

ROGÉRIO CANTARINO TRAJANO DA COSTA

SÔBRE AS FLUTUAÇÕES NA MECÂNICA ESTATÍSTICA



T
530.13
C837

T135
C837

Rio de Janeiro

1966

SÔBRE AS FLUTUAÇÕES NA MECÂNICA ESTATÍSTICA

TESE DE DOUTORADO

defendida por

ROGÉRIO CANTARINO TRAJANO DA COSTA

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: H. M. Nussenzveig

em 7 de Dezembro de 1966

perante a banca integrada pelos senhores professôres:

Mario Schenberg

Jayme Tiomno

José Carlos Azevedo



T
530.13
C837

C

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - O PROBLEMA DAS FLUTUAÇÕES	6
a) A Formulação do Problema	6
b) O Cálculo dos Coeficientes \mathcal{E}_{ij}	13
c) O Cálculo das Flutuações	19
CAPÍTULO II - COMPARAÇÃO COM RESULTADOS ANTERIORES	27
a) Flutuações na Energia	27
b) Flutuações no Número de Partículas	31
c) Flutuações no Caso em que há Dissociação	33
d) Flutuação no Quociente de Grandezas Extensivas	36
CAPÍTULO III - ALGUMAS PROPRIEDADES DAS FÓRMULAS DE FLU TUAÇÃO	40
a) O Papel das Grandezas Canônicas	40
b) O Significado Geométrico das Fórmulas de Flutuação	49
CAPÍTULO IV - AS PROPRIEDADES ESTATÍSTICAS DE UM SISTE- MA DE OSCILADORES HARMÔNICOS LOCALIZADOS	55
a) Solução pelo Método Aproximado	56
b) Solução pelo Método de Darwin-Fowler	58
c) Sobre a Validade das Hipóteses do Capítulo I	66
REFERÊNCIAS	78
AGRADECIMENTOS	80

* * *

INTRODUÇÃO

A Mecânica Estatística dedica-se, como é do conhecimento geral, ao estudo dos sistemas que não podem ser tratados pelas Mecânicas Exatas (Clássica ou Quântica), quer devido ao número imenso de graus de liberdade que torna materialmente impossível a solução dos sistemas de equações, quer pela impossibilidade de obter o número suficiente de informações capazes de fornecer as condições iniciais para as equações de movimento. Sendo assim, além do apóio encontrado nas equações de movimento, precisa a Mecânica Estatística estabelecer postulados próprios, que, a partir de um pequeno número de condições iniciais conhecidas indiquem como escolher, entre a múltipla variedade de soluções possíveis, aquelas que descreverão o comportamento mais provável dos corpos encontrados na natureza. É este postulado fundamental conhecido como postulado da igualdade "a priori" das probabilidades ¹.

Os fatos expostos acima nos sugerem a possibilidade de classificar os problemas de Mecânica Estatística em uma das duas categorias abaixo:

A) Problemas sobre os fundamentos da Mecânica Estatística. Estes são problemas que tratam da justificação dos postulados da Mecânica Estatística, ou seja, de sua compatibilidade com as equações de movimento; sendo aqui enquadrado o conhecido Problema Ergódico ², o qual tem merecido o interesse de alguns dos mais capacitados matemáticos do nosso tempo. Aliás os problemas desta categoria cada vez mais se colocam no âmbito do matemá

tico aplicado, malgrado o seu aspecto crucial na discussão da validade de uma teoria que interessa diretamente ao físico em geral. Como o problema do nosso interesse no momento coloca-se justamente na categoria oposta, não mais nos referiremos a questões desta natureza, admitindo-se tácitamente daqui por diante a validade do postulado fundamental. O leitor eventualmente interessado neste ponto deverá recorrer à extensa bibliografia existente a respeito ³.

B) Problemas em que a partir dos postulados fundamentais se procura calcular os valores médios e a dispersão em torno da média de grandezas físicas associadas a sistemas sobre os quais se tem um conhecimento incompleto. Aqui infelizmente as dificuldades matemáticas envolvidas também não são de pouca monta, pois o método elementar chamado "das distribuições mais prováveis", que é baseado no uso da aproximação de Stirling dos fatoriais, não é aceitável do ponto de vista matemático, como também não o é a hipótese entre a igualdade dos valores médios e mais prováveis, frequentemente empregada sem maiores justificações.

Um passo decisivo a este respeito foi dado em 1922 com a introdução do método de Darwin-Fowler ⁴, o qual abandona os valores mais prováveis em benefício dos valores médios, para os quais são introduzidas fórmulas assintóticas válidas no limite em que o número de partículas tende para o infinito. A importância desta contribuição (e também a deficiência dos métodos anteriores) pode ser facilmente aquilatada da afirmação feita por Khinchin no prefácio de "The Mathematical Foundations of Statistical Mechanics"

onde diz que o livro de Fowler ⁵ "representa até agora o único livro sôbre o assunto num nível matemático satisfatório".

Acontece, contudo, que os métodos matemáticos empregados na solução rigorosa desta classe de problemas tornam-se sobremodo difícil o seu estudo, fato êste verdadeiro tanto no que se refere ao método de Darwin-Fowler como no que concerne ao chamado Teorema do Limite Central, cujo emprêgo é advogado por Khinchin ⁶. Estas dificuldades tornar-se-ão ainda maiores se nos preocuparmos, como é o caso no presente trabalho, com um problema geral de Teoria das Flutuações. Por um problema geral queremos dizer aqui um sistema físico de muitos graus de liberdade sôbre o qual conhecemos apenas os valores de um número limitado p de constantes de movimento; sendo então pedido o valor de $(Q - \bar{Q})(Q' - \bar{Q}')$ onde Q e Q' são duas grandezas quaisquer do sistema em questão. Pela maior ou menor generalidade do problema entende-se o número menor ou maior de restrições que é necessário impor sôbre a forma das grandezas em jôgo (Q , Q' e as constantes de movimento) a fim de que o problema possa ser resolvido.

Até onde chega o nosso conhecimento, não estamos a par de nenhuma solução rigorosa para as formulações mais gerais do problema acima, o que as tornam especialmente interessantes. Para investigá-las, entretanto, não vamos utilizar nenhum dos métodos exatos, o que implicará na introdução de hipóteses mais ou menos arbitrárias que, em última análise, só poderão ser verificadas experimentalmente. Isto, contudo, é uma consequência inevitável da complexidade intrínseca do problema, e que esperamos seja com

pensada pela maior generalidade dos resultados obtidos.

Para iniciar o estudo dêste problema julgamos conveniente estabelecer um programa separando as diferentes etapas do trabalho, o qual procuraremos cumprir na medida do possível no decorrer da presente tese. Êste programa compõe-se de quatro partes:

1) A introdução das hipóteses que uma vez satisfeitas pelo sistema em questão permitam o cálculo de $\overline{\Delta Q \Delta Q'}$ nas condições mais gerais possíveis. Nesta etapa não nos preocuparemos em investigar em que condições estas hipóteses são satisfeitas, mas apenas imporemos a condição delas serem em número pequeno e parecerem razoáveis do ponto de vista puramente intuitivo.

2) Uma vez superada a primeira etapa deveremos comparar os resultados obtidos com aquêles que nos são fornecidos pelos métodos rigorosos, nos casos em que êstes métodos foram aplicados. Isto constituirá um primeiro teste para as hipóteses introduzidas, devendo fornecer uma idéia acêrca dos limites de validade das mesmas.

3) Tendo conseguido alguma segurança sôbre a correção das fórmulas encontradas em 1) trataremos agora de encontrar relações que não sejam vizíveis quando se dispõe apenas de resultados válidos para alguns casos particulares. Desta parte inclusive depende muito do maior ou menor sucesso do presente trabalho, pois obter uma expressão geral que não forneça nenhuma informação, além daquelas que se podem obter através dos casos já conhecidos, não deixa de se consistir numa decepção.

4) Nesta parte final deveria então ser estudada a correção das hipóteses adotadas na parte 1). Mesmo pondo completamente de lado um estudo detalhado neste sentido, ainda é possível, sem esforço excessivo, obter algumas informações mais, além da simples comparação de resultados efetuada na parte 2). Isto pode ser feito resolvendo primeiramente um caso particular em que os métodos precisos sejam mais facilmente aplicáveis, para depois então, ao invés de comparar simplesmente os resultados obtidos pelos dois métodos, analisar em cada passo da solução a validade das hipóteses introduzidas. Ainda que as condições de validade obtidas por este processo possam depender do caso particular considerado, este será o método aqui adotado, pois a alternativa, que seria apresentar uma demonstração ao mesmo tempo geral e rigorosa das condições de validade das hipóteses, parece ser complexa em demasia. De qualquer forma achamos que o exemplo por nós escolhido dará uma idéia satisfatória das restrições necessárias, as quais acreditamos sejam essencialmente as mesmas nos casos mais complicados.

Nossos primeiros esforços dentro desta linha de trabalho foram reunidos em dois artigos recentemente publicados ^{7,8} (referidos daqui por diante como I e II), os quais cobrem a primeira a segunda e alguns aspectos da terceira parte do nosso programa, e cujos resultados serão extensamente utilizados na redação das partes correspondentes da presente tese. Pode esta portanto ser considerada como uma tentativa de cumprimento do referido programa, a qual, mesmo longe de ser definitiva, poderá talvez consti-

tuir um arcabouço aproveitável para a construção de teorias mais elaboradas.

Uma vez feitas estas considerações passaremos ao estudo detalhado de cada uma das etapas acima descritas.

* * *

CAPÍTULO I - O Problema das Flutuações

I-a) A Formulação do Problema

Vamos admitir que as informações que possuímos a respeito de um sistema físico qualquer são obtidas através do conhecimento dos parâmetros externos e dos valores de p constantes de movimento macroscópicas: K_1, K_2, \dots, K_p . Isto quer dizer que o nosso sistema foi construído de uma maneira tal a conservar sempre os mesmos os valores das grandezas em questão, como acontece, por exemplo, com a energia total de um sistema cujas paredes são rígidas e isolantes térmicas. De resto, daqui por diante, apenas nos ocuparemos com o fato de que certas grandezas são constantes, sem nos preocuparmos com a maneira de obter na prática tal resultado.

É claro que o tipo de informação descrito acima é insuficiente para assegurar o completo conhecimento do sistema, admitindo-se aqui que ele seja apenas capaz de selecionar um grande número W de estados nos quais o sistema pode ser encontrado (a palavra estado aqui tanto pode significar um conjunto de autovalores dos observáveis do sistema como simplesmente um ponto do espaço Γ ,

conforme se utilize a Mecânica Quântica ou a Mecânica Clássica). De acordo com o princípio da igualdade "a priori" das probabilidades associaremos a cada um dos estados acima uma mesma probabilidade $\frac{1}{W}$.

A probabilidade associada a um possível conjunto de valores q_1, q_2, \dots, q_n para as grandezas macroscópicas arbitrárias Q_1, Q_2, \dots, Q_n será então proporcional ao número $W(q_1, q_2, \dots, q_n)$ de estados que possuem os valores requeridos q_1, q_2, \dots, q_n para as grandezas correspondentes Q_1, Q_2, \dots, Q_n . Definindo $S(q_1, q_2, \dots, q_n)$ como a entropia de equilíbrio do sistema para $Q_i = q_i, i = 1, 2, \dots, n$, podemos escrever a Probabilidade $P(q_1, q_2, \dots, q_n)$ de obter o conjunto de valores q_1, q_2, \dots, q_n na forma

$$P(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{W} W(q_1, q_2, \dots, q_n) = \exp \frac{1}{k} \left[S(q_1, q_2, \dots, q_n) - S_0 \right] \quad (1)$$

onde k é a constante de Boltzmann e $S_0 = k \ln W$. Expandindo a função $S(q_1, q_2, \dots, q_n)$ em torno de $(q_{10}, q_{20}, \dots, q_{n0})$ (dados pelo maior dos números $W(q_1, q_2, \dots, q_n)$) obtemos:

$$S(q_1, q_2, \dots, q_n) - S(q_{10}, q_{20}, \dots, q_{n0}) = - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \varphi_{ij} (q_i - q_{i0})(q_j - q_{j0}) + \dots \quad (2)$$

onde $\varphi_{ij} = - \partial^2 S / \partial q_i \partial q_j$ no ponto $(q_{10}, q_{20}, \dots, q_{n0})$, e a forma quadrática no segundo membro de (2) é definida positiva uma vez que $(q_{10}, q_{20}, \dots, q_{n0})$ dá um máximo para W , e portanto também para S .

Devido ao caráter macroscópico de nossas medidas, quando dizemos que Q_i tem um valor q_i , queremos realmente nos referir a um va

lor entre q_i e $q_i + \delta q_i$, onde δq_i depende da precisão das mesmas.

Assim, o que tem realmente sentido é a probabilidade

$P(\delta q_1, \delta q_2, \dots, \delta q_n)$ de encontrar os valôres de Q_i dentro dos correspondentes intervalos $[q_i, q_i + \delta q_i]$. Escreveremos pois

$$P(\delta q_1, \delta q_2, \dots, \delta q_n) = A \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \sum_{i,j=1}^n \varphi_{ij} \Delta Q_i \Delta Q_j \right\} \delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_n, \quad *$$

(3)

* Isto quer dizer que estamos supondo que a densidade de estados $d(q_1, q_2 \dots q_n)$ (que dá o número de possíveis valôres das grandezas Q_i entre q_i e $q_i + \delta q_i$) varia muito lentamente em relação à "largura" da exponencial em (3).

onde $\Delta Q_i = q_i - q_{i0}$ e A é uma constante que se obtém através da condição

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\delta q_1, \delta q_2, \dots, \delta q_n) = 1. \quad (4)$$

O fato de só colocarmos em (3) o termo de segunda ordem da expansão (2) significa que estamos admitindo que para os conjuntos de valôres q_1, q_2, \dots, q_n que por acaso requeiram mais termos de (2), a exponencial (3) será muito pequena. Este fato, se for verdadeiro, justifica também a integração de $-\infty$ a ∞ indicada em (4).

A expressão (3) foi introduzida por Einstein⁹, e estudada em detalhe por Greene e Callen¹⁰, os quais mostraram que, pelo menos no caso de grandezas Canônicas, ela dá resultados precisos

quando aplicada ao cálculo das flutuações de segunda ordem ($\overline{\Delta Q \Delta Q'}$), mas não pode ser empregada no caso das flutuações de ordem mais elevada. Isto pode ser facilmente compreendido no caso das flutuações de ordem ímpar, onde (3) nos leva sempre a um resultado nulo, o que é sabido não ser verdade ¹¹. Sendo assim vamos nos restringir apenas ao cálculo de expressões do tipo $\overline{(Q - \bar{Q})^2}$ ou $\overline{(Q - \bar{Q})(Q' - \bar{Q}')}$.

Devido à aproximação de segunda ordem introduzida em (2) os valores médios \bar{Q}_i , e mais prováveis q_{i0} , são iguais, de forma que podemos escrever

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \Delta Q_i \Delta Q_j \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \sum_{i,j=1}^n \mathcal{E}_{ij} \Delta Q_i \Delta Q_j \right\} dq_1 dq_2 \dots dq_n}{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \sum_{i,j=1}^n \mathcal{E}_{ij} \Delta Q_i \Delta Q_j \right\} dq_1 dq_2 \dots dq_n}, \quad (5)$$

o que, depois de efetuadas as integrais nos fornece ^{12, 13}

$$\sum_{j=1}^n \mathcal{E}_{ij} \overline{\Delta Q_j \Delta Q_l} = k \delta_{il}, \quad (6)$$

ou, chamando de \mathcal{E} a matriz simétrica formada dos coeficientes \mathcal{E}_{ij} obtemos por fim:

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = k (\mathcal{E}^{-1})_{ij}, \quad ij = 1, 2, \dots, n. \quad (7)$$

Ainda que sendo uma versão muito simplificada de (1), envolvendo inclusive hipóteses difíceis de provar, a aproximação (3) não é capaz, por si só, de resolver o nosso problema, pois res-

ta ainda saber como os coeficientes \mathcal{E}_{ij} dependerão das grandezas Q_1, Q_2, \dots, Q_n e das condições iniciais $K_i = \text{constante}$, $i = 1, 2, \dots, p$. A fim de obter esta dependência novas hipóteses simplificadoras serão necessárias. Para começar vamos supor que o nosso sistema é composto de um número muito grande de partículas independentes, e que, devido ao caráter macroscópico de nossas medidas, só podemos distinguir entre os estados de duas partículas que o compõem no caso dêles pertencerem a dois grupos de estados diferentes, cada um dêles contendo $Z_i (i = 1, 2, \dots, l)$ estados de uma partícula. Desta forma, o conhecimento máximo a respeito do sistema será dado pelos números n_1, n_2, \dots, n_l de partículas cujos estados pertencem respectivamente aos grupos $1, 2, \dots, l$. O fato das grandezas Q_1, Q_2, \dots, Q_n serem macroscópicas, isto é, dependerem das condições do sistema que são acessíveis às medidas macroscópicas, significa que elas devem ser funções dos números de ocupação n_1, n_2, \dots, n_l :

$$Q_i = Q_i(n_1, n_2, \dots, n_l), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (8)$$

Estas noções podem ser facilmente generalizadas para o caso em que o nosso sistema contém partículas de s tipos diferentes, bastando para isto escrever os números de ocupação na forma n_i^k , $i = 1, 2, \dots, l_k$, $k = 1, 2, \dots, s$. Uma vez feitas estas considerações vamos escrever o número de estados $W(q_1, q_2, \dots, q_n)$ agrupando na mesma parcela os estados correspondentes aos mesmos números de ocupação, ou seja:

$$W(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{n_1 \dots n_l} \omega(n_1, n_2, \dots, n_l), \quad (9)$$

onde $\omega(n_1, n_2, \dots, n_l)$ é chamado o pêso estatístico dos números de ocupação n_1, n_2, \dots, n_l (número de diferentes funções de onda relacionadas com os mesmos números de ocupação), e a linha no sinal de soma significa que esta deve ser efetuada apenas para os números de ocupação que satisfizerem

$$\begin{aligned} Q_i(n_1, n_2, \dots, n_l) &= q_i, \\ K_i(n_1, n_2, \dots, n_l) &= k_i. \end{aligned} \quad (10)$$

A mais provável condição macroscópica do sistema compatível com (10) será dada pelos números de ocupação $n'_i(q_1, q_2, \dots, q_n)$ relacionados com o maior termo da soma (9). Esta soma pode sempre ser escrita como

$$W(q_1, q_2, \dots, q_n) = f(q_1, q_2, \dots, q_n) \omega \left[n'_1(q_1, \dots, q_n), \dots, n'_l(q_1, \dots, q_n) \right], \quad (11)$$

onde f é uma função adequada dos valores das grandezas q_1, q_2, \dots, q_n . Se admitirmos que $f(q_1, q_2, \dots, q_n)$ é sensivelmente diferente de $f(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_n)$ somente para os valores de q_1, q_2, \dots, q_n para os quais $\omega \left[n'_1(q_1, \dots, q_n), \dots, n'_l(q_1, \dots, q_n) \right]$ é desprezível quando comparado com $\omega \left[n'_1(\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_n), \dots, n'_l(\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_n) \right]$ poderemos escrever

$$P(\delta q_1, \delta q_2, \dots, \delta q_n) \simeq \frac{f(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_n)}{W} \omega \left[n'_1(q_1, \dots, q_n), \dots, n'_l(q_1, \dots, q_n) \right] \times \delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_n, \quad (12)$$

onde $n'_1(q_1, \dots, q_n), \dots, n'_l(q_1, \dots, q_n)$ serão obtidos através da solução de

$$\omega(n_1, n_2, \dots, n_l) = \text{máximo}, \quad (13)$$

satisfeitas as condições (10). A hipótese (12), embora razoável, não é de maneira nenhuma óbvia. Ela não deve, em particular, ser confundida com um resultado bem conhecido de Mecânica Estatística

ca ¹⁴ que diz que a Entropia $S(q_1, q_2, \dots, q_n)$ de um sistema macroscópico pode ser dada por qualquer uma das fórmulas abaixo:

$$S = k \ln W(q_1, q_2, \dots, q_n),$$

$$S = k \ln \omega \left[n_1'(q_1, \dots, q_n), \dots, n_\ell'(q_1, \dots, q_n) \right]. \quad (14)$$

Isto é devido ao fato de que $f(q_1, q_2, \dots, q_n)$ (que pode ser interpretado como dando uma aproximação do número de estados macroscópicos n_1, n_2, \dots, n_ℓ diferentes de $n_1', n_2', \dots, n_\ell'$ que contribuem de maneira ponderável para $W(q_1, q_2, \dots, q_n)$) é imensamente menor do que a multiplicidade do estado mais provável $n_1', n_2', \dots, n_\ell'$, de forma que as duas expressões (14) são equivalentes quando o número de partículas tende para infinito. É claro entretanto que (14) não implica de forma alguma na igualdade, mesmo aproximada de $W(q_1, q_2, \dots, q_n)$ com $\omega \left[n_1'(q_1, \dots, q_n), \dots, n_\ell'(q_1, \dots, q_n) \right]^*$.

* Este ponto não foi devidamente tomado em conta ao se formular esta hipótese em I. A presente formulação segue a forma utilizada em II.

A fim de resolver o problema (13) - (10) é preciso antes de mais nada saber como ω e as grandezas $Q_1, \dots, Q_n, K_1, \dots, K_p$ dependem de n_1, n_2, \dots, n_ℓ . No que concerne a ω esta dependência é dada pelas conhecidas expressões ¹⁵

$$\omega(n_1, n_2, \dots, n_\ell) = \prod_{j=1}^{\ell} \frac{Z_j^{n_j}}{n_j!}, \quad (\text{Estatística de Boltzmann}),$$

$$\omega(n_1, n_2, \dots, n_\ell) = \prod_{j=1}^{\ell} \frac{(n_j + Z_j - 1)!}{n_j! (Z_j - 1)!}, \quad (\text{Estatística de Bose-Einstein}), \quad (15)$$

$$\omega(n_1, n_2, \dots, n_l) = \prod_{j=1}^l \frac{Z_j!}{n_j! (Z_j - n_j)!}, \quad (\text{Estatística de Fermi-Dirac}),$$

mas o problema torna-se bastante mais complexo no que se refere aos Q e aos K, pois teremos diferentes dependências para cada tipo de grandeza cujas flutuações queremos calcular; dependências estas que podem ser suficientemente complicadas a ponto de tornar o problema insolúvel. No capítulo seguinte deste trabalho, entretanto, vamos apresentar um tipo de dependência bastante geral para o qual o problema (13) - (10) pode ser resolvido e os coeficientes φ_{1j} calculados.

I-b) O Cálculo dos Coeficientes φ_{1j}

Vamos considerar agora como nosso sistema de interesse uma mistura diluída de s gases diferentes. Nestas condições é possível, na maior parte dos casos, substituir as somas anteriores sobre os estados das partículas por integrais, a cada estado correspondendo uma extensão h^3 do espaço μ (espaço de fase de uma partícula) ¹⁶. Os números de ocupação n_i^k (número de partículas do k-ésimo gás contidas no i-ésimo grupo de estados) serão então substituídos por expressões do tipo $\rho_k(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p$, que dão o número de partículas do k-ésimo gás no elemento de volume $d^3x d^3p$ que contém o ponto (\vec{x}, \vec{p}) do espaço μ .

A fim de escrever o problema (13) - (10) nesta nova linguagem, começaremos por nos lembrar que devido ao fato das partículas de gases diferentes serem distinguíveis, o peso estatístico $\omega(n_i^k)$ dos números de ocupação n_i^k pode ser expresso na forma

$$\omega(n_1^k) = \prod_{j=1}^s \omega_j(n_1^j, \dots, n_{l_j}^j), \quad (16)$$

onde ω_j é dado, conforme o caso, por uma das 3 expressões (15).

Dai segue-se que

$$\ln \omega(n_1^k) = \sum_{j=1}^s \ln \omega_j(n_1^j, n_2^j, \dots, n_{l_j}^j) \rightarrow - \sum_{j=1}^s \int G_j(\rho_j(\vec{x}, \vec{p})) d^3x d^3p, \quad (17)$$

onde substituímos as somas que aparecem em $\ln \omega_j$ pelas integrais correspondentes, G_j sendo então uma função que depende da estatística obedecida pelas partículas do j -ésimo gás. No que diz respeito às condições (10) admitiremos que tanto as constantes K_i como as grandezas Q_i podem ser escritas na forma

$$K_i(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s) = \sum_{j=1}^s \int \phi_{ij}(\vec{x}, \vec{p}) \rho_j(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p, \quad \dots$$

$$i = 1, 2, \dots, p, p+1, \dots, p+n, \quad (18)$$

onde, para simplificar a notação escrevemos

$$K_{p+j}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s) = Q_j(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s), \quad j = 1, 2, \dots, n.$$

A forma especial de (18), ainda que bastante geral, restringe o campo de aplicação da nossa teoria, uma vez que há importantes grandezas físicas que não podem ser expressas desta maneira. Entre estas destaca-se de uma maneira especial o potencial de interação entre as partículas do sistema, o que faz com que o tratamento posteriormente utilizado no estudo dos gases cujas moléculas se dissociam seja válido apenas quando a energia de interação for desprezível em comparação com a energia de posição no espaço μ (cinética mais potencial externo).

Vamos agora introduzir a hipótese correspondente à fórmula (2): Chamando de $\rho_{j_0}(\vec{x}, \vec{p})$, $j = 1, 2, \dots, s$, as mais prováveis distribuições de partículas para os s gases em questão (correspondentes aos números de ocupação n_i^1), obtemos expandindo (17) para ρ_j próximo de

$$\rho_{j_0}: \\ \ln \omega(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s) \approx \ln \omega(\rho_{1_0}, \rho_{2_0}, \dots, \rho_{s_0}) + \\ - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^s \int G_j''(\rho_{j_0}) (\rho_j - \rho_{j_0})^2 d^3x d^3p, \quad (19)$$

onde o termo de primeira ordem é novamente nulo, pois $(\rho_{1_0}, \rho_{2_0}, \dots, \rho_{s_0})$ foi admitido corresponder a um máximo de ω com a segunda das condições (10). Introduzindo as notações

$$P_j(\vec{x}, \vec{p}) = G_j''(\rho_{j_0}(\vec{x}, \vec{p})), \Delta K_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p, \quad \rho_j - \rho_{j_0} = h_j, \quad (20)$$

$$\Delta K_{p+j} = Q_j(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s) - Q_j(\rho_{1_0}, \rho_{2_0}, \dots, \rho_{s_0}) = \Delta Q_j \quad j = 1, 2, \dots, n,$$

o problema (13) - (10) pode ser escrito na forma seguinte

$$U(h_1, h_2, \dots, h_s) = \sum_{j=1}^s \int P_j(\vec{x}, \vec{p}) h_j^2(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p = \text{mínimo}, \quad (21)$$

sujeito às condições

$$\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij}(\vec{x}, \vec{p}) h_j(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p = \Delta K_i, \quad i = 1, 2, \dots, p, p+1, \dots, p+n \quad (22)$$

* A condição (22) pode ser estendida para o caso em que Q_i ou K_i são dados por expressões do tipo $\int F(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s, \vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p$ (como foi feito em I), desde que possamos admitir que somente os termos de primeira ordem são relevantes nas expansões de ΔQ_i ou ΔK_i .

A única restrição imposta aos números ΔK_i é que êles devem ser pequenos (o critério usado para definir pequeno não será discutido no momento), conforme sugere a aproximação (19), desde que, naturalmente, as s-uplas $(\phi_{i1}, \phi_{i2}, \dots, \phi_{is})$, $i = 1, 2, \dots, p$, sejam linearmente independentes. Isto pode entretanto ser sempre admitido, uma vez que não há interêsse em introduzir em (22) novas restrições dependendo inteiramente das anteriores. As p primeiras equações em (22) serão, de agora em diante, chamadas de condições iniciais, uma vez que elas dependem somente da maneira pela qual o nosso sistema foi inicialmente construído, enquanto que nos referiremos às n equações restantes como as condições acessórias, visto que elas dependem das grandezas Q_1, Q_2, \dots, Q_n cujas flutuações queremos calcular.

Antes de iniciar a solução do problema (13) - (10) na sua forma restrita (21) - (22) devemos ter em mente o fato de que $P_j(\vec{x}, \vec{p}) \geq 0$, $j = 1, 2, \dots, s$, pois do contrário seria possível escolher funções $h_j(\vec{x}, \vec{p})$ que, ao mesmo tempo que satisfazem as condições (22), são diferentes de zero apenas nos pontos em que $P_j(\vec{x}, \vec{p}) < 0$, o que acarretaria $U(h_1, h_2, \dots, h_s) < 0$, contrariando nossas hipóteses. Uma vez estabelecido este ponto, começaremos por lembrar que as funções maximais $h_j^i(\vec{x}, \vec{p})$ do problema (21) podem ser escritas na forma ¹⁷

$$h_j^i(\vec{x}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^{p+n} \lambda_i \frac{\phi_{ij}(\vec{x}, \vec{p})}{P_j(\vec{x}, \vec{p})}, \quad j = 1, 2, \dots, s, \quad (23)$$

onde os λ_i são os multiplicadores de Lagrange do problema. Substituindo (23) em (22) obtemos um sistema de $p+n$ equações lineares

res para as $p+n$ incógnitas λ'_i :

$$\sum_{j=1}^{p+n} C_{ij} \lambda_j = \Delta K_i, \quad i = 1, 2, \dots, p, p+1, \dots, p+n, \quad (24)$$

onde

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^s \int \frac{\phi_{ik} \phi_{jk}}{P_k} d^3x d^3p. \quad (25)$$

A partir da propriedade do determinante de Gram ¹⁸, podemos concluir que $\det C_{ij} > 0$ (o mesmo resultado valendo inclusive para os menores diagonais da matriz C), o que implica na existência e unicidade da solução do sistema (24): $\lambda_i = \lambda_i(\Delta Q_1, \Delta Q_2, \dots, \Delta Q_n)$. O valor mínimo $U(h'_1, h'_2, \dots, h'_s)$ pode ser então achado através da substituição de (23) em (21):

$$\begin{aligned} U(h'_1, h'_2, \dots, h'_s) &= \sum_{k=1}^s \int P_k \sum_{i,j=1}^{p+n} \frac{\lambda_i \lambda_j \phi_{ik} \phi_{jk}}{P_k^2} d^3x d^3p = \\ &= \sum_{i=1}^{p+n} \lambda_i \sum_{j=1}^{p+n} C_{ij} \lambda_j = \sum_{i=1}^{p+n} \lambda_i \Delta K_i, \end{aligned} \quad (26)$$

onde utilizamos (23), (24) e (25). Substituindo em (26) os valores de λ_i tirados de (24):

$$\lambda_i = \sum_{j=1}^{p+n} (C^{-1})_{ij} \Delta K_j, \quad (27)$$

e usando o fato de que $\Delta K_j = 0$ para $j = 1, 2, \dots, p$ obtemos

$$U(h'_1, h'_2, \dots, h'_s) = \sum_{i,j=1}^n (C^{-1})_{p+i,p+j} \Delta Q_i \Delta Q_j, \quad (28)$$

que é uma forma quadrática definida positiva nos ΔQ , uma vez que $P_j(\vec{x}, \vec{p}) \geq 0$. É possível demonstrar diretamente que (28) é realmente um mínimo de (21) com as condições (22). Com efeito, seja

$$h_i^*(\vec{x}, \vec{p}) = h_i'(\vec{x}, \vec{p}) + \varepsilon_i(\vec{x}, \vec{p}) \quad i = 1, 2, \dots, s \quad (29)$$

um conjunto de s funções quaisquer que satisfazem (22). Substituindo h_i^* em (21) vem

$$U(h_1^*, h_2^*, \dots, h_s^*) = U(h_1', h_2', \dots, h_s') + 2 \sum_{j=1}^s \int P_j \varepsilon_j h_j' d^3x d^3p + \\ + \sum_{j=1}^s \int P_j \varepsilon_j^2 d^3x d^3p. \quad (30)$$

O termo médio no segundo membro de (30) pode ser, com o auxílio de (23), escrito na forma

$$2 \sum_{j=1}^s \int P_j \varepsilon_j h_j' d^3x d^3p = 2 \sum_{j=1}^s \int P_j \varepsilon_j \sum_{i=1}^{p+n} \lambda_i \frac{\phi_{ij}}{P_j} d^3x d^3p = \\ = 2 \sum_{i=1}^{p+n} \lambda_i \left(\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \varepsilon_j d^3x d^3p \right) = 0, \quad (31)$$

uma vez que $\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \varepsilon_j d^3x d^3p = 0$, pois tanto $h_1^*, h_2^*, \dots, h_s^*$ como h_1', h_2', \dots, h_s' satisfazem, por hipótese, às condições (22). Substituindo em (30) o resultado (31) e lembrando que $P_j(\vec{x}, \vec{p}) \geq 0$ segue-se que

$$U(h_1^*, h_2^*, \dots, h_s^*) \geq U(h_1', h_2', \dots, h_s'), \quad (32)$$

que é o resultado que queríamos demonstrar. O sinal de igualdade em (32) implica por (30) e (31) em $\varepsilon_j(\vec{x}, \vec{p}) = 0$, ou seja $h_j^*(\vec{x}, \vec{p}) = h_j'(\vec{x}, \vec{p})$, o que mostra a unicidade da solução. (Como já foi assinalado em I a afirmação matemática, $\varepsilon_j(\vec{x}, \vec{p}) = 0$ quase sempre, não possui nenhum significado físico).

Voltando a expressão (28) podemos escrever tendo em vista (19):

$$\ln \omega(\rho'_1, \rho'_2, \dots, \rho'_s) = \ln \omega(\rho_{10}, \rho_{20}, \dots, \rho_{s0}) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (\bar{C}^{-1})_{p+i, p+j} \Delta Q_i \Delta Q_j, \quad (33)$$

o que, admitida a validade da hipótese (12) nos fornece

$$P(\delta q_1, \delta q_2, \dots, \delta q_n) = A \exp \left\{ - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (\bar{C}^{-1})_{p+i, p+j} \Delta Q_i \Delta Q_j \right\} \delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_n. \quad (34)$$

A expressão (34) é exatamente igual à (3), com a vantagem, entretanto, de ter os coeficientes da forma quadrática perfeitamente determinados. Comparando (3) com (34) vem:

$$e_{ij} = k(\bar{C}^{-1})_{p+i, p+j}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad (35)$$

fórmula esta que será a base dos nossos cálculos futuros.

I-c) O Cálculo das Flutuações

De posse da expressão (35) será possível escrever a flutuação $\Delta Q_i \Delta Q_j$ dada por (7) diretamente em termos de grandezas conhecidas que são, no caso, os elementos de matriz C_{kl} . Chamando de $(\bar{C}^{-1})_n$ a submatriz formada pelas últimas n linhas e colunas de \bar{C}^{-1} podemos escrever de (7) e (35):

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = \left[(\bar{C}^{-1})_n \right]_{ij}^{-1}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \quad (36)$$

Este resultado pode parecer estranho à primeira vista, uma vez que ele parece sugerir a possível dependência de $\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$ com todos os elementos de matriz C_{kl} . Evidentemente isto não é possível pois a interação entre Q_i e Q_j , dada por $\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$, só pode depender das funções ϕ_{kl} que expressam as condições iniciais ou então as i -ésima ou j -ésima condições acessórias. A expressão (36) deve então simplificar-se de tal maneira que os elementos de matriz referentes às outras

condições acessórias desapareçam. Isto é realmente o que acontece como mostraremos a seguir. Para tanto faremos uso do Lema abaixo: 19

Lema: Seja Δ^* o recíproco de um certo determinante Δ . Seja M um menor de Δ^* e N o complemento algébrico do menor de Δ que é homólogo a M. Se M tem m linhas e colunas vale o seguinte resultado:

$$M = N \Delta^{m-1} . \quad (37)$$

Chamando agora $A \begin{pmatrix} a, b, c, \dots, l \\ a', b', c', \dots, l' \end{pmatrix}$ ao determinante menor formado pelas linhas a, b, c, \dots, l e colunas a', b', c', \dots, l' de uma certa matriz A, e de A^* ao recíproco de A obtemos de (36)

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = \left[(\bar{C}^1)_n \right]_{ij}^{-1} = \frac{\left[(\bar{C}^1)_n \right]^*_{ij}}{\det(\bar{C}^1)_n} = (-1)^{i+j} \frac{(\bar{C}^1)_n \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, n \\ 1, 2, \dots, j-1, j+1, \dots, n \end{pmatrix}}{\det(\bar{C}^1)_n}, \quad (38)$$

onde

$$\left[(\bar{C}^1)_n \right]_{ij} = (\bar{C}^1)_{p+i, p+j} = \frac{C^*_{p+i, p+j}}{\det C}. \quad (39)$$

Substituindo (39) em (38) segue-se

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = (-1)^{i+j} \det C \frac{C^* \begin{pmatrix} p+1, \dots, p+i-1, p+i+1, \dots, p+n \\ p+1, \dots, p+j-1, p+j+1, \dots, p+n \end{pmatrix}}{C^* \begin{pmatrix} p+1, \dots, p+n \\ p+1, \dots, p+n \end{pmatrix}} . \quad (40)$$

Por outro lado, usando (37) obtemos

$$C^* \begin{pmatrix} p+1 \dots p+i-1, p+i+1 \dots p+n \\ p+1 \dots p+j-1, p+j+1 \dots p+n \end{pmatrix} = (-1)^{i+j} (\det C)^{n-2} C \begin{pmatrix} 1, 2 \dots p, p+i \\ 1, 2 \dots p, p+j \end{pmatrix},$$

$$C^* \begin{pmatrix} p+1, \dots, p+n \\ p+1, \dots, p+n \end{pmatrix} = (\det C)^{n-1} C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p \\ 1, 2, \dots, p \end{pmatrix}. \quad (41)$$

De (40) e (41) segue-se por fim

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = \frac{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p, p+i \\ 1, 2, \dots, p, p+j \end{pmatrix}}{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p \\ 1, 2, \dots, p \end{pmatrix}}. \quad (42)$$

o que dá a flutuação $\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$ diretamente em termos dos elementos de matriz C_{kl} . Note-se também que entre estes elementos de matriz somente aqueles acima referidos acham-se efetivamente presentes, o que completa a nossa demonstração.

A fórmula (42) representa exatamente o ponto onde queríamos chegar na primeira parte deste trabalho: uma expressão que dê o valor de $\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$ em condições bastantes gerais, tanto no que se refere ao tipo de grandeza Q como no que diz respeito ao sistema ao qual elas estão associadas. Naturalmente que o preço pago por este resultado, como já foi dito na Introdução, consiste no uso de hipóteses ((12) e (19)) cujas condições de validade ficaram em aberto. Deixando para o Capítulo IV uma discussão mais detalhada das mesmas, vamos procurar escrever (42) de uma maneira mais adequada ao estudo de suas propriedades e também à comparação com os resultados de outros autores. Para começar vamos escrever os elementos de matriz C_{kl} de uma maneira que ponha em evidência a sua dependência com as grandezas Q e K .

Lembrando que $\omega(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s)$ é estacionário para $\rho_j = \rho_{j0}$,

com as p primeiras das condições (18), podemos escrever por (17):

$$G'_j(\rho_{j0}) + \sum_{i=1}^p \gamma_i \phi_{ij} = 0, \quad (43)$$

onde os números γ_i são os multiplicadores de Lagrange. De (43) vemos que a dependência em (\vec{x}, \vec{p}) das funções ρ_{j0} vem apenas através da combinação linear $\mu_j(\vec{x}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^p \gamma_i \phi_{ij}(\vec{x}, \vec{p})$, de forma que (43) também pode ser escrita como

$$G'_j(\rho_{j0}(\mu_j)) + \mu_j = 0. \quad (43a)$$

Derivando (43a) em relação a μ_j vem

$$G''_j(\rho_{j0}) \frac{\partial \rho_{j0}}{\partial \mu_j} + 1 = 0 \quad \text{ou,}$$

$$\frac{1}{P_j(\vec{x}, \vec{p})} = \frac{1}{G''_j(\rho_{j0})} = - \frac{\partial \rho_{j0}}{\partial \mu_j} = - \frac{1}{\phi_{ij}} \frac{\partial \rho_{j0}}{\partial \gamma_i}, \quad j = 1, 2, \dots, s, \quad i = 1, 2, \dots, p. \quad (44)$$

Substituindo em (25) o resultado (44) segue-se:

$$C_{ij} = - \sum_{k=1}^s \int \frac{\phi_{ik} \phi_{jk}}{\phi_{mk}} \frac{\partial \rho_{ko}}{\partial \gamma_m} d^3x d^3p, \quad i, j = 1, 2, \dots, p, \quad p+1, \dots, p+n; \\ m = 1, 2, \dots, p, \quad (45)$$

donde, tomando conforme o caso $m = i$ ou $m = j$ obtemos

$$C_{ij} = \begin{cases} - \frac{\partial K_i}{\partial \gamma_j} = - \frac{\partial K_j}{\partial \gamma_i} & \text{para } i, j \leq p, \\ - \frac{\partial \bar{K}_j}{\partial \gamma_i} & \text{para } i \leq p, \quad j > p, \end{cases} \quad (46)$$

onde foi utilizado o fato de que devido às nossas hipóteses $\bar{K}_{p+l} = \bar{Q}_l = Q_l(\rho_{10}, \rho_{20}, \dots, \rho_{s0})$. É claro que substituir diretamente (46) em (42) em nada viria contribuir para simplificar esta últi-

ma expressão. Para fazermos uso de (46) é mister que (42) seja escrita numa forma diferente: Tomando em (37)

$$\Delta = C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p, p+1 \\ 1, 2, \dots, p, p+j \end{pmatrix} \text{ e } M = C^* \begin{pmatrix} p, p+1 \\ p, p+j \end{pmatrix} \text{ obtemos } N = C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1 \\ 1, 2, \dots, p-1 \end{pmatrix}$$

e $m = 2$; e, portanto

$$\begin{aligned} & C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1, p+1 \\ 1, 2, \dots, p-1, p+j \end{pmatrix} C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1, p \\ 1, 2, \dots, p-1, p \end{pmatrix} - C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1, p+1 \\ 1, 2, \dots, p-1, p \end{pmatrix} C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1, p \\ 1, 2, \dots, p-1, p+j \end{pmatrix} = \\ & = C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p, p+1 \\ 1, 2, \dots, p, p+j \end{pmatrix} C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1 \\ 1, 2, \dots, p-1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (47)$$

o que, uma vez que $C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p \\ 1, 2, \dots, p \end{pmatrix} \neq 0$, nos fornece

$$\frac{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p, p+1 \\ 1, 2, \dots, p, p+j \end{pmatrix}}{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p \\ 1, 2, \dots, p \end{pmatrix}} = \frac{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1, p+1 \\ 1, 2, \dots, p-1, p+j \end{pmatrix}}{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1 \\ 1, 2, \dots, p-1 \end{pmatrix}} - \frac{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1, p+1 \\ 1, 2, \dots, p-1, p \end{pmatrix} C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1, p \\ 1, 2, \dots, p-1, p+j \end{pmatrix}}{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1 \\ 1, 2, \dots, p-1 \end{pmatrix} C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p-1, p \\ 1, 2, \dots, p-1, p \end{pmatrix}} \quad (48)$$

Esta expressão quando comparada com (42) parece à primeira vista sugerir que o termo final do segundo membro dá a variação em $\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$ quando se passa do caso com p condições iniciais para aquele em que só existem $p-1$ delas. Isto, contudo, não é verdade, pois quando se retira a p -ésima condição inicial as densidades p_{j_0} variam, o que vem alterar o valor dos elementos de matriz C_{ij} , invalidando portanto o raciocínio acima. Apesar disto a expressão (48) possui realmente um sentido físico bem definido, conforme mostraremos mais adiante quando discutirmos o papel das grandezas canônicas na teoria das flutuações. Por ora nos utilizaremos de (48) apenas como uma fórmula de recorrência que nos permite escrever (42)

de uma maneira diferente. Com efeito, repetindo $p-1$ vezes o procedimento que nos levou a (48) obtemos nosso resultado desejado:

$$\frac{\Delta Q_i}{\Delta Q_j} = C_{p+i,p+j}^{-1} \sum_{l=0}^{p-1} \frac{C(1,2,\dots,l,p+i) C(1,2,\dots,l,l+1)}{C(1,2,\dots,l) C(1,2,\dots,l,l+1)}, \quad (49)$$

onde adotamos a convenção $C(1,2,\dots,l) = 1$ para $l=0$. Podemos agora por meio de (46) introduzir uma interpretação matemática adequada para cada um dos termos de (49). Para isto utilizaremos as funções $K_i(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_p)$ que são obtidas considerando-se as distribuições $\rho_{j_0}(\vec{x}, \vec{p})$ dadas por (43) como funções dos multiplicadores de Lagrange. Tomando as condições iniciais $i = 1, 2, \dots, l$,

$$K_i(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_p) = k_i, \quad i = 1, 2, \dots, l, \quad l < p, \quad (50)$$

admitimos que seja possível explicitar os l primeiros γ na forma

$$\gamma_i = \gamma_i(k_1, k_2, \dots, k_l, \gamma_{l+1}, \dots, \gamma_p), \quad i = 1, 2, \dots, l, \quad (51)$$

obtendo-os então como função de k_1, k_2, \dots, k_l e dos $p-l$ multiplicadores restantes. Introduzindo a nomenclatura

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial \gamma_t} \right)_l = \frac{\partial}{\partial \gamma_t} \gamma_i(k_1, k_2, \dots, k_l, \gamma_{l+1}, \dots, \gamma_p), \quad i = 1, 2, \dots, l, \\ t = l+1, l+2, \dots, p, \quad (52)$$

obtemos substituindo (51) e (52) em (50) e derivando em relação a

$$\gamma_t \quad \sum_{j=1}^l \frac{\partial K_i}{\partial \gamma_j} \left(\frac{\partial \gamma_j}{\partial \gamma_t} \right)_l + \frac{\partial K_i}{\partial \gamma_t} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, l. \quad (53)$$

Lançando agora mão de (46) podemos escrever:

$$\sum_{j=1}^l C_{ij} \left(\frac{\partial \gamma_j}{\partial \gamma_t} \right)_l = -C_{it}, \quad i = 1, 2, \dots, l, \quad (54)$$

$$\overline{\Delta Q_1 \Delta Q_j} = C_{p+1,p+j} + \sum_{l=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{\partial \bar{Q}_1}{\partial \gamma_{l+1}} \right)_l \left(\frac{\partial \bar{Q}_j}{\partial \gamma_{l+1}} \right)_l}{\left(\frac{\partial K_{l+1}}{\partial \gamma_{l+1}} \right)_l}, \quad (59)$$

a qual nos fornece finalmente $\overline{\Delta Q_1 \Delta Q_j}$ como função mais direta das grandezas Q e K . Nos casos em que lidamos com poucas grandezas K é mais conveniente escrever $\left(\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial \gamma_{l+1}} \right)_l$ indicando diretamente as grandezas que são consideradas constantes no processo de derivação, isto é, escrever $\left(\frac{\partial \bar{Q}_1}{\partial \gamma_{l+1}} \right)_{K_1, \dots, K_l, \gamma_{l+2}, \dots, \gamma_p}$ ou então simplesmente $\left(\frac{\partial \bar{Q}_1}{\partial \gamma_{l+1}} \right)_{K_1, \dots, K_l}$. Uma outra expressão de (42), diferente de (49) também será utilizada em nossos cálculos futuros. Ela é obtida escrevendo (48) numa forma diferente:

$$\begin{aligned} & \frac{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p, p+1 \\ 1, 2, \dots, p, p+j \end{matrix} \right)}{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p \\ 1, 2, \dots, p \end{matrix} \right)} = \\ & = \frac{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p-1, p+1 \\ 1, 2, \dots, p-1, p+j \end{matrix} \right)}{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p-1 \\ 1, 2, \dots, p-1 \end{matrix} \right)} \left[1 - \frac{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p-1, p+1 \\ 1, 2, \dots, p-1, p \end{matrix} \right) C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p-1, p \\ 1, 2, \dots, p-1, p+j \end{matrix} \right)}{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p-1, p+1 \\ 1, 2, \dots, p-1, p+j \end{matrix} \right) C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p-1, p \\ 1, 2, \dots, p-1, p \end{matrix} \right)} \right], \end{aligned} \quad (60)$$

a qual através de $p-1$ repetições do mesmo processo nos fornece

$$\frac{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p, p+1 \\ 1, 2, \dots, p, p+j \end{matrix} \right)}{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, p \\ 1, 2, \dots, p \end{matrix} \right)} =$$

$$C_{p+1,p+j} \prod_{l=0}^{p-1} \left[1 - \frac{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, l, p+1 \\ 1, 2, \dots, l, l+1 \end{matrix} \right) C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, l, l+1 \\ 1, 2, \dots, l, p+j \end{matrix} \right)}{C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, l, p+1 \\ 1, 2, \dots, l, p+j \end{matrix} \right) C \left(\begin{matrix} 1, 2, \dots, l, l+1 \\ 1, 2, \dots, l, l+1 \end{matrix} \right)} \right]. \quad (61)$$

A interpretação dos termos de (61) será considerada no Capítulo III.

CAPÍTULO II - Comparação com Resultados Anteriores

A fim de comparar nosso resultado (59) com outros, obtidos com o auxílio de métodos mais precisos, é necessário particularizar nossas expressões para aplicá-las aos casos mais simples que se têm mostrado acessíveis aos tratamentos mais refinados. Para tanto escolheremos quatro exemplos que julgamos mais interessantes e que serão tratados separadamente a seguir.

II-a) Flutuações na Energia

Vamos considerar dois gases A e B contidos num recipiente de paredes impermeáveis e não condutoras de calor. Nestas condições os números N_A e N_B de partículas em cada gás e a energia total E permanecem constantes, o que nos leva a escrever as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} \int \rho_A(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p &= N_A, \\ \int \rho_B(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p &= N_B, \end{aligned} \quad (62)$$

$$\int e_A \rho_A(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p + \int e_B \rho_B(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p = E,$$

onde $e_A(\vec{x}, \vec{p})$ e $e_B(\vec{x}, \vec{p})$ dão, respectivamente, a energia de uma partícula dos gases A e B quando na posição \vec{x} e com momentum \vec{p} . Para condição acessória escolheremos a energia total do gás A:

$$Q = E_A = \int e_A \rho_A(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p. \quad (63)$$

Comparando (62) e (63) com (18) vemos que o nosso problema corresponde ao caso particular em que $s = 2$, $p = 3$ e $n = 1$, sendo as funções ϕ_{1j} dadas por $\phi_{11} = 1$, $\phi_{12} = 0$, $\phi_{21} = 0$, $\phi_{22} = 1$, $\phi_{31} = e_A$,

$\phi_{32} = \epsilon_B$, $\phi_{41} = \epsilon_A$, $\phi_{42} = 0$. As densidades ρ_{A0} e ρ_{B0} deverão, de acôrdo com (43) satisfazer

$$\begin{aligned} G'_A(\rho_{A0}) + \alpha_1 + \beta \epsilon_A(\vec{x}, \vec{p}) &= 0, \\ G'_B(\rho_{B0}) + \alpha_2 + \beta \epsilon_B(\vec{x}, \vec{p}) &= 0, \end{aligned} \quad (64)$$

onde, seguindo a nomenclatura usual puzemos $\gamma_1 = \alpha_1$, $\gamma_2 = \alpha_2$, $\gamma_3 = \beta$.

De (64) vemos que $\rho_{A0} = \rho_{A0}(\alpha_1 + \beta \epsilon_A)$ e $\rho_{B0} = \rho_{B0}(\alpha_2 + \beta \epsilon_B)$, donde, pela substituição destas densidades nas condições (62) obtemos as funções $N_A(\alpha_1, \beta)$, $N_B(\alpha_2, \beta)$, $\bar{E}_A(\alpha_1, \beta)$ e $E(\alpha_1, \alpha_2, \beta) = \bar{E}_A(\alpha_1, \beta) + \bar{E}_B(\alpha_2, \beta)$. As expressões (44) escrevem-se agora

$$\begin{aligned} \frac{1}{P_A} &= - \frac{\partial \rho_{A0}}{\partial \alpha_1} (\alpha_1 + \beta \epsilon_A) = - \frac{1}{\epsilon_A} \frac{\partial \rho_{A0}}{\partial \beta} (\alpha_1 + \beta \epsilon_A), \\ \frac{1}{P_B} &= - \frac{\partial \rho_{B0}}{\partial \alpha_2} (\alpha_2 + \beta \epsilon_B) = - \frac{1}{\epsilon_B} \frac{\partial \rho_{B0}}{\partial \beta} (\alpha_2 + \beta \epsilon_B), \end{aligned} \quad (65)$$

enquanto que os elementos de matriz C_{ij} , por (25) e (65), são dados por

$$\begin{aligned} C_{11} &= \int \frac{d^3x d^3p}{P_A} = - \frac{\partial N_A}{\partial \alpha_1}, \quad C_{22} = \int \frac{d^3x d^3p}{P_B} = - \frac{\partial N_B}{\partial \alpha_2}, \\ C_{12} = C_{21} &= 0, \quad C_{13} = C_{31} = \int \epsilon_A \frac{d^3x d^3p}{P_A} = - \frac{\partial E}{\partial \alpha_1} = - \frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \alpha_1} = - \frac{\partial N_A}{\partial \beta}, \\ C_{23} = C_{32} &= \int \epsilon_B \frac{d^3x d^3p}{P_B} = - \frac{\partial E}{\partial \alpha_2} = - \frac{\partial \bar{E}_B}{\partial \alpha_2} = - \frac{\partial N_B}{\partial \beta}, \quad C_{24} = C_{42} = 0, \\ C_{33} &= \int \epsilon_A^2 \frac{d^3x d^3p}{P_A} + \int \epsilon_B^2 \frac{d^3x d^3p}{P_B} = - \frac{\partial E}{\partial \beta}, \end{aligned} \quad (66)$$

$$C_{14} = C_{41} = \int e_A \frac{d^3x d^3p}{P_A} = - \frac{\partial E}{\partial \alpha_1} = - \frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \alpha_1} = - \frac{\partial N_A}{\partial \beta},$$

$$C_{34} = C_{43} = \int e_A^2 \frac{d^3x d^3p}{P_A} = - \frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}, \quad C_{44} = \int e_A^2 \frac{d^3x d^3p}{P_A} = - \frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}.$$

A flutuação $(\Delta E_A)^2$ de E_A pode ser calculada por (42) e (49):

$$\begin{aligned} (\Delta E_A)^2 &= \frac{\begin{vmatrix} C_{11} & 0 & C_{13} & C_{14} \\ 0 & C_{22} & C_{23} & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} \\ C_{14} & 0 & C_{34} & C_{44} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} C_{11} & 0 & C_{13} \\ 0 & C_{22} & C_{23} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} \end{vmatrix}} = \\ &= C_{44} - \frac{C_{14}^2}{C_{11}} - \frac{\begin{vmatrix} C_{11} & 0 \\ C_{14} & 0 \end{vmatrix}^2}{C_{11} \begin{vmatrix} C_{11} & 0 \\ 0 & C_{22} \end{vmatrix}} - \frac{\begin{vmatrix} C_{11} & 0 & C_{13} \\ 0 & C_{22} & C_{23} \\ C_{14} & 0 & C_{34} \end{vmatrix}^2}{C_{11} \begin{vmatrix} C_{11} & 0 \\ 0 & C_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_{11} & 0 & C_{13} \\ 0 & C_{22} & C_{23} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} \end{vmatrix}} = \\ &= C_{44} - \frac{C_{14}^2}{C_{11}} - \frac{\left(C_{34} - \frac{C_{13}}{C_{11}} C_{14} \right)^2}{C_{33} - \frac{C_{13}^2}{C_{11}} - \frac{C_{23}^2}{C_{22}}}, \end{aligned} \quad (67)$$

ou, utilizando diretamente (59):

$$\overline{(\Delta \bar{E}_A)^2} = - \frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta} + \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \alpha_1}\right)^2}{\frac{\partial N_A}{\partial \alpha_1}} + \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \alpha_2}\right)^2}{\left(\frac{\partial N_B}{\partial \alpha_2}\right)_{N_A}} + \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}\right)^2_{N_A, N_B}}{\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{N_A, N_B}}. \quad (68)$$

O terceiro termo do segundo membro de (68) é nulo como é fácil de ver comparando-o com o termo correspondente de (67), ou então simplesmente notando que nem \bar{E}_A nem N_A dependem de α_2 . Pelas mesmas razões segue-se que o numerador do último termo, $\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}\right)^2_{N_A, N_B}$ pode ser simplesmente escrito como $\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}\right)^2_{N_A}$. Por outro lado, obtemos de (57)

$$\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}\right)_{N_A, N_B} = - \frac{C(1,2,3)}{C(1,2)} = - C_{34} + \frac{C_{13}}{C_{11}} C_{14} = \frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta} - \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \alpha_1}\right)^2}{\frac{\partial N_A}{\partial \alpha_1}}, \quad (69)$$

o que, quando introduzido em (68) nos fornece afinal

$$\overline{(\Delta \bar{E}_A)^2} = - \left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}\right)_{N_A} \left[1 - \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}\right)_{N_A}}{\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{N_A, N_B}} \right], \quad (70)$$

que é um resultado já conhecido ^{20, 21}. É claro que poderíamos ter obtido (70) diretamente de (68), sem precisar escrever as expressões de (64) a (67). Existem contudo duas razões para repetirmos neste caso particular as passagens utilizadas na dedução do caso geral. A primeira prende-se ao desejo de tornar mais compreensíveis os cálculos do Capítulo I, e para tanto, nada melhor que um exemplo bem conhecido onde o leitor possa esclarecer suas possíveis dúvidas sobre o sentido das notações anteriores; as quais talvez ainda não tenham sido expressas na forma mais conveniente. A segunda razão está ligada à ordem cronológica em que foram publi

cados alguns dos resultados da presente tese. O que acontece é que o resultado (70) foi demonstrado em I de uma maneira particular, pois o tratamento para as misturas gasosas e as expressões gerais (42) e (59) só foram introduzidos em II. Assim sendo as expressões (64) - (67) serão também úteis para efeito de comparação entre as duas maneiras de proceder.

II-b) Flutuações no Número de Partículas

Vamos agora estudar a flutuação das grandezas do tipo N_{Ω} , que dão o número de partículas de um dos gases do sistema na região Ω do espaço μ . As condições iniciais serão as mesmas (62) da Seção anterior, enquanto que para condições acessórias escolhemos

$$\begin{aligned} N_{A\Omega} &= \int \zeta_{\Omega}(\vec{x}, \vec{p}) \rho_A(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p, \\ N_{A\Omega'} &= \int \zeta_{\Omega'}(\vec{x}, \vec{p}) \rho_A(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p, \\ N_{B\Omega''} &= \int \zeta_{\Omega''}(\vec{x}, \vec{p}) \rho_B(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p, \end{aligned} \quad (71)$$

onde ζ_{Ω} , $\zeta_{\Omega'}$ e $\zeta_{\Omega''}$ valem 1 quando (\vec{x}, \vec{p}) pertence respectivamente a Ω, Ω' ou Ω'' , e zero em caso contrário. Neste caso temos então $s=2$, $p=3$, $n=3$, com os seguintes valores para as funções

ϕ_{ij} : $\phi_{11} = 1$, $\phi_{12} = 0$, $\phi_{21} = 0$, $\phi_{22} = 1$, $\phi_{31} = \epsilon_A$, $\phi_{32} = \epsilon_B$,
 $\phi_{41} = \zeta_{\Omega}$, $\phi_{42} = 0$, $\phi_{51} = \zeta_{\Omega'}$, $\phi_{52} = 0$, $\phi_{61} = 0$, $\phi_{62} = \zeta_{\Omega''}$. Supondo que Ω e Ω' são disjuntos ($\zeta_{\Omega} \zeta_{\Omega'} = 0$) obtemos utilizando diretamente a expressão (59):

$$\overline{(N_{A\Omega} - \bar{N}_{A\Omega})^2} = - \frac{\partial \bar{N}_{A\Omega}}{\partial \alpha_1} \left(1 - \frac{\frac{\partial \bar{N}_{A\Omega}}{\partial \alpha_1}}{\frac{\partial N_A}{\partial \alpha_1}} \right) + \frac{\left(\frac{\partial \bar{N}_{A\Omega}}{\partial \beta} \right)_{N_A}^2}{\left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{N_A, N_B}}, \quad (72)$$

$$\overline{(N_{A\Omega} - \bar{N}_{A\Omega})(N_{A\Omega'} - \bar{N}_{A\Omega'})} = \frac{\frac{\partial \bar{N}_{A\Omega}}{\partial \alpha_1} \frac{\partial \bar{N}_{A\Omega'}}{\partial \alpha_1}}{\frac{\partial N_A}{\partial \alpha_1}} + \frac{\left(\frac{\partial \bar{N}_{A\Omega}}{\partial \beta} \right)_{N_A} \left(\frac{\partial \bar{N}_{A\Omega'}}{\partial \beta} \right)_{N_A}}{\left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{N_A, N_B}}, \quad (73)$$

$$\overline{(N_{A\Omega} - \bar{N}_{A\Omega})(N_{B\Omega''} - \bar{N}_{B\Omega''})} = \frac{\left(\frac{\partial \bar{N}_{A\Omega}}{\partial \beta} \right)_{N_A} \left(\frac{\partial \bar{N}_{B\Omega''}}{\partial \beta} \right)_{N_B}}{\left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{N_A, N_B}}, \quad (74)$$

resultados estes que concordam com os obtidos por Darwin e Fowler^{20,22}. Deve-se levar em conta, ao fazer esta comparação, o fato dos resultados de Darwin e Fowler serem válidos mesmo quando se usa a formulação Quântica do problema. Assim sendo, em vez dos números N_{Ω} aparecem os números de ocupação a_r do r -ésimo estado de energia de uma partícula, o que faz com que os primeiros membros de (72), (73) e (74) sejam escritos respectivamente como $(a_r - \bar{a}_r)^2$, $(a_r - \bar{a}_r)(a_s - \bar{a}_s)$, ($r \neq s$), e $(a_r - \bar{a}_r)(b_s - \bar{b}_s)$ *.

* A notação por nós empregada também difere da de Darwin e Fowler que usam no lugar de α e β respectivamente $\lambda = e^{-\alpha}$ e $\theta = e^{-\beta}$.

Estes fatos nos sugerem que os nossos resultados devem concordar com os de Fowler apenas no caso em que a energia média das partí-

culas corresponde a um nível de excitação muito elevado (espectro quase contínuo). Na realidade isto é exatamente o que acontece embora nossas fórmulas (70), (72), (73) e (74) predigam a dependência exata de $\overline{(\Delta Q)^2}$ com as derivadas de \bar{Q} em relação a α e β . A dificuldade vai aparecer quando, de maneira consistente, formos calcular \bar{Q} por meio das densidades ρ_{j0} tiradas de (43). Aí então será preciso levar em conta a restrição acima para obter o acôrdo entre os dois métodos. Esta questão será discutida com detalhe no exemplo considerado no Capítulo IV, onde estes resultados serão demonstrados.

II-c) Flutuações no Caso em que há Dissociação

Vamos agora tratar da aplicação de (42) e (59) aos sistemas em que há dissociação, isto é, sistemas cujas partículas podem se dissociar e recombinar novamente. Consideremos como exemplo o caso de três gases compostos respectivamente das partículas A, B e C, as quais participam da reação química reversível $A + B \rightleftharpoons C$, de forma que nenhum dos números de partículas N_A , N_B e N_C permanece constante no tempo. Partindo da particular forma da reação química escolhida, supondo que a energia de interação entre as partículas possa ser desprezada e admitindo que a energia total permanece constante obtemos as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} K_1 &= N_A + N_C = \int (\rho_A + \rho_C) d^3x d^3p, \\ K_2 &= N_B + N_C = \int (\rho_B + \rho_C) d^3x d^3p, \\ K_3 &= E = \int (\epsilon_A \rho_A + \epsilon_B \rho_B + \epsilon_C \rho_C) d^3x d^3p, \end{aligned} \quad (75)$$

onde ρ_A , ρ_B e ρ_C são as densidades de partículas no espaço μ para cada um dos três gases e E é a soma das energias. Para condição acessória vamos escolher uma grandeza Q_A que depende apenas da distribuição das partículas do gás A:

$$Q_A = \int \phi \rho_A d^3x d^3p. \quad (76)$$

De (75) e (76) obtemos os valores das funções ϕ_{ij} : $\phi_{11} = 1$, $\phi_{12} = 0$, $\phi_{13} = 1$, $\phi_{21} = 0$, $\phi_{22} = 1$, $\phi_{23} = 1$, $\phi_{31} = \epsilon_A$, $\phi_{32} = \epsilon_B$, $\phi_{33} = \epsilon_C$, $\phi_{41} = \phi$, $\phi_{42} = 0$, $\phi_{43} = 0$, dos quais se pode calcular os elementos de matriz C_{ij} . Uma vez estes conhecidos podemos utilizar (59) que nos fornece:

$$\overline{(\Delta Q_A)^2} = - \int \phi^2 \frac{\partial \rho_{AO}}{\partial \mu_A} d^3x d^3p + \frac{\left(\frac{\partial \bar{Q}_A}{\partial \gamma_1}\right)^2}{\frac{\partial K_1}{\partial \gamma_1}} + \frac{\left(\frac{\partial \bar{Q}_A}{\partial \gamma_2}\right)^2}{\left(\frac{\partial K_2}{\partial \gamma_2}\right)_{K_1}} + \frac{\left(\frac{\partial \bar{Q}_A}{\partial \gamma_3}\right)^2}{\left(\frac{\partial K_3}{\partial \gamma_3}\right)_{K_1, K_2}}, \quad (77)$$

onde $\mu_A(\vec{x}, \vec{p})$ é o argumento de ρ_{AO} . Vemos portanto que devido à relativa elasticidade das condições (18) os problemas onde existe dissociação são tratados de maneira análoga àqueles em que o número de partículas em cada gás é constante, bastando para isto escrever as condições iniciais compatíveis com o tipo de reação química observado. Se em vez da reação $A + B \rightleftharpoons C$ tivéssemos, por exemplo, $A + 2B \rightleftharpoons C$, teríamos para condições iniciais: $K_1 = N_A + N_C$, $K_2 = \frac{1}{2} N_B + N_C$, $K_3 = E$ e assim por diante.

O problema dos sistemas que admitem dissociação também foi considerado por Fowler, o qual, para um sistema de gases obedecendo a Estatística de Maxwell-Boltzman, obteve o seguinte resultado para a flutuação no número de partículas do gás A.²³:

$$\overline{(\Delta N_A)^2} = \frac{\bar{N}_A \bar{N}_B \bar{N}_C}{K_1 K_2 - \bar{N}_C^2} - \frac{\left(\frac{\bar{N}_A \bar{N}_B \bar{N}_C}{K_1 K_2 - \bar{N}_C^2} \frac{\partial \ln k}{\partial \gamma_3} \right)^2}{-\left(\frac{\partial E}{\partial \gamma_3} \right) \bar{N}_A, \bar{N}_B, \bar{N}_C + \frac{\bar{N}_A \bar{N}_B \bar{N}_C}{K_1 K_2 - \bar{N}_C^2} \left(\frac{\partial \ln k}{\partial \gamma_3} \right)^2}, \quad (78)$$

onde $k = \bar{N}_A \bar{N}_B / \bar{N}_C$ é chamada constante de equilíbrio químico. A expressão (78) pode ser obtida como um caso particular de (77), devendo-se para isto tomar $\phi = 1$ (isto é, $Q_A = N_A$), $-\frac{\partial \rho_{j0}}{\partial \mu_j} = \rho_{j0}$ $j = A, B$ e C (Estatística Clássica) e rearranjar os termos da expansão (49) numa forma diferente. A simples comparação entre as duas expressões nos mostra também que (77) além de ser mais geral tem ainda a vantagem de ser mais simples *. Aplicações igualmente

* A complicação da fórmula (78) é reconhecida pelo próprio Fowler quando diz (ref. 5 p. 759) "This is rather complicated and there is no very simple general expression". Parece-nos contudo que (77) (ou melhor ainda (59)) possui em boa parte as qualidades requeridas por este autor.

bem sucedidas de (59) podem também ser feitas para as flutuações na energia ²⁴ ou para sistemas contendo vários gases com formas arbitrárias de dissociação ²⁵, cálculos estes que deixamos de apresentar devido à total analogia com os já efetuados.

Cabe aqui uma observação a respeito da utilidade prática do nosso trabalho: Como é bem sabido as únicas condições iniciais que usualmente se empregam, pelo menos na Mecânica Estatística terrestre ²⁶, se referem à constância do número de partículas e da energia total. Por isto, poderia parecer, à primeira vista, desti

tuida de interêsse prático a investigação de um problema que envolve um número qualquer de condições iniciais de um tipo mais geral. Sem querer entrar prôpriamente no mérito da questão (que será ainda considerada no Capítulo III) não podemos deixar de lembrar aqui que, se fôssemos nos ater de saída ao tipo de condições iniciais dado em (62) e (75), dificilmente chegaríamos a uma formulação simples como (42) e (59). A razão disto é que nêstes casos vários elementos de matriz C_{ij} são nulos, enquanto que outros têm formas muito particulares, o que tornaria a descoberta de (42) através de (70), (72), (73), (74) e (78) praticamente impossível.

II-d) Flutuação no Quociente de Grandezas Extensivas

Ao definirmos as condições iniciais (18) já nos referimos ao fato de existirem grandezas físicas de interêsse que não são suscetíveis de tratamento dentro da formulação aqui adotada. Entre estas encontram-se as grandezas

$$\frac{Q(\rho)}{Q'(\rho)} = \frac{\int \phi(\vec{x}, \vec{p}) \rho(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p}{\int \phi'(\vec{x}, \vec{p}) \rho(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p}, \quad (79)$$

onde, para simplificar, consideramos um sistema de um só gás de densidade ρ . Um exemplo de grandeza do tipo (79) pode ser encontrado na posição do centro de massa

$$\langle x(\rho) \rangle = \frac{\int x \rho d^3x d^3p}{\int \rho d^3x d^3p}, \quad (80)$$

quando o número de partículas $\int \rho d^3x d^3p$ não é constante. Definindo $\Delta\left(\frac{Q}{Q'}\right) = \frac{Q(\rho)}{Q'(\rho)} - \frac{Q(\rho_0)}{Q'(\rho_0)}$, obtemos de (79):

$$\Delta \left(\frac{Q}{Q'} \right) = \frac{\int \phi \rho \, d^3x \, d^3p}{\int \phi' \rho \, d^3x \, d^3p} - \frac{\int \phi \rho_0 \, d^3x \, d^3p}{\int \phi' \rho_0 \, d^3x \, d^3p} =$$

$$= \frac{\int \phi(\rho - \rho_0) \, d^3x \, d^3p}{\int \phi' \rho \, d^3x \, d^3p} - \int \phi \rho_0 \, d^3x \, d^3p \frac{\int \phi'(\rho - \rho_0) \, d^3x \, d^3p}{\int \phi' \rho_0 \, d^3x \, d^3p \int \phi' \rho \, d^3x \, d^3p},$$

ou então

$$\Delta \left(\frac{Q}{Q'} \right) \int \phi' \rho \, d^3x \, d^3p = \int \left(\phi - \frac{\int \phi \rho_0 \, d^3x \, d^3p}{\int \phi' \rho_0 \, d^3x \, d^3p} \phi' \right) (\rho - \rho_0) \, d^3x \, d^3p,$$

ou ainda

$$\Delta \left(\frac{Q}{Q'} \right) = \frac{1}{Q'(\rho_0)} \int \left(\phi - \frac{Q(\rho_0)}{Q'(\rho_0)} \phi' - \Delta \left(\frac{Q}{Q'} \right) \phi' \right) (\rho - \rho_0) \, d^3x \, d^3p. \quad (81)$$

A expressão (81) serve de ponto de partida para uma série de aproximações para $\Delta \left(\frac{Q}{Q'} \right)$. Retendo apenas o termo de primeira ordem em $\rho - \rho_0$ segue-se

$$\Delta \left(\frac{Q}{Q'} \right) = \frac{1}{Q'(\rho_0)} \int \left(\phi - \frac{Q(\rho_0)}{Q'(\rho_0)} \phi' \right) (\rho - \rho_0) \, d^3x \, d^3p + \dots \quad (82)$$

o que significa que a condição inicial (79) pode, para pequenas flutuações, ser tratada pelos mesmos métodos anteriores, bastando para isto introduzir uma função $\Psi(\vec{x}, \vec{p})$ da forma

$$\Psi(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{1}{Q'(\rho_0)} \left[\phi(\vec{x}, \vec{p}) - \frac{Q(\rho_0)}{Q'(\rho_0)} \phi'(\vec{x}, \vec{p}) \right]. \quad (83)$$

Como aplicação de (79) e (82) vamos considerar um gás contido num volume V e calcular a flutuação média quadrática da velocidade do centro de massa das moléculas do gás contidas numa parte v de V

($v \ll V$). As condições iniciais serão

$$N = \int \rho \, d^3x \, d^3p, \quad E = \int \epsilon \rho \, d^3x \, d^3p, \quad (84)$$

enquanto que, para condição acessória escolheremos a componente x da velocidade do centro de massa de v :

$$\langle v_x(\rho) \rangle = \frac{\int \zeta_v v_x \rho \, d^3x \, d^3p}{\int \zeta_v \rho \, d^3x \, d^3p}, \quad (85)$$

onde $\zeta_v = 1$ para \vec{x} pertencente a v e $\zeta_v = 0$ em caso contrário. Como acabamos de ver, $\langle v_x(\rho) \rangle$ pode, para fins de cálculo de flutuação, ser substituído pela grandeza

$$q(\rho) = \frac{1}{N_v(\rho_0)} \int \zeta_v (v_x - \langle v_x(\rho_0) \rangle) \rho \, d^3x \, d^3p, \quad (86)$$

o que, junto com (84), nos fornece

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta \langle v_x \rangle)^2} \simeq \overline{(\Delta q)^2} &= - \frac{1}{N_v(\rho_0)^2} \int \zeta_v (v_x - \langle v_x(\rho_0) \rangle)^2 \frac{\partial \rho_0}{\partial \alpha} \, d^3x \, d^3p + \\ &+ \frac{\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \alpha} \right)^2}{\frac{\partial N}{\partial \alpha}} + \frac{\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \beta} \right)^2}{\left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_N}. \end{aligned} \quad (87)$$

Como as integrais contidas no numerador dos dois últimos termos de (87), devido à presença do fator ζ_v , são extendidas apenas ao volume v , enquanto que as dos denominadores são extendidas ao volume total V , vemos que estes termos tendem para zero no limite em que $v/V \rightarrow 0$. No primeiro termo, por outro lado, $\langle v_x(\rho_0) \rangle = 0$, devido à isotropia da distribuição de equilíbrio; de forma que se puzermos $\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$ (ausência de potencial externo), poderemos escrevê-lo na forma

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{\bar{N}_V^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int \zeta_V v_x^2 \rho_0 d^3x d^3p &= -\frac{2}{3m \bar{N}_V^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int \zeta_V \frac{1}{2} m v^2 \rho_0 d^3x d^3p = \\
 &= \frac{-2}{3m \bar{N}_V^2} \frac{\partial \bar{E}_V}{\partial \alpha} = -\frac{2}{3m \bar{N}_V^2} \frac{\partial \bar{N}_V}{\partial \beta}. \quad (88)
 \end{aligned}$$

O valor médio de N_V pode, por seu turno, ser expresso por

$$\bar{N}_V = \int \zeta_V \rho_0 (\alpha + \beta \epsilon) d^3x d^3p = 4\pi \left(\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} \sqrt{2} V \int_0^{\infty} \xi^{1/2} \rho_0 (\alpha + \xi) d\xi, \quad (89)$$

onde $\epsilon = p^2/2m$ e $\xi = \beta\epsilon$. De (89) obtemos

$$-\frac{\partial \bar{N}_V}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{\bar{N}_V}{\beta}, \quad (90)$$

donde, substituindo êste valor em (88) e lembrando que $\beta = \frac{1}{kT}$ obtemos o conhecido resultado ²⁷,

$$\overline{(\Delta \langle v_x \rangle)^2} = \frac{kT}{\bar{M}_V}, \quad (91)$$

onde \bar{M}_V é a massa média do gás no volume v .

CAPÍTULO III - Algumas Propriedades das Fórmulas de Flutuação

III-a) O Papel das Grandezas Canônicas

Os resultados obtidos em I-c) nos sugerem a investigação de dois interessantes problemas:

1 - Como foi então demonstrado, a flutuação $\overline{\Delta Q_1 \Delta Q_j}$ para um sistema definido por p condições iniciais do tipo (18) pode ser sempre expressa em termos de $\frac{1}{2}(p+2)(p+3)$ números, que são os elementos de matriz independentes da matriz simétrica C . Esta importante propriedade de C nos leva a buscar um sentido físico para os seus elementos, ou, de uma maneira mais explícita; nos leva a investigar a possibilidade de existência de certos tipos especiais de flutuação que sejam iguais a cada um dos elementos de matriz C_{ij} .

2 - Observa-se de (59) que a flutuação de segunda ordem $\overline{\Delta Q_1 \Delta Q_j}$ pode ser sempre expressa como uma soma de $p+1$ termos onde tirando o primeiro, que não depende explicitamente das condições iniciais, pode-se estabelecer uma correspondência biunívoca entre estas e cada um dos termos que se seguem. Vê-se também de (59) que estes p termos têm uma estrutura especial, estando relacionados com particulares tipos de derivadas de \bar{Q}_1 e \bar{Q}_j . Isto tudo nos leva a indagar se esta separação de termos é uma mera questão de desenvolvimento matemático de (42) ou se, pelo contrário, a ela é possível associar um sentido físico definido. Como veremos a seguir as soluções destes dois problemas, embora possa não parecer à primeira vista, estão intimamente relacionadas entre si.

A fim de esclarecer as duas questões acima vamos considerar um conjunto de $s+1$ gases, s deles constituindo o que chamaremos de "sistema" enquanto que o restante faz o papel de "exterior"; sendo a união entre o "sistema" e o "exterior" batizada de "sistema total". Esta separação do sistema total em sistema e exterior leva-nos naturalmente a classificar as grandezas físicas do sistema total em dois grupos, um contendo as grandezas "fechadas" que só dependem da distribuição das partículas do sistema, e o outro contendo as grandezas "abertas" que dependem também da distribuição das partículas no exterior. Devido à forma particular das grandezas K_i por nós consideradas,

$$K_1(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{s+1}) = \sum_{j=1}^{s+1} \int \phi_{1j}(\vec{x}, \vec{p}) \rho_j(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p ,$$

a condição necessária e suficiente para que K_1 seja fechada é que $\phi_{1,s+1} = 0$, sendo K_1 aberta em caso contrário. Quando o exterior contiver muito mais partículas que o sistema as grandezas abertas serão denominadas canônicas, o que consiste uma extensão natural da idéia de Ensemble Canônico e Grand Canônico ²⁸. Sendo assim Ensemble Canônico será descrito por um número de partículas fechado e uma energia canônica, enquanto que no Ensemble Grand Canônico ambas grandezas serão canônicas.

A fim de estudar o papel desempenhado pelas grandezas canônicas na Teoria das flutuações vamos considerar o caso em que das p condições iniciais $K_i = k_i$, $i = 1, 2, \dots, p$, q são fechadas ($i = 1, 2, \dots, q$) e as restantes $p - q$ ($i = q + 1, q + 2, \dots, p$) são ca-

nônicas; enquanto que as condições acessórias se referem a duas grandezas fechadas Q_i e Q_j cuja interação $\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$ queremos calcular. Nosso próximo passo será, logicamente, investigar o efeito destas hipóteses sobre os elementos de matriz C_{ij} . Para tanto devemos notar que, uma vez que o exterior contém muito mais partículas que o sistema, a função P_{s+1}^{-1} por (44) conterà um fator multiplicativo grande, ou então se referirá a um volume muito maior que o ocupado pelo sistema. Este fato faz com que o último termo da soma (25) para $\phi_{i,s+1} \cdot \phi_{j,s+1} \neq 0$ seja muito maior que os anteriores, tendendo eventualmente para infinito quando aumentamos indefinidamente o número de partículas no exterior. Se ao fazermos esta "expansão" do exterior mantivermos constantes $\rho_{10}, \rho_{20}, \dots, \rho_{s0}$ (isto é, se mantivermos constante o estado médio do sistema) apenas os elementos de matriz C_{ij} para os quais tanto i como j se referem a grandezas canônicas crescerão indefinidamente, os demais permanecendo inalterados. Chamando respectivamente de C e c a ordem de grandeza dos grandes e pequenos elementos de matriz C_{ij} obtemos de (42):

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = \frac{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p, p+1 \\ 1, 2, \dots, p, p+j \end{pmatrix}}{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, p \\ 1, 2, \dots, p \end{pmatrix}} = \frac{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, q, q+1 \\ 1, 2, \dots, q, q+j \end{pmatrix}}{C \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, q \\ 1, 2, \dots, q \end{pmatrix}} + \underline{0} (c^2/C), \quad (92)$$

onde o último termo tende para zero quando fazemos o número de partículas no exterior tender para infinito. Isto significa que se retirarmos de (42) as linhas e colunas correspondentes a um certo grupo de condições iniciais o novo quociente dará o valor de

$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$ quando o sistema é colocado em contato com um exterior a dequado. Este exterior, além de ser muito maior que o sistema, de ve permitir o livre intercâmbio das grandezas físicas relacionadas com as condições iniciais suprimidas, tudo isto sem alterar o estado médio do sistema em questão.

Para esclarecer melhor o que foi dito acima vamos estudar com mais detalhe o comportamento do nosso sistema quando posto em con tato com um exterior de extensão infinita. Inicialmente consideraremos o sistema isolado do exterior, tendo portanto p condições iniciais fechadas. As densidades ρ_{j0} devem então satisfazer as condições (43):

$$G_j'(\rho_{j0}) + \sum_{i=1}^p \gamma_i \phi_{ij} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, s, \quad (93)$$

onde os multiplicadores γ_i devem por seu turno satisfazer as condições iniciais

$$\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \rho_{j0} d^3x d^3p = k_i, \quad i = 1, 2, \dots, p. \quad (94)$$

Quando desejamos considerar o mesmo sistema em contato com um exterior tal que apenas as q primeiras grandezas em (94) continuam fechadas, precisamos naturalmente saber como estender as $p - q$ grandezas restantes para o exterior. Isto é, devemos saber como estas grandezas irão depender da distribuição das partículas no exterior. A fim de obter o máximo de generalidade compatível com o nosso esquema vamos completar as $p - q$ últimas condições iniciais com a introdução de $p - q$ funções arbitrárias (não nulas)

$\phi_{q+1, s+1}, \phi_{q+2, s+1}, \dots, \phi_{p, s+1}$. As novas densidades ρ_{j0}^* , $j = 1, 2, \dots, s, s+1$, serão obtidas através de $s+1$ equações do ti-

po (93):

$$G_j^i(\rho_{j0}^*) + \sum_{i=1}^p \gamma_i^* \phi_{ij} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, s, s+1, \quad (95)$$

onde os multiplicadores γ_i^* deverão agora satisfazer

$$k_i = \sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \rho_{j0}^* d^3x d^3p \quad i = 1, 2, \dots, q, \quad (96)$$

$$k_i^* = \sum_{j=1}^{s+1} \int \phi_{ij} \rho_{j0}^* d^3x d^3p \quad i = q+1, q+2, \dots, p, \quad (97)$$

sendo k_i^* o novo valor constante das grandezas K_i , $i = q+1, q+2, \dots, p$.

Uma vez que as s primeiras equações (95) coincidem com (93) vemos que ρ_{j0} e ρ_{j0}^* para $j = 1, 2, \dots, s$ terão a mesma estrutura, a única possível diferença entre êles podendo residir na desigualdade entre os valores de γ_i e γ_i^* . Acontece contudo que se escolhermos o nosso exterior de maneira que

$$k_i^* = k_i + \int \phi_{i,s+1} \rho_{s+1,0}^* d^3x d^3p \quad i = q+1, q+2, \dots, p \quad (98)$$

(isto é, se o exterior for tal que o valor médio de $\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \rho_j^* d^3x d^3p$ para $j = q+1, q+2, \dots, p$ for igual ao antigo valor constante k_i) veremos que a condição (96-97) passa a ser idêntica à (94), o que implica na igualdade de ρ_{j0}^* com ρ_{j0} para $j = 1, 2, \dots, s$. Aliás êste resultado já poderia ter sido previsto, pois é intuitivo que para manter invariável o estado médio do sistema as grandezas que passaram a ser abertas devem ter um valor médio que coincida com o valor constante que elas tinham quando o sistema estava isolado.

Chamando de $\overline{(\Delta Q_i \Delta Q_j)}_{q+1, \dots, p}$ a flutuação de segunda ordem

entre Q_i e Q_j nas condições descritas acima, e lembrando as expressões (57) e (92) podemos escrever

$$\overline{(\Delta Q_i \Delta K_{l+1})_{l+1, l+2, \dots, p}} = \frac{C(1, 2, \dots, l, p+1)}{C(1, 2, \dots, l, l+1)} = - \left(\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial \gamma_{l+1}} \right)_{K_1 \dots K_l}, \quad (99)$$

resultado êste que permite responder à questão 2 apresentada no começo desta seção. Com efeito, comparando (99) com (59) obtemos

$$\begin{aligned} \overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} &= \overline{(\Delta Q_i \Delta Q_j)_{1, 2, \dots, p}} - \\ &- \sum_{l=1}^p \frac{\overline{(\Delta Q_i \Delta K_l)_{l, l+1, \dots, p}} \overline{(\Delta Q_j \Delta K_l)_{l, l+1, \dots, p}}}{(\Delta K_l)_{l, l+1, \dots, p}^2}, \quad (100) \end{aligned}$$

o que mostra claramente a dependência física dos termos de (59) com as condições iniciais. A fórmula (100) pode ser escrita numa forma mais expressiva pela introdução da correlação entre Q_i e Q_j : De acôrdo com a definição usual ²⁹ peremos

$$R(Q_i, Q_j)_{l, l+1, \dots, p} = \frac{\overline{(\Delta Q_i \Delta Q_j)_{l, l+1, \dots, p}}}{\left\{ \overline{(\Delta Q_i)_{l, l+1, \dots, p}^2} \overline{(\Delta Q_j)_{l, l+1, \dots, p}^2} \right\}^{\frac{1}{2}}}, \quad (101)$$

o que, substituído em (100) fornece

$$\begin{aligned} \overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} &= \overline{(\Delta Q_i \Delta Q_j)_{1, 2, \dots, p}} - \\ &- \sum_{l=1}^p \left\{ \overline{(\Delta Q_i)_{l, l+1, \dots, p}^2} \overline{(\Delta Q_j)_{l, l+1, \dots, p}^2} \right\}^{\frac{1}{2}} R(Q_i, K_l)_{l, l+1, \dots, p} \times \\ &\quad \times R(Q_j, K_l)_{l, l+1, \dots, p}, \quad (102) \end{aligned}$$

ou, utilizando a expansão (61) de (42)

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = \overline{(\Delta Q_i \Delta Q_j)_{1,2,\dots,p}} \prod_{l=1}^p \left[1 - \frac{R(Q_i, K_l)_{l,l+1,\dots,p} R(Q_j, K_l)_{l,l+1,\dots,p}}{R(Q_i, Q_j)_{l,l+1,\dots,p}} \right]. \quad (103)$$

Antes de estudarmos com mais detalhe as expressões acima queremos notar, a respeito da questão 1 introduzida anteriormente, que os elementos de matriz C_{ij} (como o leitor possivelmente já reparou) nos fornecem os valores de $\Delta K_i \Delta K_j$ no caso em que tôdas as condições iniciais são canônicas. Uma demonstração formal dêste fato pode, de resto, ser facilmente obtida substituindo-se as grandezas Q_i e Q_j por expressões do tipo $\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} p_j d^3 x d^3 p$, $i = 1$ ou 2 ou ... ou p , (que não são mais constantes), o que nos fornecerá

$$C_{ij} = \overline{(\Delta K_i \Delta K_j)_{1,2,\dots,p}}, \quad i, j = 1, 2, \dots, p, \quad p+i, \quad p+j. \quad (104)$$

Podemos pois concluir que a flutuação $\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$ para um sistema isolado definido por p constantes de movimento $K_i(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s) = k_i$, $i = 1, 2, \dots, p$, pode ser sempre expressa em termos das flutuações $\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j}$, $\overline{\Delta Q_\alpha \Delta K_l}$ e $\overline{\Delta K_l \Delta K_m}$, $\alpha = i$ ou j , $l, m = 1, 2, \dots, p$, quando o sistema é posto em contato com um exterior infinito que mantenha constante apenas o seu estado médio. A expressão matemática que define esta dependência é, como já vimos, dada por (42).

Voltando à interpretação de (102) e (103) podemos agora notar que os seus termos podem ser encarados como uma sucessão de correções ao termo inicial (flutuação para tôdas as grandezas canônicas), correções estas ligadas ao fato das condições iniciais a que elas

se referem não serem canônicas, o que torna natural o aparecimento das correlações com Q_i e Q_j . Isto pode ser visto de uma maneira mais clara num caso simples onde apenas uma condição inicial é tornada canônica pelo contato com o exterior, sendo este exatamente o caso descrito pela fórmula de recorrência (48). Realmente, escrevendo os termos de (48) de maneira conveniente obtemos

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = \overline{(\Delta Q_i \Delta Q_j)_p} - \frac{1}{2} \overline{[(\Delta Q_i)_p^2 (\Delta Q_j)_p^2]} R(Q_i, K_p)_p R(Q_j, K_p)_p, \quad (105)$$

ou, no caso em que $Q_i = Q_j$:

$$\overline{(\Delta Q_i)_p^2} = \overline{(\Delta Q_i)_p^2} [1 - R^2(Q_i, K_p)_p], \quad (106)$$

que são generalizações de resultados já apresentados em I. A expressão (106), em especial, mostra de maneira bastante clara o papel desempenhado pela correlação R na teoria das flutuações. De fato, quando desligamos o sistema do exterior de modo a fazer fechada a única condição inicial que era canônica (a p -ésima) a flutuação $\overline{(\Delta Q_i)_p^2}$ de uma grandeza fechada Q_i tem que diminuir, pois existem mais restrições sobre a distribuição das partículas do sistema.

Naturalmente que esta diminuição depende do grau de semelhança entre Q_i e K_p , o qual, por (106), é dado pela correlação $R(Q_i, K_p)_p$. Assim sendo, quando Q_i e K_p são independentes (correlação nula) a flutuação permanece inalterada, anulando-se no caso em que

$R(Q_i, K_p)_p = \pm 1$, como tinha mesmo de acontecer, pois isto significa que Q_i e K_p são iguais a menos de constantes*.

* Uma discussão detalhada das expressões acima para o caso dos Ensembles Canônico e Grand Canônico pode ser vista em I.

Antes de terminar queremos ainda dizer algo a respeito da interpretação dos multiplicadores de Lagrange γ_i , $i = 1, 2, \dots, p$. Começaremos lembrando que para um sistema definido por l condições fechadas e $p-l$ abertas as densidades ρ_{j0} , $j = 1, 2, \dots, s, s+1$, devem satisfazer

$$G'_j(\rho_{j0}) + \sum_{i=1}^p \gamma_i \phi_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, s, s+1, \quad (107)$$

onde os γ_i são obtidos através de

$$\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \rho_{j0} d^3x d^3p = k_i \quad i = 1, 2, \dots, l, \quad (108)$$

$$\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \rho_{j0} d^3x d^3p + \int \phi_{i, s+1} \rho_{s+1, 0} d^3x d^3p = k_i^* \quad i = l+1, l+2, \dots, p,$$

o que, de acordo com nossas hipóteses, pode ser substituído por

$$\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \rho_{j0} d^3x d^3p = k_i \quad i = 1, 2, \dots, l, \quad (109)$$

$$\sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \rho_{j0} d^3x d^3p = \bar{K}_i \quad i = l+1, l+2, \dots, p.$$

A entropia S do sistema total pode ser escrita como uma soma $S = S_{\text{sist}} + S_{\text{ext}}$ onde

$$S_{\text{sist}} = -k \sum_{j=1}^s \int G_j(\rho_{j0}) d^3x d^3p, \quad (110)$$

o que, com o auxílio de (107) nos fornece

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{\text{sist}}}{\partial \bar{K}_m} &= -k \sum_{j=1}^s \int \frac{\partial G_j(\rho_{j0})}{\partial \bar{K}_m} d^3x d^3p = -k \sum_{j=1}^s \int G'_j(\rho_{j0}) \frac{\partial \rho_{j0}}{\partial \bar{K}_m} d^3x d^3p = \\ &= k \sum_{j=1}^s \int \sum_{i=1}^p \gamma_i \phi_{ij} \frac{\partial \rho_{j0}}{\partial \bar{K}_m} d^3x d^3p = k \sum_{i=1}^p \gamma_i \sum_{j=1}^s \int \phi_{ij} \frac{\partial \rho_{j0}}{\partial \bar{K}_m} d^3x d^3p. \end{aligned} \quad (111)$$

Por outro lado, por (109) temos

$$\sum_{j=1}^s \int \phi_{1j} \frac{\partial \rho_{j0}}{\partial \bar{K}_m} d^3x d^3p = \delta_{im}, \quad m = l+1, l+2, \dots, p, \quad (112)$$

que quando substituído em (111) nos dá finalmente

$$\frac{\partial S_{\text{sist}}}{\partial \bar{K}_m} = k \sum_{i=1}^p \gamma_i \delta_{im} = k \gamma_m = F_m, \quad m = l+1, l+2, \dots, p, \quad (113)$$

De maneira análoga poderíamos também obter

$$\frac{\partial S_{\text{sist}}}{\partial k_i} = k \gamma_i = F_i, \quad i = 1, 2, \dots, l. \quad (114)$$

Os resultados (113) e (114) nos mostram que os γ_i são grandezas intensivas associadas às grandezas extensivas K_i correspondentes, como acontece, por exemplo, no caso em que K é a energia E e $\gamma = \beta = \frac{1}{kT}$:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k\beta = \frac{1}{T},$$

que é um resultado bem conhecido da Termodinâmica. A expressão (99) nos fornece agora

$$\overline{(\Delta K_{l+i} \Delta K_{l+j})}_{l+1, \dots, p} = - \left(\frac{\partial \bar{K}_{l+i}}{\partial \gamma_{l+j}} \right)_{K_1, \dots, K_l} = - k \left(\frac{\partial \bar{K}_{l+i}}{\partial F_{l+j}} \right)_{K_1, \dots, K_l}, \quad (115)$$

que também concorda com resultados anteriores¹⁰.

III-b) O Significado Geométrico das Fórmulas de Flutuação

A expressão (42) é suscetível de ser interpretada geometricamente quando associamos às constantes K e às grandezas Q certos vetores de um espaço vetorial adequado. Naturalmente que isto não

nos levará a nenhum resultado novo, além daqueles já apresentados nas Seções anteriores, o que não nos impede de considerar esta representação geométrica útil; pois ela nos permitirá reformular nossas expressões de uma forma concisa e elegante. Introduzamos pois o espaço vetorial S composto dos vetores Ψ_i :

$$\Psi_i = (\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{is}), \quad (116)$$

onde os ψ_{ij} são funções arbitrárias de (\vec{x}, \vec{p}) . A soma de vetores e a multiplicação por um escalar são definidas da maneira usual

$$\Psi_i + \Psi_j = (\psi_{i1} + \psi_{j1}, \psi_{i2} + \psi_{j2}, \dots, \psi_{is} + \psi_{js}), \quad (117)$$

$$C \Psi_i = (C \psi_{i1}, C \psi_{i2}, \dots, C \psi_{is}), \quad (118)$$

enquanto que o produto escalar (Ψ_i, Ψ_j) será dado por

$$(\Psi_i, \Psi_j) = \sum_{k=1}^s \int_{P_k}^{-1} \psi_{ik} \psi_{jk} d^3x d^3p. \quad (119)$$

Notemos que (119) satisfaz as propriedades requeridas de um produto escalar uma vez que P_k não pode ser negativo.

Se agora escrevermos as grandezas físicas relacionadas com as condições iniciais ou acessórias como os vetores

$$\Phi_i = (\phi_{i1}, \phi_{i2}, \dots, \phi_{is}), \quad i = 1, 2, \dots, p, p+1, \dots, p+n, \quad (120)$$

veremos que os elementos de matriz C_{ij} satisfarão a

$$C_{ij} = (\Phi_i, \Phi_j). \quad (121)$$

Continuando nossas analogias geométricas vamos chamar de S_p ao subespaço p -dimensional de S gerado pelos vetores $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_p$ (subespaço das condições iniciais), e vamos decompor os vetores Φ_{p+i} e Φ_{p+j} em duas componentes, uma contida em S_p e outra ortogonal a todos vetores de S_p ³⁰:

$$\Phi_\alpha = \Phi'_\alpha + \Phi''_\alpha, \quad \alpha = p+1 \text{ ou } p+j, \text{ onde} \quad (122)$$

$$\Phi'_\alpha = \sum_{k=1}^p \beta_{\alpha k} \Phi_k \text{ e } (\Phi''_\alpha, \Phi_k) = 0 \quad k=1,2,\dots,p.$$

Os produtos escalares entre Φ_α e Φ_k serão dados por

$$\begin{aligned} (\Phi_\alpha, \Phi_k) &= (\Phi'_\alpha, \Phi_k), \quad k=1,2,\dots,p, \quad \alpha = p+1, p+j, \\ (\Phi_{p+1}, \Phi_{p+j}) &= (\Phi'_{p+1}, \Phi'_{p+j}) + (\Phi''_{p+1}, \Phi''_{p+j}). \end{aligned} \quad (123)$$

Substituindo (123) na última coluna do numerador de (42) obtemos

$$\begin{aligned} C \begin{pmatrix} 1,2,\dots,p,p+1 \\ 1,2,\dots,p,p+j \end{pmatrix} &= \begin{vmatrix} (\Phi_1, \Phi_1)(\Phi_1, \Phi_2) \dots (\Phi_1, \Phi_p), (\Phi_1, \Phi'_{p+j}) & + & 0 \\ (\Phi_2, \Phi_1)(\Phi_2, \Phi_2) \dots (\Phi_2, \Phi_p), (\Phi_2, \Phi'_{p+j}) & + & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ (\Phi_p, \Phi_1)(\Phi_p, \Phi_2) \dots (\Phi_p, \Phi_p), (\Phi_p, \Phi'_{p+j}) & + & 0 \\ (\Phi_{p+1}, \Phi_1)(\Phi_{p+1}, \Phi_2) \dots (\Phi_{p+1}, \Phi_p), (\Phi'_{p+1}, \Phi'_{p+j}) + (\Phi''_{p+1}, \Phi''_{p+j}) & & \end{vmatrix} \\ &= C \begin{pmatrix} 1,2,\dots,p \\ 1,2,\dots,p \end{pmatrix} (\Phi''_{p+1}, \Phi''_{p+j}), \end{aligned} \quad (124)$$

uma vez que, por (122), o outro determinante obtido pela separação da última coluna é nulo por ter colunas linearmente dependentes. Podemos portanto escrever:

$$\overline{\Delta Q_i \Delta Q_j} = (\Phi''_{p+1}, \Phi''_{p+j}), \quad (125)$$

isto é, o produto escalar das componentes de Φ_{p+1} e Φ_{p+j} que são ortogonais ao subespaço das constantes de movimento. Quando Q_i for igual a Q_j teremos

$$\overline{(\Delta Q_i)^2} = |\Phi''_{p+1}|^2, \quad (126)$$

que, juntamente com (125), é um resultado de significado intuitivo. Realmente, quando introduzimos restrições sobre o sistema por

meio das condições iniciais $K_i = k_i$, estamos automaticamente eliminando das flutuações a parte de Q_i que depende das condições iniciais, de forma que só a componente ortogonal poderá contribuir. Daí a flutuação (126) ficar tanto menor quanto maior for a "semelhança" com as condições iniciais, isto é, quanto mais perto de $\pi/2$ for o ângulo do vetor Φ_{p+1} com a normal ao subespaço das constantes de movimento. O valor máximo da flutuação de Q_i compatível com um dado estado médio do sistema será portanto obtido quando só houver condições iniciais canônicas. De fato, chamando de \vec{n} o vetor normal a S_p segue-se de (104), (121) e (126) que

$$\overline{(\Delta Q_i)^2} = \overline{(\Delta Q_i)_{1,2,\dots,p}^2} \cos^2(\Phi_{p+1}, \vec{n}), \quad (127)$$

o que também serve de interpretação para os complicados produtos de (61) e (103). A correlação $R(Q_i, Q_j)$ também pode ser encarada do ponto de vista geométrico: Usando (101), (125) e (126) podemos obter o elegante resultado

$$R(Q_i, Q_j) = \frac{(\Phi_{p+1}'' \Phi_{p+j}'')}{|\Phi_{p+1}''| |\Phi_{p+j}''|} = \cos(\Phi_{p+1}'', \Phi_{p+j}''). \quad (128)$$

Conforme se vê da desigualdade de Schwarz, $R(Q_i, Q_j)$ está compreendido entre -1 e $+1$, o que, conforme é bem sabido, nada tem a ver com nossas hipóteses iniciais, sendo um resultado válido em geral.

De fato, partamos de

$$\overline{(\Delta Q - \alpha \Delta Q')^2} \geq 0,$$

o que implica em

$$\overline{(\Delta Q)^2} + \alpha^2 \overline{(\Delta Q')^2} \geq 2\alpha \overline{\Delta Q \Delta Q'},$$

qualquer que seja o valor do número α . Podemos pôr então $\alpha =$

$$= \frac{\overline{\Delta Q \Delta Q'}}{(\Delta Q')^2}, \text{ o que nos fornece o resultado desejado:}$$

$$\left(\overline{\Delta Q \Delta Q'} \right)^2 \leq (\Delta Q)^2 (\Delta Q')^2.$$

Para que valha o sinal de igualdade é preciso que $\Delta Q = \alpha \Delta Q'$, ou seja $Q = \alpha Q' + \beta$, onde β é uma constante. Temos então para a correlação os valores ± 1 conforme α seja respectivamente maior ou menor que zero. Um resultado absolutamente análogo pode ser obtido de (128) notando que $R(Q_i, Q_j) = \pm 1$ implica neste caso em

$$\phi''_{p+i} = \alpha \phi''_{p+j} \begin{cases} \alpha > 0 & \text{para } R = 1, \\ \alpha < 0 & \text{para } R = -1, \end{cases} \quad (129)$$

o que junto com (122) nos fornece

$$\phi_{p+i} = \alpha \phi_{p+j} + (\phi'_{p+i} - \alpha \phi'_{p+j}). \quad (130)$$

Lembrando por fim a definição dos vetores ϕ dada em (120) podemos escrever

$$Q_i(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s) = \alpha Q_j(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s) + K(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_s), \quad (131)$$

onde K é uma constante de movimento do sistema.

Outro aspecto que pode ser considerado é a interpretação geométrica dos desenvolvimentos (100) e (103) originários respectivamente de (49) e (61). Para este fim vamos introduzir a base ortonormal de S_p constituída dos vetores $\hat{\phi}_1, \hat{\phi}_2''(1), \hat{\phi}_3''(1,2), \dots, \hat{\phi}_p''(1,2,\dots,p-1)$, onde o símbolo \wedge significa vetor unitário e $\hat{\phi}_{\ell+1}''(1,2,\dots,\ell)$ é a componente de $\phi_{\ell+1}$ ortogonal a $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\ell$. Segue-se então que

$$\phi''_{p+i} = \phi_{p+i} - \sum_{\ell=0}^{p-1} \left(\phi_{p+i}, \hat{\phi}_{\ell+1}''(1,2,\dots,\ell) \right) \hat{\phi}_{\ell+1}''(1,2,\dots,\ell), \quad (132)$$

donde

$$|\hat{\Phi}_{p+i}''|^2 = |\hat{\Phi}_{p+i}|^2 - \sum_{l=0}^{p-1} \left(\hat{\Phi}_{p+i}, \hat{\Phi}_{l+1}''(1,2,\dots,l) \right)^2. \quad (133)$$

Mas como $\left(\hat{\Phi}_{p+i}, \hat{\Phi}_{l+1}''(1,2,\dots,l) \right) = \left(\hat{\Phi}_{p+i}''(1,2,\dots,l), \hat{\Phi}_{l+1}''(1,2,\dots,l) \right)$

teremos

$$|\hat{\Phi}_{p+i}''|^2 = |\hat{\Phi}_{p+i}|^2 - \sum_{l=0}^{p-1} \left(\hat{\Phi}_{p+i}''(1,2,\dots,l), \hat{\Phi}_{l+1}''(1,2,\dots,l) \right)^2, \quad (134)$$

que é exatamente o resultado que se obtém ao substituir em (100) a interpretação geométrica das flutuações que aí aparecem. Análogamente, podemos escrever (103) na forma (tomando outra vez $i=j$)

$$|\hat{\Phi}_{p+i}''|^2 = |\hat{\Phi}_{p+i}|^2 \prod_{l=0}^{p-1} \text{sen}^2 \left(\hat{\Phi}_{p+i}''(1,2,\dots,l), \hat{\Phi}_{l+1}''(1,2,\dots,l) \right), \quad (135)$$

que corresponde ao cálculo da componente ortogonal através de uma série de projeções sucessivas.

Para terminar só nos falta investigar o significado geométrico das grandezas canônicas, o qual pode ser facilmente compreendido observando que, se K_M é uma grandeza fechada e K_N é uma grandeza aberta, o ângulo entre $\hat{\Phi}_M$ e $\hat{\Phi}_N$ que é dado por

$$\cos(\hat{\Phi}_M, \hat{\Phi}_N) = \frac{(\hat{\Phi}_M, \hat{\Phi}_N)}{|\hat{\Phi}_M| |\hat{\Phi}_N|} = \frac{C_{MN}}{(C_{MM} C_{NN})^{\frac{1}{2}}}, \quad (136)$$

tende para $\pi/2$ quando o exterior aumenta indefinidamente ($C_{nn \rightarrow \infty}$).

Isto mostra que as grandezas fechadas tendem a ser ortogonais às abertas no limite canônico. Daí facilmente se compreende porque a flutuação $(\Delta Q_i)_{1,2,\dots,p}^2$ é igual ao quadrado de $\hat{\Phi}_{p+i}$, pois neste caso $\hat{\Phi}_{p+i}$ já é, pela própria natureza, ortogonal ao subespaço das constantes de movimento.

CAPÍTULO IV - As Propriedades Estatísticas de um Sistema de Osciladores Harmônicos Localizados

Nosso problema agora é investigar a validade das hipóteses introduzidas no Capítulo I. Como já foi dito na Introdução, vamos nos limitar ao estudo detalhado de um problema particular que seja acessível a um tratamento rigoroso, para o qual ficará então restrita a discussão das nossas hipóteses. Naturalmente que o problema mais indicado para este fim seria o de um sistema de partículas independentes numa caixa de volume V , visto ser este o caso que tivemos sempre em mente ao estabelecer nossa teoria aproximada. Acontece, porém, que ainda existe um problema mais simples que o do sistema de partículas livres numa caixa, que é o de um sistema de osciladores harmônicos localizados em pontos fixos do espaço; isto porque neste último caso os níveis de energia são mais simples e dependem apenas de um único número quântico. Por esta razão, em vez de procurar uma solução rigorosa para o caso das partículas livres num volume V , é melhor fazer a investigação dupla do problema dos osciladores harmônicos; primeiramente por um método preciso, e depois pelo método aproximado do Capítulo I (cuja extensão para este caso é, de resto, imediata).

Nosso sistema consistirá de dois grupos de osciladores harmônicos, um contendo N_A osciladores de energias $(n + \frac{1}{2})\epsilon$, $n = 0, 1, 2, \dots$, e o outro contendo N_B osciladores de energias $(n + \frac{1}{2})\gamma$, $n = 0, 1, 2, \dots$, sendo a energia total E uma constante. A grandeza cuja flutuação estaremos interessados em calcu-

lar será a energia de excitação do primeiro grupo de osciladores,

$$E_A = \sum_{i=1}^{N_A} \epsilon n_i, \quad (137)$$

onde n_i dá o estado ocupado pelo i -ésimo oscilador do primeiro grupo. Sendo o método aproximado o mais simples vamos considerá-lo em primeiro lugar:

IV-a) Solução pelo Método Aproximado

O problema acima na linguagem do Capítulo I será descrito pelas duas densidades $\rho_A(\epsilon)$ e $\rho_B(\epsilon)$ que dão respectivamente o número de osciladores do primeiro e segundo grupos com energia de excitação entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$ ($d\epsilon \gg \epsilon, \eta$). As condições iniciais serão

$$\int_0^{\infty} \rho_A(\epsilon) d\epsilon = N_A, \quad \int_0^{\infty} \rho_B(\epsilon) d\epsilon = N_B, \quad (138)$$

$$\int_C^{\infty} \epsilon \rho_A(\epsilon) d\epsilon + \int_0^{\infty} \epsilon \rho_B(\epsilon) d\epsilon = E_A + E_B = E',$$

onde escrevemos a energia de excitação igual a uma constante, pois ela difere da energia total apenas pela energia do estado fundamental. Como os osciladores são localizados em pontos fixos do espaço vamos considerá-los como distinguíveis e utilizar a Estatística de Maxwell-Boltzmann. Poremos então

$$G_A(\rho_A) = \rho_A \ln \rho_A, \quad G_B(\rho_B) = \rho_B \ln \rho_B, \quad (139)$$

o que, por (43) nos fornece

$$\rho_A = e^{-\alpha_A - \beta \epsilon}, \quad \rho_B = e^{-\alpha_B - \beta \epsilon}. \quad (140)$$

Substituindo (140) em (138) obtemos

$$\rho_A = N_A \beta e^{-\beta \epsilon}, \quad \rho_B = N_B \beta e^{-\beta \epsilon}, \quad E' = \frac{1}{\beta} (N_A + N_B) = \frac{1}{\beta^2} (e^{-\alpha_A} + e^{-\alpha_B}),$$

$$\bar{E}_A = \frac{N_A}{\beta} = \frac{e^{-\alpha_A}}{\beta^2}, \quad \bar{E}_B = \frac{N_B}{\beta} = \frac{e^{-\alpha_B}}{\beta^2}. \quad (141)$$

Introduzindo agora a condição acessória

$$E_A = \int_0^{\infty} \epsilon \rho_A(\epsilon) d\epsilon, \quad (142)$$

podemos, com o auxílio de (138), (140) e (141) calcular os elementos da matriz C_{ij} . O resultado é:

$$C_{11} = N_A, \quad C_{12} = C_{21} = 0, \quad C_{22} = N_B, \quad C_{13} = C_{31} = \bar{E}_A, \quad C_{23} = C_{32} = \bar{E}_B, \quad (143)$$

$$C_{14} = C_{41} = \bar{E}_A, \quad C_{24} = C_{42} = 0, \quad C_{33} = -\frac{\partial E}{\partial \beta}, \quad C_{34} = C_{43} = C_{44} = -\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}.$$

A flutuação $(\Delta E_A)^2$ pode ser calculada diretamente de (70):

$$\overline{(\Delta E_A)^2} = -\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}\right)_{N_A} \left[1 - \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta}\right)_{N_A}}{\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{N_A, N_B}} \right], \quad (144)$$

pois todos os resultados de II-a) podem ser aplicados ao caso presente com a substituição $\iint d^3x d^3p \rightarrow \int_0^{\infty} d\epsilon$. Substituindo em (144) os resultados obtidos em (141) segue-se

$$\overline{(\Delta E_A)^2} = \frac{\bar{E}_A^2}{N_A} \left[1 - \frac{\bar{E}_A}{\bar{E}_A + \bar{E}_B} \right],$$

ou, numa forma mais simétrica:

$$(\Delta E_A)^2 = \frac{1}{\frac{N_A}{E_A^2} + \frac{N_B}{E_B^2}} \quad (145)$$

(E)

IV-b) Solução pelo Método de Darwin-Fowler

Sejam a_r e b_r respectivamente, os números de ocupação do r -ésimo nível de energia para cada um dos grupos de osciladores considerados. O peso estatístico do conjunto de números de ocupação $a_0, a_1, \dots, b_0, b_1, \dots$ (número de estados com os mesmos números de ocupação) será dado por

$$\frac{N_A! N_B!}{a_0! a_1! \dots b_0! b_1! \dots}, \quad (146)$$

uma vez que se usa a Estatística de Maxwell-Boltzmann. Com o auxílio das condições

$$\begin{aligned} a) \sum_r a_r = N_A, \quad c) \sum_s b_s = N_B, \quad e) \epsilon \sum_r r a_r + \eta \sum_s s b_s = E, \\ b) \epsilon \sum_r r a_r = E_A, \quad d) \eta \sum_s s b_s = E_B, \end{aligned} \quad (147)$$

vamos introduzir os seguintes números de estados:

$$C_A = \sum_{a_r} \frac{N_A!}{a_0! a_1! \dots}, \quad \text{satisfeitas as condições 147a), b)}$$

$$C_B = \sum_{b_s} \frac{N_B!}{b_0! b_1! \dots}, \quad \text{satisfeitas as condições 147c), d)}$$

$$C_{AB} = \sum_{a_r, b_s} \frac{N_A! N_B!}{a_0! a_1! \dots b_0! b_1! \dots} \quad \text{satisfeitas as condições 147a), b) c), d)}$$

$$C = \sum_{a_r, b_s} \frac{N_A! N_B!}{a_0! a_1! \dots b_0! b_1! \dots}, \quad \text{satisfeitas as condições 147a), c), e)} \quad (148)$$

onde, como é fácil de ver, $C_{AB} = C_A C_B$. . Começaremos pelo cálculo de C_A : O termo geral de $(1+z+z^2+\dots)^{N_A} = (1-z)^{-N_A}$ é $\frac{N_A!}{a_0! a_1! \dots} z^{\sum r a_r}$ onde os números a_0, a_1, \dots devem estar sujeitos à condição 147a). Sendo assim, C_A será igual ao coeficiente do termo em que z está elevado à potência E_A/e^* , de forma que podemos escrever

$$C_A = \frac{1}{2\pi i} \int_B \frac{dz}{z^{E_A/e^*+1}} \frac{1}{(1-z)^{N_A}}, \quad (149)$$

* O tratamento aqui apresentado é ligeiramente diferente do usado por Fowler ³¹, a fim de garantir a dimensão nula dos números C .

onde B é um contorno qualquer que contém a origem e está contido no círculo de raio unitário. O cálculo de C_A para sistemas macroscópicos pode ser feito utilizando o Teorema abaixo. ³²

Teorema Seja:

a) $\phi(z)$ uma função analítica expressa na forma

$$\phi(z) = z^{-\alpha_0} (f_1(z))^{\alpha_1} (f_2(z))^{\alpha_2} \dots,$$

onde os α são constantes positivas, inteiras após multiplicadas por um número M , e as funções f são séries de potências de coeficientes inteiros começando por um termo constante não nulo e com raio de convergência igual a 1.

b) Os expoentes de z em tôdas $f(z)$ não têm nenhum fator comum

salvo a unidade.

c) $F(z)$ é uma função analítica sem singularidades no círculo unitário, salvo, talvez, um polo para $z = 0$.

d) B é um contorno contido no círculo unitário e percorrido em sentido antihorário em torno da origem.

Então vale:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_B F(z) [\phi(z)]^M \frac{dz}{z} = \frac{[\phi(\theta)]^M}{\left[2\pi M \theta^2 \frac{\phi''(\theta)}{\phi(\theta)} \right]^{\frac{1}{2}}} \left[F(\theta) + o\left(\frac{1}{M}\right) \right], \quad (150)$$

onde θ é a única raiz positiva de $\frac{d}{dz} \phi(z) = 0$.

Realmente, notando que (149) pode ser escrita na forma de (150) quando se toma $M = \frac{E_A}{\epsilon}$, $F(z) = 1$, $\phi(z) = z^{-1}(1-z)^{-N_A \epsilon / E_A}$,

obtemos

$$C_A = \frac{1}{2\pi i} \int_B \left(\frac{1}{z(1-z)^{N_A \epsilon / E_A}} \right)^{E_A / \epsilon} \frac{dz}{z} = \frac{\theta_A^{-E_A / \epsilon} (1-\theta_A)^{-N_A}}{\left(2\pi \frac{E_A}{\epsilon} \theta_A^2 \frac{\phi''(\theta_A)}{\phi(\theta_A)} \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (151)$$

onde o termo da ordem de $\frac{\epsilon}{E_A}$ foi desprezado. O valor de θ_A pode ser facilmente calculado de $\frac{d}{dz} [z^{-1}(1-z)^{-N_A \epsilon / E_A}] = 0$, donde se verifica que θ_A satisfaz a

$$E_A = \frac{N_A \epsilon}{\theta_A^{-1} - 1}. \quad (152)$$

Por outro lado, após algumas manipulações é possível obter

$$E_A \theta_A^2 \frac{\phi''(\theta_A)}{\phi(\theta_A)} = N_A \epsilon \frac{\theta_A^{-1}}{(\theta_A^{-1} - 1)^2}, \quad (153)$$

o que, quando substituído em (151) nos permite escrever

$$C_A = \frac{\theta_A^{-E_A/\epsilon} (1-\theta_A)^{-N_A}}{\left(2\pi N_A \frac{\theta_A^{-1}}{(\theta_A^{-1}-1)^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (154)$$

Utilizando finalmente (152) podemos eliminar θ_A de (154) por meio de $\theta_A^{-1} - 1 = \frac{N_A \epsilon}{E_A}$, $\theta_A^{-1} = \frac{E_A + N_A \epsilon}{E_A}$, $1 - \theta_A = \frac{N_A \epsilon}{E_A + N_A \epsilon}$. A expressão final é

$$C_A = \frac{\left(1 + \frac{N_A}{M_A}\right)^{M_A} \left(1 + \frac{M_A}{N_A}\right)^{N_A}}{\left(2\pi \frac{M_A}{N_A} (M_A + N_A)\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (155)$$

onde puzemos $\frac{E_A}{\epsilon} = M_A$. De maneira análoga podemos calcular C_B que é obtido substituindo-se em (155) as grandezas adequadas N_B e M_B . Daí segue-se que

$$C_{AB} = \frac{\left(1 + \frac{N_A}{M_A}\right)^{M_A} \left(1 + \frac{M_A}{N_A}\right)^{N_A} \left(1 + \frac{N_B}{M_B}\right)^{M_B} \left(1 + \frac{M_B}{N_B}\right)^{N_B}}{2\pi \left[\frac{M_A}{N_A} \frac{M_B}{N_B} (M_A + N_A)(M_B + N_B)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (156)$$

Tomando $E_A + E_B$ igual a uma constante E podemos considerar o número de estados C_{AB} como uma função de E_A e então calcular a partição $E_A^* + E_B^*$ da energia E que corresponde ao maior número de estados. Como $M_A \epsilon + M_B \eta = E$, segue-se que $\left(\frac{\partial M_B}{\partial M_A}\right)_E = -\frac{\epsilon}{\eta} = -\frac{1}{\xi}$, com o que podemos obter

$$\left(\frac{\partial \ln C_{AB}}{\partial M_A}\right)_E = \ln\left(1 + \frac{N_A}{M_A}\right) - \frac{1}{\xi} \ln\left(1 + \frac{N_B}{M_B}\right) - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{-1/\xi}{M_B} + \frac{1}{M_A + N_A} + \frac{-1/\xi}{M_B + N_B}\right] \quad (157)$$

Como o último termo de (157) é desprezível (tende para zero quando se aumenta o tamanho do sistema) podemos calcular E_A^* e E_B^* simplesmente igualando a zero o primeiro termo do segundo membro.

Obtemos então

$$\frac{1}{\epsilon} \ln \left(1 + \frac{N_A \epsilon}{E_A^*} \right) = \frac{1}{\eta} \ln \left(1 + \frac{N_B \eta}{E_B^*} \right), \quad (158)$$

ou, utilizando (152)

$$\frac{1}{\epsilon} \ln \frac{1}{e_A^*} = \frac{1}{\eta} \ln \frac{1}{e_B^*}, \quad (159)$$

o que mostra que $\frac{1}{\epsilon} \ln \frac{1}{e_A^*}$ deve depender apenas da temperatura. Seguindo Fowler poremos $e_A^* = e^{-\epsilon/KT}$, o que, junto com (158) nos permite escrever

$$E_A^* = \frac{N_A \epsilon}{e^{\epsilon/KT} - 1}, \quad E_B^* = \frac{N_B \eta}{e^{\eta/KT} - 1}. \quad (160)$$

Comparando este resultado com (141) vemos que as expressões para \bar{E}_A e \bar{E}_B obtidas com o auxílio do método aproximado correspondem à aproximação $KT \gg \epsilon, \eta$ como aliás era fácil de prever.

Vamos agora passar ao cálculo de C. O termo geral do desenvolvimento de $(1+z+z^2+\dots)^{N_A} (1+z^\xi+z^{2\xi}+\dots)^{N_B} =$
 $= (1-z)^{-N_A} (1-z^\xi)^{-N_B}$ vem a ser $\sum_{a_r, b_s} \frac{N_A! N_B!}{a_0! a_1! \dots b_0! b_1! \dots} \times$
 $\times z^{\sum r a_r + \xi \sum s b_s}$, onde os números a_r e b_s devem satisfazer respectivamente a 147a) e 147c). Daí segue-se que C é o coeficiente do termo em que z está elevado à potência E/ϵ , ou seja

$$C = \frac{1}{2\pi i} \int_B \frac{dz}{z^{E/\epsilon+1}} \frac{1}{(1-z)^{N_A} (1-z^\xi)^{N_B}},$$

ou ainda, utilizando (150)

$$C = \frac{\theta^{-E/\epsilon} (1-\theta)^{-N_A} (1-\theta^\xi)^{-N_B}}{\left(2\pi \frac{E}{\epsilon} \theta^2 \frac{\phi''(\theta)}{\phi(\theta)}\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (161)$$

onde $\phi(z) = z^{-1}(1-z)^{-N_A\epsilon/E} (1-z^\xi)^{-N_B\epsilon/E}$ e θ é a solução de $\frac{d}{dz} \phi(z) = 0$. Calculando esta última equação vemos que θ deve satisfazer a

$$E = \frac{N_A \epsilon}{\theta^{-1} - 1} + \frac{N_B \xi}{\theta^{-\xi} - 1}, \quad (162)$$

que, quando comparado com $E = E_A^* + E_B^*$ nos dá $\theta = \theta_A^* = (\theta_B^*)^{1/\xi}$ como tinha mesmo que ser pois a temperatura do todo deve ser a mesma da das partes.

Podemos agora provar que as energias mais prováveis E_A^* e E_B^* coincidem realmente com as energias médias \bar{E}_A e \bar{E}_B no caso de um sistema macroscópico. O valor de \bar{E}_A que é

$$\bar{E}_A = \frac{1}{C} \sum_{a_r, b_s} \frac{(\sum_r \epsilon r a_r) N_A! N_B!}{a_0! a_1! \dots b_0! b_1! \dots}, \quad (163)$$

satisfeitas as condições 147a), c) e e), pode ser também obtido através do cálculo do termo de ordem geral do desenvolvimento em série de uma função conveniente. De fato, o termo geral do desenvolvimento de

$$\begin{aligned} & (1+z^\xi+z^{2\xi}+\dots)^{N_B} z \frac{d}{dz} (1+z+z^2+\dots)^{N_A} = \\ & = (1+z^\xi+z^{2\xi}+\dots)^{N_B} z \frac{d}{dz} \sum_{a_r} \frac{N_A!}{a_0! a_1! \dots} z^{\sum_r r a_r} = \\ & = (1+z^\xi+z^{2\xi}+\dots)^{N_B} \sum_{a_r} \frac{N_A!}{a_0! a_1! \dots} (\sum_r r a_r) z^{\sum_r r a_r}, \end{aligned} \quad (164)$$

vale

$$\sum_{a_r, b_s} \frac{N_A! N_B!}{a_0! a_1! \dots b_0! b_1! \dots} \left(\sum_r r a_r \right) z^{\left(\sum_r r a_r + \xi \sum_s s b_s \right)}, \quad (165)$$

onde a_r e b_s satisfazem respectivamente a 147a) e c), o que faz com que $C\bar{E}_A$ seja igual ao coeficiente do termo $z^{\bar{E}/c}$ multiplicado por c . A integral no plano complexo correspondente pode ser obtida numa forma conveniente notando que

$$\begin{aligned} (1+z^\xi+z^{2\xi}+\dots)^{N_B} z \frac{d}{dz} (1+z+z^2+\dots)^{N_A} &= (1-z^\xi)^{-N_B} z \frac{d}{dz} (1-z)^{-N_A} = \\ &= (1-z^\xi)^{-N_B} (1-z)^{-N_A} \left(-N_A z \frac{d}{dz} \ln(1-z) \right), \end{aligned} \quad (166)$$

pois isto nos permite escrever

$$\bar{E}_A = \frac{c}{2\pi i C} \int_B dz \frac{-N_A z \frac{d}{dz} \ln(1-z)}{z^{\bar{E}/c+1} (1-z)^{N_A} (1-z^\xi)^{N_B}}. \quad (167)$$

Fazendo $F(z) = -N_A z \frac{d}{dz} \ln(1-z)$ em (150) e substituindo C pelo seu valor vem

$$\bar{E}_A = c (-N_A) \theta \frac{d}{d\theta} \ln(1-\theta) = \frac{N_A c}{e^{-1}-1} = \frac{N_A c}{e^{c/KT}-1}, \quad (168)$$

como queríamos demonstrar. O valor médio do número de ocupação a_n do n -ésimo nível de energia

$$\bar{a}_n = \frac{1}{C} \sum_{a_r, b_s} \frac{N_A! N_B!}{a_0! a_1! \dots b_0! b_1! \dots} a_n, \quad (169)$$

satisfeitas 147a), c) e e), pode ser calculado de uma maneira a náloga. Para isto vamos escrever (169) na forma

$$\bar{a}_n = \frac{N_A}{C} \sum_{\alpha_r, \beta_s} \frac{(N_A-1)! N_B!}{\alpha_0! \alpha_1! \dots \beta_0! \beta_1! \dots},$$

onde $\beta_s = b_s$ e $\alpha_r = \begin{cases} a_r, & r \neq n \\ a_n - 1, & r = n \end{cases}$ satisfazem as condições

$$a) \sum_r \alpha_r = N_A - 1; \quad b) \sum_s \beta_s = N_B; \quad c) e \sum_r r \alpha_r + \eta \sum_s s \beta_s = E - n\epsilon. \quad (170)$$

Por outro lado, o termo geral de desenvolvimento de

$$(1+z+z^2+\dots)^{N_A-1} (1+z+z^2+\dots)^{N_B} = (1-z)^{-(N_A-1)} (1-z^\eta)^{-N_B},$$

vale

$$\sum_{\alpha_r, \beta_s} \frac{(N_A-1)! N_B!}{\alpha_0! \alpha_1! \dots \beta_0! \beta_1! \dots} z^{\left(\sum_r r \alpha_r + \sum_s s \beta_s \right)},$$

satisfeitas as condições (170a) e b). Daí, calculando o coeficiente do termo $z^{\frac{E-n\epsilon}{\epsilon}}$ obtemos

$$\begin{aligned} \bar{n}_n &= \frac{N_A}{2\pi i \epsilon} \int_B \frac{dz}{z^{\frac{E-n\epsilon}{\epsilon} + 1}} \frac{1}{(1-z)^{N_A-1} (1-z^\eta)^{N_B}} = \\ &= \frac{N_A}{2\pi i \epsilon} \int_B \frac{dz}{z^{\frac{E-n\epsilon}{\epsilon} + 1}} \frac{z^{\eta N_B} (1-z)^{N_B}}{(1-z)^{N_A} (1-z^\eta)^{N_B}} = N_A e^{\eta(1-\theta)}, \end{aligned} \quad (171)$$

onde foi utilizada a expressão (150) com $F(z) = z^{\eta N_B} (1-z)^{N_B}$. De

(171) segue-se que

$$\bar{n}_n = N_A \left(1 - e^{-\epsilon/KT} \right) e^{-n\epsilon/KT}, \quad (172)$$

donde podemos ver que o número de osciladores com energia entre

ϵ e $\epsilon + d\epsilon$, $\epsilon = n\epsilon$, $d\epsilon = \epsilon dn$, vale

$$\sum_{i=n}^{n+dn} \bar{n}_i = N_A e^{-n\epsilon/KT} \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{KT} (dn+1)} \right) \approx \frac{N_A}{KT} e^{-\epsilon/KT} d\epsilon, \quad (173)$$

onde puzemos $dn \gg 1$ e $\epsilon dn \ll KT$ a fim de obter a concordância

com o resultado anterior (141). Vemos pois mais uma vez que o método aproximado fornece um resultado correto quando o espectro de energia do oscilador puder ser considerado como praticamente contínuo, isto é, quando a diferença de energia entre dois níveis vizinhos for desprezível em relação à energia média.

A flutuação $\overline{(E_A - \bar{E}_A)^2}$ da energia de excitação do primeiro grupo de osciladores pode ser também obtida através de integrais no plano complexo.³³ Acontece porém que não estamos interessados somente no valor de $\overline{(E_A - \bar{E}_A)^2}$, mas também na investigação da validade das hipóteses introduzidas no Capítulo I, para o que será necessário uma investigação mais detalhada das propriedades do número de estados C_{AB} , a qual, de resto, fornecerá como subproduto o valor de $\overline{(E_A - \bar{E}_A)^2}$. É pois a este estudo que nos dedicaremos a seguir.

IV-c) Sobre a Validade das Hipóteses do Capítulo I

O número de estados C_{AB} para as energias E_A e E_B pode, como vimos nos cálculos que antecedem a expressão (156), ser escrito na forma

$$C_{AB} = \frac{\sqrt{N_A N_B}}{2\pi} \frac{\left(1 + \frac{N_A}{M_A}\right)^{M_A} \left(1 + \frac{M_A}{N_A}\right)^{N_A} \left(1 + \frac{N_B}{M_B}\right)^{M_B} \left(1 + \frac{M_B}{N_B}\right)^{N_B}}{\left(M_A(M_A + N_A) M_B(M_B + N_B)\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (174)$$

onde $M_A = \frac{E_A}{\epsilon}$ e $M_B = \frac{E_B}{\eta}$. Vamos agora estudar o comportamento de (174) para o caso de um sistema em que a energia total, $E = E_A + E_B$, e os números de partículas N_A e N_B tendem para infinito. Para isto é conveniente fazer $E_A = \bar{E}_A + \delta E$ e $E_B = \bar{E}_B - \delta E$, ou seja,

$$M_A = \frac{1}{c} (\bar{E}_A + \delta E) = \bar{M}_A + \delta M_A \quad \text{e} \quad M_B = \frac{1}{\gamma} (\bar{E}_B - \delta E) = \bar{M}_B - \delta M_B.$$

Substituindo estas expressões em (174) virá

$$\frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} = \frac{\left(1 + \frac{N_A}{\bar{M}_A + \delta M_A}\right)^{\bar{M}_A + \delta M_A} \left(1 + \frac{N_B}{\bar{M}_B - \delta M_B}\right)^{\bar{M}_B - \delta M_B} \left(1 + \frac{\delta M_A}{\bar{M}_A + N_A}\right)^{N_A} \left(1 - \frac{\delta M_B}{\bar{M}_B + N_B}\right)^{N_B}}{\left(1 + \frac{N_A}{\bar{M}_A}\right)^{\bar{M}_A} \left(1 + \frac{N_B}{\bar{M}_B}\right)^{\bar{M}_B} \left[\left(1 + \frac{\delta M_A}{\bar{M}_A}\right) \left(1 + \frac{\delta M_A}{\bar{M}_A + N_A}\right) \left(1 - \frac{\delta M_B}{\bar{M}_B}\right) \left(1 - \frac{\delta M_B}{\bar{M}_B + N_B}\right) \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (175)$$

Para ter melhor em mente a ordem de grandeza dos diferentes termos que vão aparecer no desenvolvimento de (175) vamos introduzir um parâmetro λ que tende para infinito satisfazendo

$$N_A = \lambda n_A, \quad N_B = \lambda n_B, \quad \bar{E}_A = \lambda \bar{e}_A, \quad \bar{E}_B = \lambda \bar{e}_B, \quad \bar{M}_A = \lambda \bar{m}_A, \quad \bar{M}_B = \lambda \bar{m}_B, \quad (176)$$

ou, em outras palavras, vamos considerar o nosso sistema aumentando indefinidamente de tamanho, mantendo porém constante a relação $\frac{N_A}{N_B}$ e a temperatura T . Quanto à variação de energia δE poremos

$$\frac{\delta E}{\bar{E}_A} = \frac{\alpha}{\lambda^p}, \quad \frac{\delta E}{\bar{E}_B} = \frac{\beta}{\lambda^p}, \quad p > 0, \quad (177)$$

onde α e β são constantes e o valor de p será deixado em aberto, pois estamos justamente interessados em saber para que ordem de grandeza de δE começa $C_{AB}(E_A, E_B)$ a diferir sensivelmente do seu valor máximo $C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)$. Para efetuar as substituições indicadas em (176) e (177) fica melhor escrever primeiramente (175) na forma

$$\frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} = \exp \left\{ \ln \frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} \right\}, \quad \text{ou seja}$$

$$\frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} = \exp \left\{ \bar{M}_A \ln \left(\frac{1 + \frac{N_A}{\bar{M}_A(1 + \delta E/\bar{E}_A)}}{1 + \frac{N_A}{\bar{M}_A}} \right) + \bar{M}_A \frac{\delta E}{\bar{E}_A} \ln \left(1 + \frac{N_A}{\bar{M}_A(1 + \delta E/\bar{E}_A)} \right) + \right.$$

$$\left. + N_A \ln \left(1 + \frac{\delta E/\bar{E}_A}{1 + \frac{N_A}{\bar{M}_A}} \right) - \frac{1}{2} \ln \left[\left(1 + \frac{\delta E}{\bar{E}_A} \right) \left(1 + \frac{\delta E/\bar{E}_A}{1 + \frac{N_A}{\bar{M}_A}} \right) \right] + \right.$$

$$\left. + \text{térmos correspondentes em } \bar{E}_B, \bar{M}_B \text{ e } N_B \right\}, \quad (178)$$

para depois então obter

$$\frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} = \exp \left\{ \lambda \bar{m}_A \ln \frac{1 + \frac{\frac{n_A}{\bar{m}_A}}{1 + \alpha/\lambda^p}}{1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A}} + \frac{\alpha \bar{m}_A}{\lambda^{p-1}} \ln \left(1 + \frac{\frac{n_A}{\bar{m}_A}}{1 + \alpha/\lambda^p} \right) + \right.$$

$$\left. + \lambda n_A \ln \left(1 + \frac{\alpha/\lambda^p}{1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A}} \right) + \lambda \bar{m}_B \ln \frac{1 + \frac{\frac{n_B}{\bar{m}_B}}{1 - \beta/\lambda^p}}{1 + \frac{n_B}{\bar{m}_B}} - \right.$$

$$\left. - \frac{\beta \bar{m}_B}{\lambda^{p-1}} \ln \left(1 + \frac{\frac{n_B}{\bar{m}_B}}{1 - \beta/\lambda^p} \right) + \lambda n_B \ln \left(1 - \frac{\beta/\lambda^p}{1 + \frac{n_B}{\bar{m}_B}} \right) - \right.$$

$$-\frac{1}{2} \left[\ln \left[\left(1 + \frac{\alpha}{\lambda^p} \right) \left(1 + \frac{\alpha/\lambda^p}{1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A}} \right) \right] + \ln \left[\left(1 - \frac{\beta}{\lambda^p} \right) \left(1 - \frac{\beta/\lambda^p}{1 + \frac{n_B}{\bar{m}_B}} \right) \right] \right] \quad (179)$$

Vamos agora expandir os termos de (179) em série, levando em conta o fato de que λ tende para infinito. Após algumas transformações obtemos

$$\lambda \bar{m}_A \ln \frac{1 + \frac{n_A/\bar{m}_A}{1 + \alpha/\lambda^p}}{1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A}} = -\alpha \frac{n_A \bar{m}_A}{n_A + \bar{m}_A} \frac{1}{\lambda^{p-1}} + \alpha^2 \frac{\frac{\bar{m}_A}{n_A} + \frac{1}{2}}{\left(\frac{\bar{m}_A}{n_A} + 1\right)^2} \frac{\bar{m}_A}{\lambda^{2p-1}} + o\left(\frac{1}{\lambda^{3p-1}}\right),$$

$$\frac{\alpha \bar{m}_A}{\lambda^{p-1}} \ln \left(1 + \frac{n_A/\bar{m}_A}{1 + \alpha/\lambda^p} \right) = \frac{\alpha \bar{m}_A}{\lambda^{p-1}} \ln \left(1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A} \right) - \frac{\alpha^2 \bar{m}_A}{1 + \frac{\bar{m}_A}{n_A}} \frac{1}{\lambda^{2p-1}} + o\left(\frac{1}{\lambda^{3p-1}}\right),$$

$$\lambda n_A \ln \left(1 + \frac{\alpha/\lambda^p}{1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A}} \right) = \alpha \frac{n_A \bar{m}_A}{n_A + \bar{m}_A} \frac{1}{\lambda^{p-1}} - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 n_A}{\left(\frac{n_A}{\bar{m}_A} + 1\right)^2} \frac{1}{\lambda^{2p-1}} + o\left(\frac{1}{\lambda^{3p-1}}\right),$$

$$\ln \left[\left(1 + \frac{\alpha}{\lambda^p} \right) \left(1 + \frac{\alpha/\lambda^p}{1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A}} \right) \right] = \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A}} \right) \frac{\alpha}{\lambda^p} + o\left(\frac{1}{\lambda^{2p}}\right), \quad (180)$$

e mais expressões correspondentes para os termos que dependem de n_B , \bar{m}_B e β . Somando os termos de (180) vemos que o coeficiente do termo $\frac{1}{\lambda^{p-1}}$, por (158), vale

$$\bar{m}_A \alpha \ln \left(1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A} \right) - \bar{m}_B \beta \ln \left(1 + \frac{n_B}{\bar{m}_B} \right) = 0, \quad (181)$$

uma vez que $\frac{\bar{m}_B \beta}{\bar{m}_A \alpha} = \frac{e}{\gamma}$, como tinha mesmo de ser, pois este termo está ligado à variação linear em δE . Para o coeficiente do termo

$$\frac{1}{\lambda^{2p-1}} \text{ obtemos}$$

$$\bar{m}_A \alpha^2 \frac{\frac{\bar{m}_A}{n_A} + \frac{1}{2}}{\left(\frac{\bar{m}_A}{n_A} + 1 \right)^2} + \bar{m}_B \beta^2 \frac{\frac{\bar{m}_B}{n_B} + \frac{1}{2}}{\left(\frac{\bar{m}_B}{n_B} + 1 \right)^2} - \alpha^2 \frac{\bar{m}_A}{\frac{\bar{m}_A}{n_A} + 1} - \beta^2 \frac{\bar{m}_B}{\frac{\bar{m}_B}{n_B} + 1} -$$

$$- \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{n_A}{\left(\frac{n_A}{\bar{m}_A} + 1 \right)^2} - \frac{1}{2} \beta^2 \frac{n_B}{\left(\frac{n_B}{\bar{m}_B} + 1 \right)^2}, \quad (182)$$

o qual depois de algumas simplificações pode ser finalmente transformado em

$$- \frac{1}{2} \left[\alpha^2 \frac{n_A \bar{m}_A}{n_A + \bar{m}_A} + \beta^2 \frac{n_B \bar{m}_B}{n_B + \bar{m}_B} \right]. \quad (183)$$

Juntando (179), (180), (181) e (183) obtemos

$$\frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} = \frac{\exp \left\{ - \frac{1}{2} \left(\alpha^2 \frac{n_A \bar{m}_A}{n_A + \bar{m}_A} + \beta^2 \frac{n_B \bar{m}_B}{n_B + \bar{m}_B} \right) \frac{1}{\lambda^{2p-1}} + o \left(\frac{1}{\lambda^{3p-1}} \right) \right\}}{\exp \left\{ \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{n_A}{\bar{m}_A}} \right) \frac{\alpha}{2\lambda^p} + \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{n_B}{\bar{m}_B}} \right) \frac{-\beta}{2\lambda^p} + o \left(\frac{1}{\lambda^{2p}} \right) \right\}}, \quad (184)$$

o que, quando λ tende para infinito nos dá

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} = \begin{cases} 1 & p > \frac{1}{2} \\ 0 & p < \frac{1}{2} \\ \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\alpha^2 \frac{n_A \bar{m}_A}{n_A + \bar{m}_A} + \beta^2 \frac{n_B \bar{m}_B}{n_B + \bar{m}_B} \right) \right\} & p = \frac{1}{2} \end{cases} \quad (185)$$

* No caso em que $p = 0$ nossas expansões não são úteis, pois todos os termos do numerador de (184) são da mesma ordem, λ . Contudo pondo $p = 0$ diretamente em (179) é possível mostrar que o coeficiente que multiplica λ é negativo, o que faz com que, no limite $\lambda \rightarrow \infty$, (184) seja igual a zero. Isto, aliás, é óbvio, pois para $p = 0$, δE e E são da mesma ordem e, sendo assim, o número de estados com esta variação de energia há de ser desprezível.

resultado este que nos leva a importantes conclusões:

1) No limite $\lambda \rightarrow \infty$ somente os valores de δE da ordem de $e\lambda^{\frac{1}{2}}$ são importantes para o cálculo da flutuação de E_A , pois apenas nesta região o número de estados C_{AB} sofre uma variação comparável com a sua própria ordem de grandeza. Podemos portanto dizer que para uma variação δE de ordem menor que $e\lambda^{\frac{1}{2}}$ existem praticamente tantos estados C_{AB} quantos existem satisfazendo $\delta E = 0$.

2) A expressão (185) pode ser representada portanto somente pelo seu valor para $p = \frac{1}{2}$,

$$\exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{N_A}{\bar{E}_A(\bar{E}_A + N_A \epsilon)} + \frac{N_B}{\bar{E}_B(\bar{E}_B + N_B \eta)} \right] (\delta E)^2 \right\}, (186)$$

uma vez que tal expressão tem o comportamento correto para os limites $\delta E \rightarrow 0$ e $\delta E \rightarrow \infty$ tendendo respectivamente para 1 e 0. Vemos

pois que para $\lambda \rightarrow \infty$ só o termo de segunda ordem em δE na expansão do argumento da exponencial precisa ser levado em conta, o que justifica a utilização da aproximação (19).

3) Observa-se também que o denominador de (184) não desempenha papel algum na obtenção de (186), o que mostra que o denominador de (174) funciona praticamente como uma constante. Isto vem corroborar o que já tinha sido observado por ocasião do cálculo da expressão (158).

As considerações acima se referem ao caso em que λ tende rigorosamente para infinito, o que não é exatamente o caso dos sistemas físicos macroscópicos onde λ apesar de muito grande é obviamente finito. O que ocorrerá então é que não somente $p = \frac{1}{2}$ dará uma variação no número de estados da ordem de $C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)$, mas também toda uma faixa de valores de p em torno de $1/2$, faixa esta cuja largura tende para zero quando λ tende para infinito. Esta largura pode ser estimada pondo $p = \frac{1}{2} + x$ em (184), obtendo então

$$\frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} = \frac{\exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{R_1}{\lambda^{2x}} + o \left(\frac{1}{\lambda^{\frac{1}{2}+3x}} \right) \right\}}{\exp \left\{ \frac{R_2}{\lambda^{\frac{1}{2}+x}} + o \left(\frac{1}{\lambda^{2x+1}} \right) \right\}} \simeq \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{R_1}{\lambda^{2x}} \right\}, \quad (187)$$

onde R_1 e R_2 dependem de $\bar{m}_A, n_A, \alpha, \bar{m}_B, n_B$ e β . Pondo $x = \frac{\ln \frac{R_1}{2}}{2 \ln \lambda}$ obtemos $\frac{C_{AB}(E_A, E_B)}{C_{AB}(\bar{E}_A, \bar{E}_B)} = \frac{1}{e}$. Podemos portanto dizer que para um valor de λ muito grande porém finito os valores importantes de p são

$$p = \frac{1}{2} + \frac{0}{2} \left(\frac{1}{\ln \lambda} \right). \quad (188)$$

Uma vez observadas estas questões podemos calcular a flutuação média quadrática de E_A . Como \bar{E}_A e \bar{E}_B são muitíssimo maiores que ϵ e η poderemos considerá-los como energias possíveis, isto é, como múltiplos de ϵ e η . Para simplificar, também ignoraremos a presença de um campo de radiação que faz a necessária interação entre os dois sistemas de osciladores, supondo simplesmente que $p\epsilon = q\eta$, p e q inteiros, de forma que os valores possíveis de δE são $n(p\epsilon) = n(q\eta)$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Podemos então escrever

$$\overline{(\Delta E_A)^2} = \frac{\sum_n (n p \epsilon)^2 e^{-A(n p \epsilon)^2}}{\sum_n e^{-A(n p \epsilon)^2}}, \quad (189)$$

onde o somatório se estende desde $n = -\frac{\bar{E}_A}{p\epsilon}$ até $n = \frac{\bar{E}_B}{p\epsilon}$ ou seja, desde $-\infty$ até ∞ . Multiplicando o numerador e o denominador de (189) por $p\epsilon$ e introduzindo a nova variável $x_n = \sqrt{A} p\epsilon n$ obtemos

$$\overline{(\Delta E_A)^2} = \frac{1}{A} \frac{\sum_n x_n^2 e^{-x_n^2} (x_{n+1} - x_n)}{\sum_n e^{-x_n^2} (x_{n+1} - x_n)}, \quad (190)$$

e, uma vez que $x_{n+1} - x_n \rightarrow 0$ quando $\lambda \rightarrow \infty$, (190) nos fornece

$$\overline{(\Delta E_A)^2} = \frac{1}{A} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx} = \frac{1}{2A} = \frac{1}{\frac{N_A}{\bar{E}_A (\bar{E}_A + N_A \epsilon)} + \frac{N_B}{\bar{E}_B (\bar{E}_B + N_B \eta)}}. \quad (191)$$

Comparando este resultado com (145) vemos outra vez que a teoria

aproximada de IV-a) é correta no limite em que $\bar{E}_A \gg N_A \epsilon$ ou seja $KT \gg \epsilon$.

Outro ponto que merece consideração é o comportamento da expressão (144), que apesar de ter sido obtida com o auxílio da teoria aproximada dá resultados corretos mesmo quando KT e ϵ são da mesma ordem, fato êste a que já nos referimos em II-b). Para demonstrar êste resultado no caso presente basta substituir em (144) os valôres exatos de \bar{E}_A e E em função de N_A , N_B e β :

$$\bar{E}_A = \frac{N_A \epsilon}{e^{c\beta} - 1}, \quad E = \frac{N_A \epsilon}{e^{c\beta} - 1} + \frac{N_B \gamma}{e^{\gamma\beta} - 1}, \quad (192)$$

que fornecem

$$\left(\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial \beta} \right)_{N_A} = \frac{\bar{E}_A (\bar{E}_A + N_A \epsilon)}{N_A}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{N_A, N_B} = \frac{\bar{E}_A (\bar{E}_A + N_A \epsilon)}{N_A} + \frac{\bar{E}_B (\bar{E}_B + N_B \gamma)}{N_B}. \quad (193)$$

De fato, substituindo (193) em (144) obtemos

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E_A)^2} &= \frac{\bar{E}_A (\bar{E}_A + N_A \epsilon)}{N_A} \left[1 - \frac{\frac{\bar{E}_A (\bar{E}_A + N_A \epsilon)}{N_A}}{\frac{\bar{E}_A (\bar{E}_A + N_A \epsilon)}{N_A} + \frac{\bar{E}_B (\bar{E}_B + N_B \gamma)}{N_B}} \right] = \\ &= \frac{1}{\frac{N_A}{\bar{E}_A (\bar{E}_A + N_A \epsilon)} + \frac{N_B}{\bar{E}_B (\bar{E}_B + N_B \gamma)}}, \end{aligned} \quad (194)$$

que coincide exatamente com (191).

Para finalizar só nos falta dizer algo a respeito da nossa hipótese (12). Para mostrar que ela é verdadeira precisamos pro-

var que no limite $\lambda \rightarrow \infty$ $C_A(E_A)$ e $C_B(E_B)$ diferem respectivamente de $\frac{N_A!}{\bar{a}_0! \bar{a}_1! \dots}$ e $\frac{N_B!}{\bar{b}_0! \bar{b}_1! \dots}$ por termos multiplicativos que variam lentamente com as energias E_A e E_B . Aqui infelizmente precisaremos empregar a aproximação de Stirling

$$\bar{a}_r! = \sqrt{2\pi\bar{a}_r} (\bar{a}_r)^{\bar{a}_r} e^{-\bar{a}_r} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\bar{a}_r}\right)\right), \quad (195)$$

emprego este que não é rigorosamente justificável uma vez que qualquer que seja λ existe sempre um valor de r para o qual \bar{a}_r é tão pequeno quanto se queira. Diga-se de passagem também que os \bar{a}_r não são números de ocupação pois estes, a rigor, têm que ser números inteiros. Contudo, na ausência de outro método vamos da qui por diante basear nossos cálculos na expressão (195). Temos

$$\bar{a}_r = N_A (1 - e^{-\epsilon/KT}) e^{-r\epsilon/KT} = \bar{a}_0 e^{-r\epsilon/KT}, \quad (196)$$

donde

$$\prod_r (\bar{a}_r)^{\bar{a}_r} e^{-\bar{a}_r} = e^{-N_A} \prod_r (\bar{a}_0)^{\bar{a}_r} (e^{-r\epsilon/KT})^{\bar{a}_r} = e^{-N_A} \bar{a}_0^{N_A} \theta^{E_A/\epsilon}. \quad (197)$$

Substituindo os valores de \bar{a}_0 e θ obtidos em IV-b) segue-se

$$\frac{N_A!}{\prod_r [(\bar{a}_r)^{\bar{a}_r} e^{-\bar{a}_r}]} = \frac{N_A!}{N_A^{N_A} e^{-N_A}} \left(\frac{E_A + N_A\epsilon}{N_A\epsilon}\right)^{N_A} \left(\frac{E_A + N_A\epsilon}{E_A}\right)^{E_A/\epsilon}, \quad (198)$$

o que junto com uma fórmula análoga para o segundo grupo de osciladores nos dá, a menos de uma constante, o numerador de (174).

Como já verificamos que o denominador de (174) pode ser tomado como uma constante quando $\lambda \rightarrow \infty$, vemos agora que teríamos obtido o mesmo resultado caso tivéssemos partido simplesmente de (198); mostrando a correção da hipótese (12).

Em tudo isto não levamos em conta o termo $\sqrt{2\pi \bar{a}_r}$, isto por que com êste termo deve passar-se algo análogo ao observado para o denominador de (174), isto é, deve comportar-se como uma constante para os valores de E_A e E_B tais que (198) não seja desprezível em relação a $C_A(\bar{E}_A)$. Para justificar esta afirmativa procuraremos estimar o valor da contribuição de $\prod_r \sqrt{\bar{a}_r}$. A primeira coisa que se deve levar em conta é que não podemos fazer o produto desde $r = 0$ até $r = \infty$, pois, quando $r \rightarrow \infty, \bar{a}_r \approx 0! = 1$, resultado êste que obviamente não é possível com a aproximação (195). Por isto vamos efetuar o produto deste $r = 0$ até $r = s$ apenas, onde s é um número tal que $\bar{a}_s = A$ seja da ordem do limite de aplicação de (195). É claro que com isto estaremos desprezando a contribuição dos osciladores com energia de excitação maior que se ; mas, como $A = \bar{a}_0 e^{-se/KT}$, o número N_s de osciladores até o nível s vale

$$\begin{aligned}
 N_s &= \sum_{r=0}^{s-1} \bar{a}_r = \bar{a}_0 \sum_{r=0}^{s-1} e^{-\frac{re}{KT}} = \bar{a}_0 \frac{e^{-\frac{se}{KT}} - 1}{e^{-e/KT} - 1} = N_A \left(1 - e^{-\frac{se}{KT}} \right) = \\
 &= N_A \left(1 - \frac{A}{\bar{a}_0} \right) = N_A \left[1 - \frac{1}{\lambda} \right], \quad (199)
 \end{aligned}$$

o que torna razoável admitir que êste procedimento seja suficientemente bom a ponto de dar pelo menos uma idéia da ordem de grandeza de $\prod_r \sqrt{\bar{a}_r}$. Efetuando o cálculo obtemos

$$\prod_{r=1}^s \bar{a}_r = \prod_{r=1}^s \bar{a}_0 e^{-\frac{re}{KT}} = (\bar{a}_0)^s (e^{-e/KT})^{\frac{s}{2}s} = (\bar{a}_0)^s (e^{-e/KT})^{\frac{s(s+1)}{2}} \approx \left(\bar{a}_0 e^{-\frac{se}{2KT}} \right)^s, \quad (200)$$

mas, como $\frac{s\epsilon}{KT} = \ln \frac{\bar{a}_0}{A}$ segue-se que

$$\prod_1^s \sqrt{\bar{a}_r} = \left(\sqrt{\bar{a}_0} A \right)^{\frac{1}{2}} \frac{KT}{\epsilon} \ln \left(\frac{\bar{a}_0}{A} \right) \quad (201)$$

Introduzindo as substituições $\bar{a}_0 = \frac{N_A^2 \epsilon}{\bar{E}_A + N_A \epsilon}$ e $\frac{KT}{\epsilon} = \frac{1}{\ln \left(\frac{\bar{E}_A + N_A \epsilon}{\bar{E}_A} \right)}$

ficamos com

$$\prod_1^s \sqrt{\bar{a}_r} = \left[\frac{N_A^2 \epsilon}{\bar{E}_A + N_A \epsilon} A \right] = \exp \left\{ \frac{\left[\ln \frac{N_A^2 \epsilon}{\bar{E}_A + N_A \epsilon} \right]^2 - [\ln A]^2}{4 \ln \frac{\bar{E}_A + N_A \epsilon}{\bar{E}_A}} \right\} \quad (202)$$

Usando agora o mesmo processo utilizado na obtenção de (185), isto é, fazendo $E_A = \bar{E}_A + \delta E$, $N_A = n_A \lambda$, $\bar{E}_A = \bar{e}_A \lambda$, $\frac{\delta E}{\bar{E}_A} = \frac{\alpha}{\lambda^p}$ obtemos após os desenvolvimentos em série convenientes que

$$\frac{\prod_1^s \sqrt{\bar{a}_r (\bar{E}_A + \delta E)}}{\prod_1^s \sqrt{\bar{a}_r (\bar{E}_A)}} = \exp \left\{ \frac{1}{4} \frac{\alpha (\ln \lambda)^2}{\lambda^p} + \frac{\alpha (\ln \lambda)}{\lambda^p} \right\} \quad (203)$$

Se fizermos $p = \frac{1}{2}$ em (203) veremos que $\prod_1^s \sqrt{\bar{a}_r}$ quando $\lambda \rightarrow \infty$ tem uma variação desprezível na região importante $\delta E \approx e \lambda^{\frac{1}{2}}$. Por outro lado, para que $\prod_1^s \sqrt{\bar{a}_r}$ apresentasse uma variação sensível

seria necessário que p fosse praticamente zero, caso este em que o numerador de (184) converge rapidamente para zero, anulando o efeito deste termo.

* * *

REFERÊNCIAS:

1. R. Ç. Tolman - The Principles of Statistical Mechanics, Oxford (1938), paragrafos 23 e 84.
2. A. I. Khinchin - The Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, Dover (1949), Capítulo III.
3. Uma excelente exposição dos princípios de Mecânica Estatística, seguida de copiosa bibliografia pode ser encontrada em D. Ter Haar - Rev. Mod. Phys. 37, 289 (1953).
4. C. G. Darwin e R. H. Fowler - Phil. Mag. 44, 450 (1922).
5. R. H. Fowler - Statistical Mechanics, Cambridge (1936).
6. A. I. Khinchin - v. referência 2, Apêndice.
7. R. C. T. da Costa - Nuovo Cimento, 32, 654 (1964).
8. R. C. T. da Costa - Nuovo Cimento, 37, 463 (1965).
9. A. Einstein - Ann. der Physik, 33, 1275 (1910).
10. R. F. Greene e H. B. Callen - Phys. Rev. 83, 1231 (1951).
11. R. H. Fowler - v. referência 5, p. 750.
12. L. Onsager - Phys. Rev. 38, 2265 (1931).
13. Landau e Lifshitz - Statistical Physics, Pergamon Press (1958), p. 249.
14. E. Schroedinger - Statistical Thermodynamics, Cambridge (1960), p. 38.
15. D. Ter Haar - Elements of Statistical Mechanics, New York (1960), p. 75.
16. P. A. M. Dirac - The Principles of Quantum Mechanics, Oxford (1938), p. 238.
17. R. Weinstock - Calculus of Variations, Mac-Graw Hill (1952), p. 50.
18. R. Courant e D. Hilbert - Methods of Mathematical Physics, N. York (1953), p. 61.
19. E. Pascal - I Determinanti, Milano (1896), p. 45.
20. C. G. Darwin e R. H. Fowler - Proc. Camb. Phil. Soc. 21, 391 (1922).
21. R. H. Fowler - v. referência 5, p. 748.

22. R. H. Fowler - v. referência 5, p. 755.
23. R. H. Fowler - Phil. Mag. 45, 1 (1923). Veja também referência 5, p. 760.
24. R. H. Fowler - v. referência 5, p. 761.
25. R. H. Fowler - Proc. Camb. Phil. Soc. 21, 730 (1922).
26. E. Schroedinger - v. referência 14, p. 1.
27. Landau e Lifshitz - v. referência 13, p. 355.
28. K. Huang - Statistical Mechanics, Wiley (1963) p. 156 e p. 162.
29. Landau e Lifshitz - v. referência 13, p. 349.
30. G. Birkhoff e S. Mac Lane - A Brief Survey of Modern Algebra, N. York (1951), p. 188.
31. R. H. Fowler - v. referência 4 e referência 5, p. 32. Veja também Statistical Mechanics de Fowler e Guggenheim, Cambridge (1939).
32. R. H. Fowler - v. referência 5, p. 36.
33. R. H. Fowler - v. referência 5, p. 745.

* * *

AGRADECIMENTOS

Nossas mais profundas expressões de agradecimento são dirigidas neste momento a Aldemar Pereira Tôrres, Carlos Márcio do Amaral, Gilberto Francisco Loibel, Herch Moysés Nussenzveig, Idel Wolk e Samuel Wallace McDowell, que pelo apôio, sugestões e encorajamento oferecidos no curso dos últimos 5 anos muito facilitaram a conclusão desta nossa tarefa. Estamos muito gratos também ao Professor Jayme Tiomno por nos ter sugerido o aproveitamento de trabalhos em andamento para a elaboração da presente tese. Por fim, desejamos agradecer à Srta. Morgana Tavares o auxílio prestado na preparação dos originais.