Oscilador Linear Quantizado

Consideremos um conjunto de N osciladores lineares idênticos, supostos distinguíveis, de modo que possamos usar a estatística de Maxwell-Boltzmann. As propriedades de tal conjunto formam a base da teoria do calor específico de gases poliatômicos e de sólidos.

Um oscilador linear é uma partícula vinculada a se mover ao longo de uma vareta e sob a ação de uma força restauradora:

$$F = -kx \quad (1)$$

A equação do movimento da partícula é:

→ massa da partícula

$$F = m\frac{d^2x}{dt^2} = -Kx \quad (2)$$

Se deslocada da posição de equilíbrio e abandonada, a partícula oscilará com movimento harmônico simples de frequência ν, dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{K/m} \quad (3)$$

A energia E do oscilador é a soma de sua energia cinética $\frac{mv^2}{2}$ e sua energia potencial é $\frac{Kx^2}{2}$.

Se os osciladores fossem completamente independentes, não poderia haver intercâmbio de energia entre eles e qualquer microestado dado no conjunto permaneceria indefinidamente.

Em mecânica clássica, uma partícula pode oscilar com qualquer amplitude e energia. Os princípios da mecânica quântica, entretanto restringem a energia a algum dos elementos do conjunto de valores:

(4) $$\varepsilon_j = \left(n_j + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

$n_j = 0, 1, 2 \ldots$

h é a cte de Planck

Um resultado inesperado é que o oscilador nunca pode estar em um estado de energia nula, mas no nível mais baixo a energia é $h\nu/2$, no nível seguinte é $\frac{3h\nu}{2}$ e assim por diante.

* Os níveis são não degenerados → só há um estado de energia em cada nível

* A condição quântica de que a energia só pode ter alguns ~~dos~~ valores $\left(n_j + \frac{1}{2}\right) h\nu$ é equivalente à condição de que a amplitude só pode assumir algum valor do conjunto tal que:

$$x^2_m = \left(n_j + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{\pi} \sqrt{\frac{1}{Km}} \quad (5)$$

Função de Partição

A função distribuição na estatística de Maxwell-Boltzmann pode ser escrita

ε → nível de energia

μ → potencial químico

g →

(6) $$\overline{N_j} = N \left(\exp \frac{\mu}{k_B T}\right) g_j \exp \frac{-\varepsilon_j}{k_B T}$$

⑥ Pode ser reescrita como $\overline{N_j} = N\left(\exp \frac{\mu}{k_BT}\right) \sum_i g_j \exp \frac{-\varepsilon_j}{k_BT}$ Ⓐ

Ⓐ é chamada de função de partição ou soma sobre os estados.

$$Z = \sum_j g_j \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_BT}\right) \quad (7)$$

A função de partição só depende da temperatura e dos parâmetros que determinam os níveis de energia.

Assim, usando a função de partição do conjunto, temos:

$$Z = \sum_j \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{kT}\right) = \sum_j \exp\left[-\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\frac{h\nu}{kT}\right] \quad (8)$$

E ⑧ pode ser reescrita como:

$$Z = \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1-\exp(-h\nu/kT)}$$

Mas $kT = h\nu$ é chamada de temperatura característica do conjunto e é representada por θ.

$$Z = \frac{\exp(-\theta/2T)}{1-\exp(-\theta/T)} \quad (9)$$

Assim, a energia do conjunto de osciladores lineares pode ser descrita por:

$$U = NkT^2 \frac{d \ln Z}{dT} = Nk\theta \left[\frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} + 1 \right] \quad (10)$$

~~[illegible]~~

É a capaci // Térmica

$$C = \frac{dV}{dT} = Nk \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta/T)}{\left[\exp(\theta/T) - 1 \right]^2} \quad (11)$$

A Teoria de Einstein do calor específico de um sólido

→ O calor específico de muitos sólidos, a volume ~~cte~~ constante, aproxima-se do valor de Dulong-Petit, $3R$, a temperaturas altas, mas decresce para zero a temperaturas muito baixas.

Einstein propôs que os átomos de um sólido sejam considerados, em primeira aproximação como um conjunto de osciladores quantizados vibrando com mesma frequência ν.

Os princípios da mecânica quântica ainda não estavam completamente desenvolvidos ao tempo em que esta ~~sugestão~~ sugestão foi feita. Assim, o artigo original de Einstein supôs que a energia de um oscilador fosse dada por:

$$E_j = n_j h\nu \quad (12)$$

O termo adicional $\frac{1}{2}h\nu$ da Eq 04 não afeta o método.

Os átomos de um sólido são livres para se mover em 3 dimensões. ~~Devemos~~ Assim, um conjunto de N átomos é equivalente a 3N osciladores. Então, podemos reescrever (10) como:

$$U = 3Nk\,\theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T)-1} + \frac{1}{2}\right] \quad (13)$$

Temperatura de Einstein

$$\theta_E = \frac{h\nu}{k}$$

A energia média de um átomo é:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N} = 3k\Theta_E \left[\frac{1}{\exp(\Theta_E/T)-1} + \frac{1}{2} \right]$$

e o calor específico a volume cte é

$$c_v = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{\left[\exp(\Theta_E/T)-1\right]^2}$$

p/ $T \gg \Theta_E$, Θ_E/T é pequeno e c_v se aproxima de Dulong-P

$c_v = 3R$.

p/ $T \sim 0$, o termo exponencial vai p/ zero mais rapi/e que $1/T^2$ vai p/ ∞

$c_v \sim 0$.