quântica.

Uma coisa que bem elucida é relativa às condições de contorno.

A depender de tais condições, as auto funções e autovalores da Energia, são encontrados. A descrição quanto-mecânica levando em conta os detalhes revela a diferença decorrente das condições de contorno de cada caso particular.

A descrição termodinâmica, para um gás de N partículas livres em um volume V a uma temperatura T , é contudo a mesma, independentemente das condições de contorno.

CAPÍTULO IV

ORIGENS HISTÓRICAS DAS

PROPRIEDADES TÉRMICAS

DAS REDES E DOS ELETRONS

Origens Históricas das Propriedades Térmicas das Redes e
dos elétrons

Introdução

O advento de uma nova e grande teoria não se deve tão somente ao simples gosto pessoal dos homens que a constroem, mas também às necessidades emergentes. Deveremos enfatizar, e isso não se constitui em tarefa supérflua, que a necessidade concreta de solução de um certo determinado problema é o fator de maior ponderabilidade. Separamos gosto e necessidade por uma questão pura e simples de dar pesos qualitativos a esses valores. Faz-se necessário colocar que tal separação não é rigorosa posto que o gosto é notadamente sugerido pela necessidade e vice-versa. Assim, o postulado da quantização saiu devido ao problema concreto da radiação do corpo negro e não devido às já tão mistificadas inspirações de uma mente sobre-humana. O postulado da quantização da energia foi enunciado depois de minucioso exame analítico-crítico que somente foi razoavelmente bem entendido depois da publicação do artigo uma vez que o próprio M. Planck não percebeu de imediato a importância de sua façanha. Aí está um rico exemplo que mostra que a criação científica não pode ser movida através de inspirações mágicas que somente servem para mistificar cada vez mais a real função do cientista enquanto homem de ciência. Que existe "insight", isso fora de dúvida — O que duvidamos seriamente é que esse "insight" possa se divorciar da minuciosa e pormenorizada e global reflexão analítico-crítica. Se olharmos a história de maneira crítica, veremos que na virada do século XIX para o século XX a necessidade de inteligibilidade dos fenômenos era patente. As teorias físicas existentes eram simplesmente impotentes para explicar o efeito foto-elétrico, o abaixamento do calor específico dos sólidos para baixas temperaturas, o aparecimento das linhas espectrais do hidrogênio, etc. Com a teoria de Einstein explicando o efeito foto-elétrico, a ideia da quantização revelou-se mais fecunda e já naquele tempo tinha-se uma visão mais profunda

e uma consciencia mais clara de uma idade de ouro que estava surgindo. A teoria de Einstein do calor especifico veio reforçar ainda mais a grande fecundidade do postulado da quantização. Enfim, já não restava a menor duvida : Os cientistas da Europa e do mundo inteiro já estavam vivendo a idade de ouro da fisica dos nossos dias, ou, ainda como preferem outros, um corte epistemológico significativo.

O Calor especifico (aspectos termodinâmicos)

O estudo do calor especifico dos sólidos envolve um número relativamente grande de assuntos tais como a teoria das pequenas oscilações, o modelo do oscilador harmônico visto tanto pela mecanica clássica quanto pela quantica, termodinâmica, mecanica estatística e teoria da elasticidade. Além de ser um campo relativamente extenso e envolvente ele o é historicamente importante. Tal como foi colocado, na pesquisa do calor especifico o postulado da quantização tomou uma importancia maior do que a que tinha antes; Essa importancia foi crescendo e o conseqüente progresso desse campo deu lugar a inauguração de um outro campo conhecido hodiernamente como : dinamica das redes cristalinas.

Veremos agora os fundamentos termodinamicos necessários para um bom entendimento dos aspectos mais básicos. Como é sabido, a termodinâmica é uma doutrina geral e pouco profunda posto que fenomenológica. Ela nasceu, em grande parte, devido à necessidade de generalização da lei da conservação da energia para domínios outros que transcendem a mecanica. Assim sendo, a primeira lei da termodinamica expressa a conservação da energia de uma maneira completamente geral, se bem que , é conveniente notar, de maneira pouco profunda. Assim, na formulação diferencial a quantidade de calor adicionada ao sistema dQ é igual ao acréscimo da sua energia interna dE mais a quantidade de trabalho dado pelo sistema .

$$dQ = dE + dW \quad (I) \quad (dW = p dV)$$

Tendo em vista que somente dE é diferencial exata

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (\text{II})$$

Assim, a primeira lei da termodinâmica pode ser escrita como:

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT \quad (\text{III})$$

O calor específico a volume constante é definido como $c_v = (dQ/dT)_V$

Olhando para a expressão escrita imediatamente acima vemos que:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

Analogamente o calor específico a pressão constante é definido

$$\text{como: } C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

Vamos agora, com o auxílio da segunda lei da termodinâmica, deduzir uma importante relação envolvendo os calores específicos respectivamente a volume e a pressão constante. A segunda lei da termodinâmica pode ser expressa através dos enunciados de Kelvin e Clausius. Esses enunciados são completamente equivalentes e sua equivalência completa é demonstrada com rigor :

Se Kelvin é falso \Rightarrow Clausius é falso

Kelvin é falso \Leftarrow Se Clausius é falso

Os enunciados de Kelvin e Clausius serão tão somente expressos por questão de brevidade.

Enunciado de Clausius : Não existe transformação termodinâmica onde somente exista o efeito da extração de uma quantidade de calor de um reservatório frio e sua conseguinte doação para um reservatório quente.

Enunciado de Kelvin : Não existe transformação termodinâmica onde somente exista a extração de uma quantidade de calor de um reservatório e sua total conversão em trabalho.

Colocamos os enunciados de Kelvin e Clausius; É contudo mais conveniente para os nossos propósitos usarmos a segunda lei da termodinâmica fazendo apêlo à importantíssima função de estado S , a entropia. Para uma transformação reversível infinitesimal, $dS = \frac{dQ}{T}$, sendo que dS é uma diferencial exata. Tal como mostrou Boltzmann, a entropia admite uma interpretação estatística importante que é expressa na lei $S = k \ln P$ onde a entropia é proporcional ao logaritmo natural da probabilidade macroscópica de uma dada distribuição

Assim, para processos reversíveis, como a probabilidade inicial é igual à probabilidade final, a variação de entropia é zero. Por outro lado, em se tratando de processos irreversíveis, a probabilidade inicial é diferente da probabilidade final; Assim, a variação de entropia é diferente de zero ($\Delta S \neq 0$). Boltzmann mostrou que a entropia, que é uma função de estado, mede a irreversibilidade de um processo, ou melhor dizendo, a grandeza entropia é a medida da irreversibilidade do processo que se queira examinar.

Agora vamos fazer uso dessas idéias para chegar a uma importante relação envolvendo o calor específico a volume constante e o calor específico a pressão constante.

Tendo em vista (III) e que $dQ = T dS$, obtemos

$$dS = \left(\frac{C_v}{T}\right) dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \right] dV \quad (\text{IV})$$

Tendo em vista também que dS é uma diferencial exata

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{C_v}{T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right]$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right]$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{1}{T^2}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \frac{1}{T} - \frac{P}{T^2}$$

donde,
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V T - P \quad (\text{V})$$

Substituindo esta última em (IV) obtemos:

$$T dS = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (\text{VI})$$

Para o calor específico a pressão constante podemos obter a expressão

$$T dS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (\text{VII})$$

de maneira completamente análoga à obtida para o calor específico a volume constante.

Como infra-estrutura, a fim de que possamos chegar à relação que procuramos, enunciaremos um importante lema

Lema : Sejam $\{x, y, z\}$ quantidades satisfazendo a relação funcional $f(x, y, z) = 0$. Seja ω função de duas das três quantidades $\{x, y, z\}$.
Então,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

Sejam também as seguintes definições :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Usando a relação de cadeia, temos :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{\alpha V}{k_T V} = \frac{\alpha}{k_T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

Olhando para VI e VII tendo em vista os dois últimos resultados obtidos usando a relação de cadeia:

$$\left\{ \begin{array}{l} T d\mathcal{S} = c_v dT + \frac{\alpha T}{k_T} dV \\ T d\mathcal{S} = c_p dT - \alpha T V dP \end{array} \right.$$

Igualando (VI) a (VII) temos:

$$c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = c_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Escolhendo P e V como variáveis independentes, temos:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$$

Substituindo esta na outra imediatamente acima,

$$0 = \left\{ (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right\} dV + \left\{ (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\} dP$$

Desde que dV e dP são independentes de cada outra os coeficientes de dV e dP separadamente se anulam. Tendo em vista somente o primeiro,

$$(c_p - c_v) = \left\{ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right\} / \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

Olhando para a relação de cadeia,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad , \quad c_p - c_v = -T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Tendo em vista as definições α_v e k_T ,

$$c_p - c_v = \frac{\alpha_v^2 T V}{k_T}$$

Mais exatamente, podemos calcular C_v se nos conhecemos C_p experimentalmente e ao mesmo tempo α e k são conhecidos numa dada temperatura.

A termodinâmica nos dá somente possibilidade de um conhecimento fenomenológico do sistema. Ela é uma doutrina de grande generalidade e pouco profundidade e como tal permite-nos falar de um calor específico a volume constante sem um conhecimento microscópico do sistema que se examine. Por calor específico a volume constante entendemos a quantidade de calor que se deve adicionar ao sistema a fim de aumentar a sua temperatura de T a $T + \Delta T$ deixando o volume constante durante o processo. É evidente que precisamos parametrizar a extensão da amostra com a qual queiramos medir o calor específico uma vez que se assim não o fizermos, obteremos calores específicos diferentes para um mesmo material o que seria absurdo. Daí a justificativa porque o calor específico é medido em calorias / grau mol.

Como colocamos, a descrição termodinâmica de um dado sistema é fenomenológica. Ela só descreve o comportamento global. Ela não distingue a contribuição eletrônica ao calor específico da contribuição ao calor específico devido aos átomos componentes da rede. A termodinâmica nos diz tão somente o efeito macroscópico e global. Pode-se mostrar, usando a mecânica quântica, que a contribuição eletrônica ao calor específico é notadamente pequena face à contribuição devido aos átomos da rede. Deveremos dizer que isto é válido para baixas temperaturas porém não é válido para muito baixas temperaturas.

A teoria clássica dá resultados contraditórios com a experiência para a contribuição eletrônica ao calor específico. Segundo os cálculos clássicos os electrons, contribuem com um peso 50% do peso com que contribuem os átomos da rede. Outrossim a teoria clássica dos calores específicos dos sólidos, levando em conta a vibração dos átomos componentes, somente é válida para relativamente altas temperaturas. Para baixas temperaturas, a teoria clássica é simplesmente impotente para explicar o abaixamento de C_v com o abaixamento da temperatura.

Teoria clássica do calor específico

A teoria clássica do calor específico é a racionalização da lei de Dulong e Petit. Supõe-se que os átomos oscilem em torno de suas posições de equilíbrio como osciladores harmônicos. Estamos admitindo um sólido mono-atômico. A energia do oscilador harmônico simples de frequência própria ω é:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

$\{p^2/2m\}$ representa a energia cinética enquanto $\{m\omega^2 x^2/2\}$ representa a energia potencial de interação. x denota um pequeno deslocamento da posição de equilíbrio. Da mecânica estatística clássica é sabido que o valor médio da energia do oscilador harmônico a uma temperatura T é dado por:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon} = kT$$

T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann. A fórmula acima, nada mais significa que uma média ponderada; a energia é aqui uma variável percorrendo um espectro contínuo de valores e o fator ponderal é dado por $e^{-\varepsilon/kT}$. Se, por outro lado, a energia é tal que admita um espectro discreto de valores, a antiga integração dará lugar a um somatório e a energia média $\langle \varepsilon \rangle$ será então dada por:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

$e^{-\varepsilon_i/kT}$ é a probabilidade relativa ao nível ε_i ;

$\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$ é a probabilidade total.

É assim feita, uma média estatística a uma temperatura T . É importante que fique claro que o conceito de temperatura é estatístico e deste modo a frase: valor médio da energia de um oscilador a temperatura T , não deve ser entendida como equivalente a que um átomo esteja a uma temperatura T , mesmo porque, tal conceito para apenas um átomo, é completamente destituído de sentido.

Com efeito, é assim calculada a energia média de um oscilador, porém a temperatura T é comum a todos os $3N$ osciladores do sólido, signifi-

condo isto que os N átomos do sólido se encontram em equilíbrio termodinâmico. Estamos admitindo o postulado segundo o qual a energia vibracional de um sólido monoatômico contendo N átomos é equivalente à energia de um sistema de $3N$ osciladores harmônicos que podem oscilar em torno de suas respectivas posições de equilíbrio e segundo as tres direções cartesianas $\{x, y, z\}$, linearmente independentes. Assim sendo, a energia do cristal de N átomos será então

$$E = 3NKT$$

O calor específico a volume constante será

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 3NK$$

Pondo N igual ao numero de Avogrado, o calor específico a volume constante por atomo grama será

$$C_v = 3NK = 3R = 5.96 \text{ Cal/grau mol}$$

que não é nada mais, nada menos que o resultado obtido através das observações de Dulong e Petit .

Para um cristal contendo N átomos de um tipo e N átomos de outro o seu calor específico por mol pode ser $6R$.

Expomos a teoria clássica do calor específico; adiantamos a informação de que a contribuição eletrônica ao calor específico, no domínio das temperaturas ambientes, é pequena porém essa consideração não é concluída através da teoria clássica. Se consideramos o sistema eletrônico como constituído por um gás, tal como o gás de moléculas livres da teoria cinética, a energia cinética média para um eletrôn livre é $(3kT/2)$. Se temos N eletrons livres por átomo grama, a energia cinética total do sistema à temperatura T é $(3NkT/2)$

Como

$$C_v = \frac{dE}{dT} = \frac{d}{dT} (3NkT/2) = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R$$

Experiências de medidas dos coeficientes de reflexão óptica de metais mostram que existe em torno de um eletrôn livre por átomo. Assim sendo, o calor específico eletrônico dos metais segundo a teoria clássica é da ordem de $(3R/2)$ cal / atomo grama grau.

Do ponto de vista da teoria clássica, os metais que são possuidores de um gás de eletrons livres devem ter mais ou menos em média um calor específico total (atômico + eletrônico) uma vez e meia maior que os isolantes posto que estes ultimos não são possuidores de tal gás. Experiências mostram que este não é o caso e que o calor espe-

cífico eletrônico é pequeno para o domínio de temperaturas ambientes. A teoria clássica, também nesse aspecto, é contraditória com a experiência. Einstein em 1907 propôs uma teoria que explica o abaixamento do calor específico com a temperatura somente levando em consideração a parte atômica. A explicação segundo a qual a parte eletrônica contribui pouco só pode ser suficientemente bem racional com a introdução da estatística de Fermi-Dirac. Este importante trabalho foi feito por Sommerfeld.

Crítica à teoria clássica do calor específico

Uma das principais críticas à teoria clássica do calor específico reside no fato segundo o qual as frequências próprias dos $3N$ osciladores que representam a energia vibracional do sólido de N átomos, admitirem uma completa arbitrariedade. Efetivamente, a energia mecânica total de um oscilador harmônico é:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad \text{ou} \quad \epsilon = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Como sabemos, $\{x = A \sin \omega t\}$ constitui-se numa solução da equação diferencial $m \ddot{x} + m \omega^2 x = 0$ que por sua vez, é linear homogênea de segunda ordem e a coeficientes constantes. A solução $\{x = A \sin \omega t\}$ é um elemento do espaço vetorial bi-dimensional das soluções da equação diferencial $m \ddot{x} + m \omega^2 x = 0$ cujos vetores geradores são duas quaisquer soluções linearmente independentes deste espaço; a solução geral é uma combinação linear das soluções base

$$\Phi_{\text{geral}} = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2$$

$\{c_1, c_2\}$ constantes arbitrárias percorrendo o corpo dos números reais.

Substituindo a solução $x = A \sin \omega t$ na expressão que dá a energia mecânica total de um oscilador harmônico de frequência própria ω ,

$$\epsilon = \frac{m}{2} A^2 \omega^2 \cos^2 \omega t + \frac{m}{2} A^2 \omega^2 \sin^2 \omega t$$

$$\epsilon = \frac{m}{2} A^2 \omega^2$$

Este resultado é particularmente importante; Ele nos mostra que a energia de um oscilador harmônico clássico é proporcional ao quadrado da amplitude A . Na secção passada calculamos a energia média de um oscilador em equilíbrio térmico com um sistema a uma temperatura T e vimos que a energia ϵ percorria um domínio contínuo de zero a infinito. É fácil de ver que esse domínio é percorrido independentemente do valor da frequência própria ω . Esse domínio pode ser percorrido pela variação da amplitude (com ω constante diferente de zero), pela variação de ω (com A constante diferente de zero), ou pela variação de ambos, A e ω .

A frequência própria constitui-se pois, no esquema da teoria clássica, em algo completamente irrelevante — O resultado obtido, para a energia vibracional dos N átomos a temperatura T e para o calor específico, permanecerá inalterado. Tal não é o caso das teorias de Einstein e Debye onde as frequências próprias desempenham um papel importante e a energia do oscilador é dada por:

$$\epsilon_n = n h \omega$$

Essas teorias, diferentemente da clássica, explicam o abaixamento de c_v com o abaixamento de T .

A Teoria do calor específico de Einstein

Como já tivemos oportunidade de comentar, o fato do calor específico dos metais não ser uma vez e meia maior que o calor específico dos isolantes sugere que a teoria clássica não explica a parte eletrônica que a experiência mostra ser pequena no domínio de temperaturas ambientes. Não é necessária a introdução da parte eletrônica para a maioria dos metais. Alguns materiais ferromagnéticos, no entanto, apresentam um calor específico anômalo — Nas vizinhanças da temperatura ferromagnética de Curie são observados picos cujas alturas apresentam a mesma ordem de grandeza do calor específico normal. Como exemplos concretos temos o níquel, o ferro e o cobalto.

O modelo de Einstein considera somente a dinâmica dos núcleos atômicos; Einstein explicou o abaixamento do calor específico com a temperatura com a brilhante introdução do postulado do quantum elementar de Planck. Efetivamente, o espectro de energia do oscilador har-

mônico segundo a velha mecânica quântica é $\epsilon_m = m h \nu$ onde

$$(m = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

Supõe Einstein que os N átomos constituintes do sólido podem ser descritos por $3N$ osciladores harmônicos de uma mesma frequência própria ν . O oscilador harmônico clássico admite um espectro contínuo de energia porém tal não é o caso do oscilador harmônico quântico que admite um espectro discreto. A energia média $\langle \epsilon \rangle_{\text{clássica}}$

foi calculada por meio de um processo de integração

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{clássica}} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon e^{-\epsilon/kT} d\epsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon}$$

cujos resultados obtidos são completamente independentes da frequência ν :

$$\langle \epsilon \rangle_{\text{clássica}} = kT$$

No caso quântico não podemos calcular a energia média do oscilador harmônico usando um processo de integração tal como o usado para o caso clássico, pois o espectro de energia nesse caso é discreto. Assim substituímos a integral, calculada para os limites de zero a infinito, por um somatório sob um domínio que compreende os mesmos limites.

Assim sendo a energia média de um oscilador em equilíbrio térmico com um sistema a temperatura T é:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} m h \nu e^{-m h \nu / kT}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-m h \nu / kT}}$$

Precisamos agora fazer os cálculos; Trabalhem com o denominador:

$$\left\{ \sum_{m=0}^{\infty} e^{-m h \nu / kT} \right\}$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} e^{-m h \nu / kT} = 1 + e^{-h \nu / kT} + e^{-2 h \nu / kT} + e^{-3 h \nu / kT} + \dots$$

Multipliquemos esse resultado por $\left(1 - e^{-h \nu / kT} \right)$

$$\left(\sum_{m=0}^{\infty} e^{-m h \nu / kT} \right) \left(1 - e^{-h \nu / kT} \right) = \left(1 + e^{-h \nu / kT} + e^{-2 h \nu / kT} + \dots \right) \left(1 - e^{-h \nu / kT} \right)$$

$$= 1 + e^{-h \nu / kT} + e^{-2 h \nu / kT} + e^{-3 h \nu / kT} + \dots - e^{-h \nu / kT} - e^{-2 h \nu / kT} - e^{-3 h \nu / kT} - \dots$$

$$= 1$$

Assim,
$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = R \quad \text{I}$$

Tomando
$$\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = R$$

Fazendo a derivada de R em relação a variável $(1/kT)$

$$R = \frac{1}{1 - e^{-h\nu b}} \quad \left(b \equiv \frac{1}{kT} \right)$$

Obtemos:

$$\frac{dR}{db} = \frac{d}{db} (1 - e^{-h\nu b})^{-1} = -1 (1 - e^{-h\nu b})^{-2} e^{-h\nu b} h\nu \left(-\frac{1}{kT^2} \right)$$

$$\therefore \frac{dR}{db} = - \frac{h\nu e^{-h\nu b}}{(1 - e^{-h\nu b})^2} \left(-\frac{1}{kT^2} \right)$$

$$\frac{dR}{db} = - \frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} \left(-\frac{1}{kT^2} \right) \quad \text{1}$$

Também:

$$R = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu b}$$

$$\frac{dR}{db} = \frac{d}{db} \left(1 + e^{-h\nu b} + e^{-2h\nu b} + e^{-3h\nu b} + \dots \right)$$

$$\frac{dR}{db} = \left(-\frac{1}{kT^2} \right) \left\{ e^{-h\nu b} (-h\nu) + e^{-2h\nu b} (-2h\nu) + e^{-3h\nu b} (-3h\nu) + \dots \right\} = \left(-\frac{1}{kT^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} -nh\nu e^{-nh\nu b} \quad \text{2}$$

Igualando 1 a 2 obtemos:

$$-\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT} = \frac{-h\nu e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} \quad \text{II}$$

Substituindo I e II na expressão que dá a energia média do oscilador:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} / (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^2}{1 / (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2} \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)}{1}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)}$$

Multiplicando ambos os membros por $- \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} \right)$ obtemos:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{-h\nu}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \left(-e^{\frac{h\nu}{kT}}\right)}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{-h\nu}{-e^{\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{-h\nu}{-e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}$$

Multiplicando ambos os membros por -1 obtemos:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

que é a energia de um oscilador a temperatura T ; esta fórmula é também conhecida como: fórmula de Planck.

Obtemos por conseguinte um resultado completamente diferente do clássico. Segundo o modelo clássico, a energia média do oscilador a temperatura T é completamente independente da frequência, o mesmo não ocorrendo para a energia média do oscilador quântico à mesma temperatura.

Tomemos

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Multiplicamos ambos os membros por $(1/kT)$, obtemos:

$$\frac{\langle \varepsilon \rangle}{kT} = \frac{h\nu/kT}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Chamaremos $\left\{ \langle \varepsilon \rangle / kT \equiv y \right\}$ e $\left\{ h\nu / kT \equiv x \right\}$

Teremos então:

$$y = \frac{x}{e^x - 1}$$

Vamos investigar o limite para altas temperaturas ou o que é o mesmo, o limite para $x \rightarrow 0$ pois $(h\nu/kT \equiv x)$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{e^x - 1} = \frac{0}{0} \rightarrow \text{indeterminação}$$

Teremos que levantar a indeterminação - Para tal, vejamos dois teoremas da Análise matemática:

Teorema de L'Hospital : Sejam $f(x)$ e $\varphi(x)$ duas funções satisfazendo às condições do teorema de Cauchy sobre um certo segmento e se anulando no ponto $x=a$ isto é $f(a) = \varphi(a) = 0$.

Se o limite da razão $f'(x)/\varphi'(x)$ existe quando $x \rightarrow a$, então o limite $\lim \{f(x)/\varphi(x)\}$ existe e

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{\varphi(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{\varphi'(x)}$$

Teorema de Cauchy: Sejam $f(x)$ e $\varphi(x)$ duas funções contínuas sobre o segmento $[a, b]$, deriváveis em $[a, b]$ e seja $\varphi(x)$ tal que $\varphi'(x)$ não se anula em algum ponto de $[a, b]$. Existe então um ponto $x=c$ no interior de $[a, b]$ $a < c < b$, tal que :

$$\frac{f(b) - f(a)}{\varphi(b) - \varphi(a)} = \frac{f'(c)}{\varphi'(c)}$$

Tendo em vista o teorema de L'Hospital :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{e^x - 1} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{d(x)}{d(e^x - 1)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{e^x} =$$

$$= \frac{1}{e^0} = \frac{1}{1} = 1$$

Para altas temperaturas $T \rightarrow \infty$ (ou $x \equiv \frac{h\nu}{kT}$ tendendo a zero), caímos no resultado clássico

$$\frac{\langle \varepsilon \rangle}{kT} = 1 \quad \therefore \quad \langle \varepsilon \rangle = kT$$

Por outro lado, para baixas temperaturas, $\langle \varepsilon \rangle$ decresce exponencialmente para zero.

Passemos agora ao Cálculo Efetivo do Calor Específico.

Efetivamente para um sólido constituído de N átomos a energia será $E = 3N\langle \varepsilon \rangle$

Assim,

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Como $C_v = \frac{dE}{dT}$,

$$C_v = 3Nh\nu \left[- \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-2} e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{h\nu}{k} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \right]$$

$$C_v = 3Nh\nu \left[\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-2} e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT^2} \right) \right]$$

$$R = Nk \quad \therefore \quad N = \frac{R}{k}$$

$$C_v = 3R \frac{(h\nu)^2}{(kT)^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2}$$

expressão que explica o abaixamento do calor específico a volume constante, com o abaixamento da temperatura.

Agora temos um ponto importante para discutir: Qual será então a energia média do oscilador de Plank a $T = 0^\circ K$?

Se supusermos a expressão $\langle \varepsilon \rangle = \left\{ \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right\}$

veremos que para $T = 0^\circ K$:

$$\langle \varepsilon \rangle_{T=0} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{0}} - 1} = \frac{h\nu}{\infty - 1} = \frac{h\nu}{\infty} = 0$$

Com efeito usamos o espectro de energia dada pela velha Mecânica Quântica. Se usarmos o Espectro fornecido pela Mecânica Quântica, Matricial ou Ondulatória, teremos de adicionar a energia do ponto zero ($h\nu/2$)

assim:
$$\langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/KT} - 1}$$

Para $T = 0^\circ K$
$$\langle \epsilon \rangle_{T=0} = \frac{h\nu}{2}$$

Vemos assim que embora as Mecânicas Quânticas (nova e velha) exibam níveis de Energias igualmente separados, a Energia do Ponto Zero revela-se bastante importante quando tratamos de problemas estatísticos.

Esta colocação contudo não altera o resultado obtido para o Calor Específico posto que ($h\nu/2$) é uma constante e se anula ao efetuarmos a derivada.

Veremos agora ao que se reduz a fórmula de Einstein para o calor específico a volume constante quando $KT \gg h\nu$. É evidente que ($1 \gg \frac{h\nu}{KT}$).

Olhando não para a fórmula que exprime a dependência funcional C_v versus T mas para a que exprime a dependência $\frac{\langle \epsilon \rangle}{KT} = y$ versus $\frac{h\nu}{KT} = x$ vemos que para ($1 \gg \frac{h\nu}{KT}$) que significa o limite para altas temperaturas (temperaturas ambientes) :

$$\frac{h\nu}{KT} \approx 0 \Rightarrow \frac{\langle \epsilon \rangle}{KT} \approx 1$$

$$\langle \epsilon \rangle \approx KT \rightarrow \text{que é o resultado clássico}$$

$$E \approx 3N \langle \epsilon \rangle$$

$$E \approx 3NKT$$

$$C_v \approx 3NK = 3R \rightarrow \text{que é o resultado clássico}$$

Para $KT \gg h\nu \Rightarrow C_v \approx 3R$

Definamos a Temperatura de Einstein, uma temperatura tal que $h\nu = k\theta_E$

Assim:
$$c_v = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1\right)^2} = F_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$$

onde $F_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \rightarrow$ função de Einstein.

A teoria de Einstein, diferentemente da teoria clássica, explica o abaixamento do calor específico com o abaixamento da temperatura; Ela porém, não é uma teoria suficientemente potente para explicar o fato experimental segundo o qual a baixas temperaturas ($T \ll \theta_E$) o calor específico exibe uma dependencia funcional $c_v \sim T^3$. Para baixas temperaturas, isto é $T \ll \theta_E$, a teoria de Einstein fornece uma dependencia

$$c_v \sim e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

Faz-se pois necessária uma teoria mais elaborada a fim de que tal fato experimental seja devidamente bem explicado. Podemos mostrar, de uma maneira mais ou menos intuitiva, o limite de c_v quando $T \ll \theta_E$

$$c_v \sim \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1\right)^2}$$

Coloquemos: $\left\{ \begin{array}{l} \theta_E \rightarrow 100.000 \\ T \rightarrow 1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \frac{\theta_E}{T} = 100.000 \right\}$

$$c_v = (100.000)^2 \frac{e^{-100.000}}{\left(e^{100.000} - 1\right)^2}$$

$$e^{100.000} \gg 1 \quad \text{logo} \quad \left(e^{100.000} - 1\right) \hat{\approx} e^{100.000}$$

$$c_v = (100.000)^2 \frac{e^{-100.000}}{\left(e^{100.000}\right)^2}$$

$$c_v \sim e^{-100.000}$$

$$c_v \sim e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

Análise Crítica da Teoria de Einstein

Tal como já enfatizamos, fez-se imperativo um modelo teórico que tornasse inteligível o intrigante fenômeno do abaixamento do calor específico dos sólidos com a temperatura, completamente inexplicado com o auxílio das idéias e conceitos clássicos.

Alem disso Einstein explicou porque o calor específico do diamante à temperatura ambiente é apenas 1 cal/mol grau (um valor seis vezes menor que o expresso na lei de Dulong Petit). Com efeito, o quantum elementar $h\nu$ da vibração dos osciladores harmônicos deverá ser tão maior quanto maior for cada uma de suas ligações às suas respectivas posições de equilíbrio, posto que, o seu potencial de interação é maior. De maneira completamente igual, uma ligação bem fraca deverá equivaler a um quanto de ação baixo e por conseguinte a uma frequência de vibração baixa.

A explicação proposta por Einstein foi a seguinte: Para a maioria dos casos à temperatura ambiente: $h\nu/kT \ll 1$. Tal como discutimos $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ implica no resultado clássico $C_v \approx 3R$. Para átomos que tenham ligações fortes (tal como é o exemplo do diamante) e também para temperaturas baixas, $\frac{h\nu}{kT}$ ou é próximo de 1 ou maior que 1 e assim sendo não obtemos nesse caso a lei de Dulong Petit.

O diamante, o boro e o silício para exemplificar, apresentam calores específicos à temperaturas ambientes, menores que 3R. Tal como discutimos, são materiais para os quais $\frac{h\nu}{kT} < 1$ (próximo de 1).

Para $\frac{h\nu}{kT} = 1$ a $T = 300^\circ K$ obtemos $\lambda = \frac{c}{\nu} = 48\mu$.

Então para esses materiais estão associados comprimentos de onda relativos à faixa infravermelha $\lambda < 48\mu$. O diamante tem calor específico $C_v = 1.838$ a uma temperatura de $331^\circ K$; Einstein previu uma absorção infravermelha máxima para o diamante a $\lambda = 41\mu$. Apesar de todos esses sucessos, a teoria de Einstein fornece desvios a temperaturas bem baixas.

Previsão da Teoria de
Einstein para $T \ll \theta_E$

$$C_V \sim e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

Experiência para
 $T \ll \theta_E$

$$C_V \sim T^3$$

As críticas à teoria de Einstein são as seguintes: O modelo é bastante simples na medida em que somente leva em consideração apenas uma frequência de vibração infravermelha por parte dos osciladores harmônicos que compõem o sólido. Ademais os átomos no sólido, segundo o modelo de Einstein, executam vibrações harmônicas não perturbadas, uns independentemente dos outros, coisa que não parece muito realista uma vez que no sólido, tal como sabemos, os átomos estão fortemente ligados entre si. Era razoável supor um espectro de frequências possíveis e além disso, uma interação entre os átomos componentes do sólido visto que no modelo de Einstein os átomos estão ligados somente às suas posições de equilíbrio e cada uma dessas interações é suposta ser completamente independente uma das outras. Outrossim existe evidência, concluída com o auxílio da teoria da elasticidade e das constantes elásticas, de frequências no domínio acústico, fato esse que reforça a idéia de que um espectro de frequências é algo mais adequado que a consideração da existência de apenas uma frequência. Esse argumento é realmente forte, posto que, diferente de teoria de Einstein que não explica o limite de baixas temperaturas ($T \ll \theta_E$), a teoria de Debye que introduz um espectro de frequências, explica satisfatoriamente, a menos de pequenos desvios, o comportamento de C_V nesse domínio.

Teoria de Debye -- Teoria Do Calor Específico

Tendo em vista as críticas feitas à teoria de Einstein, Debye propôs uma outra teoria que obteve maior sucesso pois explicou o fato experimental segundo o qual para bem bai-

nas temperaturas, o calor específico a volume constante exibe uma dependência funcional do tipo $c_v \sim T^3$. Debye admitiu o sólido como um contínuo e além disso considerou um espectro de frequências que vai das frequências sonoras às infravermelhas.

Vamos agora resolver o problema unidimensional da corda de comprimento L que nos servirá de infraestrutura para o caso mais geral tridimensional que por sua vez também nos servirá de infraestrutura para o cálculo do número de modos possíveis de vibração no intervalo de frequência entre ν e $\nu + d\nu$. Em síntese, nos propomos resolver o problema das ondas estacionárias num cubo de aresta L muito embora essa particularização não seja uma coisa essencial pois como mostrou Weyl, a fórmula que dá o número de modos possíveis de vibração existentes num intervalo entre ν e $\nu + d\nu$ é independente de forma, dependendo contudo do seu volume.

Voltemos ao caso da corda de extremidades fixas: $\mu(x,t)$ representa a deflexão em x da corda no instante t; as condições do contorno do nosso problema são: $\mu(0,t) = 0$; $\mu(L,t) = 0$. A equação diferencial para as ondas estacionárias no nosso sistema examinado é:

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial t^2} = 0$$

Tendo em vista as condições de contorno, as soluções da equação de onda $\nabla^2 \mu - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial t^2} = 0$

são:

$$\mu(x,t) = A \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \cos 2\pi \nu_n t$$

$$(n \geq 1)$$

É fácil ver que somente serão possíveis frequências correspondentes a comprimentos de onda $(\lambda_n = \frac{2L}{n})$ pois do contrário as con-

dições de contorno não seriam obedecidas. Assim serão somente permitidas frequências correspondentes respectivamente aos comprimentos de onda $\lambda_1 = 2L$; $\lambda_2 = L$; $\lambda_3 = \frac{2L}{3}$; $\lambda_4 = \frac{L}{2}$ e assim por diante.

Tendo em vista que espaço = velocidade . tempo

$$\lambda_m = c_s \cdot \frac{1}{\nu_m} \quad \therefore \quad \nu_m = \frac{c_s}{\lambda_m}$$

como $(\lambda_m = 2L/m)$ então, formando a síntese obteremos:

$$\nu_m = \frac{c_s m}{2L}$$

O número de possíveis modos de vibração num intervalo de frequências $d\nu$ será:

$$dm = \frac{2L}{c_s} d\nu$$

Generalizando agora nosso problema dos modos de vibração do meio contínuo para o caso tridimensional obteremos uma equação diferencial

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

relativa às tres direções linearmente independentes $\{x, y, z\}$.

Agora, como é evidente, nosso meio contínuo é o cubo de aresta

L . Soluções estacionárias tendo em vista as condições de contorno:

$$u(0, y, z, t) = u(x, 0, z, t) = u(x, y, 0) = 0$$

$$u(L, y, z, t) = u(x, L, z, t) = u(x, y, L, t) = 0$$

e a condição segundo a qual as soluções nas três direções são linearmente independentes:

$$u(x, t) u(y, t) u(z, t) = u(x, y, z, t)$$

temos:

$$u(x, y, z, t) = A \operatorname{sen} \left(\frac{m_x \pi x}{L} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{m_y \pi y}{L} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{m_z \pi z}{L} \right) \cos 2\pi \nu t$$

Substituímos essa solução na equação diferencial.

$$\nabla^2 u - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = A \cos\left(\frac{m_x \pi x}{L}\right) \frac{m_x \pi}{L} \sin\left(\frac{m_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{m_z \pi z}{L}\right) \cos 2\pi \nu t$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial i^2} = -A \sin\left(\frac{m_i \pi i}{L}\right) \frac{m_i^2 \pi^2}{L^2} \sin\left(\frac{m_j \pi j}{L}\right) \sin\left(\frac{m_k \pi k}{L}\right) \cos 2\pi \nu t$$

$$\{i, j, k\} = \{x, y, z\}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -A \sin\left(\frac{m_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{m_z \pi z}{L}\right) \sin 2\pi \nu t (2\pi \nu)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -A \sin\left(\frac{m_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{m_z \pi z}{L}\right) \cos 2\pi \nu t (4\pi^2 \nu^2)$$

Efetuada a substituição:

$$-A \sin\left(\frac{m_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{m_z \pi z}{L}\right) \cos 2\pi \nu t \left\{ \frac{m_x^2 \pi^2}{L^2} + \frac{m_y^2 \pi^2}{L^2} + \frac{m_z^2 \pi^2}{L^2} \right\} =$$

$$= -\frac{1}{c_s^2} A \sin\left(\frac{m_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{m_z \pi z}{L}\right) \cos 2\pi \nu t (4\pi^2 \nu^2)$$

$$\frac{m_x^2 \pi^2}{L^2} + \frac{m_y^2 \pi^2}{L^2} + \frac{m_z^2 \pi^2}{L^2} = \frac{4\pi^2 \nu^2}{c_s^2}$$

$$\frac{\pi^2}{L^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}$$

$$\left(\lambda = \frac{c_s}{\nu} \right)$$

$$m_x \geq 1$$

$$m_y \geq 1$$

$$m_z \geq 1$$

Fato digno de discussão é relativo às frequências possíveis. Com efeito, as condições de contorno às quais está sujeito o cubo, (meio contínuo), faz com que somente alguns comprimentos de onda, e por conseguinte, algumas frequências, sejam permitidas.

Fazendo $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = R^2$ $m^2 = R^2$ $dm = dR$

$$\pi^2 R^2 = \frac{4\pi^2 L^2 \nu^2}{c_s^2}$$

Vimos, pela imposição concreta das condições de contorno que somente são possíveis valores inteiros $\{m_x, m_y, m_z\}$.

Assim para o caso de uma corda vibrante com as extremidades fixas, o número de pontos m_x , a fim de que contemos o número de possíveis modos de vibração, será (R) uma vez que m_x e $-m_x$ correspondem ao mesmo modo de vibração. No caso de uma membrana bidimensional o número de pontos do plano $\{m_x, m_y\}$ limitado por uma circunferência de raio R será $\left(\frac{\pi R^2}{4}\right)$.

Generalizando essa mesma análise para o caso tridimensional, o número de pontos no espaço $\{m_x, m_y, m_z\}$ será

$$\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)$$

Considerando R suficientemente grande de tal sorte que a transição para o contínuo seja imediata, o número de pontos na concha entre R e $R + dR$ será igual a

$$\frac{1}{8} 4\pi R^2 dR$$

$$R = \frac{2L\nu}{c_s}$$

$$dR = \frac{2L}{c_s} d\nu$$

O número possível de modos de vibração $Z(\nu) d\nu$ entre $\{\nu, \nu + d\nu\}$

$$Z(\nu) d\nu = \frac{1}{8} \cdot 4\pi \frac{4L^2 \nu^2}{c_s^2} \frac{2L}{c_s} d\nu$$

$$Z(\nu) d\nu = \left(\frac{4\pi V}{c_s^3} \right) \nu^2 d\nu$$

Calculamos então o número possível de modos de vibração $Z(\nu) d\nu$ entre ν e $\nu + d\nu$. V é o volume do sólido. Faz-se necessário discriminar que em um sólido as ondas elásticas podem ser ou longitudinais ou transversais. Nada nos autoriza a supor que as velocidades de propagação das ondas longitudinais e transversais são iguais. Por sinal, elas em geral são distintas. Tal como sabemos, para o caso das ondas longitudinais a deflexão se dá na mesma direção de propagação enquanto que para o caso das ondas transversais essa deflexão se dá perpendicularmente à direção de propagação das ondas em questão. Tal como é obvio, para cada frequência, ou comprimento de onda, existe dois modos transversais e um modo longitudinal.

Assim, o número de modos possíveis de vibração $Z(\nu) d\nu$ entre ν e $\{\nu + d\nu\}$ pode ser escrito como:

$$Z(\nu) d\nu = 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^2 d\nu .$$

Se admitirmos um espectro de frequências percorrendo um domínio de 0 a ∞ obteremos ao integrar $\{Z(\nu) d\nu\}$ uma divergência que precisa ser removida uma vez que a energia vibracional contida num sólido deverá ser finita. Tal fato é semelhante ao caso do chamado "paradoxo da Catástrofe Ultravioleta" onde essa divergência foi removida por Plank com o postulado da quantização da energia ao explicar o famoso problema da radiação do corpo negro.

O procedimento usado por Debye a fim de remover essa divergência foi o seguinte:

Admitiu ele o postulado segundo o qual a energia vibracional de um sólido, contendo N átomos, pode ser descrita como equivalente às energias de $3N$ osciladores harmônicos. Assim, a fim de obter um resultado finito, Debye normalizou a integral $\int Z(\nu) d\nu$ em $3N$.

A frequência máxima utilizada nessa normalização damos o nome de ν_D ou frequência de Debye.

$$\int_0^{\nu_D} Z(\nu) d\nu = 3N$$

$$\int_0^{\nu_D} 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^2 d\nu = 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \frac{\nu^3}{3} \Big|_0^{\nu_D} = 3N$$

$$\frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu_D^3 = 3N$$

$$\nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)^{-1}$$

Tal como sabemos, para um meio contínuo a velocidade de propagação não depende do comprimento de onda. Esse procedimento, usado aqui, é tal que considera as velocidades c_t e c_l independentes do comprimento de onda. No entanto, para o caso de um arranjo unidimensional de massas pontuais discretas (rede de Born von Karman), as velocidades de propagação são dependentes do comprimento de onda. O procedimento usado para a frequência de corte é diferente do de Debye. No caso da rede de Born von Karman faz-se necessário duas frequências de corte, uma delas para as ondas longitudinais e a outra para as ondas transversais, fazendo-se comum apenas o menor comprimento de onda possível, correspondente respectivamente a uma frequência máxima de corte para os modos longitudinais e uma outra para modos transversais.

Já podemos agora, avaliar criticamente a teoria de Debye que é construída supondo um contínuo.

Avaliando $\frac{N}{V} \approx 10^{22}$ por cm^3

e a velocidade do som $\approx 10^5 \text{cm/seg}$

Obtemos $\nu_D \sim 10^{13}$ por segundo

$$\nu_D \sim 10^{13}/\text{seg} \Rightarrow \lambda \sim 1\text{\AA}$$

De acordo com essa avaliação a teoria supondo um contínuo pode apresentar dificuldades na região de altas frequências.

Associando com cada modo vibracional o oscilador harmônico de mesma frequência

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \\ Z(\nu) d\nu = 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^2 d\nu \end{array} \right\}$$

com

$$\nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)^{-1}$$

A energia vibracional do sólido cristalino será:

$$E = \int_0^{\nu_D} Z(\nu) \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

Fazendo as substituições devidas:

$$E = \int_0^{\nu_D} 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

Manipulemos mais pormenorizadamente esse resultado a fim de trabalharmos mais comodamente:

Com efeito, multiplicando ambos os membros do integrando por (h^2/k^3T^3) o que é perfeitamente lícito tendo em vista tratar-se de constantes :

$$E = \int_0^{N_D} 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \frac{\frac{h^3 \nu^3}{k^3 T^3}}{\frac{h^2}{k^3 T^3} \left[e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right]} d\nu$$

Definamos a nova variável x como

$$\frac{h\nu}{kT} = x \quad \therefore \nu = x \frac{kT}{h}$$

$$d\nu = \frac{kT}{h} dx$$

Tal como sabemos, a mudança de variáveis faz também variar os limites de integração; os nossos novos limites serão, 0 e x_D

$$E = 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \int_0^{x_D} \frac{x^3}{\frac{h^2}{k^3 T^3} (e^x - 1)} dx \left(\frac{kT}{h} \right)$$

$$E = 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \frac{k^4 T^4}{h^3} \int_0^{N_D} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx$$

Tendo em vista que

$$\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) = \frac{9N}{4\pi V N_D^3}$$

A energia vibracional E ficará:

$$E = 4\pi V \frac{9N}{4\pi V v_D^3} \frac{k^4 T^4}{h^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx$$

onde

$$x_D = \frac{h v_D}{kT}$$

$$E = 9N \left(\frac{kT}{h v_D} \right)^3 kT \int_0^{x_D} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx$$

A temperatura de Debye é definida como:

$$\theta_D = \frac{h v_D}{k}$$

Com esta definição

$$E = 9N \left(\frac{kT}{h v_D} \right)^3 kT \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx$$

Para altas temperaturas $T \gg \theta_D$ ou o que é o mesmo $kT \gg h v_D$

Para esse domínio:

$$\frac{h v_D}{kT} \ll 1 \quad \text{ou} \quad x \ll 1$$

Assim, poderemos ver como fica a função de denominador $(e^x - 1)$ quando expandida em série de Taylor em torno do ponto $x = 0$ (série de Maclaurin).

$$f(x) = (e^x - 1) \rightarrow f(0) = 0$$

$$f'(x) = e^x \rightarrow f'(0) = 1$$

$$f''(x) = e^x \rightarrow f''(0) = 1$$

$$f(x) = f(0) + f'(0)(x-0) + \frac{f''(0)(x-0)^2}{2!} + \frac{f'''(0)(x-0)^3}{3!} + \dots$$

$$f(x) = (e^x - 1) = 0 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

Em primeira aproximação

$$(e^x - 1) \approx x$$

Assim, para o limite de altas temperaturas $T \gg \Theta_D$

$$E = 9N \left(\frac{kT}{h\nu_D} \right)^3 kT \int_0^{x_D} \frac{x^3}{x} dx$$

$$\therefore E = 9N \left(\frac{kT}{h\nu_D} \right)^3 kT \frac{x_D^3}{3}$$

$$\therefore E = \frac{9N}{3} \left(\frac{kT}{h\nu_D} \right)^3 kT \left(\frac{h\nu_D}{kT} \right)^3$$

$$\therefore E = 3NkT \quad \therefore C_V = 3Nk$$

que é o resultado clássico

Agora passemos à análise para baixas temperaturas ou seja, para $T \ll \Theta_D$. Para esse caso, o limite superior de integração ($x_D = \Theta_D/T$) pode ser considerado como infinito.

É conhecido da análise matemática o resultado:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

Assim sendo, teremos uma energia vibracional igual a:

$$E = 9N \left(\frac{kT}{h\nu_D} \right)^3 kT \frac{\pi^4}{15}$$

$$E = \frac{9N}{15} kT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \pi^4$$

$$C_V = \frac{9N}{15} \frac{k}{\theta_D^3} 4 T^3 \pi^4$$

$$C_V = \frac{12}{5} Nk \pi^4 \left(\frac{T^3}{\theta_D^3} \right)$$

$$C_V \sim T^3$$

que é a famosa lei de Debye para baixas temperaturas $T \ll \theta_D$
É também fácil mostrar que a derivada com respeito a temperatura de

$$E = 9N \left(\frac{kT}{h\nu_D} \right)^3 kT \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx$$

nos conduz a

$$C_V = 3R \cdot 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^{-x} x^4}{(e^x - 1)^2} dx = 3R F_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$$

onde F_D é a função de Debye.

O modelo de Debye funcionou muito bem para o domínio de baixas temperaturas $T \lesssim \theta_D/10$.

Contudo com as sucessivas melhoras na precisão das medidas a baixas temperaturas foram notados desvios na lei $C_v \sim T^3$. Atribuiu-se a esses desvios a insuficiência do modelo de Debey que admite o sólido como um contínuo. Sabe-se porém que esta hipótese tem seus limites pois o meio cristalino é não contínuo. Novas melhoras foram propostas por Blackman e Kellerman.

Born e Von Karman desenvolveram uma teoria e propuseram um modelo segundo o qual o meio cristalino não é suposto um contínuo tal como na teoria de Debey. De acordo com o modelo de Born e Von Karman os átomos no cristal interagem entre si como osciladores harmônicos. É escrita a equação diferencial de movimento para cada um dos átomos de uma célula unitária. São supostas como soluções dessas equações diferenciais ondas planas que nos levam às relações de dispersão. Até aí, um problema puramente mecânico pois apenas estamos interessados nos modos de vibração. Porém o problema do calor específico dos sólidos é estatístico, bem como o é o da energia vibracional do cristal. A energia vibracional do cristal é a uma temperatura T :

$$E = \int f(\nu) E(\nu) d\nu$$

onde $f(\nu)$ é o espectro vibracional do cristal que no caso particular do modelo de Debey é:

$$f(\nu) d\nu \sim \nu^2 d\nu$$

e

$$E(\nu) \equiv \langle \epsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

a energia media do oscilador a uma temperatura T .

O espectro de frequencias no modelo de Born e Von Karman para um arranjo unidimensional de átomos de massa m igualmente espaçados, tendo em vista a interação de um átomo generico com seus dois primeiros vizinhos é :

$$\omega = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \operatorname{sen}\left(\frac{qa}{2}\right)$$

α - constante de "mola" atômica

q - vetor de onda da rede recíproca

TEORIA DO CALOR ESPECÍFICO PARA UMA REDE UNIDIMENSIONAL

É interessante aqui desenvolvermos a teoria do calor específico de uma rede unidimensional de átomos idênticos segundo o modelo de Born Von Karman. Devido às condições de contorno (cristal unidimensional finito) só serão permitidos valores do vetor de onda da rede recíproca que obedeçam a seguinte relação:

$$q = \frac{n\pi}{L}$$

onde

$$(n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots)$$

L é o comprimento da cadeia unidimensional

Como sabemos, na primeira metade da zona de Brillouin estão contidos todos os modos vibracionais da cadeia.

A energia vibracional do "cristal unidimensional" a uma temperatura T será:

$$E = \int_0^{n_{\text{máx}}} \frac{\hbar\omega}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)} dn$$

como

$$dn = \frac{L}{\pi} dq \quad n_{\text{máx}} = \frac{\pi}{a}$$

$$E = \int_0^{\frac{\pi}{a}} \frac{\hbar\omega}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)} \frac{L}{\pi} dq$$

Tomemos a relação de dispersão

$$\omega = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}} \operatorname{sen}\left(\frac{qa}{2}\right)$$

Fazendo a derivada:

$$\frac{dw}{dq} = \underbrace{\sqrt{\frac{4a}{m}}}_{w_{\max}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \frac{a}{2}$$

$$\frac{dq}{dw} = \frac{2}{aw_{\max} \cos\left(\frac{qa}{2}\right)}$$

$$\frac{dq}{dw} dw' = \frac{2 dw}{aw_{\max} \cos\left(\frac{qa}{2}\right)} \quad \left\{ \cos^2 \frac{qa}{2} + \sin^2 \frac{qa}{2} = 1 \right\}$$

$$\cos \frac{qa}{2} = \sqrt{1 - \sin^2 \left(\frac{qa}{2}\right)}$$

$$\frac{dq}{dw} dw = \frac{2 dw}{aw_{\max} \left(1 - \sin^2 \frac{qa}{2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{2 dw}{aw_{\max} \left(1 - \frac{w^2}{w_{\max}^2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{dq}{dw} dw = \frac{2 dw}{a \left(w_{\max}^2 - w^2\right)^{\frac{1}{2}}}$$

A energia será:

$$E = \frac{2L}{\pi a} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{\hbar \omega \, d\omega}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right) \left(\omega_{\text{máx}}^2 - \omega^2 \right)^{\frac{1}{2}}}$$

Claro está que a obtenção da expressão que dá o calor específico em função da temperatura é obtida pela diferenciação em relação a T .

Tomemos a expressão que dá a Energia Vibracional e derivemo-la em relação a temperatura

$$C_V = \frac{2L}{\pi a} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{\hbar \omega \, d\omega}{\left(\omega_{\text{máx}}^2 - \omega^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right)^2} \cdot \frac{\hbar \omega}{kT^2}$$

$$C_V = k \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right)^2} \cdot \frac{2L}{\pi a} \cdot \frac{d\omega}{\left(\omega_{\text{máx}}^2 - \omega^2 \right)}$$

Se a distribuição de frequências é conhecida nós podemos calcular o calor específico da seguinte maneira:

$$C_V = k \int_0^{\infty} \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right)^2} g(\omega) \, d\omega$$

Cumpre-nos dizer que o problema do calor específico dos sólidos é estatístico, isto é, o seu estudo envolve discussões acerca da Mecânica Estatística. Ainda cumpre salientar que o calor específico pode ser estudado sem pormenores, pela Termodinâmica.

Ao calcularmos as curvas de dispersão, sejam elas através do modelo de Born Von Karman por exemplo, estamos resolvendo um problema puramente mecânico. Não faz sentido a pergunta : a que a Temperatura é obtida (ω versus q) ?

Quando calculamos a curva de dispersão estamos tão somente interessados nos modos de vibração (problema puramente mecânico) e tal como nos é sabido a temperatura não se constitui em variável mecânica. Ao estudarmos contudo o problema dos Calores Específicos faz necessário que saibamos a energia média de um oscilador a temperatura T , problema esse eminentemente estatístico.

CALOR ESPECÍFICO ELETRÔNICO

Já adiantamos que o cálculo da Energia de um gás de partículas livres conduzindo a um valor $E = \frac{3}{2} NK T$, não nos fornece um bom caminho para explicar o calor específico eletrônico. Com efeito, a hipótese de partículas livres é mantida; somente variamos o tratamento uma vez que os eletrons obedecem a estatística de Fermi Dirac. Deveremos passar pois para uma descrição quanto-mecânica.

O Modelo Quanto-Mecânico

O modelo quanto-mecânico será o da partícula livre confinada a uma caixa de volume V .

Inicialmente vamos resolver a Equação de Schrodinger para uma partícula livre confinada a um segmento.

A equação de Schrodinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ nos dará :

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi = E\Psi$$

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{\partial x^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi$$

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0$$

Esta é uma equação diferencial linear homogênea, a coeficientes constantes, de segunda ordem que é resolvida através de uma equação (polinômio) característico.

Confinemo-nos pois a solução:

$$\Psi = A \sin(kx + \delta)$$

$$\delta = 0$$

$$\Psi = A \sin(kx)$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1)$$

As nossas condições de contorno são as seguintes:

$$V = 0 \quad \text{no intervalo} \quad 0 < x < L$$

Os pontos $x=0$ e $x=L$ são "pontos rígidos" e "intransponíveis", logo a partícula de massa m , nesses pontos, deverá ter função de onda nula por um requisito de continuidade uma vez que fora do intervalo $0 < x < L$ a partícula terá função de onda nula. Em outras palavras, a partícula está confinada ao intervalo $0 < x < L$

$$\Psi|_{x=L} = A \sin(kL) = 0 \quad \Rightarrow \quad kL = m\pi$$

$$(m = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad k = \frac{m\pi}{L} \quad k^2 = \frac{m^2\pi^2}{L^2} \quad (2)$$

$$(1) \doteq (2)$$

logo

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{m^2\pi^2}{L^2} \quad E_m = \frac{m^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

$$(m = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

que são os autovalores de Energia para o caso unidimensional. Para o caso tridimensional a generalização é imediata uma vez que as funções de onda para cada uma das direções linearmente independentes $\{x, y, z\}$ são calculadas independentemente das demais.

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x) \Psi(y) \Psi(z)$$

o que equivale a dizer que as auto-energias

$$E_{\text{Total}} = E_{(x)} + E_{(y)} + E_{(z)}$$

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \quad (m_x, m_y, m_z = 0, 1, 2, \dots)$$

Essas são as nossas auto-energias do Sistema. — As nossas auto-funções correspondentes são:

$$\Psi(x, y, z) = \text{Const} \sin\left(\frac{m_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{m_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{m_z \pi z}{L}\right)$$

Agora vai nos interessar, a fim de que possamos tratar quanticamente o problema do calor específico eletrônico, o cálculo do número possível de funções de onda correspondentes às quantidades de movimento lineares entre p e $p+dp$.

A energia cinética $E = \frac{p^2}{2m}$

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \underbrace{(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)}_{R^2}$$

$$R^2 = \frac{p^2 L^2}{\pi^2 \hbar^2} \quad \dots \quad R = \frac{pL}{\pi \hbar}$$

O número de distintos $\{m_x, m_y, m_z\}$ correspondentes ao domínio entre R e $R+dR$ é evidentemente um oitavo da esfera de raio R uma vez que os nossos números quânticos são definidos positivos.

$$\frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{1}{8} 4\pi \frac{p^2 L^2}{\pi^2 \hbar^2} dR$$

$$dR = \frac{L}{\pi \hbar} dp$$

$$\frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{1}{8} 4\pi \frac{p^2 L^2}{\pi^2 \hbar^2} \frac{L}{\pi \hbar} dp$$

$$\frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{1}{8} \frac{4\pi p^2 L^3}{\pi^3 h^3} dp$$

$$h = \frac{h}{2\pi}$$

$$h^3 = \frac{h^3}{8\pi^3}$$

$$\frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{1}{8} \frac{4\pi p^2 L^3}{\pi^3} \frac{8\pi^3}{h^3} dp$$

$$\frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = 4\pi p^2 dp \frac{L^3}{h^3}$$

Até então não fizemos restrição alguma ao tipo de partícula — Tão apenas fizemos uma descrição quanto mecânica para o problema da partícula livre confinada a um receptáculo, independentemente da partícula ser férmion ou bóson. No caso de bósons não há restrição alguma ao número de partículas que ocupam o mesmo estado porém se estivermos trabalhando com férmions a introdução da restrição que se constitui no princípio de Pauli faz-se necessária. De acordo com o princípio de Pauli dois elétrons em um sistema não podem ter todos os quatro números quânticos iguais --- Se são iguais seus três números quânticos espaciais (orbitais) eles necessariamente tem que possuir números quânticos de spin distintos entre si --- Um será spin pr'a cima ("spin up") o outro spin pr'a baixo ("spin down"). A função de onda descrevendo um sistema de férmions deverá ser antissimétrica a fim de que a restrição fundamental que é o princípio de Pauli seja incluída. Se quisermos incluir o princípio de Pauli no nosso resultado obtido anteriormente deveremos incluir dois valores possíveis de

spin para um dado volume unitário do espaço de fase. Assim, o número possível de estados correspondentes a um domínio dp é igual a

$$f(p) dp = 8\pi p^2 dp \frac{V}{h^3} \quad V = L^3$$

Vejamos agora a distribuição de Fermi-Dirac a fim de que fiquemos com a infraestrutura necessária para atacarmos o problema do calor específico eletrônico. Podemos também trabalhar com uma $f(E)$ em vez de uma $f(p)$.

$$f(E) dE = 8\pi 2mE \sqrt{2m} \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} dE \frac{V}{h^3}$$

$$f = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} dE \quad \therefore \quad f(E) dE = \text{const.} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$\text{onde constante} = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3}$$

Dentre o número possível de estados num domínio de energia entre E e $E+dE$ denotado por $f(E)$ existe uma quantidade de electrons ocupando estados entre E e $E+dE$ de tal maneira que

$$dE \frac{N(E)}{f(E)} = F(E) dE$$

$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{\alpha + E}{kT}} + 1}$$

que é a lei de distribuição de Fermi que decorre da contagem admitindo que as partículas são idênticas indistinguíveis e obedientes ao princípio de Pauli.

Definamos α por $\{-E_F/kT\}$; E_F = energia de Fermi.

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

depois discutiremos a conveniencia da definição e principalmente o sentido que ela encerra.

A função de Fermi pode ser interpretada naturalmente como a probabilidade de ocupação dos electrons livres a uma temperatura T num domínio $\{E, E + dE\}$.

$$N(E) dE = f(E) F(E) dE$$

Faz-se conveniente a análise da função de Fermi a uma temperatura $T = 0^\circ K$; (o subscripto 0 faz referencia a temperatura $T = 0^\circ K$),

$$\text{se } E > E_{F_0} \Rightarrow F(E) = \frac{1}{e^{\frac{\text{número positivo}}{0}} + 1} = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = \frac{1}{\infty} = 0$$

$$\therefore F(E) = 0$$

$$\begin{aligned} \text{se } E < E_{F_0} \Rightarrow F(E) &= \frac{1}{e^{\frac{\text{número negativo}}{0}} + 1} = \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{e^{\infty}} + 1} \\ &= \frac{1}{\frac{1}{\infty} + 1} = \frac{1}{0 + 1} = 1 \quad \therefore F(E) = 1 \end{aligned}$$

em resumo : . (para $T = 0^\circ k$)

$$\text{se } E > E_{F_0} \Rightarrow F(E) = 0$$

$$\text{se } E < E_{F_0} \Rightarrow F(E) = 1$$

Podemos interpretar da seguinte maneira: A $0^\circ K$ a probabilidade de que achemos um dado electron numa faixa de energia subentendida pelo intervalo $0 < E < E_{F_0}$ é 1, portanto certeza. Por outro lado, a probabilidade de que encontremos um dado electron numa faixa de energia subentendida por $E > E_{F_0}$, é portanto zero. Na temperatura do zero absoluto todos os níveis abaixo do nível de Fermi são preenchidos e todos os outros acima do nível de Fermi são vagos. Em outros termos, todos os estados possíveis são favoráveis.

$$\int_0^{E_{F_0}} N(E) dE = \int_0^{E_{F_0}} f(E) F(E) dE = N$$

$$N = \int_0^{E_{F_0}} \text{Const. } E^{\frac{1}{2}} dE \quad \text{Const.} = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

$$N = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{E_{F_0}} E^{\frac{1}{2}} dE \quad N = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{2}{3} E_{F_0}^{\frac{3}{2}}$$

$$\left(\frac{3 N h^3}{8 \pi V (2m)^{3/2}} \right)^{2/3} = E_{F_0}$$

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} = E_{F_0}$$

$n = \frac{N}{V}$ número de electrons por unidade de volume

$$E_{F_0} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}$$

A energia de Fermi depende do número de electrons por unidade de volume. Podemos calcular a energia cinética média dos electrons a temperatura do zero absoluto:

$$\langle E_0 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{E_{F_0}} E f(E) dE$$

$$\langle E_0 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{E_{F_0}} \text{const} \cdot E^{3/2} dE = \frac{1}{N} \text{const} \frac{2}{5} E_{F_0}^{5/2}$$

$$\langle E_0 \rangle = \frac{3}{5} E_{F_0}$$

Até então dedicamo-nos à análise para uma temperatura $T=0K$ — Dedicamo-nos pois à análise do problema tendo em vista uma temperatura T tal que: $KT \ll E_F$

Inicialmente para $T \neq 0$; A função de Fermi será para $E = E_F$:

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1} = \frac{1}{e^{0/KT} + 1} = \frac{1}{e^0 + 1} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2} \quad \therefore F(E) = \frac{1}{2}$$

Dedicamo-nos agora à análise do caso: $E_F - E \gg KT$

Apliquemos o processo comparativo

$$\text{Sejam } \left\{ \begin{array}{l} E_F = 50 \\ E = 10 \\ KT = -40.000 \end{array} \right\}$$

A função de Fermi

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

ficará:

$$F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{10-50/40.000} + 1} = \frac{1}{e^{-40/40.000} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{1000} + 1}$$

$$\therefore F(E) \approx \frac{1}{0+1} = 1 \quad \therefore F(E) \approx 1$$

Quando E fôr se aproximando de E_F , $F(E)$ vai caindo lentamente;

Quando E fôr igual a E_F ,

$$F(E) = 1/2.$$

Vejamos o caso em que $(E - E_F) \gg kT$:

A função de Fermi $F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$ ficará: $F(E) \approx \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}}$

pois $\frac{(E-E_F)/kT}{e} \gg 1$

o que justifica o fato de desprezarmos o 1 que aparece no denominador de $F(E)$. Desse modo, a função de Fermi cai na função clássica da distribuição de Maxwell-Boltzman. No caso aqui analisado por nós, $kT \ll E_F$, o nível de Fermi deverá ser dado por

$$N = \int_0^{\infty} f(E) \frac{dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

enquanto que a energia média dos electrons é dada por:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} f(E) \frac{E dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

Resta-nos pois resolver essas duas últimas integrais; Sommerfeld as resolveu obtendo os seguintes resultados:

$$E_F \approx E_{F_0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right]$$

$$\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right]$$

Já dispomos de todos os elementos necessários para o cálculo do calor específico eletrônico; Como sabemos, $C_V = d\langle E \rangle / dT$

Assim,

$$C_V = \langle E_0 \rangle \frac{5\pi^2}{12} \frac{k^2}{E_{F_0}^2} 2T$$

$$C_V = \langle E_0 \rangle \frac{5\pi^2 k^2}{6 E_{F_0}^2} T$$

Trabalhando mais o resultado, tendo em vista $\langle E_0 \rangle = \frac{3}{5} E_{F_0}$:

$$C_V = \frac{3}{5} E_{F_0} \frac{5 \pi^2 k^2}{6 E_{F_0}^2} T \quad \dots \quad C_V = \frac{\pi^2 k^2}{2 E_{F_0}} T = \pi^2 \left(\frac{T}{2 T_F} \right) k$$

onde $E = k T_F$

Deste modo fica completamente inteligível, através desse modelo quântomecânico, o resultado experimental para o calor específico eletrônico; Para $E \approx 5 \text{ eV}$ o calor específico eletrônico a temperaturas ambientes é em torno de $k/40$, muito menor que o calculado admitindo-se a teoria clássica.

Passemos agora a uma colocação sobre o calor específico do sólido como constituído de rede e electrons. Segundo a teoria de Debey, que descreve a parte da rede como um meio contínuo, o calor específico na região de baixas temperaturas obedece a relação funcional

$$C_V \sim T^3$$

Por outro lado, o calor específico eletrônico no esquema aqui exposto, nos fornece um resultado: $C_V \sim T$

Para o material todo, computando-se as partes atômica e eletrônica:

$$C_V = A T = B T^3$$

onde A é um coeficiente a ser determinado através da experiência. Cumpre-nos dizer que em certo domínio de temperatura, o calor específico eletrônico referente ao termo linear contribui para o calor específico total com maior ponderabilidade que o termo de potência cúbica relativo às vibrações da rede, calculada dentro do esquema teórico de Debey. Cumpre-nos agora uma crítica a esse modelo no sentido em que as hipóteses envolvidas são deveras simplificadoras. Mais razoável seria, do ponto de vista de uma hipótese mais realista, que os electrons não fossem considerados livres mas sujeitos a um potencial periódico caso o material esteja na forma cristalina ou mesmo sujeito a um potencial aperiódico se o caso for de um material amorfo. Ainda com relação aos materiais amorfos deveremos colocar que os esquemas de abordagem a fim de que se estude suas propriedades físicas (calor específico por e-

xemplo) são necessariamente outros pois não seria justo o uso de conceitos que envolvem simetria como o da zona de Brillouin, nem de instrumentais matemáticos como a teoria de grupos, tanto quanto sabemos, somente aplicada a sistemas cristalinos. Em relação à hipótese simplificadora a qual nos referimos, a situação pode ser "salva" um pouco, admitindo-se que a interação é incluída através do "tudo se passa como se fosse" elétron "livre" porém com uma dada massa efetiva maior que a massa para o elétron livre. Cumpre-nos explicar porque é pequeno o número de elétrons que contribuem para o calor específico. Muitos dos elétrons tem considerável energia cinética a baixas temperaturas decorrendo isso do princípio de Pauli; assim somente são aceitáveis excitações térmicas de elétrons dentro de estados não ocupados o que é possível só para elétrons na vizinhança do nível de Fermi. Os elétrons na região de baixas energias necessitam também de grande energia de excitação.

CAPÍTULO V

ESTUDO DE PROPRIEDADES

DE UM GAS DE ELETRONS

A BAIXAS TEMPERATURAS

Estudo de propriedades de um gás de electrons (gás degenerado)

Desenvolveremos aqui neste capítulo, algumas considerações sobre um gás degenerado de electrons. Para um gás de electrons a baixas temperaturas, a estatística de Maxwell-Boltzmann não pode ser aplicada. Nesse domínio de temperaturas, aparecem fenomenos que somente são razoavelmente explicados se fizermos intervir a estatística quântica. Sendo os electrons partículas de Fermi, o caminho natural é a aplicação da lei de distribuição de Fermi-Dirac para o estudo de tais fenomenos pois das duas estatísticas fundadas no princípio da indiscernibilidade, somente a de Fermi inclui a restrição fundamental que se constitui no princípio de Pauli.

A energia livre $F = U - TS$ de um gás degenerado de electrons se deduz tendo em vista a relação de Boltzmann

$$S = k \ln P$$

onde P se refere à probabilidade de uma distribuição. Efetivamente essa probabilidade é dada por :

$$P \equiv W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$

que é o resultado obtido tendo-se em vista os pre-supostos de partículas idênticas indiscerníveis e obedientes ao princípio de Pauli. Evidentemente a lei de distribuição de Fermi-Dirac é concluída a partir da distribuição mais provável, isto é, de probabilidade máxima. Assim, fica claro da relação de Boltzmann que a condição de distribuição mais provável é também condição de entropia máxima S .

A energia total do sistema é : $U = \sum_i n_i \mu_i, \quad (\mu_i \equiv E_i)$

ou

$$U = \sum_i n_i E_i$$

Aquí,

$$\alpha \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \equiv \left\{ \frac{E_i - \xi}{kT} \right\}$$

Com o auxílio de:

$$m_i = \frac{g_i}{e^{(\xi - E_i)/kT} + 1}$$

lei de distribuição de F-D

$$S = k \ln \prod_i \frac{g_i!}{m_i! (g_i - m_i)!}$$

entropia

$$\ln R! = R \ln R - R$$

fórmula de Stirling.

a energia livre para um sistema de N electrons, onde ξ é o potencial químico, é :

$$F_{\text{el.}} = N\xi - kT \sum_i \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - E_i}{kT}\right) \right\}$$

Estamos interessados em tratar essa energia livre não como um somatório sobre um número discreto de estados e sim sobre um contínuo através de uma integral. Tal processo se justifica se o sistema é composto por um número suficientemente grande de electrons e de estados, de tal maneira que esses ultimos formem um quasi-contínuo que admita tratamento por meio de uma integral.

Fazemos pois intervir uma densidade de estados e a expressão

$$F_{\text{el.}} = N\xi - kT \sum_i \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - E_i}{kT}\right) \right\}$$

dará lugar à expressão:

$$F_{\text{el.}} = N\xi - kTV \int \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - E_i}{kT}\right) \right\} N(\epsilon) d\epsilon$$

onde $N(\epsilon)$ é a densidade de estados eletronicos e V é o volume do metal.

Assim, a expressão acima dá a energia livre para o gás eletrônico degenerado de nosso interesse aqui na nossa pesquisa.

Sobre as propriedades eletrônicas a baixas temperaturas.

Vamos agora passar ao estudo de algumas propriedades eletrônicas a baixas temperaturas. Admitimos a aproximação adiabática segundo a qual a dinâmica do sistema pode ser dividida nas dinâmicas eletrônica e da rede, respectivamente. Diferentemente do domínio das temperaturas ambientes onde a contribuição dos elétrons ao calor específico dos metais é notadamente pequena face à contribuição dos átomos da rede, no domínio de suficientemente baixas temperaturas a contribuição eletrônica é consideravelmente maior que a contribuição devido à rede.

A energia livre total do sistema é:

$$F = F_{\text{elet.}} + F_{\text{rede}}$$

Como no domínio de baixas temperaturas

$$C_{V_{\text{elet.}}} \sim T \qquad C_{V_{\text{rede}}} \sim T^3$$

as contribuições eletrônica e da rede à energia livre do sistema são respectivamente:

$$F_{\text{elet.}} \sim T^2 \qquad F_{\text{rede}} \sim T^4$$

Para o domínio de ~~ben~~ baixas temperaturas (abaixo de 1°K) a contribuição eletrônica é bem maior que a devido à rede, assim:

$$F_{\text{total}} = F_{\text{elet.}} + F_{\text{rede}} \approx F_{\text{elet.}}$$

A dinâmica do sistema metálico fica predominantemente regida pelo comportamento dos elétrons. A fim de que algumas das propriedades eletrônicas sejam estudadas, abordemos o assunto da densidade de estados. Ao elaborar um estudo acerca da dependência da pressão sobre a temperatura de Curie para ligas de níquel-cobre, Land e Ehrenreich propuseram um modelo segundo o qual a densidade de estados $N(\epsilon)$ era dada por

$$N(\epsilon) = W^{-1} g(\epsilon W^{-1})$$

por unidade de volume V do metal. Aqui W denota a largura de banda e $g(\epsilon W^{-1})$ uma função de ϵ e de W^{-1} .

Supõe-se aqui que sendo a largura de banda uma coisa decorrente da estrutura do metal, ela deverá depender da distancia interatômica R . Efetivamente os resultados de Heine usando teoria do espalhamento para metais de transição dão que a largura de banda é algo proporcional ao inverso da quinta potencia da distancia interatômica $W \sim R^{-5}$. Sendo V (volume) relacionado, como é óbvio, com a distancia interatômica R .

$$V \sim R^3 \quad \text{ou,} \quad R \sim V^{1/3}$$

Assim, a largura de banda será:

$$W \sim V^{-5/3}$$

A densidade de estados fica:

$$N(\varepsilon) = V^{5/3} g(\varepsilon V^{5/3})$$

e assim admitimos como válido o resultado combinado, de Land, Ehrenreich e Heine. É notório que a função $g(\varepsilon V^{5/3})$ deverá ser concluída através do resultado termodinâmico

$$\frac{\partial F_{\text{Elet.}}}{\partial V} \sim \frac{E}{V}$$

face a sua grande generalidade. De acôrdo com este procedimento, a função $g(\varepsilon V^{5/3})$ a ser inserida é uma tal que :

$$g(\varepsilon V^{5/3}) = \frac{5}{3} V^{-5/3-1} \ln V / kT \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - \varepsilon}{kT}\right) \right\}$$

Ao inserirmos esta função $g(\varepsilon V^{5/3})$ na densidade de estados $N(\varepsilon)$ e essa, por sua vêz, na energia livre para o nosso sistema eletrônico, temos:

$$F_{\text{Elet.}} = N\xi - kTV \int_{-\infty}^{+\infty} \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - \varepsilon}{kT}\right) \right\} \frac{V^{5/3} V^{-5/3} V^{-1} \ln V \frac{5}{3} d\varepsilon}{kT \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - \varepsilon}{kT}\right) \right\}}$$

$$F_{\text{Elet.}} = N\xi - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{5}{3} \ln V d\varepsilon$$

supondo $\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon = E$ a energia livre para o sistema eletrônico considerado ficará:

$$F_{\text{Elet.}} = N \left\{ -\frac{5}{3} \ln V \right\} \{ E \}$$

Derivando em relação ao volume temos:

$$\frac{\partial F_{\text{Elet.}}}{\partial V} = -\frac{5}{3} \frac{E}{V}$$

Como é fácil de ver esse $5/3$ que aparece na expressão imediatamente acima é devido ao logaritmo do volume que está contido na função

$g(\varepsilon V^{5/3})$. Isso é concluído, da bem conhecida propriedade do logaritmo $\ln V^x = x \ln V$

Ao se fazer a experiência de compressibilidade a baixas temperaturas também se supõe que somente o sistema eletrônico é comprimido pois esse aparece com uma contribuição muito mais relevante à energia livre que a contribuição do sistema rede.

O coeficiente de expansão térmica volumétrica α é definido por:

$$\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / T = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) / \beta$$

β é a compressibilidade.

Fazendo a derivada segunda da energia livre em relação ao volume obtemos:

$$\frac{\partial^2 F_{\text{Elet.}}}{\partial V^2} = \frac{5}{3} \frac{E}{V^2}$$

que posta em forma mais adequada nos dará:

$$\frac{\partial^2 F_{\text{Elet.}}}{\partial V^2} = \frac{40}{9} \left(E - \frac{5}{8} E \right) \frac{1}{V^2}$$

sendo

$$E = T C_E$$

Assim,

$$\frac{\partial^2 F_{\text{Elet.}}}{\partial V^2} = \frac{40}{9} \left(E - \frac{5}{8} T C_E \right) \frac{1}{V^2}$$

E é a energia interna eletrônica enquanto C_E faz referência ao calor específico eletrônico.

Por outro lado deveremos fazer a derivada

$$\frac{\partial F_{\text{Elet.}}}{\partial T \partial V}$$

Sendo $\frac{\partial F_{\text{Elet}}}{\partial V} = -\frac{5}{3} \frac{E}{V}$ e $E = C_E T$

$$\frac{\partial F_{\text{Elet}}}{\partial V} = -\frac{5}{3} \frac{C_E T}{V}; \quad \frac{\partial^2 F_{\text{Elet}}}{\partial T \partial V} = -\frac{5}{3} \frac{C_E}{V}$$

Como $\alpha = -\left(\frac{\partial^2 F_{\text{Elet}}}{\partial T \partial V}\right) \frac{1}{B}; \quad \alpha = \frac{5}{3} \frac{C_E}{(BV)}$

Em função do parâmetro de Gruneisen obteremos:

$$\alpha = \gamma_e \frac{C_E}{(BV)}$$

Assim é concluído que o parâmetro de Gruneisen é o mesmo para todos os metais — seu valor é pois 5/3.

Num quadro, onde estão exibidos parâmetros de Gruneisen para 19 metais podemos ver que experimentalmente

$$0.2 \leq \gamma_e \leq 3.5$$

Tendo em vista que o resultado obtido assim, explica razoavelmente bem alguns metais, não explicando contudo, metais onde o parâmetro de Gruneisen é ou maior ou menor que 5/3, uma modificação e a consequente proposta de um modelo mais elaborado, faz-se necessária. Deveremos mostrar que se fizermos

$$\gamma_e = \left(1 + \frac{\partial \ln N(\epsilon)}{\partial \ln V}\right)$$

com a condição $\frac{\partial}{\partial V} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} N(\epsilon) d\epsilon = 0$

o resultado obtido não é 5/3 e sim 1.

Com efeito,

$$\frac{\partial}{\partial V} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{5}{3} V^{\frac{5}{3}} V^{-\frac{5}{3}} V^{-1} \ln V \frac{d\epsilon}{kT \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - \epsilon}{kT}\right) \right\}} = 0$$

$$\left\{ V^{-1} V^{-1} - \ln V V^{-2} \right\} \frac{5}{3} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{d\epsilon}{kT \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - \epsilon}{kT}\right) \right\}} = 0$$

$$Q = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{d\epsilon}{kT \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - \epsilon}{kT}\right) \right\}} = Q$$

Aquí não precisamos nos preocupar em resolver explicitamente a integral; para os nossos propósitos basta que a consideremos finita. Efetivamente ela o é, mesmo porque não nos interessaríamos se seu resultado fôsse divergente — o resultado igual a zero nos forneceria condição de vínculo com grande arbitrariedade de tal maneira que o resultado finito e diferente de zero nos dá uma condição de vínculo que é um seu caso particular. Esse é pois o caso que nos interessa, mesmo porque é o único caso; os outros casos Hipotéticos foram apenas levantados com o intuito único de verificar a consistência dos nossos resultados. Em síntese, a integral em questão é finita e diferente de zero. Assim,

$$\left\{ \frac{1}{V^2} - \frac{\ln V}{V^2} \right\} \frac{5}{3} Q = 0 \quad Q \neq 0$$

$$\frac{1}{V^2} \frac{5}{3} Q = \frac{\ln V}{V^2} \frac{5}{3} Q$$

Obteremos a condição: $\ln V = 1$

Passemos agora à análise da expressão que dá o parametro de Grüneisen

$$\gamma_e = \left(1 + \frac{\partial \ln N(\epsilon)}{\partial \ln V} \right)$$

Fazendo os cálculos:

$$\frac{\partial \ln N(\epsilon)}{\partial \ln V} = \frac{\partial \ln}{\partial \ln V} \left\{ \frac{5}{3} V^{\frac{5}{3}} V^{-\frac{5}{3}} V^{-1} \ln V \frac{1}{kT \log \left\{ 1 + \exp \left(\frac{\xi - \epsilon}{kT} \right) \right\}} \right\}$$

$$\frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{1}{V} \quad \therefore \quad \partial \ln V = \frac{\partial V}{V}$$

$$\therefore \frac{\partial \ln N(\epsilon)}{\partial \ln V} = V \frac{\partial \ln}{\partial V} \left\{ \frac{5}{3} V^{-1} \ln V \frac{1}{kT \log \left\{ 1 + \exp \frac{\xi - \epsilon}{kT} \right\}} \right\}$$

Façamos:
$$\frac{5}{3} \frac{1}{kT \log \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\xi - \xi}{kT}\right) \right\}} = R$$

Assim,
$$\frac{\partial \ln N(\xi)}{\partial \ln V} = V \left\{ \frac{\partial \ln [R V^{-1} \ln V]}{\partial V} \right\}$$

$$\frac{\partial \ln N(\xi)}{\partial \ln V} = \frac{1}{\ln V} - 1 = \frac{1}{1} - 1 = 0 \quad (\ln V = 1)$$

$$\gamma_e = \left(1 + \frac{\partial \ln N(\xi)}{\partial \ln V} \right) = 1$$

$$\gamma_e = 1$$

Em resumo, o resultado $\gamma_e = 1$ é obtido deste modo enquanto o resultado $\gamma_e = 5/3$ é obtido se fizermos:

$$\gamma_e = \left(\frac{5}{3} + \frac{\partial \ln N(\xi)}{\partial \ln V} \right) ; \quad \frac{\partial}{\partial V} \int_{-\infty}^{\xi_F} N(\xi) d\xi = 0$$

Uma análise crítica da teoria proposta por Shimizu faz-se necessária. Com efeito, ao se admitir o modelo de Land-Ehrenreich em combinação com os resultados de Heine, é proposta uma densidade de estados que é igual ao produto do inverso da largura de banda por uma função g que por sua vez é função somente da energia e do inverso da largura de banda. Vimos também que os resultados de Heine fornecem a seguinte síntese: $W \sim V^{-5/3}$

Queremos mostrar que não é de forma alguma necessária uma dada dependência funcional particular entre a largura de banda W e o volume do metal, para que o resultado termodinâmico

$$\frac{\partial F_{elt.}}{\partial V} \sim \frac{E}{V}$$

seja obtido. Efetivamente se admitirmos uma relação funcional mais geral entre a largura de banda W e o volume V , o resultado termodinâmico acima é também obtido. Seja pois, $W \sim V^{-n}$

onde n é um número real, em princípio qualquer. A densidade de estados será dada por: $N(\epsilon) = V^n g(\epsilon V^n)$

onde
$$g(\epsilon V^n) = \frac{V^{-n} V^{-1} \ln V x}{kT \log \left\{ 1 + \exp \frac{\xi - \epsilon}{kT} \right\}}$$

onde esse x "sai" da potencia a que é elevado o V pois $\ln V^x = x \ln V$. Substituindo essa nova densidade de estados na fórmula da energia livre obtemos:

$$F_{\text{elt.}} = N \left\{ -kTV \int \log \left\{ 1 + \exp \frac{\xi - \epsilon}{kT} \right\} V^n V^{-n} V^{-1} \ln V x d\epsilon / kT \log \left\{ 1 + \exp \frac{\xi - \epsilon}{kT} \right\} \right\}$$

A derivada em relação ao volume nos fornecerá:

$$\frac{\partial F_{\text{elt.}}}{\partial V} = -x \frac{E}{V}$$

Ao se fazer a relação com

$$\alpha = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) \frac{1}{\beta}$$

obtemos

$$\alpha = x \frac{C_E}{\beta V}$$

Comparando essa última com

$$\alpha = \gamma_e \frac{C_E}{\beta V}$$

teremos

$$x = \gamma_e$$

Assim cada metal admite um valor diferente de x . A função $g(\epsilon V^n)$ para cada metal será tal que contenha em sua expressão um $\ln V^x$ que é característico de cada metal. Essa é uma expressão global e termodinamica da complicada estrutura eletrônica de cada metal bem como um reflexo de suas interações a baixas temperaturas posto que as experiencias de compressibilidade nos permitem estudar fenomenologicamente a dinâmica das interações do sistema eletrônico. Assim, é proposta uma modificação no modelo de Land-Ehrenreich que atende melhor aos resultados experimentais.

$$N(\epsilon) = x V^n g(\epsilon V^n)$$

Também o resultado para γ_e é obtido se

$$\gamma_e = \left(x + \frac{\partial \ln N(\epsilon)}{\partial \ln V} \right) ; \quad \frac{\partial}{\partial V} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} N(\epsilon) d\epsilon = 0$$

Sendo uma coisa termodinamica, o valor de n não é a coisa mais relevante — a coisa relevante é a potencia a ser elevada ao $\ln V$

Assim,

$$g_{\text{Metal}}(\epsilon V^n) = (\dots\dots\dots) \ln V^{x_{\text{Metal}}}$$

x característico do metal.

Um modelo fenomenológico para calcular o parâmetro eletrônico de Gruneisen dos metais.

É possível a proposta de um modelo em que o α que aparece na potência do logaritmo da função $g = (\dots\dots\dots) \ln V^\alpha$ admita uma interpretação física com carácter fenomenológico. As ideias centrais que nos guiam a fim de que possamos propor um modelo fenomenológico para calcular o parâmetro de Gruneisen eletrônico de metais são as seguintes: Em primeiro lugar deveremos dizer que a depender do tipo de metal se nobre, de transição, ferromagnético, etc., o hamiltoniano conterá ou não certos termos representativos de interações. Assim sendo, a equação hamiltoniana para cada metal envolve um problema de autovalores $H\Psi = E\Psi$ diferente dos demais problemas de autovalores para os demais metais. Tendo notado, através de uma tabela contendo valores experimentais do parâmetro de Gruneisen para 19 metais, que esse era maior que 2/3 para a grande maioria dos metais estudados, e além disso tendo em vista que o valor $\gamma_e = 2/3$ é inteligível do ponto de vista mesmo do modelo do gas de electrons livres de Sommerfeld, chegamos a conclusão que essas observações nos sugerem que o valor maior que 2/3 para o parâmetro de Gruneisen de grande maioria dos metais é a expressão dum série de interações de tal maneira que o parâmetro estudado seja algo característico de cada metal. O modelo a ser proposto repousa nos requisitos da aproximação adiabática e não pode ser usado para situações em que tal aproximação esteja seriamente comprometida. Outra ideia norteadora foi a relativa à esfericidade da superfície de Fermi em se tratando do modelo do gas de electrons livres de Sommerfeld.

Lembremo-nos de:

$$\frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = 4\pi p^2 dp \frac{h^3}{h^3}$$

Como a superfície de Fermi é algo relativo ao espaço dinâmico, fica claro que a esfericidade da superfície de Fermi é a expressão formal de não interação, para um sistema de férmions não interagentes. Com efeito, esse resultado é obtido ao levarmos em conta somente a parte cinética na equação de Schrodinger; deste modo,

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi = E \Psi$$

onde $\hat{p} = -i\hbar \nabla$

$$\nabla^2 \Psi - \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0$$

Até aqui estamos com a infra-estrutura praticamente pronta para propor que os efeitos de interação possam ser descritos através de uma distorção da esfericidade da superfície de Fermi. Poderemos estudar acerca de que distorção relativa à flutuação da densidade eletrônica está de acordo com os valores experimentais do parâmetro eletrônico de Gruneisen dos metais no domínio de muito baixas temperaturas. Resta-nos agora saber como é essa distorção, e além disso, como a associaremos ao parâmetro de Gruneisen, e ainda, como efetuar os cálculos. Esta é uma das tarefas a que nos propomos nesta pesquisa.

Em primeiro lugar é sabido da literatura que o parâmetro de Gruneisen pode ser calculado pela fórmula

$$\langle \gamma \rangle = \frac{\sum_{\text{t\u00f4dos os modos}} \gamma_k C_v(\omega_k)}{\sum_{\text{t\u00f4dos os modos}} C_v(\omega_k)}$$

onde,

$$\gamma_k = - \frac{\partial \ln \omega_k}{\partial \ln V}$$

γ_k se refere ao parâmetro de Gruneisen para cada modo k e $C_v(\omega_k)$ a função calor específico. Ao admitirmos a aproximação adiabática, a energia livre total do metal é composta e separada em duas partes: a primeira a eletrônica e a segunda a parte da rede. Para domínios de temperaturas relativamente altas, os modos de vibração da rede contribuem para a energia vibracional total do sistema com uma parcela bem mais ponderável que a devida à parte eletrônica. Para o domínio de suficientemente baixas temperaturas o inverso é o que ocorre: a parte eletrônica contribui com um fator ponderal bem maior. Assim,

$$F_{\text{total}} = F_{\text{elet}} + F_{\text{rede}}$$

$$F_{\text{elet}} \gg F_{\text{rede}}$$

$$F_{\text{total}} \approx F_{\text{elet}}$$

As fórmulas para $\langle \gamma \rangle$ e γ_k são propostas para o sistema rede cristalina. Para o sistema eletrônico, que é o que presentemente nos interessa, aparece então o seguinte problema:

De que maneira se pode associar as frequências dos "modos" eletrônicos a fim de que nesse mesmo esquema as coisas tomem um caráter de inteligibilidade?

Dentro do esquema do gás de electrons livres de Sommerfeld podemos propor a seguinte representação:

A Energia de Fermi a temperatura do zero absoluto é associada uma frequência ω que é a frequência do oscilador harmônico. Tudo se passa como se o mar de electrons oscile como osciladores harmônicos de iguais frequências ω .

$$\left\{ E_F \longrightarrow \omega \right\}$$

Alguem poderia argumentar contra essa associação dizendo tratar-se a energia de Fermi de algo decorrente de uma dedução quanto-mecânica onde o potencial envolvido é zero (electrons livres) enquanto que o oscilador harmônico é algo relacionado com o potencial tipo $V \sim x^2$. Uma outra contra argumentação poderia ser no nível da não obediência ao princípio de Pauli no sentido em que os electrons envolvidos não podem ter a mesma frequência e por conseguinte ocuparem todos eles um mesmo estado.

Podemos mostrar que nenhum desses contra argumentos tem qualquer coisa de pertinente.

Em primeiro lugar não se trata de forma alguma de tentar relacionar uma dinâmica sob $V=0$ com uma sob $V \sim x^2$. O que se quer efetivamente é descrever a energia de Fermi para o gás de electrons livres a $0^\circ K$ através de uma frequência — Aí a constante de Plank não se constitui fator de importância. Poderemos associar a Energia de Fermi a

$$E_F = \omega h$$

como a

$$E_F = \lambda h \omega$$

que o resultado encontrado será exatamente o mesmo.

Até aí não há absurdo algum -- Se o que nos interessa são os observáveis, podemos representar uma dinâmica qualquer em princípio, por um potencial qualquer, que fique na nossa lembrança que o que vai nos revelar se a representação é boa ou má é a sua aplicabilidade ou não no contexto de tornar as coisas inteligíveis.

Quanto à segunda contra argumentação cumpre-nos dizer que o próprio resultado E_{F_0} para a energia de Fermi do gás de electrons livres a temperatura do zero absoluto inclui a restrição que se constitui no

princípio de Pauli. Ademais, o fato de representarmos o sistema de mer eletrônicos como um conjunto de osciladores de mesma frequência não significa que cada um desses electrons esteja na mesma frequência, ou, o que é mais grave ainda, que todos os electrons estejam em um mesmo estado. Efetivamente, ao conjunto todo de electrons é associado uma frequência única o que é o reflexo de um fenômeno coletivo global.

Assim, não notamos inconsistência teórica alguma nessa associação, e além disso, deveremos dizer que encaramo-la apenas como uma representação.

Para o gás de electrons de Sommerfeld, temos:

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} = \frac{1}{2} \hbar \omega_k \quad \left(n = \frac{N}{V} \right)$$

onde n é a densidade eletrônica

N = número de electrons no metal

V = volume

$$\omega_k = \frac{\pi h}{m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}$$

Tendo em vista

$$\gamma_k = - \frac{\partial \ln \omega_k}{\partial \ln V}$$

$$\gamma_k = - \left\{ \frac{\partial}{\partial \ln V} \left[\frac{\pi h}{m} \left(\frac{1}{8\pi} \right)^{2/3} N^{2/3} V^{2/3} \right]_k \right\} \quad \therefore \quad \gamma_k = \frac{2}{3}$$

para todos os "modos k " e além disso para todos os metais

Tendo em vista que o calor específico no domínio de bem baixas temperaturas é:

$$C_v \sim T$$

$$C_v = \frac{\pi^2 k_B^2}{2 E_{F_0}} T$$

onde

$$C_v(\omega)_k = \frac{\pi^2 k_B^2}{2 E_{F_0}(\omega)_k}$$

O parâmetro de Gruneisen eletrônico será:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{\sum_{\text{Todos os modos}} \gamma_k C_v(\omega)_k}{\sum_{\text{Todos os modos}} C_v(\omega)_k} = \frac{\sum \frac{2}{3} \frac{\pi^2 k_B^2}{2 \hbar \{ \omega \}_k} T}{\sum \frac{\pi^2 k_B^2}{2 \hbar \{ \omega \}_k} T}$$

$$\therefore \langle \gamma \rangle = \frac{2}{3}$$

O resultado experimental para o potássio (K) é concorde com o modelo do gás de electrons livres de Sommerfeld.

Para o potássio (K) $\gamma_e \cong \frac{2}{3}$

Para a grande maioria dos metais esse resultado teórico não satisfaz bem o observável da experiência e assim, faz-se necessário uma teoria mais elaborada.

Olhando-se mais concretamente para o problema é notável que o modelo de Sommerfeld não preenche as condições reais pois os electrons de condução somente são livres numa primeira aproximação -- Admitindo pressupostos mais reais deveremos dizer que os electrons estão sujeitos a potenciais periódicos (no caso de cristais) e além disso a um conjunto de efeitos outros tais como de correlação "exchange" (troca), etc.

Em nosso modelo os efeitos de interação são representados por uma função da densidade eletrônica que distorce e torna a superfície de Fermi não esférica.

A nova energia, já incluídos fenomenologicamente os efeitos de interação, pode ser representada por

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

onde χ é uma função de ρ (densidade eletrônica)

Vamos associar essa energia a uma frequência ω'_k de uma tal maneira que

$$E_F \longrightarrow \{\omega'_k\}$$

Assim,

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3} V^{-2/3} + \chi(\rho) = \frac{\omega'_k h}{2\pi}$$

$$\omega'_k = \frac{h\pi}{m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3} V^{-2/3} + \frac{2\pi}{h} \chi(\rho)$$

Pela fórmula que dá o parâmetro de gruneisen para cada K-ésimo modo

$$\gamma_k = - \frac{d \ln \omega'_k}{d \ln V}$$

onde

$$\rho = f(V)$$

A derivação dá:

$$\{Y\}_k = - \frac{\partial}{\partial \ln V} \left\{ \ln \frac{h^3}{m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3} - \frac{2}{3} \ln V + \ln \frac{2\pi}{h} + \ln \chi(\rho) \right\}$$

$$\{Y\}_k = -V \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \ln \frac{h^3}{m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3} - \frac{2}{3} \ln V + \ln \frac{2\pi}{h} + \ln \chi(\rho) \right\}$$

$$\{Y\}_k = -V \left\{ -\frac{2}{3} \frac{1}{V} + \frac{\partial}{\partial V} \ln \chi(\rho) \right\}$$

Levando-nos pela sugestão segundo a qual a densidade é inversamente proporcional ao volume atômico, podemos também sugerir

$$\chi(\rho) \sim \frac{1}{V} = V^{-1}$$

então,

$$\{Y\}_k = -V \left\{ -\frac{2}{3} \frac{1}{V} - \frac{\partial}{\partial V} \ln V \right\}$$

$$\{Y\}_k = -V \left\{ -\frac{2}{3} \frac{1}{V} - \frac{1}{V} \right\} = \frac{2}{3} + 1 = \frac{5}{3}$$

$$\gamma_k = \frac{5}{3}$$

Se nós sugerimos

$$\chi(\rho) \sim V^{-1/3}$$

$$\gamma_k = 1$$

Se de uma maneira geral nós propusermos uma

$$\{w'_k\} = \frac{h^3}{m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3} V^{-2/3} + \frac{2\pi}{h} V^{-s}$$

§ pertencente ao corpo dos reais

A fórmula

$$\gamma_k = \frac{d \ln \omega_k'}{d \ln V}$$

nos dará

$$\gamma_e = -V \left\{ -\frac{2}{3} \frac{1}{V} - s \frac{d}{dV} \ln V \right\} \therefore \gamma_e = \left\{ \frac{2}{3} + s' \right\}$$

assim, podemos, através de um imediato e simples "fitting" com os resultados experimentais do parametro de Gruneisen, concluir qual a distorção s' na superfície de Fermi de cada metal. Na próxima página é mostrada uma tabela contendo resultados experimentais do parametro de Gruneisen, bem como, da distorção s' concluída da expressão de ω_k' . Realmente dentre os 19 metais estudados, 17 estão razoavelmente descritos nesse modelo, mas acontece que o Cádmiio e o Tungstênio nos apresentam resultados tais que nos sugerem uma discussão: de fato representamos os efeitos de interação através de uma flutuação na densidade eletrônica de tal maneira que quando a interação fôsse zero ($V=0$) o s' seria zero e $\gamma_e = 2/3$ tal como é concluído do modelo do electron livre de A. Sommerfeld. Acontece porém que quando a constante de Gruneisen é menor que 2/3 a "distorção" é representada por um s' negativo e a interpretação deste s' como efeito de interação requer discussão. Essa discussão não será feita aqui uma vêz que ela exige pesquisa ulterior e talvez seja uma dificuldade do presente e simples modelo.

Procurando uma justificativa teórica para a forma da função flutuação $\chi(\rho)$, deveremos dizer que

$$\chi(\rho) \sim V^{-1/3}$$

admite uma interpretação que tomaremos, com as devidas reservas, como a seguinte: Efetivamente fizemos a hipótese segundo a qual o parametro de Gruneisen é tanto maior quanto maior fôr o efeito global das interações. Admitindo uma interação coulombiana puntual, teremos a forma

$$U \sim \frac{1}{r}$$

Tendo em vista que $r^3 = V$

$$r = V^{1/3}$$

TABELA I

Metel	Parametro de Cruneisen Experimental	S nas expressões de ω'_K
Mg	1.4	0.74
Al	1.61	0.95
K	2/3	0
V	1.65	0.99
Fe	2.1	1.44
Co	1.9	1.24
Ni	2.0	1.34
Cu	0.91	0.25
Nb	1.5	0.84
Mo	1.5	0.84
Pd	2.1	1.44
Ag	1.18	0.52
Cd	0.5	-0.16
Ta	1.3	0.54
W	0.2	-0.46
Re	3.5	2.84
Pt	2.4	1.74
Au	1.6	0.94
Pb	1.7	1.04

Assim, $U \sim \frac{1}{V^{\frac{1}{3}}} = V^{-\frac{1}{3}}$ $U \sim V^{-\frac{1}{3}}$

Admitindo ainda $U \sim \chi(\rho)$

temos $\chi(\rho) = \lambda(V) V^{-\frac{1}{3}}$

se $\lambda(V) = \text{constante}$

$$\gamma_e = \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \right) \quad \therefore \quad \gamma_e = 1$$

Interpretação da função g do modelo de Land Ehrenreich como relacionada à uma flutuação da densidade eletrônica da superfície de Fermi.

Nos propomos aqui então a mostrar a síntese entre o modelo de Land Ehrenreich modificado e proposto por (Bastos Filho e Shukla—Aceito para publicação em Physics Letters) com o modelo fenomenológico exposto na secção anterior (Bastos Filho e Shukla — a ser submetido a Solid State Communications).

Da nossa análise, mostamos que o resultado termodinamico

$$\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial V} \sim \frac{E}{V}$$

é obtido da energia livre F admitindo um $N(\epsilon) = V^n g(\epsilon V^n)$
($n = \text{qualquer real}$) ao se usar a função g na forma

$$g = \frac{V^{-n} V^{-1} \ln V \alpha}{kT \log \left\{ 1 + \exp \frac{\epsilon - \epsilon}{kT} \right\}}$$

$\alpha = \text{constante.}$

Essa constante é a potencia a que é elevado o logaritmo do volume e aparece devido a muito bem conhecida propriedade dos logaritmos,

$$\ln V^x = x \ln V$$

O parametro de Gruneisen sai, como vimos, também da relação

$$\gamma_e = \left(x + \frac{d \ln N(\epsilon)}{d \ln V} \right)$$

se admitimos

$$\frac{\partial}{\partial V} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} N(\epsilon) d\epsilon = 0$$

Assim a potencia α que aparece no logaritmo do volume na função g é diretamente ligada ao parametro de Gruneisen. Melhor dizendo, como

$$\frac{d \ln N(\epsilon)}{d \ln V} = 0,$$

se admitimos a condição

$$\frac{\partial}{\partial V} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} N(\epsilon) d\epsilon = 0$$

então essa potencia α é o proprio parametro de Gruneisen que é característico de cada metal.

Assim

$$\gamma_e = \alpha$$

Por outro lado, no modelo exposto na secção anterior, o parametro de Gruneisen é obtido de

$$\gamma_e = - \frac{d \ln \omega'_k}{d \ln V}$$

onde $\{\omega'_k\}$ é dado por:

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

δ pertencente aos reais.

Dos cálculos é obtido

$$\gamma_e = \frac{2}{3} + \delta$$

Assim a síntese e a concordancia dos dois aspectos são ambas concluídas se:

$$\alpha = \frac{2}{3} + \delta$$

Desta forma, a potencia logarítmica da função g do modelo de Land Ehrenreich modificado, fica inteligível do ponto de vista do modelo fenomenológico que supõe os efeitos de interação como uma distorção da esfericidade da superfície de Fermi.

9

B I B L I O G R A F I A

1. A. Beiser - Conceitos de Física Moderna (Polígono) 1969.
2. A. Einstein Ann. Physik vol 22 (1909) pag.180
3. A. Sommerfeld Z. Physik 47 (1928) 1.
4. A.J.Dekker - Solid State Physics - Prentice Hall, Inc.
5. A.K.Ghatak, L.S Kothari - An Introduction to Lattice Dynamics Addison-Wesley (1974.)
6. D.C.Wallace, J.Appl. Phys. 41 (1970) p.5055.
7. J.B.Bastos Filho, J.F.C.Machado, M.M.Shukla — Sobre a identificação do parametro que aparece nas leis de distribuição de M-B, B-E e F-D. a ser publicado —Ciencia e Cultura.
8. J.B.Bastos Filho, M.M.Shukla — A Theoretical calculation of electronic Gruneisen parameter for simple metals — a ser publicado — Physics Letters.
9. J.B.Bastos Filho, M.M.Shukla — A Phenomenological model to calculate electronic Gruneisen parameters of metals — submetido Solid State Communications.
10. J.G.Collins Ann. Acad. Fennica A VI 210 (1966)
11. J.G.Collins, G.K.White, C.A.Swenson — J.Low Temp.Phys. (1973)p.69
12. J.de Launay — Solid State Physics vol.2 (1956)
13. Kerson Huang — Statistical Mechanics (John Wiley) 1963
14. K.O.Mclean, C.A.Swenson, C.R.Case — J. Low Temp Phys. 7(1972) 77
15. L. Brillouin — Wave Propagation in Periodic Structures, Dover, New York, 1953
16. Landau, Lifchitz — Mecanique Quantique, Editions Mir, Moscou, 1966
17. M. Born — Física Atomica, 2ª Edição, Fundação Caloute Gulbenkian, Lisboa, 1962
18. M.Born, K.Huang — Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford (1954)
19. M.Born, Th. von Karman — Phys.Z. vol.13 (1912) 297

20. M. Born, Th von Karman, Phys.Z. vol.14 (1913) 15
21. M. Shiozaki, Phys.Letters 50A (1974) 93.
22. N.Bohr - Atomic Physics and human knowledge (Science Editions)
23. W.D.Lang, H.Ehrenreich, Phys.Rev. 168 (1968) 605.
24. N.F.Mott, H.Jones- The Theorie of properties of metals and alloys
(Oxford) (1936).
25. P.A.M.Dirac- Principios de Mecanica Cuantica - Ediciones Ariel
(Barcelona) 1968.
26. P.Debye Ann. Physik vol. 39 (1912) p.789.
27. P.Dennery, A.Krzywicki — Mathematics for Physicist.
Harper Row (1967)
28. R.P.Feynman, Leighton, Sands— Lectures on Physics vol.III
Addison-Wesley (1965)
29. V.Meine, Phys.Rev. 153 (1967) 673.
30. Y.Aharonov, D.Bohm Phys. Rev. vol.115 (1959) 485

RELAÇÃO DOS TRABALHOS
QUE FAZEM PARTE DESTA
TESE

- (1) Sobre a identificação do parâmetro β que aparece nas leis de distribuição de Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein e Fermi Dirac — Aceito para publicação — Ciência e Cultura.
J.B.Bastos Filho, J.F.C.Machado, M.M.Shukla
- (2) A Theoretical calculation of Electronic Gruneisen parameter for simple metals — Aceito para publicação — Physics Letters
J.B.Bastos Filho, M.M.Shukla.
- (3) A Phenomenological model to calculate electronic Gruneisen parameters of metals. — Submetido
Solid State Communications.
J.B.Bastos Filho, M.M.Shukla.