

# Aspectos Contemporâneos da Mecânica Estatística

José Maria Filardo Bassalo

*Departamento de Física da UFPA, 66075-900 - Belém, Pará*

*e-mail: bassalo@amazon.com.br*

Antonio Boulhosa Nassar

*Departamento de Física da UFPA, 66075-900 - Belém, Pará*

*Extension Program-Department of Sciences, University of California, Los Angeles, 10995*

*e-mail: nassar@ucla.edu*

Mauro Sérgio Dorsa Cattani

*Instituto de Física da USP, C.P.66318, 05389-970, São Paulo, SP*

*e-mail: mcattani@if.usp.br*

Recebido em 22 de Dezembro, 1998

Neste artigo apresentamos aspectos fundamentais da Mecânica Estatística Quântica. Usando os propagadores de Feynman, calculamos a matriz densidade, a função de partição, a energia livre e o calor específico a volume constante para sistemas dissipativos representados pela Hamiltoniana de Bateman-Caldirola-Kanai. Os cálculos são efetuados resolvendo diretamente a equação de Schrödinger, via uma transformação espaço-temporal.

In this paper we present the fundamental features of Quantum Statistical Mechanics. Using the Feynman propagator formalism we calculate, with this approach, the density matrix, the partition function, the free energy and the specific heat at constant volume to dissipative systems represented the Bateman-Caldirola-Kanai Hamiltonian. The calculations are performed solving directly the Schrödinger's equation by using a spacial-temporal transformation.

## I Introdução

Os livros textos que estudam os fundamentos da Mecânica Estatística usam o formalismo da Mecânica Quântica de Schrödinger e/ou o da Mecânica Quântica de Feynman.<sup>1-4</sup> Neste artigo, vamos usar este último formalismo, porém, ao invés de referirmos aos cálculos dos **propagadores de Feynman** realizados por intermédio da técnica das **integrais de caminho**<sup>5</sup>, referiremos aos obtidos por intermédio da interpretação hidrodinâmica da **Equação de Schrödinger**.<sup>6-10</sup> Além dessa escolha ser a motivação principal deste artigo, apresentaremos, como motivação adicional ao mesmo, o tratamento quanto-mecânico-estatístico dos sistemas dissipativos, representados pelo hamiltoniano de Bateman-Caldirola-Kanai,<sup>11-13</sup> assunto que, em nosso entendimento, é pouco tratado em cursos de graduação de Mecânica Estatística.<sup>14</sup>

## II Histórico<sup>1-4</sup>

### II.1 Entropia e Probabilidade

A Segunda Lei da Termodinâmica, expressa em termos da entropia  $S$ , é traduzida pelo famoso teorema enunciado pelo físico alemão Rudolf Clausius (1822-1888), em 1865:

$$\Delta S \geq 0, \quad (2.1.1)$$

onde o sinal ( $=$ ) indica processos reversíveis e ( $>$ ), processos irreversíveis. Contudo, enquanto os processos reversíveis são explicados pela Mecânica (lembrar que a **Equação de Newton** é reversível no tempo), os processos irreversíveis até então conhecidos não podem ser explicados mecanicamente. Por exemplo, consideremos a seguinte experiência idealizada. Tomemos um recipiente fechado e dividido em duas partes iguais por uma parede. Num determinado instante, é feito o vácuo à direita da parede enquanto há um gás em equilíbrio

térmico à esquerda. Ao ser retirada a parede, o gás começa a se difundir para a direita e, após um tempo razoável, será atingido novo estado de equilíbrio, com o gás difundido uniformemente por todo o recipiente.

O processo visto acima é irreversível, pois, conforme se sabe experimentalmente, ainda não foi observada a situação em que o gás, nesse tipo de experiência, volta espontaneamente à situação inicial. (Se fosse possível uma reversão desse tipo, poderíamos nos sufocar, pois, de repente e espontaneamente, poderia ocorrer o vácuo próximo de nós.)

Do ponto de vista microscópico, a difusão gasosa analisada acima ocorre devido a um processo de colisões entre as moléculas do gás, promovendo uma dada configuração de posições e velocidades das moléculas numa determinada situação, como a posição final do processo acima. Ora, como as colisões são regidas pela Mecânica, poderia então ocorrer a inversão das velocidades de todas as moléculas naquela posição e, conseqüentemente, o gás voltaria à situação inicial. Embora mecanicamente possível em princípio, esta é uma situação **altamente improvável** de acontecer. Desse modo, um novo tipo de raciocínio - o **probabilístico** - deveria ser usado para descrever os processos irreversíveis. (É oportuno esclarecer que esse tipo de paradoxo, conhecido como **paradoxo da irreversibilidade**, foi apresentado pelo físico e químico austríaco Johann Loschmidt (1821-1895), em 1876.)

Foi o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) quem apresentou, em 1867, uma primeira idéia probabilística da Segunda Lei da Termodinâmica, através do seguinte exemplo: seja um recipiente contendo um gás a uma temperatura fixa; suponhamos que no meio desse recipiente exista uma parede contendo uma janela que poderá ser manejada por um “porteiro muito inteligente e que tem olhos microscópicos e extremamente rápidos”. Este porteiro (denominado de **demônio de Maxwell** pelo físico e matemático escocês William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)) deixava passar, através dessa janela, partículas que tivessem velocidades altas e impediria a passagem das que tivessem velocidades baixas, já que, segundo a **lei de distribuição de velocidades** que havia apresentado em 1860, num gás em equilíbrio, as partículas se distribuem com as mais variadas velocidades. Assim, depois de um certo tempo, um lado do recipiente estaria mais quente que o outro, mostrando, assim, que o fluxo de calor poderia ser em dois sentidos, à escolha do “demônio”, e não em apenas um, conforme indicava a Segunda Lei da Termodinâmica.

O raciocínio probabilístico ou estatístico foi introduzido formalmente na Termodinâmica, em 1877, por intermédio do físico austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906), ao responder ao paradoxo apresentado por Loschmidt, em 1876, conforme veremos mais adiante. Contudo, antes de usar esse tipo de raciocínio, Boltzmann havia tentado explicar a entropia por intermédio

da Mecânica. Por exemplo, em 1866, Boltzmann havia considerado que as partículas de um gás se moviam em órbitas periódicas e, com isso, deduziu uma expressão analítica para a entropia que dependia do período das partículas em suas órbitas, e que aumentava com o tempo.

Um novo tratamento para a entropia (ainda mecânico) foi apresentado por Boltzmann, em 1868, ao admitir que em um gás ideal, composto de um grande número  $N$  de moléculas, as interações entre elas podem ser negligenciadas. Isso significava considerar que as colisões entre as moléculas são binárias e supor que suas velocidades são não-correlacionadas (hipótese essa conhecida como **caos molecular** (**Stosszahlansatz**) e que já havia sido admitida por Maxwell e Clausius). Assim, para Boltzmann, a energia total  $E$  das  $N$  moléculas é constante e pode ser distribuída de diversas maneiras. Por outro lado, usando o teorema demonstrado pelo matemático francês Joseph Liouville (1809-1882), em 1838, segundo o qual, em qualquer região do espaço de fase  $(p, q)$  ocupado por um sistema de partículas, este não muda seu volume quando se movimenta, Boltzmann assumiu que esse volume poderia ser dividido em pequenas regiões de volume típico  $\omega_r$ , no qual cada partícula poderia ter uma energia  $\epsilon_r$ . Portanto, se  $n_r$  representa o número de partículas ocupando o  $r$ -ésimo volume, então o sistema como um todo ocupará o volume, no espaço de fase, dado por

$$V = \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \omega_r^{n_r} . \quad (2.1.2)$$

Como esse modelo não respondia ao paradoxo de Loschmidt (1876), Boltzmann passou então a considerar o raciocínio probabilístico, em 1877, da seguinte maneira. Nesse modelo, conforme vimos, ele havia considerado que a energia total  $E$  das  $N$  moléculas que compõem um gás ideal é constante e que pode ser distribuída de diversas maneiras, nos chamados **microestados**. A partir daí, introduziu uma hipótese nova, qual seja, a de que todos os microestados (aos quais denominou de ‘complexions’ (configurações)) têm a mesma probabilidade  $P$ . Além disso, chamou de **macroestado** ao estado no qual uma molécula específica tem energia  $\epsilon_r$ . Desse modo, concluiu que a probabilidade  $P_r$  de um macroestado é proporcional ao número de microestados nos quais a energia remanescente  $E - \epsilon_r$  é distribuída entre as  $(N - 1)$  moléculas restantes, isto é,

$$P_r \propto \exp\left(-\frac{\epsilon_r}{kT}\right). \quad (2.1.3)$$

Para calcular o número de configurações distintas ( $\Omega$ ) envolvendo as  $N$  partículas ( $N = n_0 + n_1 + \dots$ ), onde  $n_0$  representa o número de partículas com energia  $0\epsilon$ ,  $n_1$  representa o número de partículas com energia

$1\epsilon$ ,  $n_2$  representa o número de partículas com energia  $2\epsilon$  etc, Boltzmann usou um simples raciocínio combinatorio, ou seja,

$$\Omega(n_0, n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_0 n_1! \dots} \quad (2.1.4)$$

Assim, usando a hipótese das probabilidades iguais, Boltzmann escreveu que:

$$P(n_0, n_1, n_2, \dots) = C \Omega(n_0, n_1, n_2, \dots), \quad (2.1.5)$$

onde  $P(n_0, n_1, n_2, \dots)$  representa a probabilidade de ocorrência de uma configuração pertencente ao conjunto definido pelos "números de ocupação"  $(n_0, n_1, n_2, \dots)$ , e  $C$  é uma constante. Com essa hipótese, Boltzmann apresentou então a sua célebre interpretação probabilística da entropia  $S$ , qual seja,

$$S = k \ln \Omega, \quad (2.1.6)$$

onde  $k$  é uma constante e  $\Omega$ , conforme já vimos, é o "número de 'complexions' de um macroestado (sistema)". (É oportuno observar que embora a expressão acima esteja gravada no túmulo de Boltzmann, ela foi escrita dessa maneira e pela primeira vez, em 1900, pelo físico alemão Max Karl Planck (1858-1947; PNF, 1918), ocasião em que denominou  $k$  de **constante de Boltzmann**.)

### Observações

I. A interpretação probabilística da entropia apresentada por Boltzmann nos mostra que o **estado** de um sistema termodinâmico é definido como uma **medida de probabilidade** de uma certa espécie e que sua entropia representa o **O total de desordem no estado**.

II. A linguagem básica da Teoria das Probabilidades é a **Teoria da Medida**, cujos primeiros conceitos foram desenvolvidos nos trabalhos dos matemáticos, os alemães Carl Friedrich Gauss (1777-1855) e Georg Friedrich Riemann (1826-1866), e o franco-holandês Thomas Jan Stieltjes (1856-1894), e sistematizada pelo francês Henri Lebesgue (1875-1941). Vejamos algumas definições importantes da Teoria da Medida, necessárias para o desenvolvimento da Mecânica Estatística.<sup>15</sup>

III. **Definição 2.1.1** Um **espaço de medida** é um conjunto  $M$  junto com uma coleção  $\alpha$  de subconjuntos de  $M$  e uma medida  $\mu$  que assinala um número não-negativo  $\mu(A)$  a cada elemento  $A \in \alpha$ :  $(M, \alpha, \mu)$ .

#### Exemplos

a) Se  $M = \mathbf{R}$ , e  $\alpha$  contém todos os intervalos  $[a, b] = \{x \mid a \leq x \leq b\}$ , a medida usual (**medida de Lebesgue-Riemann**) é dada por:

$$\mu([a, b]) = b - a.$$

Se  $f$  é uma função seccionalmente contínua que se anula no infinito, então

$$\int f \mu = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx.$$

b) Se  $M = \mathbf{R}$ , e  $\alpha$  contém todos os intervalos  $[a, b]$ , a **medida de Gauss** é dada por

$$\mu([a, b]) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^b e^{-x^2/2} dx.$$

c) Se  $M = \mathbf{R}$ , e  $\alpha$  contém todos os intervalos  $[a, b]$ , a **medida de Stieltjes** é dada por

$$\mu([a, b]) = \int_a^b f(x) d[g(x)].$$

Destaque-se que quando  $g(x) = x$ , a **medida de Stieltjes** se reduz à de Lebesgue-Riemann.

d) Se  $M$  é o **espaço de fase** das coordenadas generalizadas (lagrangeanas) -  $(q, p)$  -, a **medida de Liouville** é dada por

$$\mu = dq dp.$$

IV. **Definição 2.1.2** Para qualquer intervalo  $[a, b] \in \mathbf{R}$ , uma **medida de probabilidade** -  $P([a, b])$  é definida por

$$P([a, b]) = \int_a^b \rho(x) dx, \quad (2.1.7)$$

com

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = 1, \quad (2.1.8)$$

onde  $\rho(x)$  é a **densidade de probabilidade**.

V. **Definição 2.1.3** Seja  $(M, \alpha, \mu)$  um espaço de medida. Um estado (estatístico) desse espaço é uma medida de probabilidade sobre  $M$  dada por

$$\rho(\mu(A)) = \int_A \rho \mu, \quad (2.1.9)$$

onde  $A \in \alpha \subset M$ .

### 2.2 'Ensembles' Estatísticos

Em 1902, o físico norte-americano Josiah Willard Gibbs (1839-1903) publicou o livro intitulado *Princípios Elementares da Mecânica Estatística* no qual retomou o trabalho de Boltzmann de 1877, porém ao invés de tratar um gás como constituído de moléculas em constante colisão, como fizera Boltzmann, ele partiu do espaço, - **espaço de fase** -, ocupado pelo gás, e trabalhou com uma função  $\rho$  de distribuição de pontos nesse espaço. Assim, num certo instante de tempo  $t$ , cada ponto no espaço, corresponde a uma cópia fiel do sistema estudado, que está sujeito a determinadas condições macroscópicas. Esta é a idéia de **ensemble** que, de certa forma, já havia sido considerada por Boltzmann:  $\Omega$ . Desse modo, para Gibbs, essa função

$\rho$  satisfazia ao teorema demonstrado por Liouville, em 1838, ou seja:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{H, \rho\}, \quad (2.2.1)$$

onde  $H$  é o hamiltoniano (energia) do sistema, e o símbolo  $\{ \}$  indica o **parêntese de Poisson**. De posse dessa função  $\rho$ , o valor macroscópico observável de qualquer quantidade  $Q$  -  $\langle Q \rangle$  - é dado por

$$\langle Q \rangle \equiv \frac{\int \rho Q d,}{\int \rho d,}, \quad d, \equiv dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N = \text{Medida de Liouville.} \quad (2.2.2)$$

Usando essas equações, Gibbs analisou alguns tipos de **ensembles**. Por exemplo, no caso estacionário em que  $\rho$  não depende explicitamente do tempo ( $\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$ ) e  $H$  é mantido fixo, teremos  $\{H, \rho\} = 0$  e, portanto,  $\frac{d\rho}{dt} = 0$ , o que significa que  $\rho$  é constante. A esse **ensemble**, Gibbs deu o nome de **micro-canônico**, que é um **ensemble** constituído por sistemas isolados. Por outro lado, no caso em que a energia pode variar, mantendo no entanto a temperatura  $T$  fixa (termostato), Gibbs denominou de **ensemble canônico**. Além desses dois **ensembles**, Gibbs introduziu o **ensemble grande-canônico** que corresponde à situação física em que um sistema de partículas constituído de moléculas de várias espécies ( $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_r$ ), e com potencial químico ( $\mu_i$ ) constante, está em contacto com um reservatório térmico de temperatura constante (termostato).

#### Observações

I. O **ensemble micro-canônico** é um ‘ensemble’ constituído por sistemas isolados. É o mais básico dos ensembles pois nele se formula o postulado fundamental da Mecânica Estatística de Equilíbrio. Entretanto, não é o mais prático, pois requer a investigação do espectro de energia do hamiltoniano, que é, em geral, um problema muito complicado.

II. O **ensemble canônico** é um ‘ensemble’ constituído por sistemas em contato com termostato. Ele é de grande importância prática pois é muito mais conveniente para cálculos do que os realizados pelo micro-canônico.

III. O **ensemble grande-canônico** é um ‘ensemble’ constituído por sistemas em contato difuso com termostato que serve como reservatório tanto de energia quanto de partículas. Mesmo quando estamos interessados num sistema com um número fixo de partículas, como elétrons num metal, esse ‘ensemble’ é de grande importância pois torna os cálculos mais simples que os do canônico. Por outro lado, esse ‘ensemble’ grande-canônico também se aplica a sistemas em que é im-

possível fixar o número de partículas, como no caso de gases formados de quase-partículas como fônons e magnons, que são continuamente criados e absorvidos pela matéria.

### 2.3 ‘Ensembles’ Quanto-Estatísticos

As expressões envolvendo os ‘ensembles’ estatísticos vistas anteriormente mostram que a função densidade  $\rho$  envolve o hamiltoniano (energia) do sistema termodinâmico considerado. Na Mecânica Estatística Clássica, o cálculo dessa função é feito usando a Mecânica Clássica. Contudo, com o advento da Mecânica Quântica (MQ), a partir de 1925, observou-se que todos os sistemas na Natureza obedecem a esse tipo de Mecânica. Desse modo, aquele cálculo passou a ser feito por intermédio da MQ, e se constitui no principal tema da chamada Mecânica Estatística Quântica. Vejamos alguns resultados importantes da MQ.

Em MQ, um observável de um sistema é associado a um operador hermitiano de um espaço de Hilbert. Por sua vez, o estado de um sistema é representado por um vetor  $|\Psi\rangle$  nesse mesmo espaço. Se  $|x\rangle$  é um autovetor do operador posição de todas as partículas no sistema, então  $\langle x | \Psi \rangle \equiv \Psi(x)$  é a função de onda do sistema no estado  $|\Psi\rangle$ , e ela fornece uma completa descrição desse estado. Quando um sistema isolado evolui no tempo, sua função de onda é dada pela expressão

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \Phi_n(x), \quad (2.3.1)$$

onde  $\Phi_n(x)$  são autofunções ortonormadas de um dado operador dinâmico do sistema, e  $|c_n|^2$  indica a probabilidade de encontrar o sistema isolado na posição  $x$ .

Ainda de acordo com a MQ, se  $\hat{O}$  é um operador correspondente a um dado observável de um sistema, então o valor esperado de um grande número de medidas instantâneas desse observável é dado por

$$O_{ve} = \frac{(\Psi, \hat{O}\Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \frac{\sum_{n,m} (c_n, c_m) (\Phi_n, \hat{O}\Phi_m)}{\sum_n (c_n, c_n)}, \quad (2.3.2)$$

onde  $(\ , \ )$  representa o produto escalar. Em laboratório, as várias medidas dos observáveis não são feitas instantaneamente, e sim, durante um certo tempo. Então, o valor final de um observável é obtido pelo valor médio dado por

$$\langle O \rangle = \frac{\overline{(\Psi, \hat{O}\Psi)}}{\overline{(\Psi, \Psi)}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{(c_n, c_m)} (\Phi_n, \hat{O}\Phi_m)}{\sum_n \overline{(c_n, c_n)}}, \quad (2.3.3)$$

onde  $\overline{(c_n, c_m)}$  é uma média sobre um intervalo de tempo que é pequeno comparado com o tempo de resolução dos aparelhos de medida, mas longo comparado com o tempo das colisões moleculares.

A Mecânica Estatística Quântica sempre trata sistemas que interagem com o mundo exterior. Então, sob o ponto de vista da MQ, o sistema mais o mundo exterior são considerados como o **verdadeiro sistema isolado**. Assim, a função de onda  $\Psi$  que representa esse sistema isolado envolve coordenadas  $(x)$  tanto do sistema propriamente dito, como as coordenadas  $(y)$  do mundo exterior. Desse modo, se  $\{ \Phi(x) \}$  representa um conjunto completo de funções ortonormadas e estacionárias do sistema, então, de acordo com a expressão (2.3.1),  $c_n(y, t)$  representará a função de onda do mundo exterior e, portanto, a função de onda  $\Psi(x, y, t)$  do sistema isolado será dada por:

$$\Psi(x, y, t) = \sum_n c_n(y, t) \Phi_n(x). \quad (2.3.4)$$

### Observações

I. Os postulados da Mecânica Quântica Estatística (MEQ) são postulados relacionados com os coeficientes  $\overline{(c_n, c_m)}$ , quando (2.3.3) refere-se a um sistema macroscópico, em equilíbrio termodinâmico. Esse sistema, composto de  $N$  partículas e ocupando o volume  $V$ , interage tão fracamente com o meio exterior, de modo que sua energia  $(E_n)$  pode ser considerada aproximadamente constante, isto é, ela se encontra entre  $E$  e  $fE + \Delta$  ( $\Delta \ll E$ ). Assim, se  $H$  for o hamiltoniano desse sistema, a energia  $(E_n)$  do sistema será obtida por intermédio da seguinte equação:

$$H\Phi_n = E_n\Phi_n, \quad (\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = \delta_{nm}) \quad (2.3.5)$$

onde  $\Phi_n$  é a função de onda do sistema considerado. Desse modo, os postulados da MEQ são os seguintes:

1. Igual Probabilidade a Priori:

$$\overline{(c_n, c_n)} = 1 \text{ ou } 0 \text{ (1, para } E \leq E_n \leq E + \Delta).$$

2. Fases Randômicas:

$$\overline{(c_n, c_m)} = 0 \text{ (} n \neq m \text{)}$$

Com esses postulados, as expressões (2.3.1) e (2.3.3) são escritas da seguinte maneira:

$$\Psi(x, t) = \sum_n b_n(t) \Phi_n(x), \quad (2.3.6)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_n |b_n|^2 (\Phi_n, \hat{O}\Phi_n)}{\sum_n |b_n|^2}, \quad (2.3.7)$$

onde

$$|b_n|^2 = 1 \text{ ou } 0 \text{ (1, para } E \leq E_n \leq E + \Delta). \quad (2.3.8)$$

II. O postulado das fases randômicas implica que o estado de um sistema em equilíbrio pode ser tomado como uma superposição incoerente de auto-estados do sistema, caracterizando um ‘ensemble’. Ora, segundo a expressão (2.3.7), o valor médio de um observável depende do termo  $|b_n|^2$ , que está ligado a esse postulado. No entanto, podemos descrever um ‘ensemble’ sem mencionar as fases randômicas de seus estados, através do **operador densidade**  $\hat{\rho}$ , definido por:

$$\hat{\rho} = \sum_k |\Phi_k\rangle |b_k|^2 \langle \Phi_k|, \quad (\sum_k |\Phi_k\rangle \langle \Phi_k| = 1) \quad (2.3.9)$$

cujos elementos de matriz  $\rho_{mn}$ , segundo a MQ são dados por

$$\begin{aligned} \rho_{mn} &\equiv (\Phi_m, \hat{\rho}\Phi_n) \equiv \langle \Phi_m | \hat{\rho} | \Phi_n \rangle = \\ &= \sum_k \langle \Psi_m | \Phi_k \rangle |b_k|^2 \langle \Phi_k | \Psi_n \rangle = \end{aligned}$$

$$= |b_k|^2 < \Phi_m | \Phi_n > \rightarrow \rho_{mn} = \delta_{mn} |b_k|^2. \quad (2.3.10)$$

Usando-se as expressões (2.3.9) e (2.3.10), a expressão (2.3.7) será dada por

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_n (\Phi_n | \hat{O} \hat{\rho} \Phi_n)}{\sum_n (\Phi_n | \hat{\rho} \Phi_n)} = \frac{Tr(\hat{O} \hat{\rho})}{Tr \hat{\rho}}, \quad (2.3.11)$$

onde  $Tr$  significa o traço do operador correspondente.

III. O 'Ensemble' Micro-Canônico Quântico é um 'ensemble' para o qual tem-se:

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} |b_k|^2, \quad (2.3.12)$$

onde:

$$|b_n|^2 = 1 \text{ ou } 0 \quad (1, \text{ para } E \leq E_n \leq E + \Delta), \quad (2.3.13)$$

$$\hat{\rho} = \sum_{E \leq E_n \leq E + \Delta} |\Phi_n \rangle \langle \Phi_n|, \quad (2.3.14)$$

$$Tr \hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn} \equiv \Omega(E), \quad S(E, V) = k \ln \Omega(E). \quad (2.3.15a, b)$$

IV. O 'Ensemble' Canônico Quântico é um 'ensemble' para o qual tem-se:

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} e^{-\beta E_n}, \quad (2.3.16)$$

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_n |\Phi_n \rangle e^{-\beta E_n} \langle \Phi_n| \\ &= e^{-\beta \hat{H}} \sum_n |\Phi_n \rangle \langle \Phi_n| \rightarrow \\ &\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}}, \end{aligned} \quad (2.3.17)$$

e

$$Z = Tr \hat{\rho} = \sum_n e^{-\beta E_n} = Tr e^{-\beta \hat{H}}, \quad (2.3.18)$$

---


$$\rho(x', x) = \langle x' | \hat{\rho} | x \rangle = \sum_i \langle x' | \Phi_i \rangle e^{-\beta E_i} \langle \Phi_i | x \rangle$$

tal que

$$\rho(x', x) = \sum_i \Phi_i(x') \Phi_i^*(x) e^{-\beta E_i}. \quad (3.1)$$

Agora, vejamos a equação diferencial satisfeita por esse elemento de matriz. Tomemos a expressão (2.3.17) e derivemos a mesma em relação a  $\beta$ :

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \beta} = -\hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \rightarrow \hat{H} \hat{\rho} = -\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \beta}.$$

Na representação das posições, a equação acima pode ser escrita na seguinte forma, conhecida como **equação**

$$\langle O \rangle = \frac{Tr(\hat{O} e^{-\beta \hat{H}})}{Z}, \quad (2.3.19)$$

onde  $Z$  é a **função partição** e, geralmente, a energia associada é a energia livre de Helmholtz  $F$ . Registre-se que o  $Tr$  é calculado sobre todos os estados do sistema que têm  $N$  partículas no volume  $V$ .

V. O 'Ensemble' Grande-Canônico Quântico é um 'ensemble' para o qual o operador densidade  $\hat{\rho}$  atua sobre um espaço de Hilbert com um número indefinido de partículas. Para esse 'ensemble', a **função grande-partição** -  $\Xi$  é dada por:

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T), \quad (2.3.20)$$

onde  $Z_N$  é a função partição para  $N$  partículas,  $z = e^{\beta \mu}$  é a chamada **fugacidade**, e  $\mu$  é o **potencial químico**.

### III Cálculo da Matriz Densidade - $\rho$

Segundo vimos anteriormente, para um 'ensemble' quanto-canônico, o operador densidade é dado pela expressão (2.3.17):

$$\hat{\rho} = \sum_i |\Phi_i \rangle e^{-\beta E_i} \langle \Phi_i|$$

Vamos calcular esse operador na representação de posição. Assim, se  $|x' \rangle$  e  $|x \rangle$  são autovetores do operador posição de todas as partículas no sistema, então

---

**de Bloch:**<sup>16</sup>

$$\hat{H}_x \rho(x', x; \beta) = -\frac{\partial \rho(x', x; \beta)}{\partial \beta}, \quad (3.2)$$

onde  $\hat{H}_x$  indica que o operador hamiltoniano atua na variável  $x$  e:

$$\rho(x', x; 0) = \delta(x' - x). \quad (3.3)$$

Examinando-se a expressão (3.2), verifica-se que se fizermos a seguinte transformação:

$$\beta = -\frac{t}{i\hbar}, \quad (3.4)$$

teremos:

$$\hat{H}_x \rho(x', x; \beta) = i\hbar \frac{\partial \rho(x', x; \beta)}{\partial t}, \quad (3.5)$$

---


$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} e^{-\lambda \hbar \beta} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 e^{\lambda \hbar \beta} x^2 \right] \rho(x, x'; \beta) = -\frac{\partial \rho(x', x; \beta)}{\partial \beta}. \quad (3.6)$$

Examinando-se a expressão (3.6), verifica-se que se fizermos a transformação indicada pela expressão (3.4), associada com a transformação

$$\lambda \rightarrow i\lambda, \quad (3.7)$$

a expressão (3.6) ficará:<sup>18,19</sup>

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} e^{-\lambda t} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 e^{\lambda t} x^2 \right] \rho(x, x'; \beta) = i\hbar \frac{\partial \rho(x', x; \beta)}{\partial t}, \quad (3.8)$$

que é uma equação análoga à ES para o sistema dissipativo de Bateman-Caldirola-Kanai. Aliás, a quantização desse sistema é ainda um problema em aberto na Física, principalmente no que se refere em saber qual a ação  $S$  que representa esse sistema.<sup>20-25</sup>

Desse modo, o que vimos acima nos mostra que calcular a matriz densidade para um sistema termodinâmico é equivalente a resolver a ES. Assim, segundo a Mecânica Quântica Feynmaniana, teremos

$$\rho(x, x'; \beta) = \int \Phi[x(u)] Dx(u), \quad (3.9)$$

onde  $Dx(u)$  é a **medida de Feynman** e

$$\Phi[x(u)] = \exp \left( -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta \hbar} \left[ \frac{m}{2} \dot{x}^2(u) + V[x(u)] \right] du \right). \quad (3.10)$$

## IV Cálculo da Função Partição - Z

Segundo vimos anteriormente, para um 'ensemble' quanto-canônico, a função partição é dada pela expressão (2.3.18):

$$Z = e^{-\beta F} = Tr \hat{\rho}; \quad F = -\frac{\ln Z}{\beta}, \quad (4.1a, b)$$

onde  $F$  é a **energia livre** ou **Função de Helmholtz**.<sup>1-4</sup>

que é uma equação análoga à **equação de Schrödinger - ES**.

### Observação

Para o caso do oscilador harmônico amortecido caracterizado pelo hamiltoniano de Bateman-Caldirola-Kanai,<sup>14-16</sup> a **Equação de Bloch** é dada por<sup>17</sup>

---

Na representação posição, a equação acima pode ser escrita na seguinte forma:

$$Z = e^{-\beta F} = Tr \hat{\rho} = \int \rho(x, x; \beta) dx. \quad (4.2)$$

### Observação

No caso de os observáveis de um sistema físico variarem discretamente, a função partição  $Z$  é dada por:

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (4.3)$$

e o valor médio de um observável -  $\langle O \rangle$  - será dado por

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n O_n e^{-\beta E_n}. \quad (4.4)$$

## V Cálculo do Calor Específico a Volume Constante - C<sub>V</sub>

Segundo a Termodinâmica,<sup>1-4</sup> o calor específico a volume constante -  $C_V$  - de um dado sistema físico é dado por

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{kT} \right) = -k \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta}, \quad (5.1)$$

onde  $U$  é a **energia interna média** do sistema considerado, cujo valor, usando-se as expressões (4.3) e (4.4), é dado por

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}. \quad (5.2)$$

Derivando-se a expressão (4.3) em relação a  $\beta$ , virá:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_n E_n e^{-\beta E_n}. \quad (5.3)$$

Porém:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial Z}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{\partial Z}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{k \beta} \right) = - \frac{\partial Z}{\partial T} k T^2. \quad (5.4)$$

Levando-se (5.3) e (5.4) em (5.2), virá:

$$U = \frac{k T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = k T^2 \frac{\partial (\ln Z)}{\partial T}. \quad (5.5)$$

De (4.3), tem-se:

$$\begin{aligned} \ln Z = -\beta F \rightarrow \frac{\partial (\ln Z)}{\partial T} &= - \frac{\partial (\beta F)}{\partial T} = \\ -F \frac{\partial (1/k T)}{\partial T} - \beta \frac{\partial F}{\partial T} &= \frac{F}{k T^2} - \frac{1}{k T} \frac{\partial F}{\partial T}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Agora, levando-se (5.6) em (5.5), resultará em

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (5.7)$$

Por outro lado, temos que

$$\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} =$$

$$\begin{aligned} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial (1/k \beta)}{\partial \beta} &= F - \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{k \beta^2} \rightarrow \\ \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) &= F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Comparando-se as expressões (5.7) e (5.8), teremos

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F). \quad (5.9)$$

Levando-se a expressão (5.9) em (5.1), teremos

$$C_V = -k \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F). \quad (5.10)$$

Agora, vamos escrever  $C_V$  em termos da função partição  $Z$ . Inicialmente, calculemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{k T} \right) = - \frac{1}{T^2 k} \frac{\partial Z}{\partial \beta}. \quad (5.11)$$

Levando-se a expressão (5.11) na expressão (5.5), obteremos

$$U = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}. \quad (5.12)$$

Por fim, levando-se a expressão (5.12) na expressão (5.1), resultará em

$$C_V = -k \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left( - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = k \beta^2 \left[ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} + \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} (Z^{-1}) \right]$$

tal que

$$C_V = k \beta^2 \left[ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right]. \quad (5.13)$$

## VI Aplicação

Neste item, vamos fazer uma aplicação dos resultados obtidos anteriormente, calculando a matriz densidade ( $\rho$ ), a função partição ( $Z$ ), a função de Helmholtz ou energia livre ( $F$ ) e o calor específico a volume constante ( $C_V$ ) dos sistemas dissipativos representados pelo hamiltoniano de Bateman-Caldirola-Kanai, dado pela expressão (3.8). Nos parece relevante fazer essa aplicação, pois, além dos mesmos não serem devidamente tratados em cursos de graduação de Mecânica Estatística,

obtem-se, através deles, os casos particulares do oscilador harmônico e da partícula livre, tratados nos textos tradicionais de Mecânica Estatística.

### a) Matriz Densidade - $\rho$

Segundo vimos anteriormente, a matriz densidade é obtida do propagador de Feynman do sistema físico considerado, fazendo-se as seguintes substituições:

$$t = -i \hbar \beta; \quad \lambda \rightarrow i \lambda. \quad (6.1a, b)$$

Inicialmente, vamos tomar o propagador de Feynman para o sistema de Bateman-Caldirola-Kanai:<sup>17, 18</sup>



$$K(x, x'; t) = \left( \frac{m \Omega e^{\lambda t/2}}{2 \pi i \hbar \sin \phi} \right)^{1/2} \exp \left[ \frac{i m \Omega e^{\lambda t}}{2 \hbar \sin \phi} \left( \cos \phi - \frac{\lambda \sin \phi}{2 \Omega} \right) x^2 + \frac{i m \Omega}{2 \hbar \sin \phi} \left( \cos \phi + \frac{\lambda \sin \phi}{2 \Omega} \right) x'^2 - \frac{i m \Omega e^{\lambda t/2}}{\hbar \sin \phi} x x' \right], \quad (6.2)$$

onde:

$$\phi = \Omega t; \quad \Omega = \sqrt{\omega^2 - \frac{\lambda^2}{4}}. \quad (6.3a, b)$$

Usando-se as expressões (6.1a,b) e (6.2), a matriz densidade será escrita na forma

$$\begin{aligned} \rho(x, x'; \beta) &= \left[ \frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta/2}}{2 \pi i \hbar \sin(-i \hbar \beta \Omega)} \right]^{1/2} \times \\ &\times \exp \left\{ - \frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta}}{2 \hbar i \sin(-i \hbar \beta \Omega)} \left[ \cos(-i \hbar \beta \Omega) - \frac{i \lambda \sin(-i \hbar \beta \Omega)}{2 \Omega} \right] x^2 - \right. \\ &- \frac{m \Omega}{2 \hbar i \sin(-i \hbar \beta \Omega)} \left[ \cos(-i \hbar \beta \Omega) + \frac{i \lambda \sin(-i \hbar \beta \Omega)}{2 \Omega} \right] x'^2 + \\ &\left. + \frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta/2}}{2 \hbar i \sin(-i \hbar \beta \Omega)} 2 x x' \right\}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Considerando-se as identidades

$$i \sin(-i z) = \sinh(z), \quad \cos(-i z) = \cosh(z), \quad (6.5a, b)$$

$$\sinh z = \frac{e^z - e^{-z}}{2}, \quad \cosh z = \frac{e^z + e^{-z}}{2}, \quad (6.6a, b)$$

e fazendo-se  $x = x'$ , a expressão (6.4) será dada por

$$\begin{aligned} \rho(x, x; \beta) &= \left[ \frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta/2}}{2 \pi \hbar \sinh(\hbar \beta \Omega)} \right]^{1/2} \times \\ &\times \exp \left\{ - \frac{m \Omega x^2 e^{\lambda \hbar \beta/2}}{\hbar \sinh(\hbar \beta \Omega)} \left[ \cosh(\hbar \beta \Omega) \cosh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - \right. \right. \\ &\left. \left. - \frac{\lambda}{2 \Omega} \sinh(\hbar \beta \Omega) \sinh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - 1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

## Casos Particulares

### a.1 Oscilador Harmônico Simples

Neste caso, basta fazermos  $\lambda = 0$  nas expressões (6.3b) e (6.7). Desse modo, obteremos

$$\begin{aligned} \rho_{OHS}(x, x; \beta) &= \left[ \frac{m \omega}{2 \pi \hbar \sinh(\hbar \beta \omega)} \right]^{1/2} \times \\ &\times \exp \left\{ - \frac{m \omega x^2}{\hbar \sinh(\hbar \beta \omega)} \left[ \cosh(\hbar \beta \omega) - 1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Considerando-se as identidades

$$\cosh z - 1 = 2 \sinh^2\left(\frac{z}{2}\right); \quad \sinh z = 2 \sinh\left(\frac{z}{2}\right) \cosh\left(\frac{z}{2}\right), \quad (6.9a, b)$$

a expressão (6.8) tornar-se-a<sup>1-4</sup>

$$\rho_{OHS}(x, x; \beta) = \left[ \frac{m \omega}{2 \pi \hbar \sinh(\hbar \beta \omega)} \right]^{1/2} \times \exp \left[ - \frac{m \omega x^2}{\hbar} \operatorname{tgh}\left(\frac{\hbar \beta \omega}{2}\right) \right]. \quad (6.10)$$

## a.2 Partícula Livre

Neste caso, basta fazermos  $\omega = 0$  na expressão (6.10) e usarmos a expressão:

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\sinh z}{z} = 1. \quad (6.11)$$

Desse modo, obteremos<sup>1-4</sup>

$$\rho_{PL}(x, x; \beta) = \left[ \frac{m}{2 \pi \hbar^2 \beta} \right]^{1/2}. \quad (6.12)$$

## b) Função Partição - Z

Usando-se as expressões (4.2) e (6.7), teremos que

$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, x; \beta) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta / 2}}{2 \pi \hbar \sinh(\hbar \beta \Omega)} \right]^{1/2} \times \\ &\times \left( \exp \left\{ - \frac{m \Omega x^2 e^{\lambda \hbar \beta / 2}}{\hbar \sinh(\hbar \beta \Omega)} \left[ \cosh(\hbar \beta \Omega) \cosh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - \right. \right. \right. \\ &\left. \left. \left. - \frac{\lambda}{2 \Omega} \sinh(\hbar \beta \Omega) \sinh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - 1 \right] \right\} \right) dx. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Usando-se a identidade

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (6.14)$$

a expressão (6.13) tornar-se-á<sup>17</sup>

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2 \left[ \cosh(\hbar \beta \Omega) \cosh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - \frac{\lambda \sinh(\hbar \beta \Omega)}{2 \Omega} \sinh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - 1 \right]}}. \quad (6.15)$$

## Casos Particulares

### b.1 Oscilador Harmônico Simples

Neste caso, basta fazermos  $\lambda = 0$  nas expressões (6.3b) e (6.15). Desse modo, teremos que

$$Z_{OHS} = \frac{1}{\sqrt{2 \left[ \cosh(\hbar \beta \omega) - 1 \right]}}.$$

Usando-se a expressão (6.9a), o resultado é<sup>1-4</sup>

$$Z_{OHS} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar \beta \omega}{2}\right)}. \quad (6.16)$$

### b.2 Partícula Livre

Nesse caso, a expressão (3.1) nos mostra que para calcular o operador  $\hat{\rho}$  precisamos da função de onda  $\Phi(x)$ . Ora, segundo a MQ, para a partícula livre a normalização dessa função de onda é realizada numa caixa de comprimento  $L$ . Portanto, a integral indicada na expressão (4.2) deve ser realizada no intervalo  $(0, L)$ . Assim, usando-se esse fato e a expressão (6.11), a função partição  $Z$  para a partícula livre será:<sup>1-4</sup>

$$Z_{PL} = \int_0^L \sqrt{\frac{m}{2 \pi \hbar^2 \beta}} dx \quad \text{tal que} \quad Z_{PL} = L \sqrt{\frac{m}{2 \pi \hbar^2 \beta}}. \quad (6.17)$$

## c) Função de Helmholtz - F

Usando-se as expressões (4.1b) e (6.15), teremos

$$F = \frac{1}{2 \beta} \ln \left( 2 \left[ \cosh(\hbar \beta \Omega) \cosh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - \frac{\lambda}{2 \Omega} \sinh(\hbar \beta \Omega) \sinh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - 1 \right] \right). \quad (6.18)$$

## Casos Particulares

### c.1 Oscilador Harmônico Simples

Usando-se as expressões (4.1b) e (6.16), resultará:<sup>1-4</sup>

$$F_{OHS} = \frac{1}{\beta} \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \beta \omega}{2} \right) \right]. \quad (6.19)$$

### c.2 Partícula Livre

Usando-se as expressões (4.1b) e (6.17), resultará:<sup>1-4</sup>

$$F_{PL} = -\frac{1}{\beta} \ln \left( L \sqrt{\frac{m}{2 \pi \hbar^2 \beta}} \right). \quad (6.20)$$

### d) Calor Específico a Volume Constante - $C_V$

Usando-se as expressões (4.1b), (5.10) e (6.18), teremos que

$$\begin{aligned} C_V &= -k \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F) = -\frac{k \beta^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left( \ln [A(\beta)] \right) \rightarrow \\ C_V &= -\frac{k \beta^2}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln [A(\beta)] \right) \right] = -\frac{k \beta^2}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{A(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} [A(\beta)] \right) \rightarrow \\ C_V &= -\frac{k \beta^2}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} [B(\beta)], \end{aligned} \quad (6.21)$$

onde

$$A(\beta) = 2 \left[ \cosh(\hbar \beta \Omega) \cosh \left( \frac{\lambda \hbar \beta}{2} \right) - \frac{\lambda}{2 \Omega} \sinh(\hbar \beta \Omega) \sinh \left( \frac{\lambda \hbar \beta}{2} \right) - 1 \right], \quad (6.22)$$

$$B(\beta) = \frac{1}{A(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} A(\beta). \quad (6.23)$$

Usando-se as expressões (6.3b), (6.23) e as expressões definidas abaixo

$$\frac{d}{dz} \sinh z = \cosh z; \quad \frac{d}{dz} \cosh z = \sinh z, \quad (6.24a, b)$$

a expressão (6.23) ficará

$$B(\beta) = \frac{2 \hbar \omega^2}{\Omega A(\beta)} \cosh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh(\hbar \beta \Omega). \quad (6.25)$$

Levando-se a expressão (6.25) na expressão (6.21), teremos

$$C_V = -\frac{k \hbar (\beta \omega)^2}{\Omega} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{A(\beta)} \cosh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh(\hbar \beta \Omega) \right] = -\frac{k \hbar (\beta \omega)^2}{\Omega} C(\beta). \quad (6.26)$$

Usando-se as expressões (6.22) e (6.24a,b), calculemos  $C(\beta)$  dado pela expressão (6.26) como

$$\begin{aligned} C(\beta) &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{A(\beta)} \cosh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh(\hbar \beta \Omega) \right] = \\ &= \frac{1}{[A(\beta)]^2} \left( A(\beta) \frac{\partial}{\partial \beta} [\cosh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh(\hbar \beta \Omega)] - [\cosh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh(\hbar \beta \Omega)] \frac{\partial}{\partial \beta} A(\beta) \right) \rightarrow \\ C(\beta) &= \frac{2 \hbar}{[A(\beta)]^2} \left( \frac{\cosh^2 \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right)}{\Omega} [\Omega^2 \cosh^2(\hbar \beta \Omega) - \omega^2 \sinh^2(\hbar \beta \Omega)] - \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{\lambda^2}{4 \Omega} \right) \sinh^2(\hbar \beta \Omega) \sinh^2 \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) - \Omega \cosh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \cosh(\hbar \beta \Omega) - \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{\lambda}{2} \right) \sinh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh(\hbar \beta \Omega) \right). \end{aligned} \quad (6.27)$$

Usando-se a expressão (6.3b) e a identidade:

$$\cosh^2 z - \sinh^2 z = 1, \quad (6.28)$$

a expressão (6.27) ficará:

$$C(\beta) = \frac{2 \hbar}{[A(\beta)]^2} \left[ \Omega \cosh^2 \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) + \frac{\lambda^2}{4 \Omega} \sinh^2 (\hbar \beta \Omega) - \right. \\ \left. - \Omega \cosh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \cosh (\hbar \beta \Omega) - \left( \frac{\lambda}{2} \right) \sinh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega) \right]. \quad (6.29)$$

Levando-se a expressão (6.29) na expressão (6.26) e generalizando-se para o caso tridimensional, teremos<sup>17</sup>

$$C_V = - \frac{3}{2 \Omega} k (\hbar \beta \omega)^2 \left[ \Omega \cosh^2 \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) + \frac{\lambda^2}{4 \Omega} \sinh^2 (\hbar \beta \Omega) - \right. \\ \left. - \Omega \cosh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \cosh (\hbar \beta \Omega) - \left( \frac{\lambda}{2} \right) \sinh \left( \frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega) \right] \times \\ \times \left[ \cosh (\hbar \beta \Omega) \cosh \left( \frac{\lambda \hbar \beta}{2} \right) - \frac{\lambda}{2 \Omega} \sinh (\hbar \beta \Omega) \sinh \left( \frac{\lambda \hbar \beta}{2} \right) - 1 \right]^{-2}. \quad (6.30)$$

### Casos Particulares

#### d.1 Oscilador Harmônico Simples

Neste caso, basta fazermos  $\lambda = 0$  nas expressões (6.3b) e (6.30). Desse modo, teremos que

$$C_V = \frac{3}{2} k \frac{(\hbar \beta \omega)^2}{\cosh (\hbar \beta \omega) - 1}. \quad (6.31)$$

Usando-se as expressões (6.7a) e (6.10a), a expressão (6.31) resultará em

$$C_V = 3 k (\hbar \beta \omega)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)^2}, \quad (6.32)$$

que é o resultado obtido por Einstein, em 1906.<sup>26</sup>

#### d.2 Partícula Livre

Neste caso, basta fazermos  $\omega = 0$  na expressão (6.32). Desse modo, teremos que

$$C_V = 3 k \left( \frac{\hbar}{k T} \right)^2 \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)^2} = \frac{0}{0}. \quad (6.33)$$

Para levantarmos essa indeterminação aparente, vamos usar o **Teorema de l' Hôpital**:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)^2} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\frac{\partial}{\partial \omega} (\omega^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k T}})}{\frac{\partial}{\partial \omega} [(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)^2]} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} (2 \omega + \frac{\hbar \omega^2}{k T})}{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} 2 \frac{\hbar}{k T} (e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)} = \\ = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\frac{\partial}{\partial \omega} (2 \omega + \frac{\omega^2 \hbar}{k T})}{2 \frac{\hbar}{k T} \frac{\partial}{\partial \omega} [(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)]} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1 + \frac{\omega \hbar}{k T}}{(\frac{\hbar}{k T})^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}} = \frac{1}{(\frac{\hbar}{k T})^2}.$$

Levando-se esse resultado na expressão (6.33), resultará que

$$C_V = 3k, \quad (6.34)$$

que é o resultado obtido por Boltzmann, em 1871,<sup>27</sup> e traduz a famosa **Lei de Dulong-Petit**, de 1819.<sup>28</sup>

### Observação

Usando-se o mesmo formalismo empregado neste artigo, poderemos obter o calor específico a volume constante ( $C_V$ ) de um sistema amortecido que oscila harmonicamente sob a ação de um campo magnético externo ( $H$ ). Desse modo, teremos:<sup>29</sup>

$$C_V = - k \beta^2 \hbar^2 \left[ \frac{1}{\alpha_1(\theta_1, \theta_2, \theta_L)} \left[ (\omega_L^2 + \omega^2)(\cosh \theta_1 \cosh \theta_2 + \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\lambda}{2\Omega} \sinh \theta_1 \sinh \theta_2) - \omega_L^2 \cosh \omega_L - \frac{1}{\alpha_1(\theta_1, \theta_2, \theta_L)} \times \\
& \times \left( \frac{(\omega_L^2 + \omega^2)}{\Omega} \cosh \theta_1 \sinh \theta_2 - \omega_L \sinh \theta_L \right)^2 \Big] + \\
& + \frac{\omega^2}{2\alpha_2(\theta_1, \theta_3)} \left( - \frac{\omega^2}{\Omega_3^2} \frac{\cosh^2 \theta_1 \sinh^2 \theta_3}{\alpha_2(\theta_1, \theta_3)} + \cosh \theta_1 \cosh \theta_3 + \right. \\
& \left. + \frac{2\lambda\omega^2}{\Omega_3} \sinh \theta_1 \sinh \theta_3 \right) \Big], \tag{2.6.35}
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
\theta_1 &= \frac{\hbar \lambda \beta}{2}, & \theta_2 &= \Omega \hbar \beta, & \theta_3 &= \Omega_3 \hbar \beta, & \theta_L &= \omega_L \hbar \beta, \\
\Omega &= \sqrt{\omega^2 + \omega_L^2 - \frac{\lambda^2}{4}}, & \Omega_3 &= \sqrt{\omega^2 - \frac{\lambda^2}{4}}, & \omega_L &= \frac{e H}{2 m c}, \\
\alpha_1(\theta_1, \theta_2, \theta_L) &= \cosh \theta_1 \cosh \theta_2 - \\
& - \cosh \theta_L - \frac{\lambda}{2\Omega} \sinh \theta_1 \sinh \theta_2, \\
\alpha_2(\theta_1, \theta_3) &= -1 + \cosh \theta_1 \cosh \theta_3 - \\
& - \frac{\lambda}{2\Omega_3} \sinh \theta_1 \sinh \theta_3. \tag{2.6.36a - i}
\end{aligned}$$

Pode-se mostrar<sup>29</sup> que as expressões (2.6.30), (2.6.32) e (2.6.34) são casos particulares da expressão (2.6.35).

## References

- [1] FEYNMAN, R. P. *Statistical Mechanics: A Set of Lectures*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1990).
- [2] HUANG, K. *Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons (1987).
- [3] KUBO, R. *Statistical Mechanics*. North-Holland Publishing Company (1971).
- [4] YOKOI, C. *Mecânica Estatística*. Notas de Aula, IFUSP (1997).
- [5] FEYNMAN, R. P. and HIBBS, A. R. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGraw-Hill Book Company (1965).
- [6] BASSALO, J. M. F. *Equivalence among the Propagators of Time-Dependent Quadratic Systems and Free Particles, by Solving the Schrödinger Equation*. Il Nuovo Cimento **110B**, 23-32 (1995).
- [7] BASSALO, J. M. F. *Equivalence among the Propagators of Three-Dimensional Time-Dependent Quadratic Systems and Free Particles, by Solving the Schrödinger Equation*. Il Nuovo Cimento **111B**, 793-797 (1996).
- [8] BASSALO, J. M. F., ALENCAR, P. T. S. and CATTANI, M. S. D. **Equivalence among the Propagators of Three-Dimensional Time-Dependent Quadratic Systems and Free Particles**. Il Nuovo Cimento **113B**, 794-798 (1998).
- [9] FARINA DE SOUZA, C. and DUTRA, A. S. *The Propagator for a Time-Dependent Mass Subject to a Harmonic Potencial with a Time-Dependent Frequency*. Physics Letters **123A**, 297-301 (1987).
- [10] NASSAR, A. B. *Feynman Propagator and the Space-Time Transformation Technique*. Physica **141A**, 24-32 (1987).
- [11] BATEMAN, H. *On Dissipative Systems and Related Variational Principles*. Physical Review **38**, 815-819 (1931).
- [12] CALDIROLA, P. *Forze non Conservative nella Meccanica Quantistica*. Nuovo Cimento **18**, 393-400 (1941).
- [13] KANAI, E. *On the Quantization of the Dissipative Systems*. Progress of Theoretical Physics **3**, 440-442 (1948).
- [14] Como este artigo apresenta aspectos contemporâneos da *Mecânica Estatística*, cremos ser oportuno registrar que Constantino Tsallis, a partir do trabalho intitulado *Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics*, publicado no Journal of Statistical Physics **52**, 479-487, em 1988, tem procurado desenvolver uma *Mecânica Estatística Generalizada*.
- [15] BAMBERG, P. and STERNBERG, S. *A Course in Mathematics for Students of Physics, 2*. Cambridge University Press (1992).
- [16] BLOCH, F. *Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika*, Zeitschrift für Physik **74**, 295-335 (1932).
- [17] JANNUSSIS, A., PAPATHEOU, V. and VLACHOS, K. *Statistical Mechanics and the Quantum Friction*. Physics Letters **77A**, 112-114 (1980).
- [18] BASSALO, J. M. F. *O Oscilador Harmônico*. Tese de Professor Titular. DFUFPA (mimeo) (1989).
- [19] NASSAR, A. B., BASSALO, J. M. F. and ALENCAR, P. T. S. *Nonlinear Superposition Law and Feynman Propagator*. Physics Letters **113A**, 365-369 (1986).

- [20] BOTELHO, L. C. and SILVA, E. P. da *Feynman path-integral for the damped Caldirola-Kanai action*. Physical Review **58E**, 1141-1143 (1998).
- [21] CHENG, B. K. *Extended Feynman Formula for Damped Harmonic Oscillator with the Time-Dependent Perturbative Force*. Physics Letters **110A**, 347-350 (1985).
- [22] DENMAN, H. H. *On Linear Friction in Lagrange's Equation*. American Journal Physics **34**, 1147-1149 (1966).
- [23] HERRERA, L., NUÑEZ, L., PATIÑO, A. and RAGO, H. *A Variational Principle and the Classical and Quantum Mechanics of the Damped Harmonic Oscillator*. American Journal Physics **54**, 273-277 (1986).
- [24] JAY, J. R. *Lagrangians and Systems they Describe how not to Treat Dissipation in Quantum Mechanics*. American Journal Physics **47**, 626-629 (1979).
- [25] NASSAR, A. B., BASSALO, J. M. F., ALENCAR, P. T. S., CANCELA, L. S. G. and CATTANI, M. S. D. *Wave Propagator via Quantum Fluid Dynamics*. Physical Review **56E**, 1230-1233 (1997).
- [26] EINSTEIN, A. *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme*. Annalen der Physik **22**, 180-190 (1906).
- [27] BOLTZMANN, L. *Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft*, Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien) **63**, 712-732 (1871).
- [28] DULONG, P. L. et PETIT, A. T. *Sur quelques points importants de la théorie de la chaleur*, Annales de chimie et de physique **10**, 395-413 (1819).
- [29] IGNÁCIO, W. P. *O calor específico de um sistema amortecido que oscila harmonicamente sob a ação de um campo magnético externo*. Tese de Mestrado, DFUFPA (1999).