

4300259 – Termostatística

A Quantização da Energia

1) Sistema de Partículas: Energia Mecânica. Na Física, estamos frequentemente interessados em sistemas de partículas que interagem entre si (gravitacionalmente, eletricamente, etc.), porém sem interagir significativamente com o entorno. Em outras palavras, as interações internas (entre partículas do sistema) são muito mais importantes que as interações externas (entre as partículas do sistema e o entorno). Nessa situação, é razoável admitir a aproximação de *sistema isolado*, isto é, um sistema cujas partículas não interagem com a vizinhança, podendo apenas interagir entre si. Mencionemos alguns exemplos ilustrativos:

(i) Podemos descrever um átomo como formado por elétrons e pelo núcleo (embora o núcleo seja formado por prótons e nêutrons, em muitas situações de interesse é legítimo tratá-lo como um ponto com carga positiva). Sendo os elétrons dotados de carga elétrica negativa e o núcleo de carga elétrica positiva, há fortes interações elétron-elétron (repulsiva) e elétron-núcleo (atrativa). Se um átomo estiver suficientemente distante de qualquer outro átomo, a interação elétrica entre suas partículas constituintes será muito mais intensa do que a interação dessas partículas com elétrons ou núcleos de átomos vizinhos. Nesse caso, o átomo pode ser entendido como um sistema isolado. Há argumentos semelhantes em relação à atração gravitacional, pois elétrons e núcleos têm massa, mas a interação elétrica entre átomos é muito mais intensa que a gravitacional.

(ii) Planetas e estrelas são em geral eletricamente neutros, mas dotados de grandes massas. Assim, a principal interação é a gravitacional. As distâncias entre os planetas do sistema solar, bem como destes em relação ao Sol, são tipicamente muito menores do que as distâncias entre os constituintes do sistema solar e outros corpos de grande massa. Portanto, em algumas situações poderemos adotar a aproximação de que o sistema solar é isolado.

(iii) Ao longo da disciplina, bem como na Física do Calor, frequentemente adotamos a aproximação de que as partículas de um gás formam um sistema isolado (o gás ideal é um caso particular em que também desconsideramos as interações entre as partículas do sistema).

Nos sistemas isolados, a energia mecânica será dada pela soma das energias cinéticas das partículas contituintes com a energia potencial associada às interações internas (lembrese que tanto a força elétrica quanto a gravitacional são conservativas, permitindo definir as energias potenciais correspondentes). Tanto no caso da força elétrica quanto da gravitacional, as partículas interagem aos pares, sendo a magnitude da força inversamente proporcional ao quadrado da distância entre elas. Se uma partícula de massa m_i estiver localizada na posição $\vec{\mathbf{r}}_i$, enquanto a outra de massa m_j estiver na posição $\vec{\mathbf{r}}_j$, a energia potencial gravitacional associada à interação será

$$V_{\text{gra}}(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{r}}_j) = -G \frac{m_i m_j}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|}, \quad (1)$$

onde o módulo da diferença vetorial $|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|$ corresponde à distância entre as partículas, e G é a constante gravitacional. Da mesma forma, se as partículas tiverem cargas elétricas q_i e q_j , a energia potencial elétrica poderá ser escrita na forma

$$V_{\text{ele}}(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{r}}_j) = k_e \frac{q_i q_j}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|}, \quad (2)$$

onde $k_e = 1/(4\pi\epsilon_0)$ é a constante de Coulomb. Não se esqueça que as massas m_i e m_j são sempre positivas, ao passo que as cargas elétricas podem ser positivas ou negativas.

Em qualquer situação poderemos escrever a energia mecânica (E) de um sistema isolado composto por N partículas na forma

$$E = \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right] + \left[\sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} V(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{r}}_j) \right], \quad (3)$$

onde o primeiro termo representa a soma das energias cinéticas das partículas que constituem o sistema, enquanto o segundo termo contabiliza a energia potencial (gravitacional e/ou elétrica) entre todos os pares de partículas. Perceba que impomos $i > j$ para evitar a contagem dupla dos pares ((i, j) e (j, i) são o mesmo par).

No exemplo discutido acima de um átomo, a energia mecânica corresponde à soma das energias cinéticas (núcleo e elétrons) com a energia potencial elétrica associada a todas as interações elétron-elétron e elétron-núcleo. No exemplo do sistema solar, a energia mecânica é dada pela soma das energias cinéticas (Sol e planetas) com a energia potencial associada às interações gravitacionais planeta-Sol e planeta-planeta. Finalmente, no modelo cinético de um gás contabilizamos apenas a energia cinética (gás ideal) ou a soma das energias cinética e potencial (gás real). Vale mencionar que em um gás real, a principal interação entre partículas (átomos ou moléculas) é elétrica.

2) Quantização da Energia. Você já deve ter ouvido falar na Mecânica Quântica ou na *quantização da energia*. Em termos simples, a Mecânica Clássica (Leis do Movimento de Newton) é capaz de descrever um enorme número de fenômenos conhecidos, particularmente se conciliada às Leis de Maxwell do Eletromagnetismo Clássico. No entanto, a Mecânica Clássica falha na descrição de fenômenos físicos que ocorrem a grandes velocidades, comparáveis à velocidade de propagação da luz no vácuo, $c = 3.0 \times 10^8$ m/s. Outra falha bem conhecida da Mecânica Clássica diz respeito à descrição de fenômenos em escala microscópica. Ainda em termos simples, devemos recorrer à Relatividade para descrever os fenômenos que ocorrem em grandes velocidades $v/c \approx 1$, e à Mecânica Quântica para descrever os fenômenos em escala microscópica. Caso um fenômeno microscópico ocorra em grande velocidade, se fará necessária a formulação relativística da Mecânica Quântica, mas essa discussão está muito além do escopo do curso de Termodinâmica!

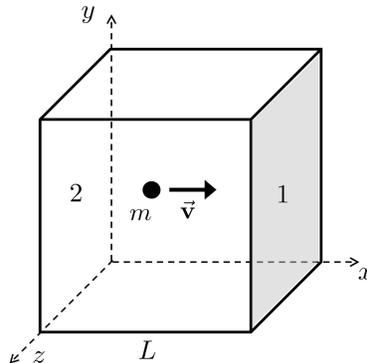


Figura 1: Representação do movimento de um átomo (esfera rígida) que colide elasticamente contra as paredes 1 e 2 da caixa cúbica (modelo cinético Krönig-Clausius). Caso a distância L entre as paredes seja muito maior que o diâmetro da partícula ($d/L \ll 1$), o movimento constituirá um fenômeno em escala macroscópica (átomo puntiforme na escala de comprimento do movimento). Caso L seja da ordem do diâmetro d , a dimensão atômica não poderá ser desprezada, e o movimento constituirá um fenômeno em escala microscópica.

Qual o significado, no presente contexto, da expressão *fenômeno em escala microscópica* (ou simplesmente *fenômeno microscópico*)? Para responder a essa pergunta, vamos considerar uma partícula que se move entre duas paredes, a exemplo do modelo cinético de Krönig-Clausius discutido anteriormente (Fig. 1). Mais especificamente, iremos admitir que a partícula em questão seja um átomo de hidrogênio, aqui descrito como uma esfera rígida (não deformável) com diâmetro $d \approx 1 \times 10^{-10}$ m (1 Angstrom) e massa $m \approx 2 \times 10^{-24}$ kg (você deve saber que o átomo de hidrogênio é composto por um elétron e um próton, mas o modelo de esfera rígida será suficiente por hora). Vamos supor ainda que a distância entre as paredes contra as quais a partícula colide, indicadas por 1 e 2 na Fig. 1, seja $L = 10$ cm $= 1 \times 10^{-1}$ m. Essa distância é *muito* maior que o diâmetro da esfera, $d/L \approx 10^{-9}$, o que permite tratar o átomo como um ponto (isto é, um objeto microscópico com dimensões desprezíveis) em excelente aproximação. É nessa situação que a Mecânica Clássica descreve com sucesso o movimento do átomo, isto é, em uma *escala de comprimento macroscópica*, muito maior que a dimensão do átomo, o qual, em qualquer sentido prático, poderá ser tratado como uma partícula puntiforme. Assim, o movimento do átomo na escala de comprimento ≈ 10 cm (10^9 vezes maior que a dimensão atômica) *não constitui um fenômeno microscópico*. Consideremos, agora, a situação em que a distância entre as paredes é comparável à dimensão do átomo, digamos $L \approx 1 \times 10^{-9}$ m (10 Angstrom). Nesse caso, $d/L \approx 1 \times 10^{-1}$, de forma que a dimensão atômica *não é desprezível* na escala de comprimento definida pela distância entre as paredes (a partícula não pode ser considerada puntiforme). É nesse limite que a Mecânica Clássica falha, sendo necessário recorrer à Mecânica Quântica, isto é, quando o átomo não pode mais ser tratado como uma partícula de dimensões desprezíveis. Assim, a expressão *fenômeno microscópico* diz respeito ao estudo de fenômenos que ocorrem em *escala microscópica*. É importante enfatizar: o átomo de hidrogênio é algumas ordens de grandeza menor do que qualquer objeto “ordinário” a nossa volta (digamos, um grão de areia ou de pólen), sendo nesse sentido um objeto microscópico. Todavia, no exemplo em que a escala de comprimento do seu movimento é macroscópica ($\approx 10^{-1}$ m) temos, pela presente definição, um fenômeno macroscópico que pode ser descrito pela Mecânica Clássica, ao passo que o movimento na escala de comprimento de $\approx 10^{-9}$ m constitui um fenômeno microscópico, tornando necessário recorrer à Mecânica Quântica.

Exemplo 2.1: Átomo de Bohr. O átomo de hidrogênio é constituído por um elétron e um próton, cuja massa é 1836 vezes maior que a massa do elétron. Assim, o centro de massa (CM) do sistema elétron-próton está muito próximo do próton, sendo razoável considerar um referencial no qual o próton está estacionário, com o elétron movendo-se a sua volta (como o elétron exerce força sobre o próton, este só permaneceria estacionário caso sua massa fosse infinitamente maior que a do elétron, mas trata-se de uma boa aproximação, pois $m_p = 1836 m_e$). Iremos ainda admitir uma órbita circular de raio r para o movimento eletrônico (Fig. 2), de forma que a energia mecânica do átomo seja dada por

$$E = \frac{1}{2} m_e v_e^2 + V(r) , \quad (4)$$

onde $\frac{1}{2} m_e v_e^2$ é a energia cinética do elétron, e $V(r)$ é a energia potencial elétrica associada à interação elétron-próton. O raio da órbita do elétron deve ser consistente com o diâmetro da esfera rígida utilizada no exemplo anterior. Portanto, seu movimento ocorre em escala microscópica, situação em que a Mecânica Clássica torna-se inadequada. O primeiro modelo a descrever razoavelmente a energia do átomo de hidrogênio, dada pela eq. (4), foi proposto

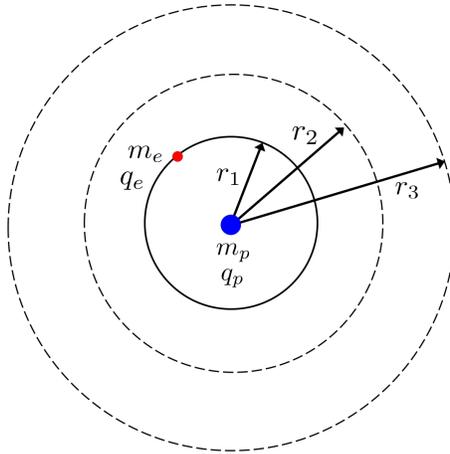


Figura 2: Representação do átomo de Bohr. O próton, com carga q_p e massa m_p , é muito mais pesado que o elétron (massa m_e e carga q_e). Assim, admitimos que o próton permanece (aproximadamente) em repouso, com o elétron realizando órbitas circulares em sua volta. A órbita de menor energia, com raio $r_1 = 0.529 \times 10^{-10}$ m, é indicada pela linha cheia. As linhas pontilhadas (raios fora de escala) indicam outras órbitas possíveis para o movimento eletrônico.

por Niels Bohr em 1913. Não nos ocuparemos aqui de uma discussão detalhada do modelo de Bohr, apenas mencionaremos que somente um conjunto de raios discretizados são permitidos às órbitas circulares, segundo a expressão

$$r_n = a_0 n^2, \text{ com } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (5)$$

onde $a_0 = 0.529 \times 10^{-10}$ m é o raio de Bohr. Além disso, cada uma dessas órbitas tem uma energia mecânica característica dada por

$$E_n = -\frac{E_R}{n^2}, \text{ com } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (6)$$

onde E_R é a constante de Rydberg, $E_R = 13.6$ eV. Vale mencionar que o eV (“elétron-volt”) é uma unidade de energia adequada ao estudo de sistemas em escala microscópica: $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J, de sorte que $E_R = 2.18 \times 10^{-18}$ J. As energias do átomo de hidrogênio, permitidas no modelo de Bohr, são $E_1 = -13.6$ eV, $E_2 = -3.40$ eV, $E_3 = -1.51$ eV, etc., sendo portanto discretizadas. As energias obtidas do modelo de Bohr concordam com a energias obtidas para o átomo de hidrogênio por meio da Mecânica Quântica, uma teoria que se notabiliza por energias discretizadas – ou, no jargão usual, *energias quantizadas* (nesse sentido, *quantizado* é sinônimo de *discreto*). Isso soa muito estranho? Talvez nem tanto assim. Já no Ensino Médio os *níveis de energia* atômicos eram discretos (isto é, quantizados), certo? Isso se deve ao fato de que necessitamos recorrer à Mecânica Quântica para descrever a energia dos átomos! A energia E_1 do modelo de Bohr corresponde ao nível 1s do átomo de hidrogênio; a energia E_2 aos níveis 2s e 2p (têm energia iguais); a energia E_3 aos níveis 3s, 3p e 3d (todos com energias iguais), e daí por diante.

Exemplo 2.2: Molécula Diatômica. O modelo mais simples para uma molécula diatômica consiste em descrever os átomos como esferas rígidas (uma vez mais!). A interação entre os átomos é complicada, pois na verdade há um conjunto de elétrons e núcleos atômicos interagindo segundo a Lei de Coulomb. Como descrever essa interação complicada no âmbito

do modelo simplificado no qual “esquecemos” a estrutura interna dos átomos, compostos por elétrons e núcleos, e os tratamos como esferas?

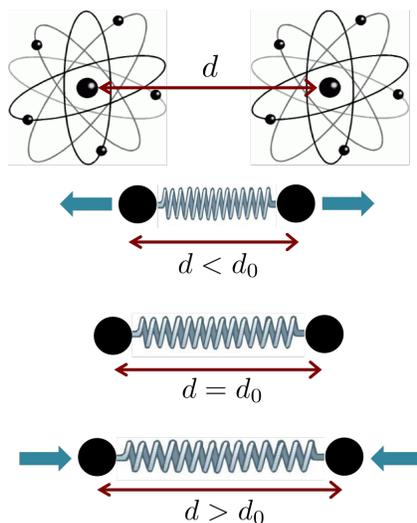


Figura 3: Representação de uma molécula diatômica. O painel superior mostra, esquematicamente, dois átomos cujos núcleos são separados pela distância d . A interação entre os átomos é essencialmente elétrica (as demais forças, como a gravitacional, têm magnitudes muito inferiores), sendo bastante complicada em virtude do conjunto de interações repulsivas núcleo-núcleo e elétron-elétron, além das interações atrativas elétron-núcleo. No entanto, a força elétrica resultante que um átomo exerce sobre o outro tem as seguintes características: é nula em uma dada separação $d = d_0$, torna-se atrativa para $d > d_0$ e repulsiva para $d < d_0$. A força elétrica resultante é portanto restauradora (seu sentido tende a restaurar a distância de equilíbrio), sendo nesse sentido semelhante à força elástica de uma mola. Assim, representamos a molécula diatômica por meio de esferas rígidas (átomos) ligadas por uma mola (interação elétrica). O caráter restaurador das forças sobre os átomos é indicado pelas setas nos painéis inferiores.

Sem entrar nos detalhes da interação, nos limitaremos a observar que sempre existem forças atrativas e repulsivas entre os átomos: os elétrons de um átomo repelem os elétrons do outro átomo, mas atraem seu núcleo positivamente carregado, enquanto os núcleos atômicos se repelem. A *força elétrica líquida* (resultante vetorial de todas as interações interatômicas elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo) é repulsiva quando os núcleos estão muito próximos; é nula (as forças atrativas e repulsivas se cancelam) em uma dada separação entre os núcleos denominada distância de equilíbrio (d_0); e torna-se atrativa quando a distância aumenta (aqui nos referimos a incrementos “modestos”, pois quando a separação entre os núcleos tende a infinito, a magnitude das interações interatômicas tende a zero). Note que a situação seria semelhante caso as esferas (átomos) estivessem presas por uma mola ideal (muito mais leve que os átomos e obedecendo à Lei de Hooke), tal como indicado na Fig 3: com a mola relaxada, a força elástica seria nula e teríamos a distância de equilíbrio ($d = d_0$); caso os átomos se aproximassem, ($d < d_0$) a força elástica da mola tenderia a “empurrá-los” para maiores distâncias, sendo nesse sentido semelhante à interação elétrica líquida repulsiva; finalmente, caso os átomos fossem afastados além da distância de equilíbrio ($d > d_0$), a força elástica tenderia a “puxá-los” para menores distâncias, de maneira semelhante à força elétrica líquida atrativa. Em resumo, tanto a força elástica quanto a força elétrica líquida são restauradoras (tendem a restaurar a distância de equilíbrio), fazendo com que a força elétrica líquida possa ser representada, *em um modelo idealizado*, por meio de uma mola entre as

esferas. Isso **não** quer dizer que existam molas reais nas moléculas. Apenas construímos um modelo simples no qual o caráter restaurador da força elétrica líquida é representado por uma mola unindo as esferas rígidas, que por sua vez representam, também de forma idealizada, os átomos.

A energia da molécula diatômica, segundo o modelo de esferas e mola, decorreria do movimento de translação do centro de massa (CM), do movimento de vibração (deformação da mola), e do movimento de rotação em torno do CM. Não iremos considerar o movimento rotacional, pois a discussão que segue será baseada no movimento vibracional, descrito por deformações da mola. Além disso, iremos descrever o movimento em um referencial no qual o CM está em repouso, de forma que a energia da molécula diatômica será puramente vibracional,

$$E = \frac{1}{2}\mu v_s^2 + \frac{1}{2}k_e s^2, \quad (7)$$

onde $s = d - d_0$ é a coordenada que descreve a deformação da mola em relação à distância de equilíbrio, e k_e é a rigidez (constante elástica) da mola, de sorte que $(1/2)k_e s^2$ é a energia potencial associada à deformação da mola. De forma semelhante, $v_s = ds/dt$ é a velocidade associada à coordenada s , e $(1/2)\mu v_s^2$ a energia cinética associada ao movimento vibracional, onde μ é a massa reduzida da molécula (sendo m_A e m_B as massas dos átomos que compõem a molécula, $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$). Na Mecânica Clássica, a energia vibracional da molécula é uma grandeza contínua, pois podemos aumentá-la ou diminuí-la por quantidades infinitesimais (dE), mas a Mecânica Clássica não se presta à descrição das vibrações moleculares, pois o movimento dos átomos (esferas) se dá na escala de comprimento $s \approx 10^{-11} \text{ m} - 10^{-10} \text{ m}$. Estando diante de um fenômeno que ocorre em escala microscópica, será necessário, uma vez mais, recorrer à Mecânica Quântica.

A discussão do tratamento de osciladores harmônicos no âmbito da Mecânica Quântica também está além do escopo deste texto, nos limitaremos a mencionar que a energia vibracional da molécula diatômica, também quantizada, é dada por

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 + n\hbar\omega_0, \quad \text{com } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

Na expressão acima, a $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$ é a frequência angular do oscilador, e $\hbar = h/(2\pi)$ é a constante de Plack reduzida, onde $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ é a constante de Planck, uma das constantes fundamentais da Física.

Discussão: Por que não percebo a quantização da energia nos fenômenos a minha volta? Esse é uma pergunta muito importante. A Mecânica Quântica é uma teoria superior à Mecânica Clássica no seguinte sentido: a Quântica sempre concorda com a Clássica quando esta acerta (descreve corretamente os fenômenos físicos), e a corrige nos casos em que falha. Dessa forma, utilizar a Mecânica Quântica nos problemas abordados no curso de Fundamentos de Mecânica levaria, quantitativamente, aos mesmos resultados que a Mecânica Clássica.

Para entendê-lo melhor, vamos tomar um objeto microscópico, a molécula de hidrogênio (H_2), e explorar o modelo proposto na Seção anterior. Com base em dados experimentais, é razoável admitir $\omega_0 = 8.30 \times 10^{14} \text{ rad/s}$, de sorte que: $\hbar\omega_0 = \frac{1}{2\pi}h\omega_0 = \frac{1}{2\pi}(6.626 \times 10^{-34}) \times (8.30 \times 10^{14}) = 8.75 \times 10^{-20} \text{ J}$. Volte à Eq. (8) e perceba que a quantidade $\hbar\omega_0$ caracteriza os “saltos quânticos”, isto é, a separação entre os níveis de energia, $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_0$. Perceba

também o quão diminutos são os saltos quânticos da molécula de H_2 ($\hbar\omega_0 \approx 4 \times 10^{-20}$ J), se comparados às energias encontradas nos problemas usualmente abordados por meio da Mecânica Clássica. A relevância quantitativa da separação $\Delta E = (E_{n+1} - E_n) = \hbar\omega_0$ pode ser estimada pela comparação com a média entre níveis vizinhos, $\bar{E} = \frac{1}{2}(E_{n+1} + E_n) = (n+1)\hbar\omega_0$ (verifique este resultado utilizando a Eq. (8)). Portanto,

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{\hbar\omega_0}{(n+1)\hbar\omega_0} = \frac{1}{(n+1)}. \quad (9)$$

Em um gás de H_2 à temperatura ambiente, essencialmente todas as moléculas ¹ estarão nos níveis de energia $n = 0$ e $n = 1$, de forma que $\Delta E/\bar{E}$ é da ordem de 1, isto é, a separação $\hbar\omega_0$ é um número apreciável na escala definida por \bar{E} , sendo fundamental levar em consideração a quantização da energia.

Como se comporta um oscilador macroscópico frente à quantização da energia? Tomemos, por exemplo, duas esferas leves, $m_A = m_B = 50$ g, e uma mola ordinária, $k_e = 100$ N/m. A massa reduzida das esferas é $\mu = 25$ g, de forma que a frequência angular do sistema será $\omega_0 = \sqrt{k_e/\mu} = \sqrt{100/(25 \times 10^{-3})} = 63.2$ rad/s. Caso apliquemos uma pequena deformação $s = 1$ mm à mola, a energia do sistema massa-mola-massa será $E = (1/2)k_e s^2 = (1/2) \times 63.2 \times (10^{-3})^2 = 3.16 \times 10^{-5}$ J. Note que essa energia, da ordem de dezenas de micro-Joules, é um tanto modesta. Apesar disso, caso apliquemos a Mecânica Quântica ao oscilador macroscópico, veremos que a separação entre os níveis de energia, $\hbar\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \times (6.626 \times 10^{-34}) \times 63.2 = 6.66 \times 10^{-33}$ J é *ínfima*, indicando um contínuo de energias em qualquer sentido prático (a quantização é imperceptível no oscilador macroscópico). Outra forma de perceber esse fato é explorando a Eq. (8), pois esta permite estimar a qual nível (n) corresponde a energia clássica obtida acima ($E = 3.16 \times 10^{-5}$ J):

$$n = \frac{E_n}{\hbar\omega_0} - \frac{1}{2} = \frac{3.16 \times 10^{-5}}{6.66 \times 10^{-33}} - \frac{1}{2} \approx 5 \times 10^{27}.$$

Utilizando a Eq. (9), que manifesta a importância dos saltos quânticos em relação à energia do oscilador, obteremos $\Delta E/\bar{E} = 1/(n+1) \approx 2 \times 10^{-28}$, isto é, a separação entre os níveis de energia é desprezível, permitindo tratar a energia como uma variável contínua (não quantizada), à maneira da Mecânica Clássica.

3. Energia Interna

A energia mecânica de um sistema de partículas isolado, expressa na Eq. (3), pode ser decomposta na energia associada ao movimento de translação do centro de massa (CM), e na energia associada ao movimento relativo ao CM. Por exemplo, o movimento de uma molécula diatômica é mostrado esquematicamente na Fig. 4, onde se destacam o movimento de translação do CM, o movimento vibracional (deformação da molécula que não altera a posição do CM), e rotacional (movimento dos átomos em torno do CM, que também não altera sua posição). As rotações e vibrações são exemplos de movimentos relativos ao CM.

Iremos definir a Energia Interna de um sistema de partículas isolado como a energia mecânica do movimento relativo ao CM, isto é, a translação do CM não será contabilizada como energia interna, embora contribua para a energia mecânica. Tomemos o exemplo do átomo de Bohr, cuja energia é dada na Eq. (4). Na discussão desse modelo, consideramos que a massa do próton era tão maior que a do elétron, que a partícula pesada permaneceria

¹Como veremos adiante na Disciplina $n = 0$ ou $n = 1$, esse fato decorre da Distribuição de Boltzmann.

em repouso, com o elétron orbitando a sua volta. Em termos mais rigorosos, admitimos a aproximação $m_e/m_p \rightarrow 0$, implicando que o CM do sistema recai sobre o próton ². A escolha de um referencial no qual o próton está em repouso é equivalente, portanto, à escolha do referencial no qual o CM do átomo é estacionário. Dessa forma, a Eq. (4) expressa a energia associada ao movimento do elétron em relação ao CM do átomo, constituindo um exemplo de energia interna. De modo semelhante, a expressão para a energia da molécula diatômica, Eq. 7, leva em consideração apenas a energia vibracional, constituindo parte da energia interna do sistema (há também uma parcela da energia interna associada ao movimento rotacional, não considerada na eq. (7)).

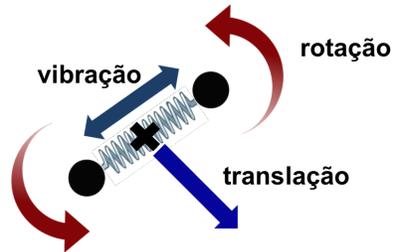


Figura 4: Movimento de uma molécula diatômica, cujo CM é indicado por uma cruz. As setas distinguem os movimentos de translação do CM (que não contribui para a energia interna da molécula), rotação e vibração.

Como último exemplo, tomemos o gás ideal. O gás é um sistema homogêneo, cuja densidade é uniforme e não varia no tempo, de maneira que seu CM está em repouso (no caso de um recipiente cúbico, por exemplo, o CM do gás coincide com o centro do cubo). Dessa forma, todo o movimento das partículas se dá em relação ao CM, isto é, o movimento de translação das moléculas individuais (que não acarreta translação do CM do gás), bem como seus movimentos de rotação e vibração, contribuem para a energia interna do sistema.

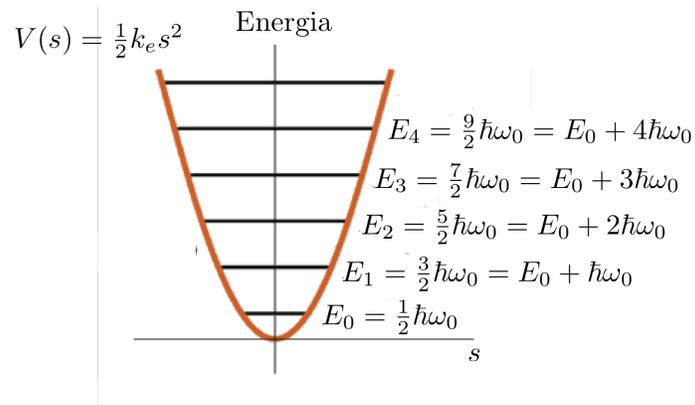


Figura 5: Energia do oscilador harmônico quântico. A curva laranja representa a energia potencial, $V(s) = \frac{1}{2}k_e s^2$, onde s é a coordenada que descreve a deformação da mola. As linhas horizontais indicam os níveis de energia, $E_n = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$.

²A posição do CM é dada por $\vec{r}_{CM} = (m_e/M)\vec{r}_e + (m_p/M)\vec{r}_p$, onde $M = (m_e + m_p)$ é a massa do átomo. No limite $m_e/m_p \rightarrow 0$, teremos $(m_e/M) \rightarrow 0$ e $(m_p/M) \rightarrow 1$, donde $\vec{r}_{CM} \rightarrow \vec{r}_p$.

4) O Oscilador Harmônico Simples.

Embora já tenhamos discutido alguns aspectos do oscilador harmônico quântico nas Seções anteriores, iremos abordá-lo em maior detalhe, pois será utilizado na construção do modelo de sólido a ser explorado na Disciplina. Na Fig. 5, a curva laranja indica a energia potencial do oscilador, $V(s) = \frac{1}{2}k_e s^2$, onde s é a coordenada que descreve a deformação da mola, e as linhas horizontais indicam os níveis de energia, de acordo com a Eq. (8). Perceba que os níveis são igualmente espaçados ($\Delta E = \hbar\omega_0$), como discutido anteriormente, e que a energia de qualquer nível de energia, para $n > 0$, pode ser expressa como $E_n = E_0 + n\hbar\omega_0$, onde $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ é a energia do nível mais baixo. A mecânica Clássica permite que um oscilador tenha qualquer energia ($0 \leq E < \infty$), mas a Mecânica Quântica apenas permite as energias E_0, E_1, E_2 , etc. O “salto” $\hbar\omega_0$ entre níveis de energia vizinhos é usualmente referido como *quantum* de energia do oscilador, cujo plural é *quanta*. Assim, o nível E_1 excede a energia do nível mais baixo (E_0) por um quantum; E_2 excede E_0 por dois quanta; e assim sucessivamente.

Outro aspecto a salientar, é o fato de que a energia E_0 , embora possa ser importante em algumas situações, será ignorada aqui. No que segue, sempre iremos expressar a energia do oscilador em relação a E_0 , isto é,

$$E_n = n\hbar\omega_0 . \quad (10)$$

Isso significa que E_n , dentro da convenção adotada, não expressará a energia do oscilador propriamente dita, mas o número de quanta de energia acima de E_0 . A Fig. 6 ilustra um tipo de diagrama que será muito utilizado na Disciplina, composto pela curva de energia potencial (laranja), pelos possíveis níveis de energia (linhas horizontais) e por um círculo que indica a energia do oscilador. O oscilador representado pelo diagrama à esquerda está no nível de energia mais baixo, $E = 0$, pois o círculo está colocado sobre a linha do nível $n = 0$. No diagrama central, temos um oscilador com energia $E = E_1 = \hbar\omega_0$, também indicada pela posição do círculo. Finalmente, no diagrama da direita, a energia do oscilador é $E = E_4 = 4\hbar\omega_0$.

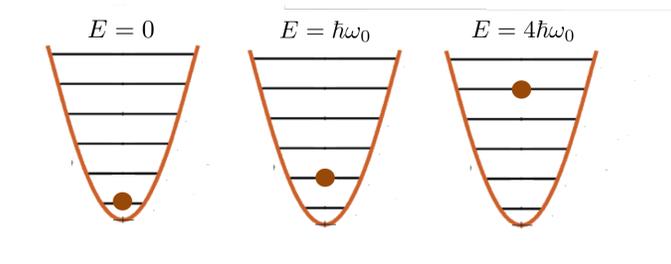


Figura 6: Diagramas para representação da energia de um oscilador quântico, nos quais, a exemplo da Fig. 5, a linha laranja representa a energia potencial $V(s) = (1/2)k_e s^2$ e as linhas horizontais indicam os níveis de energia. O círculo indica a energia do oscilador, isto é, em qual dos níveis de energia o sistema se encontra. No diagrama à esquerda, o círculo indica que o oscilador está no nível de energia mais baixo, que convencionamos ser $E = 0$. No diagrama central, o oscilador está um quantum de energia acima do nível mais baixo, isto é, $E = \hbar\omega_0$, enquanto no diagrama à direita o oscilador tem quatro quanta de energia acima do nível mais baixo, $E = 4\hbar\omega_0$.