



Lista 05

Ensemble Canônico com Interações

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA
4302401 - MECÂNICA ESTATÍSTICA
SÍLVIO R. A. SALINAS
3 DE AGOSTO DE 2023

Bruno Gehlen F. da Silva
Nº USP 12556980
brunogfdsilva@usp.br

Instituto de Física - USP
Rua do Matão, N. 1371, CEP 05508-090
Cidade Universitária, São Paulo - Brasil

Exercício 1

A equação de van der Waals para um fluido simples é dada por

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$

em que p é a pressão, v é o volume por partícula, T é a temperatura absoluta e a e b são dois parâmetros positivos.

Letra a)

Para densidades $\rho = 1/v$ pequenas, mostre que

$$\frac{p}{k_B T \rho} = 1 + B(T)\rho + \mathcal{O}(\rho^2)$$

com o segundo coeficiente do virial,

$$B(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

Resposta:

Utilizando a equação de van der Waals dada, é possível manipular-la de modo que:

$$(p + a\rho^2) \left(\frac{1}{\rho} - b\right) = k_B T \Rightarrow p + a\rho^2 = \frac{k_B T}{1/\rho(1 - b\rho)} \Rightarrow \frac{p}{k_B T \rho} + \frac{a\rho}{k_B T} = (1 - b\rho)^{-1}$$

analisando-a, é possível expandir o termo $(1 - b\rho)^{-1}$ em uma Série de Taylor para os termos inferiores a ρ^2 [$(1 - b\rho)^{-1} = 1 + b\rho + \mathcal{O}(\rho^2)$], e então é possível obter, por álgebra, que

$$\frac{p}{k_B T \rho} = 1 + \underbrace{b\rho - \frac{a\rho}{k_B T}}_{B(T)\rho} + \mathcal{O}(\rho^2) \Rightarrow \boxed{\frac{p}{k_B T \rho} = 1 + B(T)\rho + \mathcal{O}(\rho^2)}$$

Letra b)

No contexto de ensemble canônico para um gás clássico de N partículas interagentes, contidas num recipiente de volume V , submetidas a um potencial de pares do tipo Lennard-Jones, verifique a

função canônica de partição

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} Q_N$$

com

$$Q_N = \prod_{i=1}^N \left(\int d^3 \vec{r}_i \right) \exp \left[-\beta \sum_{i < j} \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right]$$

Levando em conta a forma do potencial, verifique a conveniência de introduzir uma função limitada,

$$f = \exp(-\beta\phi) - 1$$

e escrever a expansão,

$$\exp \left[-\beta \sum_{i < j} \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \dots,$$

em que são abandonados termos de ordem superior.

Em primeira ordem nesse desenvolvimento em termos de f_{ij} , mostre que a pressão é dada por

$$p = \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{2v^2} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 f(r)$$

de onde é possível obter a forma do termo $B(T)$ da expansão para densidades pequenas,

$$\frac{p}{k_B T \rho} = 1 + B(T)\rho + \mathcal{O}(\rho^2)$$

Resposta:

Para um determinado gás clássico de N partículas constituintes, as quais estão contidas em um reservatório de volume V , é possível definir seu hamiltoniano como as somas das contribuições dos momentos lineares e do potencial por pares de Leonard-Jones, dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad \text{com} \quad \Phi = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

Agora, para a sua Função Canônica de Partição, é possível integrar seu o espaço de fase, sobre

todo o volume V onde o gás está contido, e assim obter que

$$Z = \prod_{i=1}^N \int_V d^{3N} r_i \cdot \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p_i \cdot \exp(-\beta \mathcal{H})$$

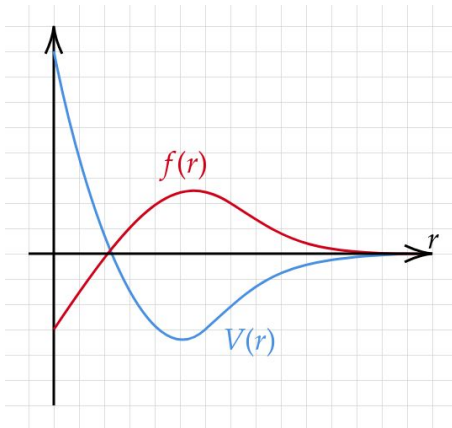
a qual, aplicando o hamiltoniano encontrado e manipulando para resolver as integrais, além de aplicar um fator de possíveis correções quânticas, é possível encontrar que

$$\begin{aligned} Z &= \prod_{i=1}^N \int_V d^{3N} r_i \cdot \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p_i \cdot \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \Phi(\mathbf{r}_N) \right) \right] \frac{1}{N! h^{3N}} \\ &= \prod_{i=1}^N \int_V d^{3N} r_i \exp \left[-\beta \sum_{i<j} \Phi(\mathbf{r}_N) \right] \cdot \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p_i \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \cdot \frac{1}{N! h^{3N}} \end{aligned}$$

onde é possível notar que a mesma se reduz trivialmente para integrais gaussianas generalizadas para $3N$ dimensões, fornecendo por fim que a mesma pode ser reduzida para

$$\boxed{Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} Q_N} \quad \text{onde} \quad \boxed{Q_N = \prod_{i=1}^N \int_V d^3 \mathbf{r}_i \cdot \exp \left[-\beta \sum_{i<j} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right]} \quad (1.2.1)$$

Sabendo que o potencial interativo do tipo Leonard-Jones fornecido pode ser esquematicamente representado por um poço de potencial, onde $\phi(0) \rightarrow \infty$ e $\phi(\infty) \rightarrow 0$, é útil a introdução de uma função inversa ao potencial dada por



$$\boxed{f_{ij}(\mathbf{r}) = \exp[-\beta \phi_{ij}(\mathbf{r})] - 1}$$

as quais estão esboçadas na Figura ?? . A partir dela, define-se o potencial em função da mesma:

$$\boxed{\phi_{ij}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\beta} \ln [1 + f_{ij}(\mathbf{r})]}$$

que, aplicado-a no exponencial de Q_N na Equação 1.2.1, é possível reduzi-la para o produto

$$\exp \left[-\beta \sum_{i<j} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] = \prod_{i<j} (1 + f_{ij}(\mathbf{r})) = (1 + f_{i1})(1 + f_{i2})(1 + f_{i3}) \dots \xrightarrow{(*)} 1 + \sum_{i<j} f_{ij}(\mathbf{r})$$

onde a expansão (*) pode ser justificada sabendo que são desejados termos de ordem inferior.

Sendo assim, tem-se que a função Q_N pode ser escrita como

$$Q_N = \prod_{i=1}^N \int_V d^3\mathbf{r}_i \cdot \exp \left[-\beta \sum_{i<j} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] = \prod_{i=1}^N \int_V d^3\mathbf{r}_i \cdot \left[1 + \sum_{i<j} f_{ij}(\mathbf{r}) \right]$$

onde $\sum_{i<j} f_{ij}(\mathbf{r})$ é o termo dominante, e sabendo que devido à semelhança entre as integrais somadas e tal soma ser para $i < j$, é possível reescreve-la como

$$Q_N = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \sum_{i<j} \int d^3r_i d^3r_j f_{ij}$$

onde, numa mudança de variável, é possível reescrever a somatória de integrais para $i < j$ como

$$\sum_{i<j} \int d^3r_i d^3r_j f_{ij} = V \underbrace{\int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) d^3r}_I \quad (1.2.2)$$

e então, por fim, Q_N pode ser escrita como

$$Q_N = V^N \left[1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) d^3r \right]$$

Com todas as informações coletadas a partir dos cálculos realizados, em busca de encontrar a pressão do sistema, calcula-se a Energia Livre de Helmholtz por partícula no limite termodinâmico, a qual é definida como $f = -1/\beta \cdot \ln Z$. Sendo assim, tem-se que

$$f = -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \frac{1}{N} \ln Z \quad (1.2.3)$$

Focando no $\ln Z$, obtém-se que

$$\ln Z = \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} + \ln Q_N - \underbrace{N \ln N - N}_{\text{Exp. de Stirling}} - 3N \ln h$$

Onde $\ln Q_N = N \ln V + \ln \left[1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) d^3r \right]$

e utilizando uma Expensão em Série de Taylor para $\ln(1+x)$, é possível calcular que o logaritmo torna-se $\ln(1+x) = -\sum_{k=1}^\infty ((-1)^k x^k)/k = x - x^2/2 + x^3/3 - x^4/4 + \mathcal{O}(x^5)$.

Então, descartando os termos de ordem superior ($\geq x^2$), e retornando à Equação 1.2.3, conclui-se que a mesma se reduz para

$$\begin{aligned}
 f &= -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \frac{1}{N} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \frac{1}{N} \left[\frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} + \ln Q_N - N \ln N - N - 3N \ln h \right] \\
 &= -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \frac{1}{N} \left[\frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} + N \ln V + \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) d^3r - N \ln N - N - 3N \ln h \right] \\
 &= -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \left[\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} + \ln V/N + \frac{(N-1)}{2V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) d^3r - \ln N - 1 - 3 \ln h \right] \\
 \Rightarrow f(T, v) &= -\frac{3k_B T}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} - k_B T \ln v + \frac{k_B T(N-1)}{2V} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) d^3r + 3k_B T \ln h
 \end{aligned}$$

Agora, sabendo que $-p = (\partial_v f)_T$, finalmente obtém-se que

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \Rightarrow p = \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{2v^2} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr$$

Letra c)

Considere agora um potencial intermolecular da forma

$$\phi = \begin{cases} \infty; & 0 < r < r_0; \\ -\phi_0; & r_0 < r < 2r_0; \\ 0; & r > 2r_0 \end{cases}$$

em que $\phi_0 > 0$ é uma constante muito pequena.

Utilize o formalismo anterior para mostrar que o coeficiente $B(T)$ tem a mesma dependência da temperatura prevista pela equação de van der Waals,

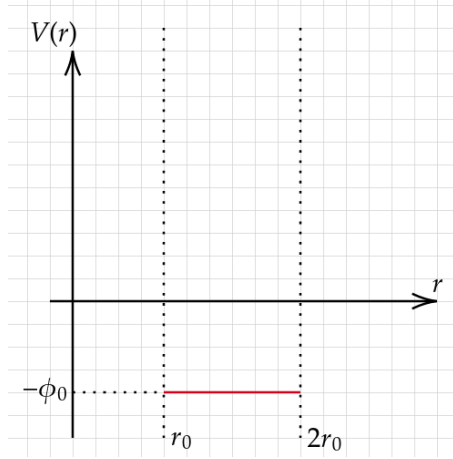
$$B(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

Note que $a = 0$ quando $\phi_0 = 0$ (isto é, no caso de um potencial intermolecular de esfera dura)

O problema do potencial de esfera dura foi muito estudado. Por curiosidade, veja o artigo relativamente recente, Calculation of higher order virial coefficients with applications to hard and soft spheres, R. J. Wheatley, Phys. Rev. Lett. 110, 200601 (2013), em que os coeficientes para esferas duras são calculados até décima segunda ordem... Talvez haja cálculos mais recentes ainda...

Resposta:

Tomando o potencial intermolecular dado, aplicando o mesmo para definir a função $f_{ij}(\mathbf{r})$ a qual foi definida anteriormente, sobre a situação:



$$f = \begin{cases} -1; & 0 < r < r_0; \\ \exp[\beta\phi_0] - 1; & r_0 < r < 2r_0; \\ 0; & r > 2r_0 \end{cases}$$

onde o gráfico do potencial dado está na Figura 1.3. Assim, é possível aplica-la na integral I da Equação 1.2.2, para então reaplica-la sobre a pressão p encontrada. Substituindo, encontra-se

$$\begin{aligned} \int_0^\infty 4\pi r^2 f(r) dr &= 4\pi \left[\int_0^{r_0} r^2 (-1) dr + \int_{r_0}^{2r_0} r^2 \exp[\beta\phi_0] - r^2 dr + \int_{2r_0}^\infty r^2 0 dr \right] \\ &= 4\pi \left(-\frac{r_0^3}{3} \right) + 4\pi \exp[\beta\phi_0] \frac{7}{3} r_0^3 - 4\pi \frac{7}{3} r_0^3 = \frac{28}{3} \pi r_0^3 (\exp[\beta\phi_0] - 1) - \frac{4}{3} \pi r_0^3 \\ \Rightarrow p &= \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{2v^2} \left(\frac{28}{3} \pi r_0^3 (\exp[\beta\phi_0] - 1) - \frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) \\ &= \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{v^2} \frac{14}{3} \pi r_0^3 (\exp[\beta\phi_0] - 1) + \frac{k_B T}{v^2} \frac{2}{3} \pi r_0^3 \end{aligned}$$

a qual, devido à baixa ordem de grandeza do potencial, é possível a expansão em Taylor do termo exponencial, onde $\exp(-x) = 1 - x + \mathcal{O}(x^2)$, e aplicando-o à pressão, finalmente é encontrado que

$$\begin{aligned} p &= \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{v^2} \frac{14}{3} \pi r_0^3 (\exp[\beta\phi_0] - 1) + \frac{k_B T}{v^2} \frac{2}{3} \pi r_0^3 \\ &= \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{v^2} \frac{14}{3} \pi r_0^3 \beta \phi_0 + \frac{k_B T}{v^2} \frac{2}{3} \pi r_0^3 \\ &= \frac{k_B T}{v} + \frac{k_B T}{v^2} \left(\frac{2}{3} \pi r_0^3 - \frac{14}{3} \pi r_0^3 \frac{\phi_0}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

e utilizando o formalismo de van der Waals para um fluido simples, nota-se que

$$\boxed{\frac{p}{k_B T \rho} = 1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \rho} \quad \text{onde} \quad \boxed{b = \frac{2\pi r_0^3}{3}, a = \frac{14\pi r_0^3 \phi_0}{3} \text{ e } \rho = \frac{1}{v}}$$

Exercício 2

Considere um sistema magnético de N íons localizados, em uma dimensão, a uma temperatura T , na presença de um campo externo H . A energia deste sistema é dada por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1,3,5,\dots,N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

em que os parâmetros J , μ_0 e H são positivos, e $\sigma_i = \pm 1$ para qualquer sítio i . Suponha que N seja um número par e observe que a primeira soma é restrita aos valores ímpares de i .

Letra a)

Obtenha a função de partição canônica desse sistema e calcule a energia interna por spin, $u = \langle \mathcal{H} \rangle / N$. Esboce um gráfico de u contra a temperatura.

Resposta:

Para encontrara a função de partição canônica do sistema em questão, é possível defini-la como

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[-\beta \mathcal{H}] = \exp \left[-\beta \left(-J \sum_{i=1,3,5,\dots,N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i \right) \right] \\ &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{i=1,3,5,\dots,N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} \right] \exp \left[\beta \mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i \right] \end{aligned}$$

analisando a linearidade e permutação das somas, é possível reduzi-la para termos de σ_1 e σ_2 , os dois valores possíveis para o spin, para $N/2$ duplas de íons, e portanto encontrar

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[\beta J \sigma_1 \sigma_2]^{N/2} \exp[\beta \mu_0 H \sigma_1 + \sigma_2]^{N/2} = \left[\sum_{\sigma_1, \sigma_2} \exp[\beta J \sigma_1 \sigma_2 + \beta \mu_0 H (\sigma_1 + \sigma_2)] \right]^{N/2}$$

a qual, a partir das 4 permutações possíveis ($\sigma_1 = \pm 1, \sigma_2 = \pm 1$), transforma-se em

$$\begin{aligned} Z &= \{ \exp[\beta J + 2\beta \mu_0 H] + \exp[-\beta J] + \exp[-\beta J] + \exp[\beta J - 2\beta \mu_0 H] \}^{N/2} \\ &= \{ \exp(\beta J) \cdot [\exp(2\beta \mu_0 H) + \exp(2\beta \mu_0 H)] + 2 \exp(-\beta J) \}^{N/2} \\ &\quad * [2 \cosh(2\beta \mu_0 H)] \\ &\Rightarrow \boxed{Z = [\exp(\beta J) 2 \cosh(2\beta \mu_0 H) + 2 \exp(-\beta J)]^{N/2}} \end{aligned}$$

Em posse da função de partição, é possível calcular a energia interna por spin, definida por

$$u = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_1^{N/2}}{\partial \beta} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$$

onde $Z_1 = \exp(\beta J) 2 \cosh(2\beta \mu_0 H) + 2 \exp(-\beta J)$. Calculando-a:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \Rightarrow \boxed{u = u(T) = \frac{-\exp(2J/k_B T) \sinh(2H\mu_0/k_B T) H\mu_0 + J}{\exp(2J/k_B T) \cosh(2H\mu_0/k_B T) + 1} - \frac{J}{2}}$$

e esboçando um gráfico da mesma, é encontrado que

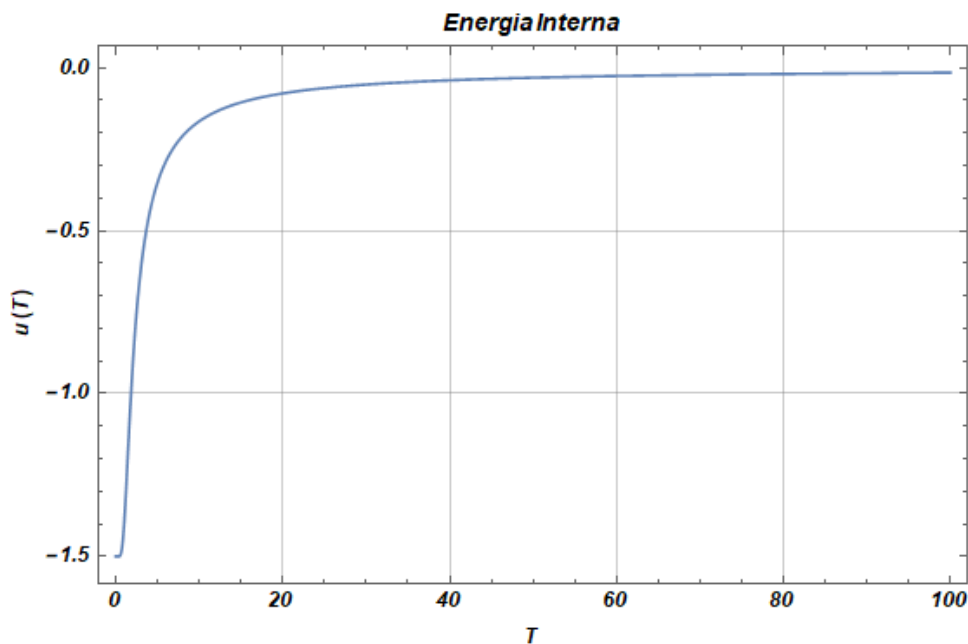


Figura 1: Energia Interna em função da Temperatura. Todas as constantes foram consideradas como unitárias para o esboço do gráfico. No limite $T \rightarrow 0$, tem-se $u(T) \rightarrow -1.5$ (graficamente, pois limite indeterminado) e $T \rightarrow \infty$, a energia se anula.

Letra b)

Obtenha uma expressão para a entropia por spin, $s = s(T, H)$. Esboce o gráfico da entropia a campo nulo $s(T, H = 0)$ contra a temperatura T .

Resposta:

Para o cálculo da entropia por spin do sistema, retomando a função de partição já encontrada, sabe-se que a mesma pode ser obtida a partir da energia livre de Helmholtz, $f = -1/\beta \ln Z$ sobre o limite termodinâmico. Sendo assim, tem-se que

$$f = -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \frac{1}{N} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \frac{1}{2} \ln Z_1$$

$$f(T, H) = -\frac{1}{2} T k_B \ln \left(2 \exp\left(\frac{j}{T k_B}\right) \cosh\left(\frac{2h\mu_0}{T k_B}\right) + 2 \exp\left(-\frac{j}{T k_B}\right) \right)$$

e então a entropia por spin é dada por

$$s = s(T, H) = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_H =$$

$$= \frac{k_B}{2} \ln \left[2 \exp\left(\frac{j}{T k_B}\right) \cosh\left(\frac{2h\mu_0}{T k_B}\right) + 2 \exp\left(-\frac{j}{T k_B}\right) \right]$$

$$+ \frac{2j - 2h\mu_0 \exp(2j/T k_B) \sinh(2h\mu_0/T k_B)}{(1/2T) \exp(2j/T k_B) \cosh(2h\mu_0/T k_B) + (1/2T)} - \frac{j}{2T}$$

e para a entropia a campo nulo, $s(T, H = 0)$, tem-se que

$$s = s(T, H = 0) = \frac{k_B}{2} \ln \left[4 \cosh\left(\frac{j}{T k_B}\right) \right] - \frac{j \tanh(j/T k_B)}{2T}$$

e esboçando um gráfico da mesma, é encontrado que

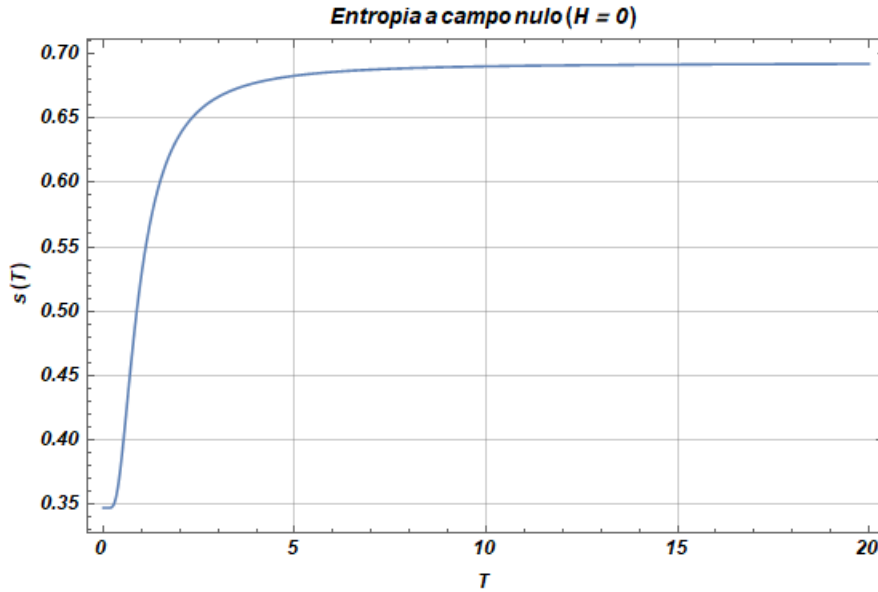


Figura 2: Entropia em função da Temperatura com campo H nulo. Todas as constantes foram consideradas como unitárias para o esboço. Em $T \rightarrow 0$, $s(T) \rightarrow 0$ e em $T \rightarrow \infty$, $s(T) \rightarrow k_B \ln 2$.

Letra c)

Obtenha uma expressão para a magnetização por partícula

$$m = m(T, H) = \frac{1}{N} \left\langle \mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle$$

Resposta:

Para a magnetização por partícula, semelhante ao que foi feito em relação à entropia, sabe-se que a mesma também pode ser obtida por meio da energia livre de Helmholtz, mas dessa vez, sendo derivada em relação a H . Portanto

$$m = m(T, H) = - \left(\frac{\partial f}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0 \sinh(2\mu_0 H/k_B T)}{\exp(-2J/k_B T) + \cosh(2\mu_0 H/k_B T)}$$

Letra d)

Obtenha uma expressão para a susceptibilidade magnética,

$$\chi = \chi(T, H) = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T$$

Esboce um gráfico de $\chi(T, H)$ contra a temperatura

Resposta:

Para a susceptibilidade magnética, como dado no enunciado, basta derivadas a magnetização por partícula, encontrada no item anterior, em relação o campo externo. Sendo assim, tem-se que

$$\chi = \chi(T, H) = - \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{2\mu_0^2 \exp\left(\frac{2J}{Tk_B}\right) \left[\cosh\left(\frac{2H\mu_0}{Tk_B}\right) + \exp\left(\frac{2J}{Tk_B}\right) \right]}{Tk_B \left[\exp\left(\frac{2J}{Tk_B}\right) \cosh\left(\frac{2H\mu_0}{Tk_B}\right) + 1 \right]^2}$$

e para campo nulo, $\chi(T, H = 0)$, encontra-se que

$$\chi = \chi(T, H = 0) = \frac{\mu_0^2 \left(\tanh\left(\frac{J}{Tk_B}\right) + 1 \right)}{Tk_B}$$

e esboçando um gráfico da mesma, é encontrado que

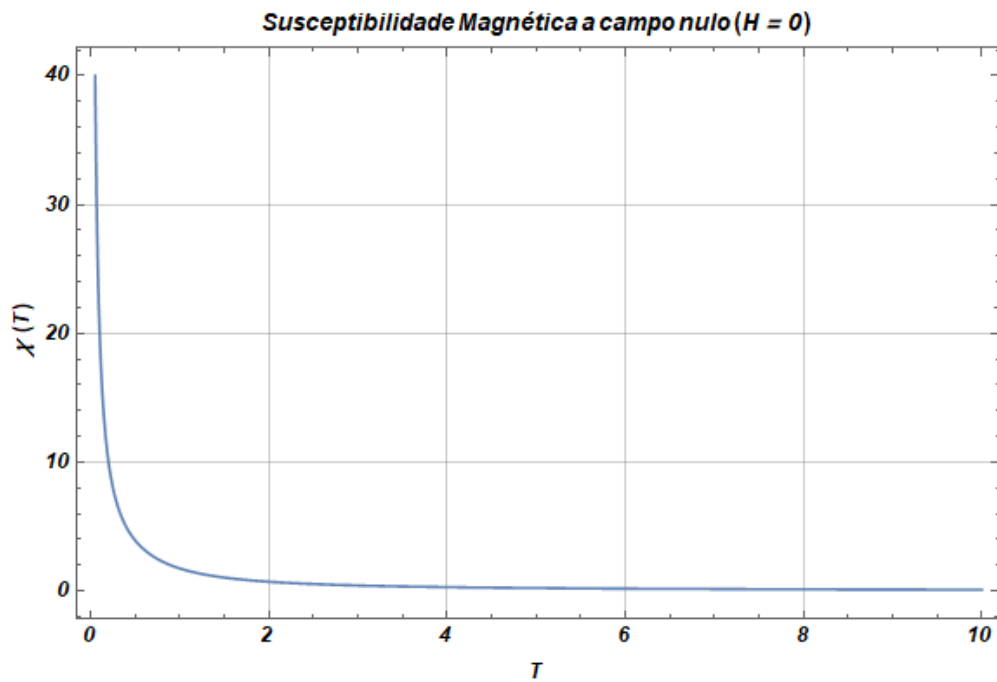


Figura 3: Susceptibilidade Magnética em função da Temperatura com campo H nulo. Todas as constantes foram consideradas unitárias para esboço. Em $T \rightarrow 0$, $\chi(T) \rightarrow \infty$ e $T \rightarrow \infty$, $\chi(T) \rightarrow 0$.

Exercício 3

Numa abordagem quântica muito simples, a função de partição de molécula única associada aos graus vibracionais de liberdade é dada pela expressão usual do oscilador harmônico,

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0,1,2,\dots} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]$$

em que $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e ω é uma frequência angular fundamental

Letra a)

Costuma-se definir uma temperatura vibracional típica, $k_B T_{\text{vib}} = \hbar \omega$, tal que

$$Z_{\text{vib}} \sim \frac{T}{T_{\text{vib}}}$$

Para $T \gg T_{\text{vib}}$. Verifique que se recuperam todos os resultados clássicos nessa situação mostre que o calor específico se anula exponencialmente no outro extremo de temperaturas, $T \ll T_{\text{vib}}$

Resposta:

Dada a função de partição de uma única molécula, nota-se que a mesma pode ser reescrita como

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0,1,2,\dots} \exp[-\beta \hbar \omega n] \exp[-\beta \hbar \omega / 2] = \exp[-\beta \hbar \omega / 2] \sum_{n=0,1,2,\dots} \exp[-\beta \hbar \omega n]$$

e explorando a série fornecida no segundo termo, dependente de n , é possível apresentá-la na forma

$$\exp[-\beta \hbar \omega / 2] \frac{\exp[\beta \hbar \omega]}{\exp[\beta \hbar \omega] - 1} = \frac{\exp[-\beta \hbar \omega / 2]}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega]} \Rightarrow Z_{\text{vib}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)}$$

o que também foi visto na Questão 3. da Série de Exercícios 4. Com a aplicação da definição de temperatura vibracional típica, encontra-se que

$$Z_1 = \frac{1}{2 \sinh(T_{\text{vib}}/2T)} \stackrel{(*)}{\approx} \frac{T}{T_{\text{vib}}} - \frac{T_{\text{vib}}}{24T} + \mathcal{O}(T^3) \stackrel{(**)}{\approx} \frac{T}{T_{\text{vib}}}$$

onde as aproximações (*) e (**) justificam-se como uma expansão em Série de Taylor, aplicada à situação $T \gg T_{\text{vib}}$ em questão.

Em busca de demonstrar a recuperação dos resultados termodinâmicos clássicos, define-se a energia interna como

$$u = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}^N}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln (k_B \beta)^{-1}}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

a entropia como

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z\right) = \left[\frac{\partial k_B T}{\partial T} \ln (T/T_{\text{vib}}) + k_B T \frac{\partial \ln (T/T_{\text{vib}})}{\partial T}\right] \\ = k_B \ln \left(\frac{T}{T_{\text{vib}}}\right) + k_B$$

por fim, define-se o calor específico como

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = k_B$$

retomando todos os resultados clássicos anteriormente discutidos ao longo da disciplina.

Agora, no outro extremo de temperaturas, onde $T \ll T_{\text{vib}}$, não é possível utilizar a aproximação em Série de Taylor, e portanto, retorna-se para

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}^N}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{2 \sinh (\beta \hbar \omega / 2)}\right)\right] \\ = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{2} \omega \hbar \coth \left(\frac{\beta \omega \hbar}{2}\right)\right] \Rightarrow c = \frac{k_B T_{\text{vib}}^2 \text{csch}^2 (T_{\text{vib}}/2T)}{4T^2}$$

manipulando o resultado obtido, encontra-se que

$$c = \frac{k_B T_{\text{vib}}^2}{4T^2} \text{csch}^2 (T_{\text{vib}}/2T) = k_B \left(\frac{T_{\text{vib}}}{T}\right)^2 \frac{1}{\exp[T_{\text{vib}}/2T] - \exp[-T_{\text{vib}}/2T]}$$

devido à dimensionalidade do termo exponencial, é possível expandi-lo em Taylor, resultando em

$$c = \frac{k_B}{4} \left(\frac{T_{\text{vib}}}{T}\right)^2 \exp\left[-\frac{T_{\text{vib}}}{T}\right]$$

demonstrando que para tal extremo, o calor específico se anula exponencialmente.

Letra b)

A quantização do movimento rotacional (do momento angular associado ao rotor) é um pouco mais envolvida. Nas disciplinas introdutórias de mecânica quântica, vocês vão aprender que

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{J=0,1,2,\dots} (2J+1) \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} J(J+1) \right]$$

em que $I = 2ma^2$ é o momento de inércia do rotor e o número quântico J está associado ao momento angular. Essa soma é mais complicada, mas também dá origem a uma temperatura característica, $k_B T_{\text{rot}} = \hbar^2/2I$, que deve ser comparada com T_{vib} para dar uma ideia de relevância de cada conjunto de graus de liberdade. Numericamente não é difícil de esboçar o perfil do calor específico com a temperatura. No limite de baixas temperaturas ($T \ll T_{\text{rot}}$), mostre que o calor específico vai a zero exponencialmente.

Resposta:

Em busca do calor específico, primeiro deve ser encontrada a energia interna do sistema. Sendo assim, manipulando a nova função de partição fornecida, encontra-se que

$$\begin{aligned} Z_{\text{vib}} &= \sum_{J=0,1,2,\dots} (2J+1) \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2I} J(J+1) \right] = \sum_{J=0,1,2,\dots} (2J+1) \exp \left[-\frac{T_{\text{rot}}}{T} J(J+1) \right] \\ &= \sum_{J=0,1,2,\dots} (2J+1) \exp \left[-\frac{T_{\text{rot}}}{T} J^2 - \frac{T_{\text{rot}}}{T} J \right] \\ &= \sum_{J=0,1,2,\dots} \frac{2J}{\exp[(T_{\text{rot}}/T)J^2 + (T_{\text{rot}}/T)J]} + \frac{1}{\exp[(T_{\text{rot}}/T)J^2 + (T_{\text{rot}}/T)J]} \end{aligned}$$

a qual, no limite de baixíssimas temperaturas, possui a razão (T_{rot}/T) muito alta, e assim é possível aproximar o somatório para os seus dois primeiros termos, visto que os sucessores se aproximam rapidamente de 0:

$$Z_1 = 1 + \frac{3}{\exp[2(T_{\text{rot}}/T)]}$$

Em posse da função de partição adaptada e sabendo que $T_{\text{vib}} = \hbar^2/2Ik_B$, busca-se a energia:

$$\begin{aligned} u &= -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}^N}{\partial \beta} = \frac{3\hbar^2}{I} \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{I} \right] \Rightarrow \frac{3\hbar^2}{I} \exp \left[-\frac{2T_{\text{rot}}}{T} \right] \\ \Rightarrow c &= \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{6\hbar^2 T_{\text{rot}}}{IT^2} \exp \left(-\frac{2T_{\text{rot}}}{T} \right) = 12k_B \left(\frac{T_{\text{rot}}}{T} \right)^2 \exp \left[-\frac{2T_{\text{rot}}}{T} \right] \end{aligned}$$

demonstrando assim que o calor específico tende a zero de uma maneira exponencial, pois a mesma.