Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Física Moderna II

Profa. Márcia de Almeida Rizzutto

Vimos:

Classicamente: função distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$F_{\mathrm{MB}} = Ae^{-\mathrm{E}_i/kT} = Ae^{-\beta \mathrm{E}_i}$$

A distribuição das partículas, isto é o número de partículas com energia E e E+dE:

$$n(E) = g(E)F_{\mathrm{MB}}$$

Densidade de estados, isto é o número de estados com energia entre E e E+dE

Probabilidade relativa de que um estado de energia seja ocupado

Exercício

1) Em um gás atômico de H (assuma que a distribuição de Maxwell-Boltzmann seja válida) , determine o número relativo de átomos no estado fundamental e no 1º estado excitado, a T=300K, 5000K e 10^6K (neste caso é a temperatura no interior das estrelas)

$$\frac{n(E_2)}{n(E_1)} = \frac{g(E_2)}{g(E_1)} \exp[\beta(E_1 - E_2)]$$

$$\frac{n(E_2)}{n(E_1)} = \frac{g(E_2)}{g(E_2)} \exp[\beta(E_1 - E_2)]$$

estado fundamental (n=1) para o H temos: 1s (l=0) j=1/2
mj=1/2 e -1/2 (isto é 2 estados) e E_1=-13,6eV

estado excitado (n=2)
2s (2 estados) e 2p (l=1) j=1/2 e j=3/2 (6 estados)
total 8 estados e E_1=-3,4eV

$$E_1 - E_2 = -10{,}2eV$$

$$\frac{n(E_2)}{n(E_1)} = \frac{8}{2} \exp[-10{,}2/kT] \begin{cases} \frac{n(E_2)}{n(E_1)} = 4\exp[-404] \approx 10^{-175} \approx 0 & \text{T=300K} \\ \frac{n(E_2)}{n(E_1)} = 4\exp[-23{,}7] \approx 2x10^{-10} & \text{T=5000K} \\ \frac{n(E_2)}{n(E_1)} = 4\exp[-0{,}118] \approx 3{,}55 & \text{T=}10^6\text{K} \end{cases}$$

Para altas temperaturas o fator exponencial ~1 e a razão se aproxima de 4

Vejamos as energias

a) T=300K kT~0.025eV $\frac{n_2}{n_1} =\approx 0$

b) T=5000K kT~0.4eV $\frac{n_2}{n_1} \approx 10^{-10}$

c) T = 10^6K kT~86eV $\frac{n_2}{n_1} \approx 4$

Conclusão

a) T=300K devido a grande diferença de energia entre os dois estados em comparação com a energia térmica kT, existem poucos átomos de H no 1º estado excitado. Explica porque o H na T_{amb} não emite nenhum tipo de radiação

b) T=5000K na superfície do sol, ~10^{13} átomos em cada mol de H atômico se encontra no estado excitado

c) T=10^6K os átomos de H não podem existir em tão altas temperaturas. Os elétrons se dissociam do núcleo para formar um plasma

Funções de distribuição quânticas

Bose-Einstein: $$f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

Einstein explicou a distribuição proposta por Bose

Fermi-Dirac: $$f_{\mathrm{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}$$

Depois que o e^- foi descoberto e Dirac formulou a mecânica ondulatória relativística para spin 1/2., Fermi e Dirac completaram a mecânica estatistica quântica

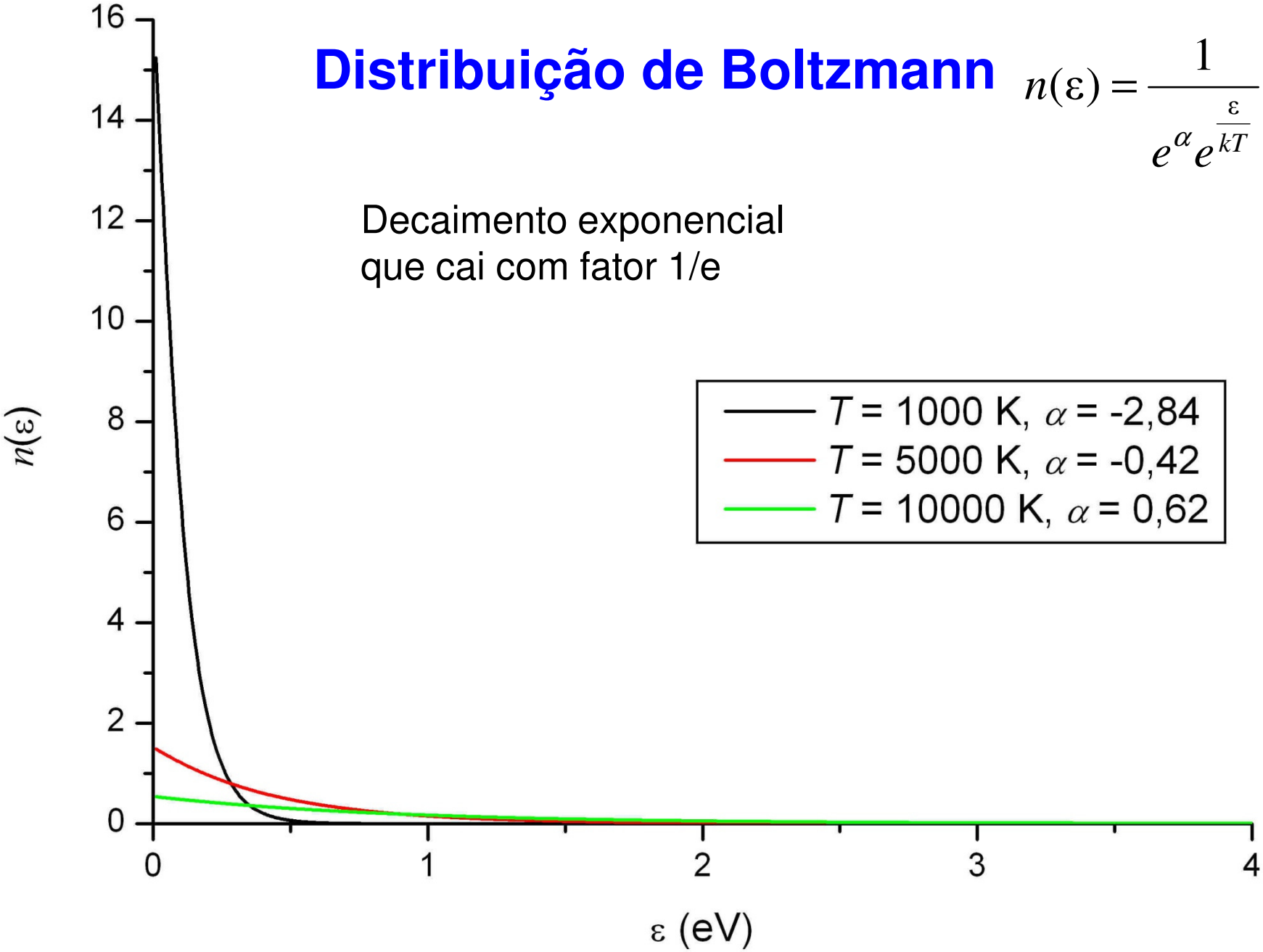
Maxwell-Boltzmann (clássica): $$f_{\mathrm{Boltz}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

Essas funções de distribuição fornecem a probabilidade de ocupação, por intervalo de energia, dos estados de um sistema à temperatura T. Cuidado, pois a taxa de ocupação (ou número médio de partículas por estado), requer o conhecimento de mais um parâmetro, que é a densidade de estados (e a informação de quantas partículas podem ocupar um determinado estado).

Distribuição de Boltzmann

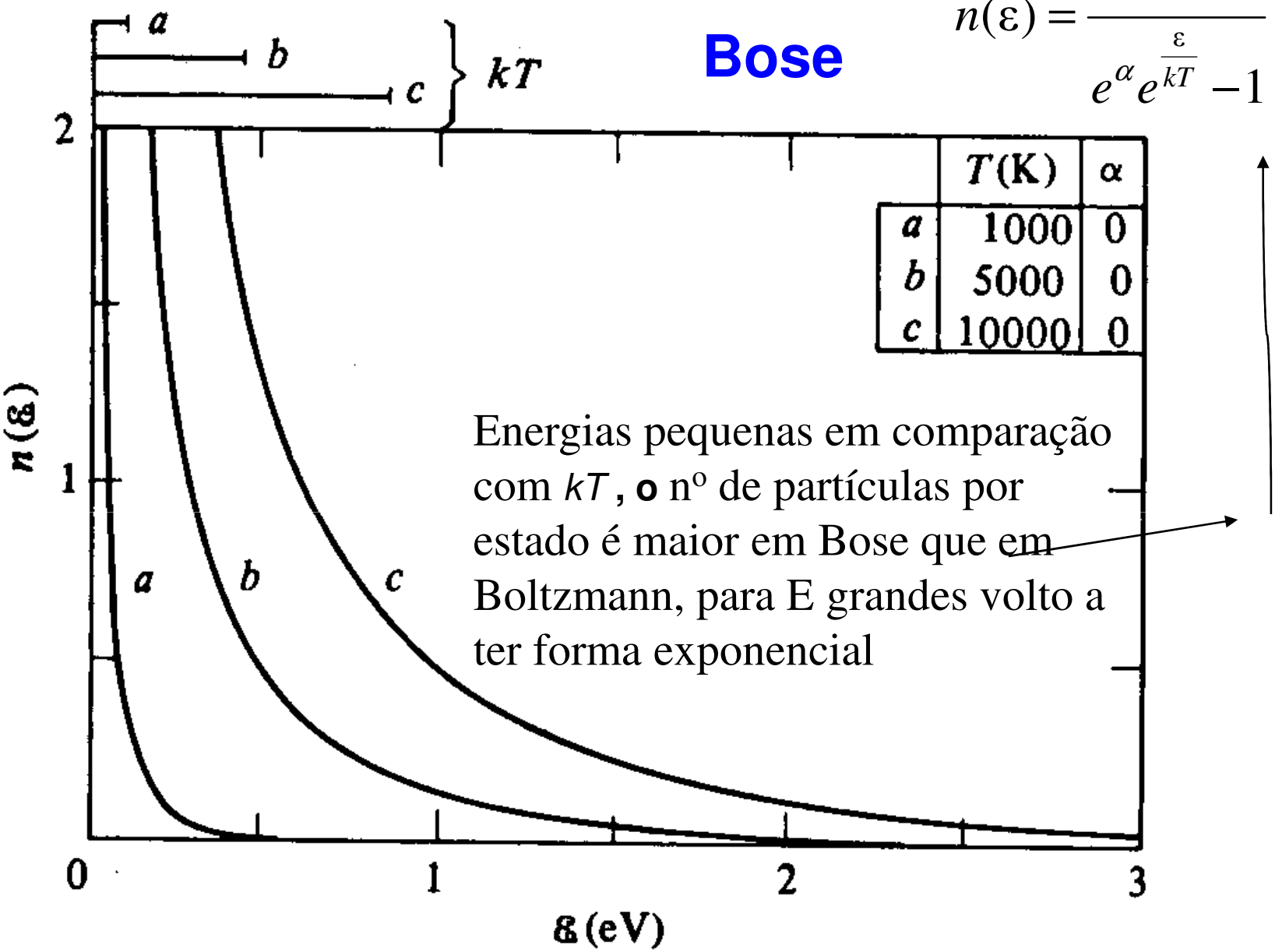
$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

Decaimento exponencial
que cai com fator 1/e



Bose

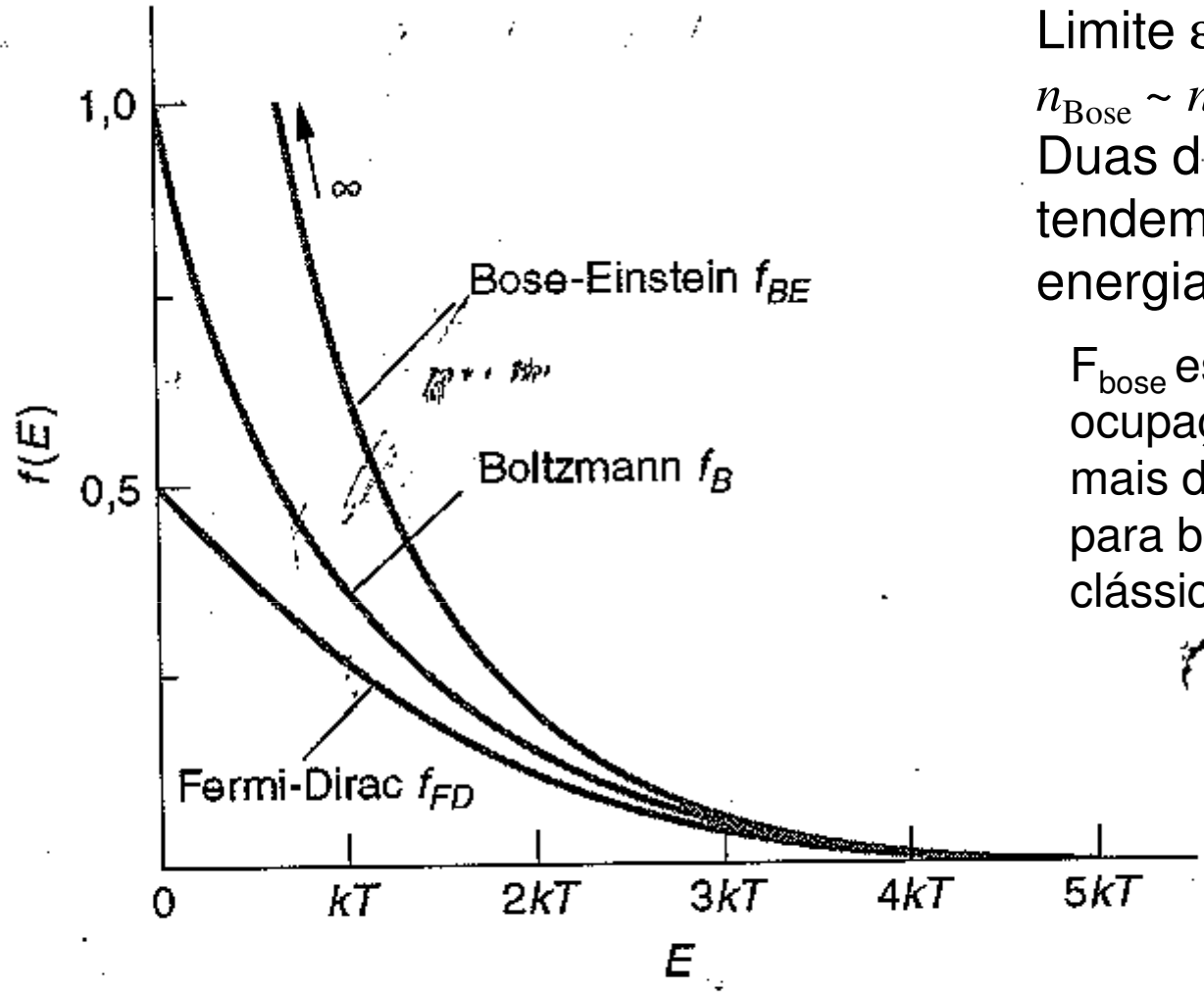
$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$



	T(K)	α
a	1000	0
b	5000	0
c	10000	0

Energias pequenas em comparação com kT, o nº de partículas por estado é maior em Bose que em Boltzmann, para E grandes volto a ter forma exponencial

Comparação das três funções



Limite $\varepsilon >> kT \Rightarrow n_{\text{Boltz}} \sim n_{\text{Bose}} \sim n_{\text{Fermi}} << 1$

Duas distribuições tendem a clássica para energias grandes

F_{bose} está acima de f_{bolt}, a ocupação de um estado por mais de uma partícula é maior para bósons do que para part. clássicas

f_{FD} está abaixo de f_{bolt}, já que a ocupação de um estado por férmions impede a ocupação por outras partículas

Fig. 8-17 Gráfico das distribuições f_B, f_{BE} e f_{FD} em função da energia para $\alpha = 0$. Para a mesma energia, os valores de f_{BE} são sempre maiores que os valores de f_B, que por sua vez são sempre maiores que os valores de f_{FD}. As três distribuições são praticamente iguais para energias maiores que $5kT$.

Número de partículas

Para obtermos o número de partículas com $n(\varepsilon)$: o número médio de partículas no estado de energia ε. Há necessidade de multiplicar as funções distribuições pela densidade de estados:

Distribuição de Boltzmann $$n(\varepsilon) = \frac{g_{MB}(E)}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$ **Partículas são idênticas mas distinguíveis**

Distribuição de Bose $$n(\varepsilon) = \frac{g_{BE}(E)}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$ **Partículas são idênticas e indistinguíveis com spin inteiro**

Distribuição de Fermi: $$n(\varepsilon) = \frac{g_{FD}(E)}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}$$ **Partículas são idênticas e indistinguíveis com spin semi-inteiro**

$$\varepsilon_F = -\alpha kT$$

Onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura de equilíbrio do sistema. Uma vez conhecida a função g(E), é possível calcular a constante e^{α} através da constante de normalização: $$N = \int_0^{\infty} n(E)\,dE$$

Densidade de estados

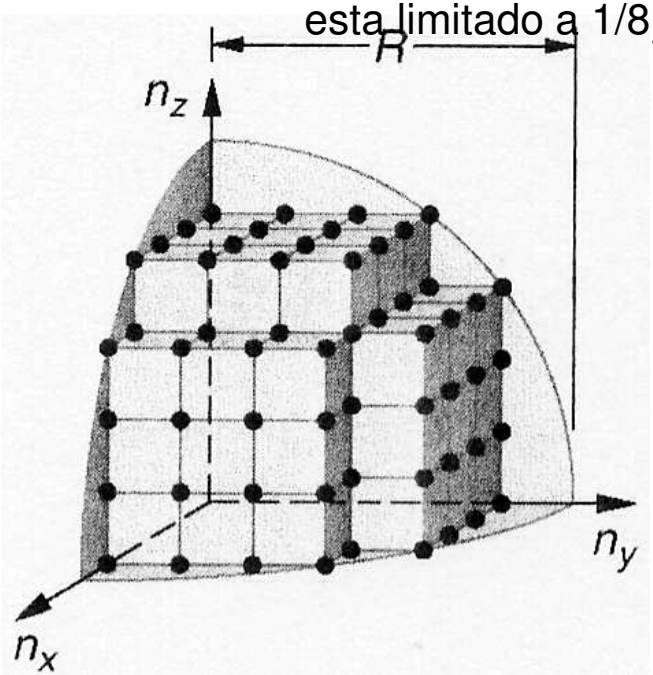
Inicialmente consideraremos um sistema com N partículas (clássicas) confinadas em um volume cúbico de lado L com $V = L^3$.

Vimos que os a energia de uma partícula no interior do cubo lado L:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$, que podemos escrever $E_n = E_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Que é a equação de uma esfera de raio $R = (E_n/E_0)^{1/2}$ no espaço n_x, n_y, n_z.

n_x, n_y, n_z. São nº quânticos positivos, combinação dos 3 nos representa um ponto neste espaço. Este o espaço esta limitado a 1/8



Assim, o número de estados N com distância da origem menor ou = R é:

$$N = \left(\frac{1}{8}\right)\left(\frac{4\pi R^3}{3}\right) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/2}$$

E a densidade de estados g(E) → nº de estados com energia entre E e E+dE:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{\pi}{4} E_0^{-3/2} E^{1/2} = \frac{(2m)^{3/2} L^3}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}$$, ou

$$g(E) = \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} = \frac{2\pi (2m)^{3/2} V}{h^3} E^{1/2}$$

$$g(E) = \frac{2\pi(2m)^{3/2}V}{h^3}E^{1/2}$$ No caso de 2 elétrons $\downarrow\uparrow$ $$g(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}V}{h^3}E^{1/2}$$

$$N = \int_0^\infty n_{Boltz}(E)dE = \int_0^\infty g(E)f_{Boltz}(E)dE = \int_0^\infty g(E)e^{-\alpha}e^{-E/kT}dE$$

Substituindo $g(E)$, temos:

$$N = \frac{2\pi(2m)^{3/2}V}{h^3}e^{-\alpha}\int_0^\infty E^{1/2}e^{-E/kT}dE$$

Lembrando que:

$$\boxed{\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x}dx = \frac{\Gamma(n+1)}{\alpha^{n+1}}\,;\text{que}\,\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)\,;\text{e que}\,\Gamma(1/2) = \pi^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \int_0^\infty E^{1/2}e^{-E/kT}dE = \frac{\pi^{1/2}}{2(kT)^{-3/2}}$$

Ficamos então, com:

$$N = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}e^{-\alpha} \Rightarrow e^{\alpha} = \frac{2(2\pi mkT)^{3/2}.V}{h^3.N}$$

No caso de e-

Vemos, então, que e^{α} está associado a propriedades do sistema, como sua temperatura, a densidade de partículas (*N/V: número de partículas por unidade de volume*) e a massa dessas partículas.

Limites de validade da distribuição de Maxwell-Boltzmann:

- partículas não relativísticas, pois usamos $E_K = mv^2/2$;
- $\lambda << d$ (distância intermolecular muito maior que o comprimento de onda de de Broglie).

Mas: $\lambda = h/p$ e $p^2/2m = 3kT/2$. Portanto: $\lambda = \dfrac{h}{\sqrt{3mkT}}$

E a distância média entre as partículas $< d >= \left(\dfrac{V}{N}\right)^{1/3}$

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} << \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \quad \text{ou,} \quad \left(\frac{N}{V}\right)\frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} << 1$$

Mas acabamos de ver que: $e^{\alpha} = \dfrac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3 N} \Rightarrow e^{-\alpha} = \dfrac{h^3 N}{(2\pi mkT)^{3/2}V}$

$\Rightarrow e^{-\alpha} << 1$ para que a função de distribuição de Boltzmann possa ser usada.

Exercício

1) Verifique se no caso de 1 mol de gás H_2 em CNTP pode-se usar a distribuição de Maxwell-Boltzmann

Vimos que: $$e^{-\alpha} = \frac{h^3 N}{(2\pi mkT)^{3/2} V}$$ $\Rightarrow e^{-\alpha} << 1$ para se usar função de distribuição de Boltzmann

$$kT = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}.300K = 4{,}14.10^{-21} J = 0{,}025 eV$$

$$m_H = 1{,}008u$$

$$u = 931{,}5 MeV / c^2 = 1{,}66x10^{-27} kg$$

$$m_H = 938{,}78 MeV \cong 1 GeV$$

Caso de 1 mol de H_2 em CNTP:

$$\frac{N}{V} = \frac{6 \cdot 10^{23}}{22{,}4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3} = \frac{6 \cdot 10^{23}}{2{,}24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3} = 2{,}68.10^{25} moléculas / m^3$$

$$e^{-\alpha} = \frac{h^3 c^3}{(2\pi mc^2 kT)^{3/2}} \frac{N}{V} = \frac{(1{,}24 \text{ keV.nm})^3}{(2\pi \cdot 2 \text{ GeV} \cdot 0{,}025 \text{ eV})^{3/2}} 2{,}68.10^{25} m^{-3} =$$

$$= \frac{0{,}051}{(314)^{3/2}} = \frac{0{,}051}{5{,}5 \cdot 10^3} \approx 10^{-5} << 1$$

função de distribuição de Boltzmann deve ser usada

Exercício 2

1) Verifique se no caso de elétrons de condução em um fio de prata se podemos utilizar a distribuição de Maxwell-Boltzmann

A densidade da Ag é 10,5 g/cm^3 e a massa molar é 107,9 g/mol. Vamos considerar 1 e$^-$ livre por átomo:

$$\frac{N}{V} = \frac{10{,}5\ \text{g/cm}^3}{107{,}9\ \text{g/mol}} 6 \cdot 10^{23}\ \text{e}^-/\text{mol} = 5{,}9 \cdot 10^{28}\ \text{e}^-/\text{m}^3$$

$$m_e c^2 = 510{,}99 keV \cong 0{,}5 MeV$$

$$e^{-\alpha} = \frac{h^3 c^3 N}{\left(2\pi m c^2 kT\right)^{3/2} V} = \frac{\left(1{,}24\ \text{keV.nm}\right)^3 \cdot 5{,}9 \cdot 10^{28}}{\left(2\pi \cdot 0{,}5\ \text{MeV} \cdot 0{,}025\ \text{eV}\right)^{3/2}\ \text{m}^3} =$$

$$= \frac{\left(1{,}24\ \text{eV.m}\right)^3 \cdot 6 \cdot 10^{10}}{\left(\pi \cdot \text{eV} \cdot 25 \cdot 10^3\ \text{eV}\right)^{3/2}\ \text{m}^3} = \frac{11{,}2 \cdot 10^{10}}{2{,}2 \cdot 10^7} = 5{,}1 \cdot 10^3 >> 1$$

Boltzmann

$$\boxed{\boldsymbol{e^{\alpha} = \frac{\left(2\pi mkT\right)^{3/2}.V}{h^3.N}}}$$

$\Rightarrow e^{-\alpha} << 1$ pode utilizar Boltzmann.

$\Rightarrow e^{-\alpha} >> 1$ Boltzmann.

Como vimos no exercício anterior a função de Boltzmann não pode ser usada pois temos elétrons (que são férmions) e devem obedecer a distribuição de Fermi-Dirac

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\varepsilon/kT} + 1}$$

é conveniente escrever α em termos da Energia de Fermi

$$\alpha = \frac{-\varepsilon_F}{kT} \qquad f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} + 1}$$

$\boxed{\varepsilon \langle\langle \varepsilon_F}$ $f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} + 1} = 1$ O termo da exponencial é praticamente nulo a baixas temperaturas e $n_{Fermi} = 1$ estados contem um férmion

$\boxed{\varepsilon \rangle\rangle \varepsilon_F}$ $f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = 0$ O termo da exponencial domina o denominador a baixas temperaturas e a distr. Fermi se aprox da distr. de Boltzman – número médios de partículas por estado é muito menor que um

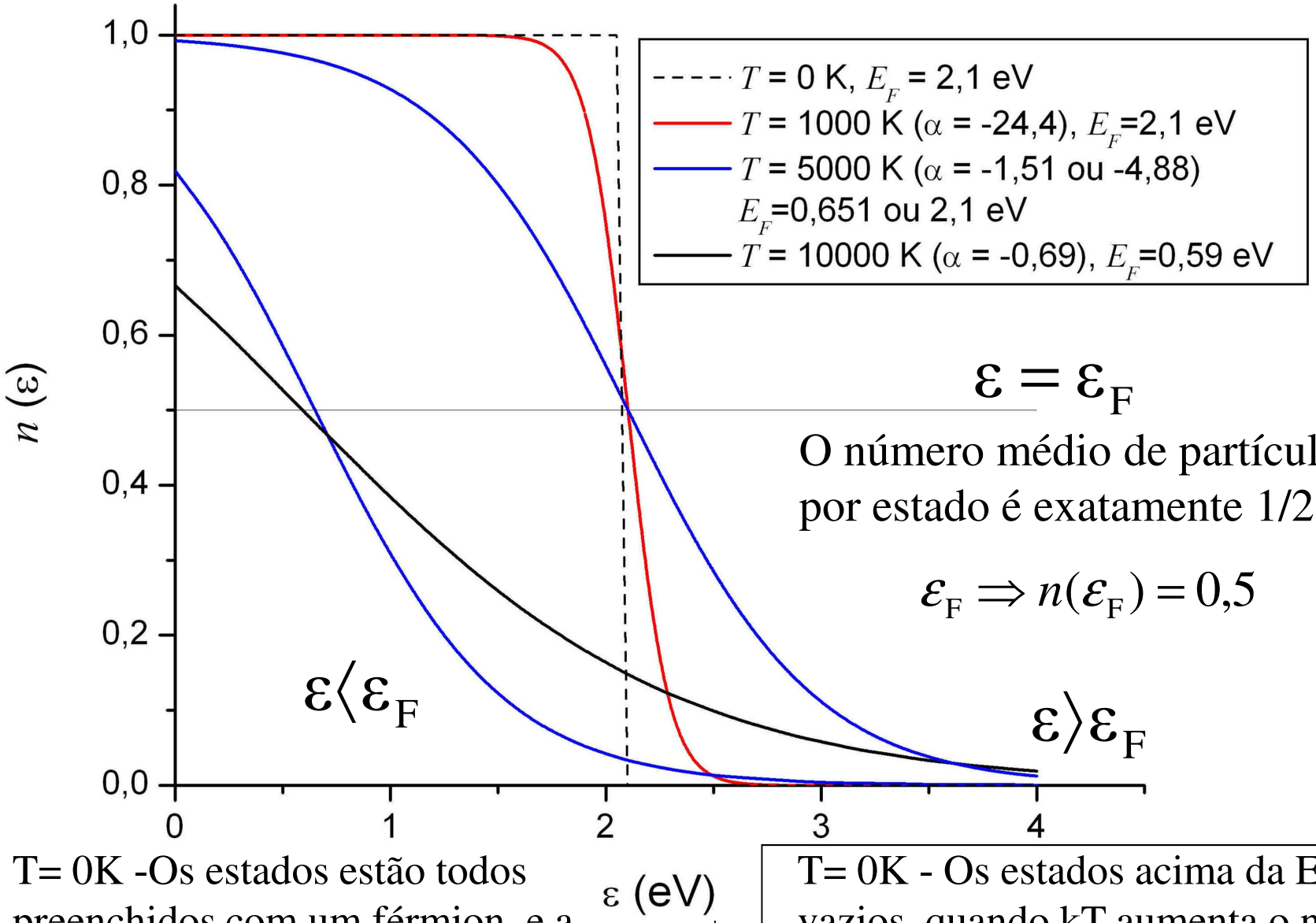
$\boxed{\varepsilon = \varepsilon_F}$ $f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{0} + 1} = 1$ O número médio de partículas por estado é exatamente 1/2

$T = 0$

A distr. dá $n(\varepsilon)_{Fermi} = 1$ para todos os estados com $\varepsilon < \varepsilon_F$

A distr. dá $n(\varepsilon)_{Fermi} = 0$ para todos os estados com $\varepsilon > \varepsilon_F$

Distribuição de Fermi



O número médio de partículas por estado é exatamente 1/2

$$\varepsilon_F \Rightarrow n(\varepsilon_F) = 0{,}5$$

T= 0K -Os estados estão todos preenchidos com um férmion, e a energia de fermi e dada pela energia do ultimo estado quântico preenchido

T= 0K - Os estados acima da EF estão vazios, quando kT aumenta o número médios de partículas por estado é muito menor que um

Em resumo:

Em T=0 os férmions ocupam o nível de energia mais baixo disponível para eles, mas eles não podem estar todos neste nível (princípio de Pauli). Os férmions ocuparão os níveis de energia disponíveis até uma energia particular (*Energia de Fermi*). Todos os níveis acima de E_F estão vazios.

Com o aumento da temperatura a partir de T=0, mais e mais férmions poderão ocupar níveis mais altos. Para valores de T>0 tem-se uma pequena probabilidade da agitação térmica mandar o férmion para uma energia maior que E_F.

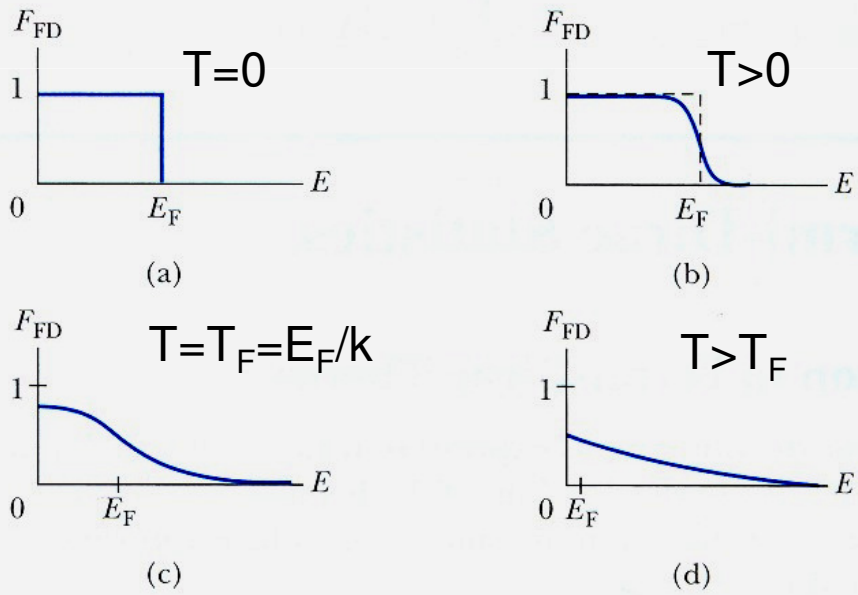


Figure 9.9 The Fermi-Dirac factor F_{FD} at various temperatures: (a) $T = 0$, (b) $T > 0$, (c) $T = T_F = E_F/k$, and (d) $T \gg T_F$. At $T = 0$ the Fermi-Dirac factor is a step function. As the temperature increases, the step is gradually rounded. Finally, at very high temperatures, the distribution approaches the simple decaying exponential of the Maxwell-Boltzmann distribution.

Propriedades das distribuições

Distribuição	Características	Exemplo
Boltzmann	Partículas idênticas, mas distinguíveis	Gás ideal
Bose-Einstein	Partículas idênticas, indistinguíveis, que não obedecem ao Princípio de Exclusão (spin inteiro ou nulo)	Gás de fótons, ^{4}He
Fermi-Dirac	Partículas idênticas, indistinguíveis, que obedecem ao Princípio de Exclusão (spin semi-inteiro)	Gás de elétrons