Aula 21. Distribuição de Boltzman do Movimento Browniano - 2

Continuação da Aula 20:

Sistema de N osciladores harmônicos quantizados:

$$E = n\epsilon_0 \Rightarrow Z = -N\ln(1-e^{-\beta\epsilon_0})$$

$$\langle E\rangle = N\epsilon_0 \frac{1}{e^{\beta\epsilon_0}-1}$$

Vamos analizar os limites $\epsilon_0 << k_B T$ e $\epsilon_0 >> k_B T$

1) Para $\epsilon_0 << k_B T$

$$x = \beta\epsilon_0 = \frac{\epsilon_0}{k_B T} << 1$$

Expandindo em série de Taylor:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{n!}$$

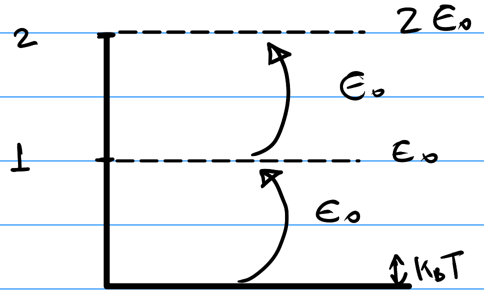
para $x << 1 \Rightarrow e^x \approx 1 + x \Rightarrow \langle E\rangle \approx \frac{N\epsilon_0}{1+\beta\epsilon_0-1} = N k_B T$

$\therefore \langle E\rangle \approx N k_B T$

↳ Compatível com o valor encontrado para o regime clássico!

2) Para $\epsilon_0 >> k_B T \Rightarrow \beta\epsilon_0 = \frac{\epsilon_0}{k_B T} >> 1 \Rightarrow \frac{1}{e^{\beta\epsilon_0} - 1} \to 0$

$\therefore \langle E \rangle \approx 0$



$\to$ A energia térmica, $k_B T$, não é suficiente para que o sistema ocupe estados acima do $E = 0$.

* Na Mecânica Quântica, o spin das partículas determinam como os estados serão ocupados. Aqui, existem partículas com spin inteiros e semi-inteiros:

i) Bósons: partículas de $\boxed{\text{spin inteiros}}$ $(1, 2, 3, \ldots)$

$\hookrightarrow$ N partículas podem ocupar o mesmo nível

ii) Férmions: partículas de spin $\boxed{\text{semi-inteiros}}$ $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots)$

$\hookrightarrow$ 2 partículas podem ocupar o mesmo nível

Ex: o elétron é um Férmion de spin $\pm\frac{1}{2}$ $\to$ + : up $\to$ - : down

cada orbital atômico comporta 1 par de elétrons, um com spin up e outro down

Exemplo: Considere um sistema contendo 4 partículas podendo serem (a) bósons ou (b) férmions, onde $E_i = n_i \epsilon_0$, $n_i = 0, 1, 2$. com $n_i \to$ estado da partícula i, E_i a energia da partícula i. A energia total do sistema será $E = \sum_{i=1}^{4} E_i$, com $T = \frac{\epsilon_0}{10 k_B}, \frac{\epsilon_0}{k_B}$ e $\frac{10\epsilon_0}{k_B}$. Calcule $\langle E \rangle$.

a) Bósons

Para este caso é possível colocar 4 partículas no mesmo estado, resultando em $0 \leq E \leq 8$

Sabemos que $P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{\Omega(E_i) e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{\Omega(E_i) P_i}{Z}$

	Sequência	Ω	P_i	$P(\epsilon)$
$E=0 \rightarrow$	0,0,0,0	$\frac{4!}{4!} = 1$	1	$1/Z$
$E=\epsilon_0 \rightarrow$	1,0,0,0	$\frac{4!}{3!} = 4$	$e^{-\beta\epsilon_0}$	$\frac{4e^{-\beta\epsilon_0}}{Z}$
$E=2\epsilon_0 \rightarrow$	1,1,0,0	$\frac{4!}{2!2!} = 6$	$e^{-2\beta\epsilon_0}$	$\frac{10e^{-2\beta\epsilon_0}}{Z}$
	2,0,0,0	$\frac{4!}{3!} = 4$		
$E=3\epsilon_0 \rightarrow$	1,1,1,0	$\frac{4!}{3!} = 4$	$e^{-3\beta\epsilon_0}$	$\frac{16e^{-3\beta\epsilon_0}}{Z}$
	1,2,0,0	$\frac{4!}{2!} = 12$		
$E=4\epsilon_0$	1,1,1,1	1	$e^{-4\beta\epsilon_0}$	$\frac{19e^{-4\beta\epsilon_0}}{Z}$
	2,1,1,0	$4!/2! = 12$		
	2,2,0,0	$4!/2!2! = 6$		

$$E = 5\epsilon_0 \begin{cases} 2,1,1,1 & 4!/3! = 4 \\ 2,2,1,0 & 4!/2! = 12 \end{cases} \qquad e^{-5\beta\epsilon_0} \qquad 16\,\frac{e^{-5\beta\epsilon_0}}{Z}$$

$$E = 6\epsilon_0 \begin{cases} 2,2,1,1 & 4!/2!2! = 6 \\ 2,2,2,0 & 4!/3! = 4 \end{cases} \qquad e^{-6\beta\epsilon_0} \qquad 10\,\frac{e^{-6\beta\epsilon_0}}{Z}$$

$$E = 7\epsilon_0 \qquad 2,2,2,1 \qquad 4!/3! = 4 \qquad e^{-7\beta\epsilon_0} \qquad 4\,\frac{e^{-7\beta\epsilon_0}}{Z}$$

$$E = 8\epsilon_0 \qquad 2,2,2,2 \qquad 4!/4! = 1 \qquad e^{-8\beta\epsilon_0} \qquad 1.\frac{e^{-8\beta\epsilon_0}}{Z}$$

Usando a condição de normalização:

$$\sum_i P(E_i) = 1 \Rightarrow Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{E_i} \Omega(E_i)\, e^{-\beta E_i}$$

A média da energia é definida como:

$$\langle E \rangle = \sum_{E_i} E_i \frac{\Omega(E_i)\, e^{-\beta E_i}}{Z} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$$

Exercício: continuar a resolução acima e encontre $\langle E \rangle$ para cada temperatura dada.

b) Já no caso de férmions, só é possível duas partículas no mesmo nível. Assim o mínimo de energia ocorrerá quando duas partículas estiverem no nível $n=0$ e duas em $n=1$, totalizando

$2\epsilon_0$. Já o nível máximo ocorre para duas partículas em $n=1$ e duas em $n=2$, ou seja, em $6\epsilon_0$. Portanto $2\epsilon_0 \leq E \leq 6\epsilon_0$.

Vamos repetir o mesmo procedimento feito para os bósons:

	Sequência	Ω	P_i	$P(\epsilon)$
$E=2\epsilon_0$	0011	$4!/2!2! = 6$	$e^{-2\beta\epsilon_0}$	$6\,\dfrac{e^{-2\beta\epsilon_0}}{Z}$
$E=3\epsilon_0$	0012	$4!/2! = 12$	$e^{-3\beta\epsilon_0}$	$12\,\dfrac{e^{-3\beta\epsilon_0}}{Z}$
$E=4\epsilon_0$	0022 0112	$4!/2!2! = 6$ $4!/2! = 12$	$e^{-4\beta\epsilon_0}$	$18\,\dfrac{e^{-4\beta\epsilon_0}}{Z}$
$E=5\epsilon_0$	0122	$4!/2! = 12$	$e^{-5\beta\epsilon_0}$	$12\,\dfrac{e^{-5\beta\epsilon_0}}{Z}$
$E=6\epsilon_0$	1122	$4!/2!2! = 6$	$e^{-6\beta\epsilon_0}$	$6\,\dfrac{e^{-6\beta\epsilon_0}}{Z}$

Exercício: Repita o procedimeto feito no exercício dos bósons para encontrar $\langle E \rangle$.

1) Utilizando Mecânica Quântica é possível deduzir que a energia de rotação de um rotor rígido é $E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1) = \epsilon_r \ell(\ell+1)$ onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h= 6,62x10^{-34}J.s é a constante de Planck, I é o momento de inércia e ℓ é um número quântico que pode assumir os seguintes valores $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$. Também é possível obter a energia de um movimento vibracional de frequência ν como sendo $E_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right) = \epsilon_v\left(n+\frac{1}{2}\right)$ onde n é um número quântico que pode assumir os seguintes valores $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. A mudança entre níveis de energia nos movimentos de rotação e vibração não são permitidas livremente. Existem as regras de seleção que determinam que $\Delta\ell = \pm 1$ e $\Delta n = \pm 1$. Sabendo que o átomo de H tem 1 u.m.a e que a molécula de H_2 tem uma distância de 0,8Å entre os átomos e vibra com uma frequência de 1,32x10^{14}Hz, determine: (a) os 4 níveis mais baixos da energia de rotação desta molécula (E_0, E_1, E_2 e E_3); (b) o menor valor de energia térmica (kT) e temperatura que permitiria a molécula de H_2 mudar de nível rotacional; (c) os 4 níveis mais baixos da energia de vibracional desta molécula; (d) o menor de energia térmica e valor de temperatura que permitiria a molécula de H_2 mudar de nível vibracional; (e) Discuta o gráfico com base nas temperaturas.

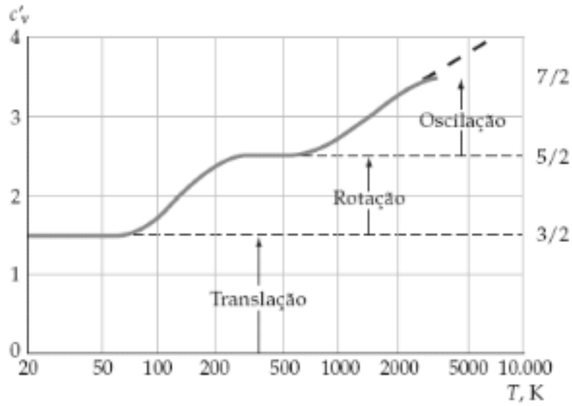


FIGURA 18-17 Dependência com a temperatura da capacidade térmica molar do H_2. (A curva é qualitativa nas regiões onde c'_v está variando.) Noventa e cinco por cento das moléculas de H_2 são dissociadas em hidrogênio atômico a 5000 K.