

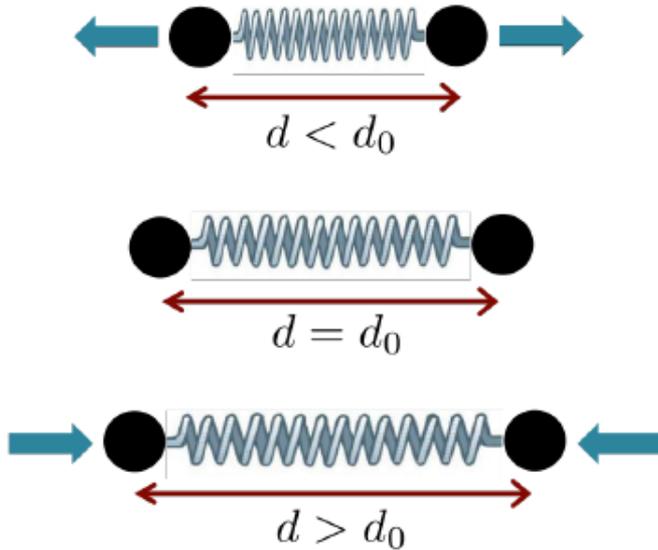


# 4300259 – Termodinâmica

Sólido de Einstein:

Microestados e Macroestados

# Quantização da Energia: Oscilador Harmônico Simples



## Modelo de Molécula Diatômica

- Átomos são representados por esferas.
- Mola representa a força elétrica líquida (restauradora) entre os átomos.
- A distância de equilíbrio (mola relaxada) é  $d = d_0$ .
- A coordenada que descreve a deformação da mola é  $s = d - d_0$ .

## Oscilador Clássico:

Força Elástica:  $F_e = -k_e s$

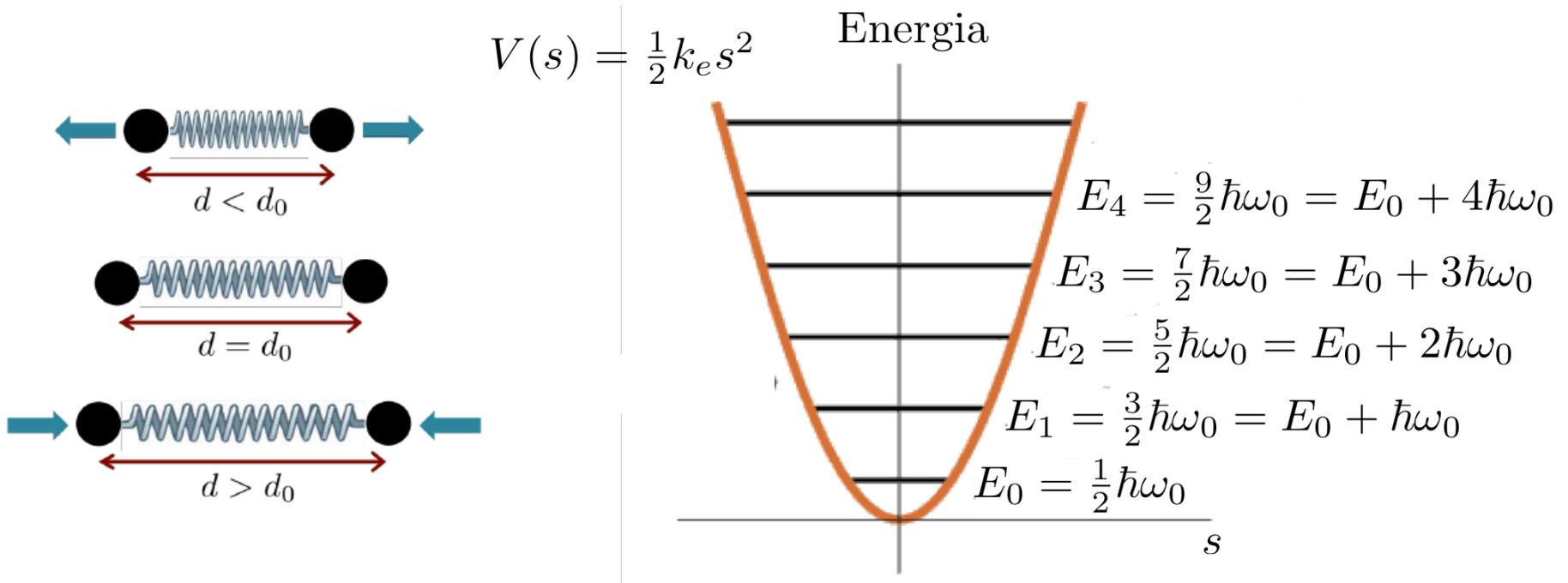
Frequência Angular:  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$

Frequência e Período:  $f = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad T = \frac{2\pi}{\omega_0}$

Energia Mecânica:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}\mu v_s^2 + \frac{1}{2}k_e s^2 \\ &= \frac{1}{2}\mu v_s^2 + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 s^2 \end{aligned}$$

# Quantização da Energia: Oscilador Harmônico Simples



## Níveis de Energia do Oscilador Harmônico Quântico:

$$E_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

- Nível de energia mais baixo:  $n = 0$ , com  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ .
- Níveis de energia igualmente espaçados,  $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_0$ .
- $\hbar = h/2\pi$  é a constante de Planck reduzida (“h cortado”).

## Convenções Importantes

– Os níveis de energia são  $\varepsilon_n = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + n\hbar\omega_0$ . A constante  $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$ , chamada energia de ponto zero, não será relevante à discussão que realizaremos na Disciplina. Assim, iremos expressar a energia do oscilador *em relação ao nível mais baixo*,  $E_n = \varepsilon_n - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ , isto é,

$$\boxed{E_n = n\hbar\omega_0} \quad \text{(energias em relação ao nível } \varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \text{)}$$

– As energias do oscilador são dadas por múltiplos da constante  $\hbar\omega_0$ , denominada *quantum* de energia. Assim, o nível mais baixo é  $E_0 = 0$ , o nível  $E_1 = \hbar\omega_0$  tem um *quantum* de energia acima de  $E_0$ , o nível  $E_2 = 2\hbar\omega_0$  tem dois *quanta*, o nível  $E_3 = 3\hbar\omega_0$  tem três *quanta*, etc.

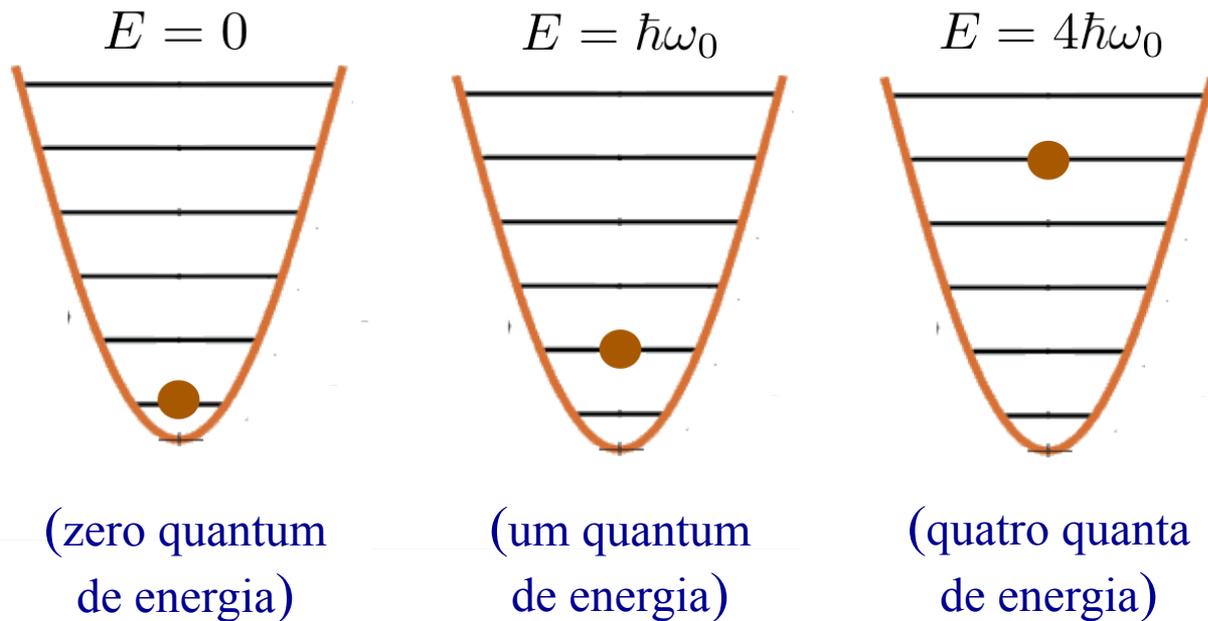
$$E_0 = 0 \quad \text{(zero quantum)}$$

$$E_1 = \hbar\omega_0 \quad \text{(um quantum)}$$

$$E_2 = 2\hbar\omega_0 \quad \text{(dois quanta)}$$

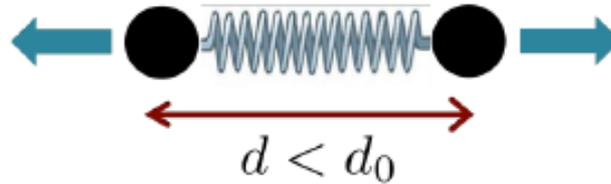
## Convenções Importantes

– A energia do oscilador quântico será representada pelo diagrama abaixo, composto pela curva de energia potencial  $V(s) = \frac{1}{2} k_e s^2$  (linha laranja), níveis de energia (linhas horizontais), e por um círculo que indica a energia do oscilador (em qual dos níveis o sistema se encontra):

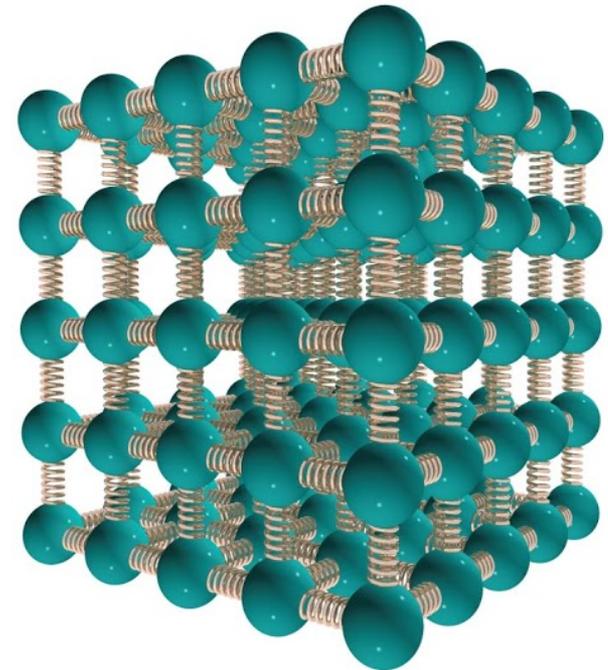


# Sólido de Einstein

– Modelo de Molécula Diatômica: interação elétrica (restauradora) entre os átomos representada por uma mola:

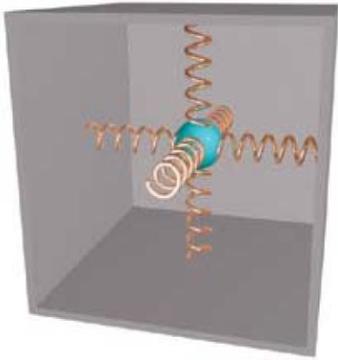


– Modelo de Sólido: tipicamente em metais, os átomos vibram em torno de posições médias que formam arranjos regulares. Um exemplo é mostrado na figura ao lado, na qual as posições médias dos átomos recaem sobre arestas de cubos (representação de esferas e molas):



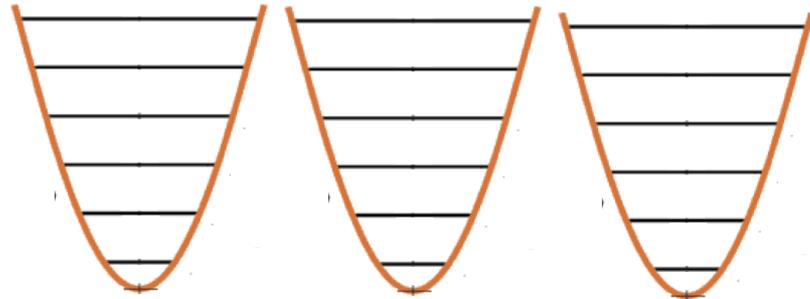
# Sólido de Einstein

– No Modelo de Einstein, cada átomo é representado por um oscilador tridimensional (vibrando ao longo das direções cartesianas). Admite-se que as vibrações atômicas sejam *independentes*.



$$E = \left( \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 \right) + \left( \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2y^2 \right) + \left( \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2z^2 \right)$$

– Representação de um átomo no Sólido de Einstein:

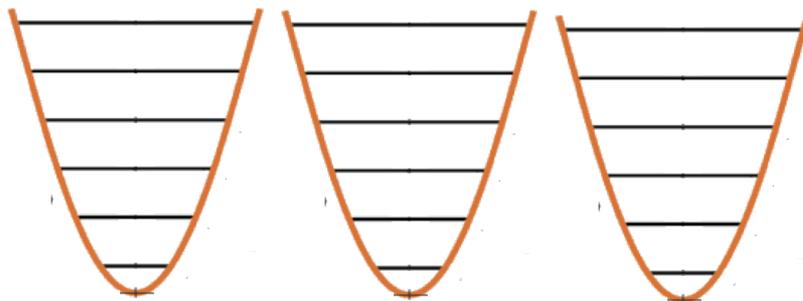


$$E = n_x \hbar \omega_0 + n_y \hbar \omega_0 + n_z \hbar \omega_0 \\ = \underbrace{(n_x + n_y + n_z)}_{\text{quanta associados às vibrações ao longo das direções } Ox, Oy, Oz} \hbar \omega_0 = \underbrace{N}_{\text{N é o número de quanta de energia do átomo}} \hbar \omega_0$$

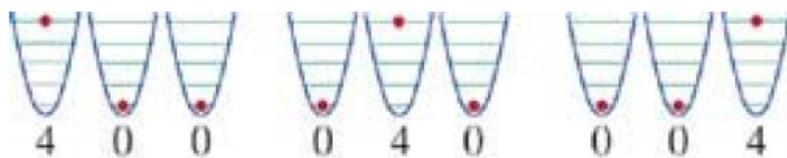
quanta associados às vibrações ao longo das direções  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ .

$N$  é o número de quanta de energia do átomo

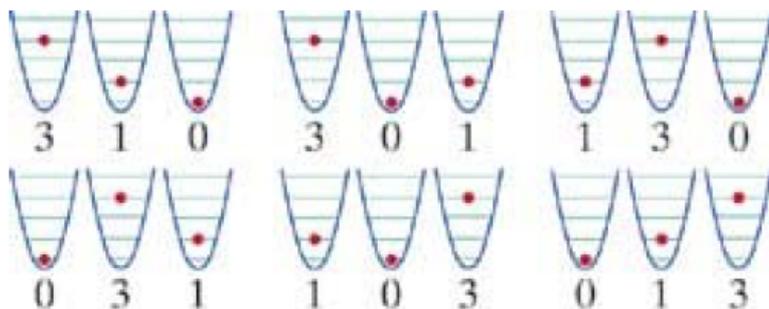
**Exercício:** Suponha que um átomo, representado por um sistema de três osciladores, tenha 4 quanta de energia. De quantas maneiras podemos distribuir essa energia entre os osciladores?



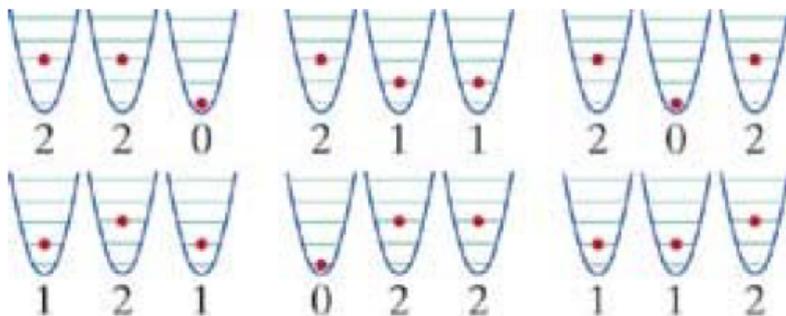
Uma resolução do tipo “força bruta”, consiste em verificar, termo a termo, todas as possibilidades. Denotando por  $(n_x, n_y, n_z)$  o número de quanta nos três osciladores, deveremos contabilizar todas as possibilidades compatíveis com a condição  $n = n_x + n_y + n_z = 4$  (total de 4 quanta de energia no átomo). Existem as possibilidades  $(4,0,0)$ ,  $(0,4,0)$ ,  $(0,0,4)$ ,  $(3,1,0)$ ,  $(3,0,1)$ , etc. Graficamente:



} 3 possibilidades com  $n_{\max} = 4$  por oscilador



} 6 possibilidades com  $n_{\max} = 3$  por oscilador



} 6 possibilidades com  $n_{\max} = 2$  por oscilador

**Total: 15 possibilidades**

Um argumento mais geral consiste em observar que se trata de um problema semelhante a “quantas maneiras existem de acomodar 4 bolas iguais em 3 caixas”, situação em que geralmente recorreremos à análise combinatória.

Perceba que as possibilidades de distribuir  $q$  quanta de energia entre  $N$  osciladores podem ser representadas por  $q$  círculos e  $(N - 1)$  separadores (barras). No exemplo de interesse, no qual  $q = 4$  e  $N = 3$ , teremos:



Qualquer permutação dos objetos,  $q$  círculos e  $(N - 1)$  barras, representa uma possibilidade. Porém, como os círculos e esferas são idênticos entre si, há muitas permutações redundantes (por exemplo, permutar barra com barra não muda nada). O número de possibilidades ( $\Omega$ ) será dado pelo número de permutações dos  $(q + N - 1)$  objetos dividido pelo número de permutações redundantes:

$$\Omega = \frac{\text{no. de permutacoes dos objetos}}{\text{no. de permutacoes redundantes}} = \frac{(q+N-1)!}{q! (N-1)!}$$

No exemplo de interesse,  $\Omega = (4+3-1)!/[4! (3-1)!] = 6!/[4! 2!] = 15$ .

**Exercício:** De quantas maneiras podemos distribuir:

(a) 4 quanta entre 3 osciladores (1 átomo) ?

(b) 8 quanta entre 3 osciladores (1 átomo) ?

(c) 4 quanta entre 6 osciladores (2 átomos) ?

(d) 8 quanta entre 6 osciladores (2 átomos) ?

(a) 4 quanta entre 3 osciladores (1 átomo) ?

$$q = 4 \text{ e } N = 3 : \quad \Omega = \frac{(q+N-1)!}{q! (N-1)!} = \frac{6!}{4! 2!} = 15$$

(b) 8 quanta entre 3 osciladores (1 átomo) ?

$$\Omega = \frac{10!}{8! 2!} = 45$$

(c) 4 quanta entre 6 osciladores (2 átomos) ?

$$\Omega = \frac{9!}{4! 5!} = 126$$

(d) 8 quanta entre 6 osciladores (2 átomos) ?

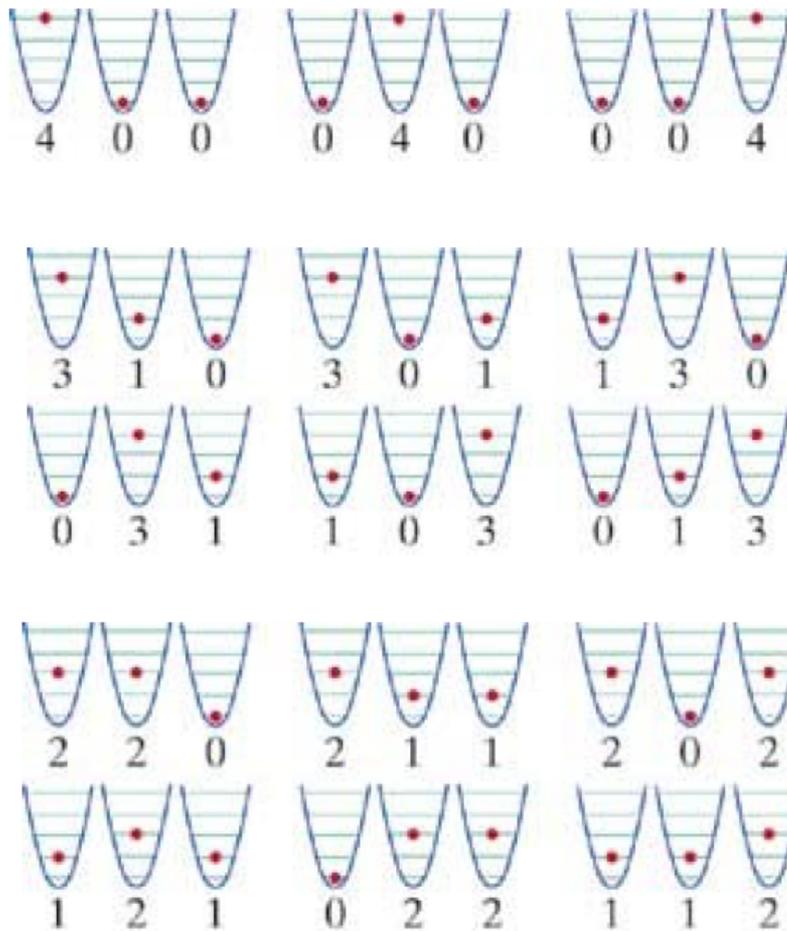
$$\Omega = \frac{13!}{8! 5!} = 1287$$

**Importante:** Note que  $\Omega$  cresce significativamente quando aumentamos  $q$  ou  $N$ , e ainda mais significativamente quando aumentamos  $q$  e  $N$  mantendo a densidade de energia  $q\hbar\omega_0/N$  constante.

# Microestados e Macroestados

- A termodinâmica se ocupa de sistemas macroscópicos dotados de estrutura microscópica. Por exemplo, tanto o gás ideal monoatômico quanto o sólido de Einstein (macroscópicos) são constituídos por átomos (microscópicos).
- Os estados dos sistemas macroscópicos, denominados *macroestados*, se caracterizam por condições impostas às macrovariáveis. Por exemplo: sólido com energia interna constante,  $U = q\hbar\omega_0$ .
- Em geral, há vários arranjos das partículas microscópicas que constituem o sistema, denominados *microestados*, compatíveis com um dado macroestado. Por exemplo, há vários arranjos possíveis para os quanta de energia entre os átomos de um sólido compatíveis com uma dada energia interna  $U = q\hbar\omega_0$ .

– **Exemplo: Distribuição da Energia.** Se definimos 1 átomo como sistema de interesse, a condição  $U = 4\hbar\omega_0$  (energia interna igual a 4 quanta) define um *macroestado* do átomo. Todos os arranjos dos quanta entre os osciladores compatíveis com esta condição são *microestados*.

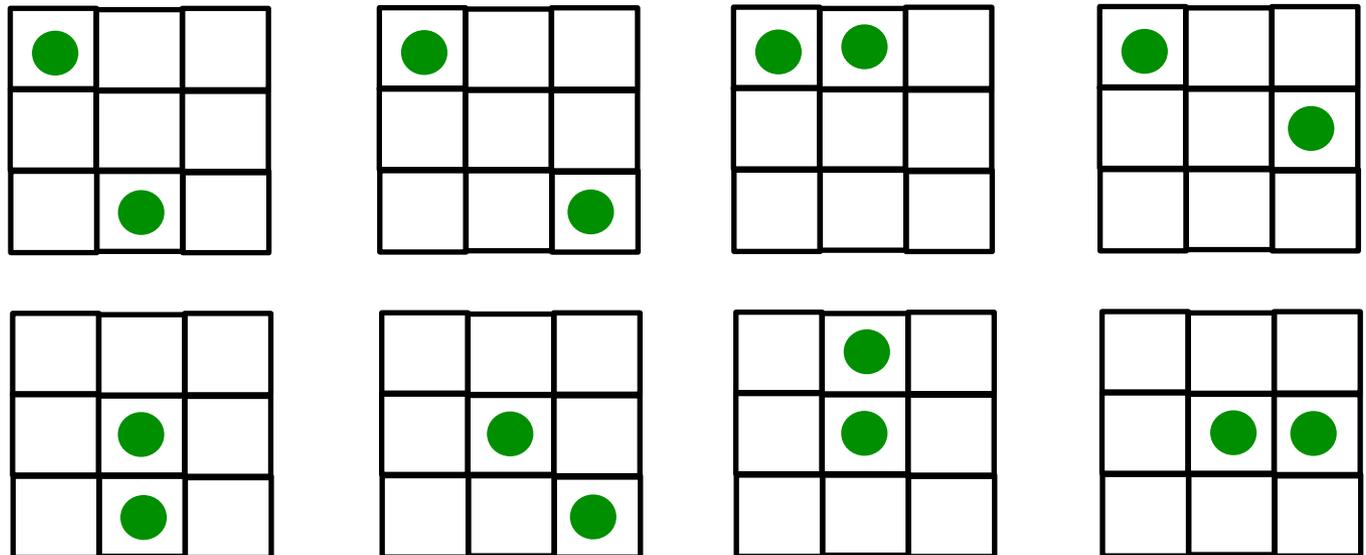


$\Omega = 15$  microestados

– **Exemplo: Distribuição das Posições.** Vamos construir um modelo simplificado de gás ideal, denominado *gás de rede*. O volume do gás é subdividido em  $N$  células (sítios), onde podem ser acomodadas  $q$  partículas não interagentes. Como as partículas colidem elasticamente quando muito próximas (no gás ideal), admite-se que duas partículas não podem ocupar o mesmo sítio (no gás de rede).

Definimos um *macroestado* do gás de rede com  $N$  sítios especificando seu número de partículas ( $q$ ). Todas as combinações (permitidas) para as  $q$  partículas nos  $N$  sítios definem *microestados*:

Exemplos de microestados para  $N = 9$  e  $q = 2$ .



$$\Omega = \frac{N!}{q!(N-q)!}$$

$$= 36$$

## Postulado (Suposição) Fundamental da Física Estatística:

Em um sistema *isolado* (com macroestado bem definido), todos os microestados compatíveis são *equiprováveis* (mesma probabilidade).

Como devo entender a afirmação “*são equiprováveis*” ? De duas maneiras (equivalentes segundo a Hipótese Ergódica):

- 1) Suponha que tenhamos um sistema isolado com  $N$  microestados (compatíveis com o macroestado). Se realizarmos um grande número de observações do sistema anotando a distribuição dos microestados, iremos obter o mesmo número de ocorrências para cada microestado.
- 2) Suponha que tenhamos um grande número de sistemas idênticos (no mesmo macroestado). Se realizarmos uma observação em cada um deles, iremos obter o mesmo número de ocorrências para cada microestado.