

§ Gás de Bose - Einstein fortemente degenerado

Agora x não é pequeno ($x \rightarrow 1$) e precisamos levar em conta a contribuição do estado fundamental (não será mais um termo da ordem $O(\frac{1}{V})$). Para a densidade e pressão temos:

$$\bar{n} = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon} x e^{-\beta\varepsilon}}{1 - x e^{-\beta\varepsilon}} + \frac{x}{V(1-x)}$$

$$\frac{P}{k_B T} = -2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \ln(1 - x e^{-\beta\varepsilon}) - \frac{1}{V} \ln(1-x)$$

ou,

$$\bar{n} = \frac{1}{\Lambda^3} G_{3/2}(x) + \frac{x}{V(1-x)}, \quad (a)$$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\Lambda^3} G_{5/2}(x) - \frac{1}{V} \ln(1-x), \quad (b)$$

e o segundo termo não pode ser negligenciado porque pode ser $x \rightarrow 1$. Formalmente, devemos obter x (ou μ) da eq. (a) e depois substituir em (b). Reescrevamos (a) em termo do número total $\bar{N}$ de partículas:

$$\bar{N} = \frac{V}{\Lambda^3} G_{3/2}(x) + \frac{x}{1-x} = \bar{N}' + \bar{N}_0,$$

onde $\bar{N}_0$ é a ocupação do estado fundamental

$$\bar{N}_0 = \frac{x}{1-x}$$

(usamos letra maiúscula porque a ocupação pode ser macroscópica)

e $\bar{N}'$ é a ocupação dos outros níveis:

$$\bar{N}' = \frac{V}{\Lambda^3} G_{3/2}(x),$$

$$G_{3/2}(x) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(e^{\beta\mu})^{\nu}}{\nu^{3/2}}, \text{ com } \mu \leq \epsilon_0 = 0.$$

Esta função está superiormente limitada por $G_{3/2}(1)$

$$G_{3/2}(x) \leq G_{3/2}(1) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^{3/2}} = \zeta(3/2)$$

A série resultante representa a função 'Zeta de Riemann':

$$\zeta(z) \equiv \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^z} \quad (\operatorname{Re} z > 1),$$

com valor numérico $\zeta(3/2) \approx 2.612$. Assim $\bar{N}'$ está superiormente limitado

$$\bar{N}' \leq \frac{V}{\Lambda^3} \zeta(3/2) \approx 2.612 \frac{V}{\Lambda^3} \equiv \bar{N}'_{\max}(T).$$

Notamos que este limite decresce com a temperatura:

$$\bar{N}'_{\max}(T) = \zeta(3/2) V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Assim, quando $\bar{N}'_{\max}$ chega a ser menor que o número total de partículas $\bar{N}$, as outras $\bar{N} - \bar{N}'_{\max}(T)$ devem necessariamente ocupar o estado fundamental $\epsilon_0 = 0$. Portanto, este processo define uma temperatura crítica T_c para a qual

$$\bar{N}'_{\max}(T_c) = \bar{N}$$

$$\boxed{\zeta(3/2) \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\bar{N}}{V}} \quad (*)$$

Abaixo dessa temperatura crítica, a ocupação do nível fundamental começa a ser macroscópica e o potencial químico se ajusta pela equação

$$\bar{N}_0 = \frac{x}{1-x} \Rightarrow x = \frac{\bar{N}_0}{1+\bar{N}_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\bar{N}_0}}$$

$$x \approx 1 - \frac{1}{\bar{N}_0} ,$$

indo assintoticamente para $x \rightarrow 1$. Escreveremos a eq. (a) na forma:

$$\frac{\Lambda^3 \bar{N}_0}{V} = \frac{\Lambda^3}{v} - G_{3/2}(x) , \quad \text{com } v = \frac{V}{N} .$$

Significa que $\frac{\bar{N}_0}{V} > 0$ quando a temperatura e o volume específico v são tais que

$$\frac{\Lambda^3}{v} > G_{3/2}(1) . \quad (c)$$

Uma fração macroscópica das partículas ocupa o estado com $\vec{p} = 0$ (Condensação de Bose-Einstein). A condição (c) define no espaço termodinâmico $P-v-T$ a região que corresponde ao condensado de Bose-Einstein. Ela está separada das outras regiões pela superfície bidimensional

$$\frac{\Lambda^3}{v} = G_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2.612... , \quad (d)$$

que fornece a temperatura crítica T_c de (*) quando v é dado. Essa relação pode ser escrita como:

$$\Lambda_c^3 = v G_{3/2}(1) = (2.612...) v ,$$

que mostra que o comprimento térmico Λ_c é da ordem da distância média de separação entre as partículas.

Para uma dada temperatura T , a relação (♦) define um volume (específico) crítico:

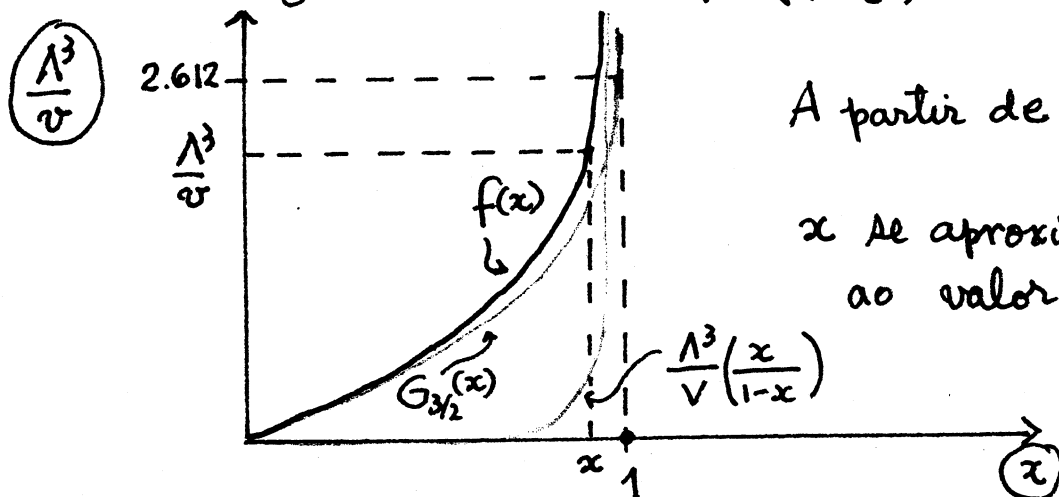
$$v_c = \frac{\Lambda^3}{G_{3/2}(1)} = \frac{\Lambda^3}{\zeta(3/2)} .$$

A região do condensado é definida por

$$T < T_c \quad \text{ou} \quad v < v_c .$$

No caso geral, μ é determinado pela eq. (a), que escrevemos na forma

$$\frac{\Lambda^3}{v} = G_{3/2}(x) + \frac{\Lambda^3}{v} \left(\frac{x}{1-x} \right) \equiv f(x)$$



A partir de $\frac{\Lambda^3}{v} \geq 2.612$,

x se aproxima assintoticamente ao valor 1:

$$x \approx 1 - \frac{1}{N_0}$$

Temos o resultado:

$$x \approx \begin{cases} 1 - \frac{a}{V} & , \text{ para } \frac{\Lambda^3}{v} \geq G_{3/2}(1) , \\ \text{raiz de } f(x) = \frac{\Lambda^3}{v} & , \text{ para } \frac{\Lambda^3}{v} < G_{3/2}(1) , \end{cases}$$

$$= G_{3/2}(x) + \frac{\Lambda^3}{v} \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

No limite termodinâmico, $V \rightarrow \infty$ e a ocupação do nível fundamental pode ser negligenciada. Obtemos:

$$x = \begin{cases} 1 & , \text{ para } \frac{\Lambda^3}{v} \geq G_{3/2}(1) , \\ \text{raiz de } \frac{\Lambda^3}{v} = G_{3/2}(x) & , \text{ para } \frac{\Lambda^3}{v} < G_{3/2}(1) . \end{cases}$$

Voltamos para o caso em que V é muito grande, mas finito. Temos:

$$x \approx 1 - \frac{a}{V} , \text{ para } \frac{\Lambda^3}{v} \geq G_{3/2}(1) .$$

O coeficiente a pode ser encontrado usando a eq. (a) na forma:

$$\frac{\Lambda^3}{v} \approx G_{3/2}(1) + \frac{\Lambda^3}{V} \frac{1 - a/v}{a/v} , \text{ para } \frac{\Lambda^3}{v} > 2.612$$

$$\approx G_{3/2}(1) + \Lambda^3/a$$

Solução :

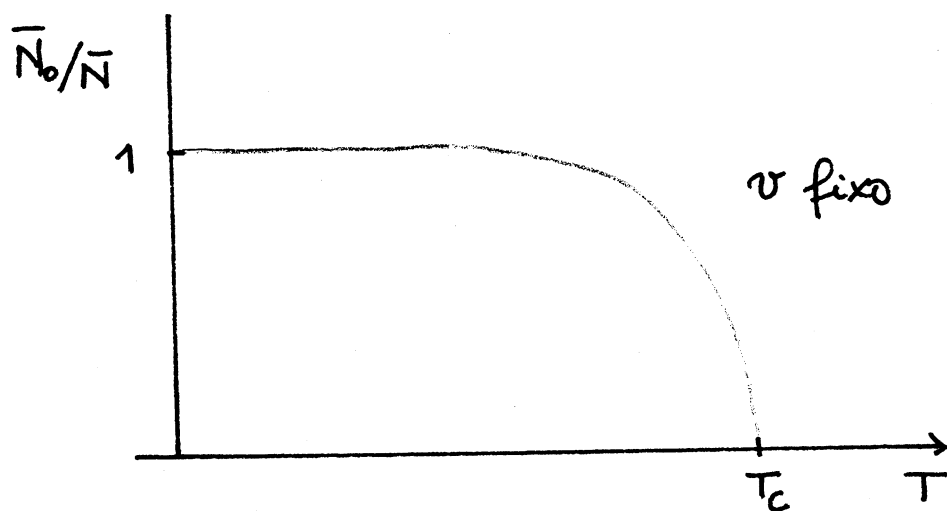
$$a \approx \frac{\Lambda^3}{\frac{\Lambda^3}{v} - G_{3/2}(1)}$$

e o número de ocupação do estado fundamental é (para $(\Lambda^3/v) \geq 2.612$):

$$\begin{aligned}
 \bar{N}_0 &= \frac{x}{1-x} = \frac{1-a/V}{a/V} \approx \frac{V}{a} \\
 &= \frac{V}{a} \left[1 - \frac{v}{\Lambda^3} G_{5/2}(1) \right] \\
 &= \bar{N} \left(1 - \frac{v}{\Lambda^3} \frac{\Lambda_c^3}{v} \right)
 \end{aligned}$$

$$\bar{N}_0 = \bar{N} \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right\}, \quad T \leq T_c$$

$$\bar{N}_0 = 0, \quad \text{para } T \geq T_c$$



Por outro lado, para os outros estados temos

$$\bar{N}' = \begin{cases} \bar{N}, & \text{para } T \geq T_c, \\ \bar{N} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, & \text{para } T \leq T_c. \end{cases}$$

A temperatura nula, todas as partículas ocupam o estado fundamental.

Analisamos a eq. de estado:

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\Lambda^3} G_{5/2}(x) - \frac{1}{V} \ln(1-x),$$

onde temos separado a contribuição do estado fundamental. Queremos tomar agora o limite termodinâmico:

i) Para $(\bar{n}\Lambda^3) < \zeta(3/2)$, temos $0 < x < 1$ e

$\ln(1-x)$ é um número bem definido. O limite $V \rightarrow \infty$ elimina essa contribuição.

ii) para $(\bar{n}\Lambda^3) > \zeta(3/2)$. Sabemos que x se aproxima assintoticamente ao valor 1. O comportamento é dado por:

$$x \approx 1 - \frac{a(T)}{V}$$

e portanto

$$\frac{1}{V} \ln(1-x) \approx \frac{1}{V} \ln\left[\frac{a(T)}{V}\right] \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0,$$

isto é, temos contribuição nula no limite termodinâmico. Assim obtemos:

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \frac{1}{\Lambda^3} G_{5/2}(x), & \text{para } (\bar{n}\Lambda^3) < \zeta(3/2) \\ \frac{1}{\Lambda^3} G_{5/2}(1) = \frac{1}{\Lambda^3} \zeta(5/2), & \text{para } (\bar{n}\Lambda^3) \geq \zeta(3/2) \end{cases}$$

Se a densidade $\bar{n}$ estiver fixa:

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \frac{1}{\Lambda^3} G_{5/2}(x) , & \text{para } T > T_c , \\ \frac{1}{\Lambda^3} (1.341\dots) , & \text{para } T \leq T_c . \end{cases}$$

O potencial químico μ é obtido de

$$\mu \rightarrow \begin{cases} \text{raiz de } \bar{n} \Lambda^3 = G_{3/2}(x) , & \text{para } T > T_c , \\ x=1 , & \text{para } T \leq T_c . \end{cases}$$

i) Para $T > T_c$, combinamos as expressões na eq. de estado:

$$\frac{P}{\bar{n} k_B T} = \frac{G_{5/2}(x)}{G_{3/2}(x)}$$

ii) Para $T \leq T_c$, obtemos

$$x=1$$

$$P = \frac{k_B T}{\Lambda^3} \zeta(5/2) = (1.341\dots) \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (k_B T)^{5/2}$$

Para a fase condensada, a pressão só depende da temperatura. Ela independe de $v \equiv 1/\bar{n}$ e portanto obtemos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 .$$

A compressibilidade isotérmica é portanto infinita:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \rightarrow \infty$$

No ponto crítico obtemos:

$$P_c = \frac{k_B T_c}{\Lambda_c^3} \zeta(5/2) = \bar{n} k_B T_c \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$

e como $\bar{n} \Lambda_c^3 = \zeta(3/2)$, 

com
$$P_c = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \bar{n} k_B T_c \approx (0.5134...) \bar{n} k_B T_c,$$

sendo aproximadamente a metade do valor clássico (de um gás de Maxwell-Boltzmann).

§ Breve estudo das funções $G_m(x)$ da estatística de Bose-Einstein

Elas foram definidas a partir das séries:

$$G_m(x) \equiv \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{x^{\nu}}{\nu^m} \quad (1)$$

- i) essas séries convergem, para $x < 1$, para todo $m > 0$.
 ii) para $x = 1$, as séries convergem para $m > 1$.

Para estudar o caso $0 < m \leq 1$, podemos usar o prolongamento analítico das funções através das integrais:

► Def.

$$G_m(x) \equiv \frac{1}{\Gamma(m)} \int_0^{\infty} dt \, t^{m-1} \frac{x e^{-t}}{1 - x e^{-t}} \quad (2)$$

No caso de termos $x \ll 1$, o integrando em (2) pode ser expandido em série e integrado termo a termo, fornecendo a série de (1). Através das integrais (2) podemos estudar o comportamento assintótico perto de $x \rightarrow 1$, para $0 < m \leq 1$.

Ex. Caso de $G_1(x)$:

$$\begin{aligned} G_1(x) &= \frac{1}{0!} \int_0^{\infty} dt \frac{x e^{-t}}{1 - x e^{-t}} = \ln(1 - x e^{-t}) \Big|_{t=0}^{t=\infty} \\ &= \ln 1 - \ln(1-x) = -\ln(1-x) \end{aligned}$$

Vemos que $G_1(x)$ diverge logaritmicamente para $x \rightarrow 1$.

Para $0 < n < 1$, escrevemos $x = e^{-\xi}$

$$\begin{aligned} G_m(e^{-\xi}) &= \frac{1}{\Gamma(m)} \int_0^{\infty} dt \, t^{n-1} \frac{e^{-(\xi+t)}}{1 - e^{-(\xi+t)}} \\ &= \frac{1}{\Gamma(m)} \int_0^{\infty} dt \, t^{n-1} \frac{1}{e^{\xi+t} - 1} \\ &= \frac{1}{\Gamma(m)} \int_0^{\infty} dt \, \frac{1}{t^{1-m} (e^{\xi+t} - 1)} \end{aligned}$$

O integrando tem comportamento singular para $e^{\xi+t} \approx 1$. Estimamos o termo dominante com

$$e^{\xi+t} - 1 \approx \xi + t$$

$$G_m(e^{-\xi}) \underset{\xi \approx 0}{\approx} \frac{1}{\Gamma(m)} \int_0^{\infty} dt \, \frac{t^{n-1}}{\xi + t} \quad (3)$$

Para avaliar (3) usamos a mudança de variável

$$t = \xi \tan^2 \theta, \quad dt = 2\xi \tan \theta \frac{d\theta}{\cos^2 \theta}$$

$$G_m(e^{-\xi}) \approx \frac{2}{\Gamma(m)} \xi^{n-1} \int_0^{\pi/2} d\theta \, \frac{\sin \theta}{\cos^3 \theta} \frac{\sin \theta}{\cos^{2(n-1)} \theta} \frac{1}{1 + \tan^2 \theta}$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{2}{\Gamma(n)} \xi^{n-1} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \frac{\sin^{2(n-1)} \theta}{\cos^{2(n-1)} \theta} = \\ &\approx \frac{2}{\Gamma(n)} \xi^{n-1} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^{2n-1} \theta \cos^{1-2n} \theta \end{aligned}$$

Escrever como:

$$G_m(\bar{e}^\xi) \approx \frac{1}{\Gamma(n)} \xi^{n-1} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^{2n-1} \theta \cos^{2(1-n)-1} \theta \cdot 2$$

A integral define a função Beta $B(n, 1-n)$

$$G_m(\bar{e}^\xi) \approx \frac{1}{\Gamma(n)} \xi^{n-1} \frac{\cancel{\Gamma(n)} \Gamma(1-n)}{\Gamma(1)}$$

A contribuição divergente em $\xi \rightarrow 0$ ($x \rightarrow 1$) é dada por:

$$G_m(\bar{e}^\xi) \approx \frac{\Gamma(1-n)}{\xi^{1-n}}$$

A série assintótica completa foi obtida por Robinson, Phys. Rev. 83, 678 (1951)

$$G_m(\bar{e}^\xi) = \frac{\Gamma(1-n)}{\xi^{1-n}} + \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu!} \zeta(n-\nu) \xi^\nu, \quad (4)$$

onde $\zeta(z)$ é a função Zeta de Riemann continuada

analiticamente para todo $z \neq 1$.

Robinson mostrou que a expansão (4) é válida para todo $n < 1$ e para todo $\nu > 1$ não-inteiro.

Exemplo: $G_{1/2}(x)$, $x = \bar{v}^\xi$

$$G_{1/2}(\bar{v}^\xi) = \frac{1.77.}{\xi^{1/2}} - 1.46. + 0.208. \xi - 0.028. \xi^2 + \dots,$$

de maneira que $G_{1/2}(x)$ diverge para $x \rightarrow 1$.

Exemplo. Calcular a derivada $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V$, para $T > T_c$

para $T > T_c$, temos:

$$G_{3/2}(x) = \bar{n} \Lambda^3$$

$$\text{e } \left(\frac{\partial}{\partial T} G_{3/2}(x)\right)_V = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V \frac{\partial}{\partial x} G_{3/2}(x) = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V \frac{G_{1/2}(x)}{x}$$

Por outro lado

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} G_{3/2}(x)\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \bar{n} \Lambda^3\right)_V = -\bar{n} \frac{3}{2T} \Lambda^3$$

$$= -\frac{3}{2T} \bar{n} \Lambda^3 = -\frac{3}{2T} G_{3/2}(x).$$

Resultado:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_V = -\frac{3}{2} \frac{x}{T} \left[\frac{G_{3/2}(x)}{G_{1/2}(x)} \right]$$

Para a expansão assintótica de $G_{1/2}(x)$, precisamos calcular valores de

$$\zeta(1/2), \zeta(-1/2), \zeta(-3/2), \dots \text{ etc.}$$

$\zeta(1/2)$ pode ser calculado usando a representação em série alternada, dada por:

$$\zeta(z) = \frac{1}{(1-2^{1-z})} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n^z},$$

que converge para $\text{Re } z > 0$.

Resultado:

$$\zeta(1/2) = -1.460$$

As outras podem ser calculadas usando as identidades funcionais abaixo:

$$\zeta(s) = 2^s \pi^{s-1} \sin\left(\frac{\pi s}{2}\right) \Gamma(1-s) \zeta(1-s)$$

$$\Gamma(1-s) \Gamma(s) = \frac{\pi}{\sin \pi s}$$

Obtemos:

$$\zeta(-1/2) = -\frac{\zeta(3/2)}{4\pi} = -0.208$$

A ordem da transição é assinalada mais precisamente por C_p (e não por C_v , porque o sistema é um gás)

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, v)} \times \frac{\partial(T, v)}{\partial(T, p)} \\ &= \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \end{aligned}$$

Usar Maxwell para F :

$$dF = -SdT - pdv$$

portanto:
$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Assim

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p = C_v + TV \alpha_T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2,$$

onde, $\alpha_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ é a compressibilidade isotérmica

Resultado:

$$C_p = C_v + TV \alpha_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2$$

Notando que a pressão não depende do volume para $T < T_c$,

obtemos que

$$\alpha_T \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \infty,$$

portanto C_p diverge na transição de fase. Essa é a assinatura de um calor latente. Voltaremos a discutir esse ponto depois do cálculo da entropia. Este resulta agora muito simples usando a relação:

$$U = ST - PV + \mu \bar{N},$$

com

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \frac{U + PV}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \bar{N}, \quad (x = e^{\beta \mu}) \\ &= \frac{5}{2} \frac{PV}{k_B T} - \bar{N} \ln x, \end{aligned}$$

portanto:

$$\frac{S}{k_B} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{V}{\Lambda^3} G_{5/2}(x) - \bar{N} \ln x, & T > T_c \\ \frac{5}{2} \frac{V}{\Lambda^3} J(5/2), & T < T_c \end{cases}$$

para a fase 'normal' : $\frac{V}{\lambda^3} = \bar{N} / G_{3/2}(x)$

para a fase com o condensado:

$$\bar{N}' = \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2) \quad , \quad \text{número de partículas nos estados excitados}$$

$$= \bar{N} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

Assim:

$$(*) \quad \frac{S}{\bar{N} k_B} \equiv s = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{G_{5/2}(x)}{G_{3/2}(x)} - \ln x & , T > T_c \\ \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & , T < T_c \end{cases}$$

note que $s \rightarrow 0$, para $T \rightarrow 0$ (III lei da termodinâmica),
mostrando que a entropia específica do condensado é nula.

Escrevemos para a coexistência de fases ($T < T_c$):

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \bar{N}_0 s_0 + \bar{N}' s_{ex} \\ &= \bar{N} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right) s_0 + \bar{N} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} s_{ex} \end{aligned}$$

Comparando com (*) obtemos

$$s_0 = 0, \quad s_{ex} = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} = 1.2835 \dots$$

As entropias específicas são diferentes e portanto existe calor latente associado a

$$\Delta s \equiv s_{ex} - s_0 = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$

O calor latente para temperatura T ($T < T_c$) é dado por:

$$L = k_B T \Delta s = k_B T (s_{ex} - s_0),$$

onde o cálculo é feito ao longo de uma isoterma na região de coexistência de fases.

É portanto interessante calcular a forma das isotermas. Quando a temperatura está fixa ($T = \text{cte}$), 'chegamos' na transição de fase variando o volume específico $v \equiv \frac{V}{N}$ (ou equivalentemente, a densidade):

$$(\bar{n} \lambda^3)_c = \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)_c = \zeta(3/2) = \frac{\lambda^3}{v_c}$$

ou seja:

$$v_c = \frac{\lambda^3}{\zeta(3/2)} \sim T^{-3/2},$$

com a fase condensada para $v < v_c$. Nessa situação, a pressão P_0 do gás independe de v :

$$P_0 = \frac{k_B T}{\lambda^3} \zeta(5/2),$$

com $P_0 = \text{cte}$, para $T = \text{cte} \Rightarrow$ Na coexistência de fases de uma isoterma, a pressão é constante.

Queremos eliminar a temperatura entre v_c e P_0 ,
para encontrar a fronteira de região de coexistência
de fases, no plano $(p-v)$:

$$P_0 = \frac{k_B \zeta(5/2)}{h^3} (2\pi m k_B)^{3/2} T^{5/2}$$

$$\text{e} \quad \frac{h^3}{(2\pi m k_B)^{3/2} T^{3/2}} = \zeta(3/2) v_c$$

$$\text{ou} \quad T^{3/2} = \frac{h^3}{\zeta(3/2) (2\pi m k_B)^{3/2}} v_c^{-1}$$

$$T^{3/2 \times \frac{5}{3}} = T^{5/2} \quad \frac{h^5}{(2\pi m k_B)^{5/2}} \left(\frac{1}{\zeta(3/2) v_c} \right)^{5/3}$$

Obtemos:

$$\begin{aligned} P_0 v_c^{5/3} &= k_B \zeta(5/2) \frac{(2\pi m k_B)^{3/2}}{h^3} \times \frac{h^5}{(2\pi m k_B)^{5/2}} \frac{1}{[\zeta(3/2)]^{5/3}} \\ &= \cancel{k_B} \frac{\zeta(5/2)}{[\zeta(3/2)]^{5/3}} \frac{h^2}{2\pi m \cancel{k_B}} \end{aligned}$$

A fronteira é obtida por:

$$P_0 v_c^{5/3} = \frac{5(5/2)}{[5(3/2)]^{5/3}} \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) = \underline{cte}$$

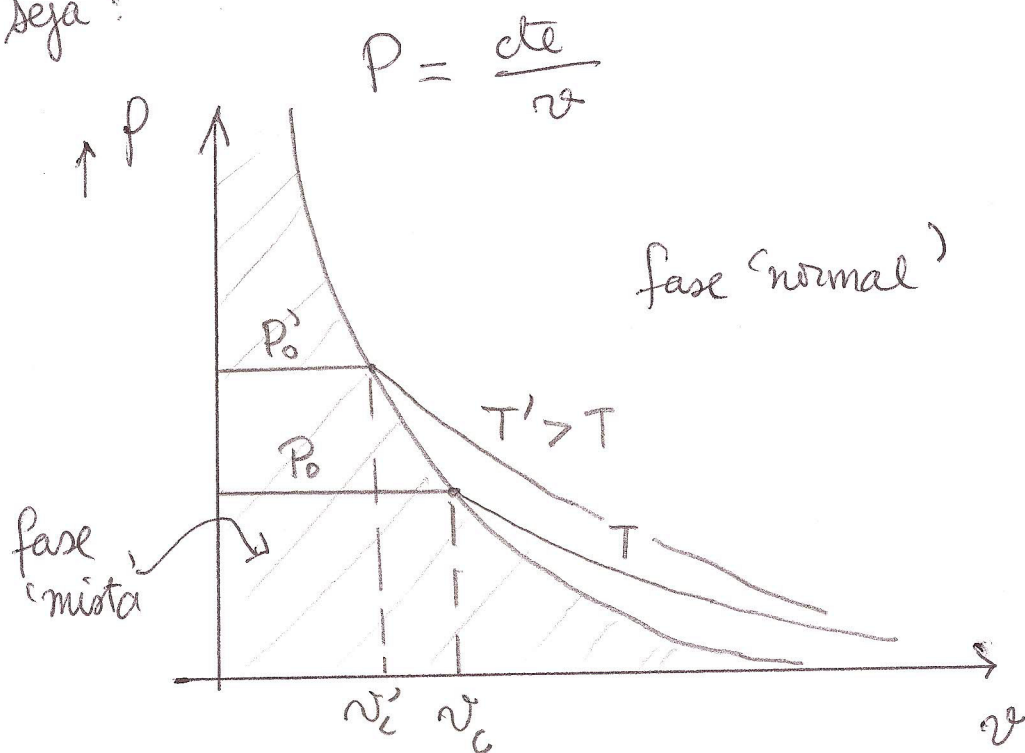
Para a isoterma temos que $P = cte$, para $v < v_c$.

Do outro lado, $v > v_c$, assintoticamente para $v \gg v_c$ deverá comportar-se como o gás ideal clássico:

$$P = \frac{k_B T}{\Lambda^3} G_{5/2}(x) \approx \frac{k_B T}{\Lambda^3} x$$

$$\approx \frac{k_B T}{\Lambda^3} \bar{n} \Lambda^3 = \bar{n} k_B T = \frac{N k_B T}{V}$$

ou seja:



APPENDIX TO PART I

An integral of the form

$$\int_0^{\infty} x^n (e^x \pm 1)^{-1} dx$$

is calculated in the following way. The function $(e^x \pm 1)^{-1}$ is expanded in a series of powers of e^{-x} :

$$(e^x \pm 1)^{-1} = \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k+1} e^{-kx}$$

This series is integrated term by term, the integral for each individual term being represented thus:

$$\int_0^{\infty} e^{-kx} x^n dx = \frac{1}{k^{n+1}} \int_0^{\infty} e^{-zx} x^n dx$$

If n is an integer, this integral is equal to $n!$, as can be easily shown by integrating by parts. At n half-integer, it can be evaluated according to the formulas derived in Exercise 3 of Section 1. For instance, substituting $z^{1/2} = u$, we obtain

$$\int_0^{\infty} e^{-zx^{1/2}} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-u^2} u^2 du = \frac{\pi^{1/2}}{2}$$

and in general

$$\int_0^{\infty} e^{-zx^{m-1/2}} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-u^2} u^{2m} du = \frac{1 \times 3 \times 5 \dots (2m-1) \pi^{1/2}}{2^m}$$

We shall call this quantity $(m - 1/2)!$, so that in general

$$\int_0^{\infty} e^{-zx^n} dx = n!$$

Hence

$$\int_0^{\infty} x^n (e^x \pm 1)^{-1} dx = n! \sum_{k=1}^{\infty} (\mp 1)^{k+1} \frac{1}{k^{n+1}}$$

The summation with respect to the upper sign (plus) can be reduced to the summation with respect to the lower sign (minus):

$$\begin{aligned} & 1 - \frac{1}{2^{n+1}} + \frac{1}{3^{n+1}} - \frac{1}{4^{n+1}} + \dots \\ &= 1 + \frac{1}{2^{n+1}} + \frac{1}{3^{n+1}} + \dots + \frac{(-2)}{2^{n+1}} \left(1 + \frac{1}{2^{n+1}} + \frac{1}{3^{n+1}} + \dots \right) \\ &= \left(1 - \frac{1}{2^n} \right) \left(1 + \frac{1}{2^{n+1}} + \frac{1}{3^{n+1}} + \frac{1}{4^{n+1}} + \dots \right) \end{aligned}$$

Finally, the summation involving positive signs has the following values:

n	1/2	1	3/2	2	5/2	3
$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{n+1}}$	2.612	1.645	1.341	1.202	1.127	1.082

For odd n we have the following formulas:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^3} = \frac{\pi^3}{6}, \quad \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^5} = \frac{\pi^5}{90}$$

Therefore

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

We also note that

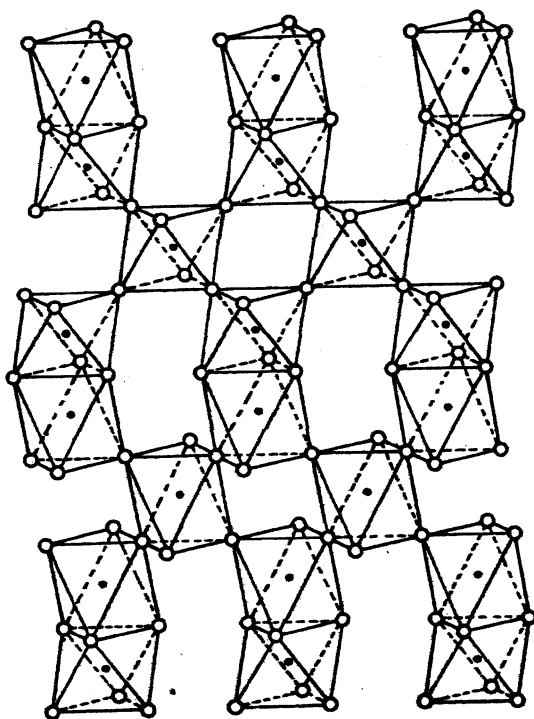
$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^{1/2}}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{3/2}} = \frac{\pi^{1/2}}{2} \times 2.612 = 2.31$$

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{n-1}}{e^x - 1} = \Gamma(n) \zeta(n)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(3/2) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(n+1/2) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^n} \sqrt{\pi}$$



• - TITANIUM O - OXYGEN

FIG. 1. Schematic idealized representation of the oxygen octahedra in hexagonal barium titanate.

Experimentally, hexagonal BaTiO_3 has been found to be non-ferroelectric. I have applied the Lorentz local field correction to the hexagonal modification to ascertain if it leads reasonably to the conclusion that the hexagonal modification should be nonferroelectric.

To simplify the calculation a little, the crystal structure was idealized, somewhat. The O octahedra were all taken as equal regular octahedra with the Ti ions at the centers and with dimensions the same as the octahedra of the cubic modification.² The directions of the O octahedron chains were taken as mutually perpendicular. The resulting dimensions of the unit cell of the idealized hexagonal structure are $a' = 5.68\text{\AA}$, $c' = 13.9\text{\AA}$, and $c'/a' = 2.45$, compared with the actual dimensions of $a = 5.735\text{\AA}$, $c = 14.05\text{\AA}$, and $c/a = 2.450$.

At the site of each O and Ti ion, the local field was calculated due to the polarization of all the other O and Ti ions contained within a cylinder of infinite length with axis parallel to the c axis and of radius equal to $a'/\sqrt{3} = 0.58a'$ circumscribed about the particular site as a center. As in Slater's paper, it was assumed that only the Ti ions undergo ionic polarization. The field due to the polarization of the Ba ions, P_{Ba} , was approximated as the ordinary Lorentz correction of $4\pi P_{Ba}/3$. Ignoring the effect of the material outside of the cylinders, is equivalent to approximating the surrounding material as being uniformly polarized.

The calculation indicated a necessary value of $1.6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ for the ionic polarizability of the Ti to produce ferroelectricity in the hexagonal modification. This is appreciably greater than the necessary value of $0.9 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ calculated for the cubic modification and presumably just barely attained there at the ferroelectric Curie point temperature of 120°C . Therefore, subject to the assumption that only the Ti ions undergo ionic polarization, it may reasonably be expected that hexagonal BaTiO_3 should be nonferroelectric. This is consistent with the experimental finding.

Physically, the absence of ferroelectricity in hexagonal BaTiO_3 may be traced to (1) the existence of short finite chains of alternating Ti and O ions instead of infinite chains, and the noncollinearity of successive chains, (2) the absence of a highly polarizable O ion between the two Ti ions at the neighboring ends of successive chains, and (3) the larger distance between these Ti ions as compared with the Ti—O distance.

I should like to thank Professor C. Kittel for proposing this problem and for making helpful suggestions.

¹ J. C. Slater, *Phys. Rev.* **78**, 748 (1950).

² R. D. Burbank and H. T. Evans, Jr., *Acta Cryst.* **1**, 330 (1948).

³ Helen D. Megaw, *Proc. Roy. Soc. (London)* **189A**, 261 (1947).

Note on the Bose-Einstein Integral Functions*

JOHN E. ROBINSON

Chemistry Department, Duke University, Durham, North Carolina

(Received June 18, 1951)

EXPANSIONS of the Bose-Einstein integral functions

$$F(\sigma, \alpha) = [1/\Gamma(\sigma)] \int_0^\infty (x^{\sigma-1}/e^{x+\alpha} - 1) dx \quad (1)$$

in powers of α , which would correspond to well-known developments of the Fermi-Dirac integral functions,¹ are desirable for discussing the behavior of the $F(\sigma, \alpha)$ for small α . However, the power series for the Bose-Einstein functions seems not to be generally known.

The $F(\sigma, \alpha)$ defined in Eq. (1) can be continued analytically for complex σ by an integral, say $G(\sigma, \alpha)$, which is analytic over the entire σ -plane and for all positive α , save for the singularity at $\sigma=1$ when $\alpha=0$, by a procedure similar to that of McDougall and Stoner.¹ Here, however, we seek only a continuation for all σ and small positive α , and shall follow a simpler treatment. By the use of Mellin transforms² one can express the Bose functions in terms of power series whose functional behavior for small α is translucent, and which are, for those σ of greatest interest, particularly well suited to numerical computation when $\alpha < 1$.

In deriving the result it is sufficient to consider the case $\alpha > 0$, $\sigma > 1$, and $\sigma \neq \text{integer}$. The Mellin transform of $F(\sigma, \alpha)$ is then

$$\mathcal{F}(\sigma, s) = \int_0^\infty F(\sigma, \alpha) \alpha^{s-1} d\alpha = \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^\sigma} \alpha^{s-1} d\alpha = \Gamma(s) \zeta(s+\sigma), \quad (2)$$

where $\zeta(s+\sigma)$ is the ordinary Riemann zeta-function. The inverse transformation then gives:

$$F(\sigma, \alpha) = (1/2\pi i) \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \mathcal{F}(\sigma, s) \alpha^{-s} ds = (1/2\pi i) \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \alpha^{-s} \Gamma(s) \zeta(s+\sigma) ds, \quad c > 0. \quad (3)$$

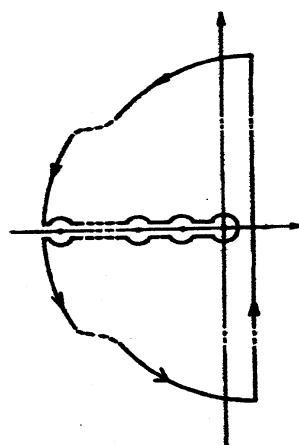


FIG. 1. Contour for evaluating the Mellin integral of Eq. (3).

As três estatísticas (MB, BE, FD) podem ser tratadas em conjunto adotando a notação:

$$x_j \equiv e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}$$

e escrevendo a função partição do ensemble grande canônico como:

$$\begin{aligned} Q &= z_1 \cdot z_2 \cdots z_j \cdots = \prod_j z_j \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} b_1(n_1) x_1^{n_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} b_2(n_2) x_2^{n_2} \right) \cdots \left(\sum_{n_j=0}^{\infty} b_j(n_j) x_j^{n_j} \right) \end{aligned}$$

onde

$$z_j \equiv \sum_{n_j=0}^{\infty} b_j(n_j) x_j^{n_j}.$$

Os coeficientes b_j tomam os seguintes valores:

a) MB : $b_j(n_j) = \frac{1}{n_j!}, \quad n_j = 0, 1, 2, \dots, \infty$

b) BE : $b_j(n_j) = 1, \quad n_j = 0, 1, 2, \dots, \infty$

c) FD : $b_j(n_j) = \begin{cases} 1, & n_j = 0, 1, \\ 0, & n_j > 1. \end{cases}$

Os fatores de multiplicidade $W_{\{n\}}$, $\{n\} = \{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\}$ agora podem ser escritos como

$$W_{\{n\}} = b_1(n_1) \cdot b_2(n_2) \cdots b_j(n_j) \cdots = \prod_j b_j(n_j)$$

Isso reproduz os pesos das três estatísticas :

a) MB:
$$W_{\{n_j\}} = \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} ;$$

b) BE:
$$W_{\{n_j\}} = 1 \cdot 1 \cdot \dots 1 \cdot \dots = 1 ;$$

c) FD :

$$W_{\{n_j\}} = \begin{cases} 1, & \text{para } n_j = 0, 1, \quad \forall j = 1, 2, \dots \\ 0, & \text{se algum } n_j > 1. \end{cases}$$

Na representação dos números de ocupação, escrevemos os estados quânticos como:

$$\{| \nu \rangle\} = \{ | n_1, n_2, \dots, n_j, \dots \rangle \}.$$

Como as partículas são idênticas, não tem sentido pedir pela probabilidade de que uma determinada partícula esteja num determinado estado ϵ_j . O que sim é relevante é perguntar pela probabilidade $f_j(n_j)$ de que n_j partículas estejam no estado de energia ϵ_j . Estas probabilidades são construídas com os elementos diagonais do operador estatístico para o Ensemble Grande Canônico:

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{Q}} e^{-\beta(H - \mu N)}.$$

Usando a representação dos números de ocupação, podemos obter os elementos diagonais de ρ , que sabemos, representam probabilidades:

$$p_N(\{n\}) \equiv \rho_{nn} = \frac{W_{\{n\}}}{\mathcal{Q}} e^{\beta \sum_j n_j (\mu - \epsilon_j)}$$

Pelo discutido antes, esta distribuição pode ser fatorada como:

$$\begin{aligned} p_N(\{n\}) &= \frac{b_1(n_1) b_2(n_2) \dots b_j(n_j) \dots}{\mathcal{Z}_1 \mathcal{Z}_2 \dots \mathcal{Z}_j \dots} x_1^{n_1} \cdot x_2^{n_2} \dots x_j^{n_j} \dots \\ &= \left(\frac{b_1(n_1) x_1^{n_1}}{\mathcal{Z}_1} \right) \left(\frac{b_2(n_2) x_2^{n_2}}{\mathcal{Z}_2} \right) \dots \left(\frac{b_j(n_j) x_j^{n_j}}{\mathcal{Z}_j} \right) \dots \\ &\equiv f_1(n_1) \cdot f_2(n_2) \dots f_j(n_j) \dots, \end{aligned}$$

onde

$$f_j(n_j) = \frac{b_j(n_j) x_j^{n_j}}{\mathcal{Z}_j} = \frac{b_j(n_j)}{\mathcal{Z}_j} e^{n_j \beta (\mu - \epsilon_j)}$$

é a probabilidade de ter n_j partículas no estado j . Estas probabilidades estão normalizadas (como deve ser para serem chamadas 'probabilidades'), porque:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f_j(n) = \frac{1}{\mathcal{Z}_j} \sum_{n=0}^{\infty} b_j(n) x_j^n = \frac{\mathcal{Z}_j}{\mathcal{Z}_j} = 1.$$

Esta propriedade garante que $\text{Tr} \rho = 1$, para a matriz densidade. De fato:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \rho &= \sum_n \rho_{nn} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots} f_1(n_1) \cdot f_2(n_2) \dots f_j(n_j) \dots \\ &= \left(\sum_{n_1} f_1(n_1) \right) \cdot \left(\sum_{n_2} f_2(n_2) \right) \dots \left(\sum_{n_j} f_j(n_j) \right) \dots = \end{aligned}$$

Calculemos agora a média do operador número N :

$$\bar{N} = [N] = \sum_{\nu} N_{\nu} \rho_{\nu\nu} = \text{Tr}(\rho N),$$

Supondo que N e ρ podem ser diagonalizados simultaneamente na representação dos números de ocupação. Assim

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_j \bar{n}_j = \text{Tr}(\rho N) = \sum_{n_1 n_2 \dots n_j} (n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots) \times \\ &\quad \times f_1(n_1) \cdot f_2(n_2) \dots f_j(n_j) \dots \\ &= \sum_j \left(\sum_{n_j} n_j f_j(n_j) \right), \end{aligned}$$

de onde obtemos a relação seguinte para o valor médio $\bar{n}_j$:

$$\boxed{\bar{n}_j = \sum_{n=0}^{\infty} n f_j(n)}.$$

Reproduzimos abaixo os valores de $f_j(n)$ para as três estatísticas:

a) MB: $f_j(n) = \frac{1}{n!} \exp[n\beta(\mu - \epsilon_j) - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}];$

b) BE: $f_j(n) = [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}] e^{n\beta(\mu - \epsilon_j)}$
 $= e^{n\beta(\mu - \epsilon_j)} - e^{(n+1)\beta(\mu - \epsilon_j)} = x_j^n - x_j^{n+1},$

c) FD: $f_j(n) = \begin{cases} \frac{e^{n\beta(\mu - \epsilon_j)}}{1 + \exp[\beta(\mu - \epsilon_j)]}, & \text{para } n=0,1, \\ 0, & \text{para } n>1. \end{cases}$

As probabilidades $f_j(n)$ podem ser escritas em termo dos valores médios $\bar{n}$, usando as expressões:

$$\bar{n}_j = e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}, \quad \text{para MB};$$

$$\bar{n}_j = (1 + \bar{n}_j) e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}, \quad \text{para BE};$$

$$\bar{n}_j = (1 - \bar{n}_j) e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}, \quad \text{para FD}.$$

Assim obtemos:

a) MB:

$$f_j(n) = \frac{1}{n!} \exp[\beta(\mu - \epsilon_j)]^n \exp\{-e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}\}$$

$$= \frac{1}{n!} \bar{n}^n e^{-\bar{n}} \quad (\text{distribuição de Poisson});$$

b) BE:

$$f_j(n) = [e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}]^n \{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_j)}\}$$

$$= \left(\frac{\bar{n}}{1 + \bar{n}}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{1 + \bar{n}}\right) = \frac{(\bar{n})^n}{(1 + \bar{n})^{n+1}} \quad ;$$

(distribuição geométrica)

c) FD:

para $n=0, 1$

$$f_j(n) = \left(\frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}}\right)^n \frac{1}{1 + \frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}}} = \frac{(\bar{n})^n}{(1 - \bar{n})^{n-1}},$$

$$f_j(n) = 0, \quad \text{para } n > 1$$

Assim obtemos para Fermi-Dirac :

$$f_j(n) = \begin{cases} 1 - \bar{n} & , \quad n=0, \\ \bar{n} & , \quad n=1, \\ 0 & , \quad n>1. \end{cases}$$

— 0 —

a) Para a distribuição de Poisson temos :

$$f_j(n)/f_j(n-1) = \frac{1}{n!} (n-1)! \times \frac{\bar{n}^n}{\bar{n}^{n-1}} \times \frac{e^{-\bar{n}}}{e^{-\bar{n}}} = \frac{\bar{n}}{n}$$

que decresce quando n aumenta. Isto é a presença de partículas de Maxwell-Boltzmann (maxwellons ou boltzmannons) faz com que a probabilidade de colocar uma partícula adicional no mesmo estado diminua;

b) para a distribuição geométrica temos:

$$f_j(n)/f_j(n-1) = \frac{(\bar{n})^n}{(1+\bar{n})^{n+1}} \times \frac{(1+\bar{n})^n}{\bar{n}^{n-1}} = \frac{\bar{n}}{1+\bar{n}} = \text{cte.},$$

a razão é constante. Isto é, para partículas de Bose-Einstein, a probabilidade de adicionar uma partícula extra no estado j independe do número de partículas que ocupam o estado j ;

c) finalmente, para FD, $f_j(n) = 0$, para $n > 1$.

Se um férmion ocupa o estado j , nenhum outro férmion pode ser adicionado no mesmo estado (Princípio de Exclusão de Pauli).

Usando as expressões para as probabilidades $f_j(n)$ podemos calcular o desvio quadrático padrão para as três estatísticas (usando resultados conhecidos para as distribuições geométrica e de Poisson). Temos:

$$\begin{aligned} (\Delta n_j)^2 &= [n_j^2] - [n_j]^2 = [(n_j - [n_j])^2] = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (n - \bar{n}_j)^2 f_j(n) = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 f_j(n) - (\bar{n}_j)^2 \end{aligned}$$

(i) MB: distribuição de Poisson;

$$P_m = \frac{a^n}{n!} e^{-a}$$

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n P_m = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{a^n}{n!} e^{-a} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^n}{(n-1)!} e^{-a}$$

$$= a \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-a} = a$$

$$\overline{n(n-1)} = \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) \frac{a^n}{n!} e^{-a} = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{a^n}{(n-2)!} e^{-a}$$

$$= a^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{a^{n-2}}{(n-2)!} e^{-a} = a^2$$

$$\overline{n^2} - \bar{n} = a^2 \Rightarrow \overline{n^2} = a^2 + \bar{n} = a^2 + a = a(a+1)$$

$$(\Delta n)^2 = \overline{n^2} - (\bar{n})^2 = a^2 + a - a^2 = a = \bar{n}$$

Portanto, para "partículas" de Maxwell-Boltzmann temos

$$\boxed{(\Delta n_j)^2 = \sum_{n=0}^{\infty} (n - \bar{n}_j)^2 f_j(n) = \bar{n}_j}$$

(ii) BE : distribuição geométrica

$$P_m = a^m (1-a) = a^m - a^{m+1}, \quad a < 1$$

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n a^n (1-a). \quad \text{O valor médio } \bar{n} \text{ pode ser}$$

obtido a partir de

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{1}{1-a}$$

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum_{n=0}^{\infty} a^n = \sum_{n=1}^{\infty} n a^{n-1} = \frac{1}{(1-a)^2}$$

$$= \frac{1}{a} \sum_{n=1}^{\infty} n a^n = \frac{1}{a} \sum_{n=0}^{\infty} n a^n$$

Obtemos o resultado:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n a^n (1-a) = \frac{a}{(1-a)}$$

ou

$$\sum_{n=0}^{\infty} n a^n = \frac{a}{(1-a)^2}$$

Derivando esta última em relação a a, obtemos:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 a^{n-1} = \frac{1}{a} \sum_{n=0}^{\infty} n^2 a^n = \frac{(1-a)^2 + 2a(1-a)}{(1-a)^4}$$

$$= \frac{1+a^2-2a+2a-2a^2}{(1-a)^4} = \frac{1-a^2}{(1-a)^4} = \frac{1+a}{(1-a)^3}$$

Finalmente:

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 a^n (1-a) = \frac{a^2+a}{(1-a)^2},$$

e para o desvio padrão obtemos:

$$(\Delta n)^2 = \overline{n^2} - (\overline{n})^2 = \frac{a^2+a}{(1-a)^2} - \frac{a^2}{(1-a)^2} = \frac{a}{(1-a)^2}$$

Para BE, temos $a = \frac{\overline{n}}{\overline{n}+1} \Rightarrow P_n = \left(\frac{\overline{n}}{\overline{n}+1}\right)^n \frac{1}{\overline{n}+1}$

porque $1-a = \frac{1}{\overline{n}+1}$. Assim:

$$\boxed{(\Delta n_j)^2 = \frac{\overline{n}}{\overline{n}+1} (\overline{n}+1)^2 = \overline{n}_j (\overline{n}_{j+1})} \quad \text{BE}$$

(iii) FD : Princípio de Exclusão

Notamos que para férmions, $n^2 = n$ ($n=0,1$).

Assim:

$$(\Delta n_j)^2 = \sum_n n^2 f_j(n) - (\overline{n}_j)^2 = \overline{n}_j - (\overline{n}_j)^2 = \overline{n}_j (1 - \overline{n}_j) \quad \text{FD}$$

$$\boxed{(\Delta n_j)^2 = \overline{n}_j (1 - \overline{n}_j)}$$

Resumimos os resultados abaixo:

$$(\Delta n_j)^2 = \sum_{n=0}^{\infty} (n - \bar{n}_j)^2 f_j(n) = \begin{cases} \bar{n}_j, & \text{para MB,} \\ \bar{n}_j(\bar{n}_j + 1), & \text{para BE,} \\ \bar{n}_j(1 - \bar{n}_j), & \text{para FD.} \end{cases}$$

Portanto, para a flutuação relativa obtemos:

$$\left(\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} \right)^2 = \begin{cases} \frac{1}{\bar{n}_j}, & \text{para MB,} \\ 1 + \frac{1}{\bar{n}_j}, & \text{para BE,} \\ \frac{1}{\bar{n}_j} - 1, & \text{para FD.} \end{cases}$$

A flutuação relativa é maior para os estados menos ocupados ($\bar{n}_j \ll 1$). Quando a média do número de ocupação cresce, a flutuação decresce:

(i) para MB, $\bar{n}_j \rightarrow \infty \Rightarrow (\Delta n/\bar{n})^2 \rightarrow 0$;

(ii) para BE, $\bar{n}_j \rightarrow \infty \Rightarrow (\Delta n/\bar{n})^2 \rightarrow 1$.

O desvio padrão para bósons nunca é menor que $\bar{n}$.
Isso significa flutuações grandes;

(iii) para FD, $\bar{n}_j \rightarrow 1 \Rightarrow (\Delta n/\bar{n})^2 \rightarrow 0$.