

# A Teoria de Ensemble de Gibbs – 2

Alexandre Diehl

Departamento de Física – UFPel



## Sistema de $N$ osciladores clássicos (unidimensionais, localizados e não interagentes)

(Salinas, problema 5, capítulo 2)

Considere um sistema clássico de  $N$  osciladores harmônicos unidimensionais, localizados e muito fracamente interagentes, cujo hamiltoniano pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2 \right],$$

onde  $m$  é a massa e  $k$  é uma constante elástica. Obtenha uma expressão para o volume do espaço de fase acessível ao sistema, quando  $E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$ , com  $\delta E \ll E$ .

Este modelo clássico para as vibrações elásticas de um sólido produz um calor específico constante com a temperatura (lei de Dulong e Petit). O sólido de Einstein, que é a versão quântica desse modelo, é capaz de produzir um calor específico que diminui com a temperatura, em concordância qualitativa com os dados experimentais.



## Sistema de $N$ osciladores clássicos (unidimensionais, localizados e não interagentes)

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2 \right]$$

Volume do espaço de fase ( $2N$ -dimensões)

$$\Omega = \underbrace{\int \int \dots \int dx_1 dx_2 \dots dx_N}_{\frac{2E}{k} \leq x_1^2 + \dots + x_N^2 \leq \frac{2}{k}(E + \delta E)} \underbrace{\int \int \dots \int dp_1 dp_2 \dots dp_N}_{2mE \leq p_1^2 + \dots + p_N^2 \leq 2m(E + \delta E)}$$

Podemos calcular os volumes nos espaços de posição e momento separadamente, se identificarmos o **volume de uma hipersfera** de raio  $R$ , num espaço de dimensão  $n$ , como

$$V_n(R) = \underbrace{\int \int \dots \int}_{0 \leq x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 dx_2 \dots dx_n$$





## Sistema de $N$ osciladores clássicos (unidimensionais, localizados e não interagentes)

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2 \right]$$

Volume do espaço de fase ( $2N$ -dimensões)

$$\Omega = \underbrace{\int \int \dots \int dx_1 dx_2 \dots dx_N}_{\frac{2E}{k} \leq x_1^2 + \dots + x_N^2 \leq \frac{2}{k}(E + \delta E)} \underbrace{\int \int \dots \int dp_1 dp_2 \dots dp_N}_{2mE \leq p_1^2 + \dots + p_N^2 \leq 2m(E + \delta E)}$$

Hipercorôa esférica de raio  $R$  e espessura  $\delta R$ , num espaço  $n$ -dimensional

$$\Omega_n(R; \delta R) = C_n R^{n-1} \delta R \quad \rightarrow \quad \text{ver Salinas, Apêndice A.4}$$

**Espaço  $x$ :**  $n = N$  e  $R = \sqrt{\frac{2E}{k}} \rightarrow \delta R = \frac{1}{2} \left( \frac{2E}{k} \right)^{-1/2} \frac{2}{k} \delta E = \frac{1}{k} \left( \frac{k}{2E} \right)^{1/2} \delta E = \left( \frac{1}{2k} \right)^{1/2} \frac{\delta E}{E^{1/2}}$

$$\Omega_N \left( \sqrt{\frac{2E}{k}}; \delta R \right) = A_N \left( \frac{2E}{k} \right)^{\frac{1}{2}(N-1)} \left( \frac{1}{2k} \right)^{1/2} \frac{\delta E}{E^{1/2}}$$



## Sistema de $N$ osciladores clássicos (unidimensionais, localizados e não interagentes)

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{1}{2m} p_j^2 + \frac{1}{2} k x_j^2 \right]$$

Volume do espaço de fase ( $2N$ -dimensões)

$$\Omega = \underbrace{\int \int \dots \int dx_1 dx_2 \dots dx_N}_{\frac{2E}{k} \leq x_1^2 + \dots + x_N^2 \leq \frac{2}{k}(E + \delta E)} \underbrace{\int \int \dots \int dp_1 dp_2 \dots dp_N}_{2mE \leq p_1^2 + \dots + p_N^2 \leq 2m(E + \delta E)}$$

Hipercorôa esférica de raio  $R$  e espessura  $\delta R$ , num espaço  $n$ -dimensional

$$\Omega_n(R; \delta R) = C_n R^{n-1} \delta R \quad \rightarrow \quad \text{ver Salinas, Apêndice A.4}$$

$$\text{Espaço } p: n = N \quad \text{e} \quad R = \sqrt{2mE} \quad \rightarrow \quad \delta R = \frac{1}{2} (2mE)^{-1/2} 2m \delta E = \frac{m}{\sqrt{2mE}} \delta E = \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} \frac{\delta E}{E^{1/2}}$$

$$\Omega_N(\sqrt{2mE}; \delta R) = B_N (2mE)^{\frac{1}{2}(N-1)} \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} \frac{\delta E}{E^{1/2}}$$



## Sistema de $N$ osciladores clássicos (unidimensionais, localizados e não interagentes)

$$\Omega = \Omega_N \left( \sqrt{\frac{2E}{k}}; \delta R \right) \Omega_N \left( \sqrt{2mE}; \delta R \right) \left\{ \begin{array}{l} \Omega_N \left( \sqrt{\frac{2E}{k}}; \delta R \right) = A_N \left( \frac{2E}{k} \right)^{\frac{1}{2}(N-1)} \left( \frac{1}{2k} \right)^{1/2} \frac{\delta E}{E^{1/2}} \\ \Omega_N \left( \sqrt{2mE}; \delta R \right) = B_N (2mE)^{\frac{1}{2}(N-1)} \left( \frac{m}{2} \right)^{1/2} \frac{\delta E}{E^{1/2}} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} \Omega &= A_N B_N \left( \frac{m}{2} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{2k} \right)^{1/2} \left( \frac{2E}{k} \right)^{\frac{1}{2}(N-1)} (2mE)^{\frac{1}{2}(N-1)} \frac{1}{E^{1/2}} \frac{1}{E^{1/2}} \delta E \\ &= A_N B_N \frac{1}{2} \left( \frac{m}{k} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{k} \right)^{N/2-1/2} (2m)^{N/2-1/2} E^{N/2-1/2} E^{N/2-1/2} E^{-1} \delta E \\ &= A_N B_N \frac{1}{2} \left( \frac{m}{k} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{k} \right)^{N/2-1/2} (2m)^{N/2-1/2} E^{N-2} \delta E \end{aligned}$$

$$\Omega(E) = C_N \left( \frac{4m}{k} \right)^{\frac{N-1}{2}} E^{N-2} \delta E$$



## Hipóteses da teoria de ensemble

### 1 Igual probabilidade a priori :

*se o que sabemos a respeito de um dado sistema são apenas considerações macroscópicas (pressão, volume, etc), ou seja, não sabemos nada a respeito da **microscopia** do mesmo, dizemos que o sistema tem **igual probabilidade** de existir em qualquer estado microscópico, todos condizentes com as considerações macroscópicas. **Este postulado implica na existência de um ensemble de microestados para cada situação macroscópica.***

### 2 O método da **distribuição mais provável**:

*a distribuição de **equilíbrio** é a distribuição **mais provável**, ou seja, aquela que ocupa o **volume máximo** no espaço  $\Gamma$ .*





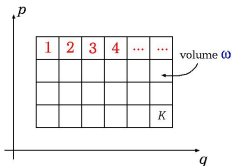
## Receita de como encontrar a função distribuição de equilíbrio

- 1 determine o ensemble que corresponde à situação macroscópica em estudo (**microcanônico, canônico, grande canônico**);
- 2 escolha uma função distribuição arbitrária e calcule o **volume** que ela ocupa no espaço  $\Gamma$ , simplesmente contando os sistemas dentro do ensemble que correspondem à esta função distribuição;
- 3 varie a função distribuição até encontrar aquela que ocupa o **volume máximo**: esta é a **função distribuição de equilíbrio**.



## Como construir uma função distribuição arbitrária?

- **Divida** a região ocupada pelo gás de  $N$  moléculas em  $K$  células de volume  $\omega = d^3p d^3q$



- o número de moléculas em cada célula é  $n_i$ , com os vínculos

$$\sum_{i=1}^K n_i = N \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i = E$$

com  $\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$

- **escreva** uma **função distribuição** para a  $i$ -ésima célula

$$f_i = \frac{n_i}{\omega}$$

- **calcule** o volume ocupado por  $f_i$  no espaço  $\Gamma$

$$\Omega\{n_i\} \sim \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_K!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_K^{n_K}$$

com  $g_i = 1$ , ou (com Stirling  $\ln n! \approx n \ln n - n$ )

$$\begin{aligned} \log [\Omega\{n_i\}] &= N \log N - \sum_{i=1}^K n_i \log n_i \\ &+ \sum_{i=1}^K n_i \log g_i + \text{cte} \end{aligned}$$



## Como obter a distribuição de equilíbrio?

- **Maximize** o volume ocupado por  $f_i$ , usando **multiplicadores de Lagrange**

$$\delta [\log \Omega\{n_i\}] + \delta \left[ \alpha \sum_{i=1}^K n_i + \beta \sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i \right] = 0$$

$$\delta \left[ N \log N - \sum_{i=1}^K n_i \log n_i + \sum_{i=1}^K n_i \log g_i + \text{constante} \right] + \alpha \delta \left[ \sum_{i=1}^K n_i \right] + \beta \delta \left[ \sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i \right] = 0$$

ou

$$\sum_{i=1}^K \underbrace{[-(\log n_i + 1) + \log g_i + \alpha + \beta \epsilon_i]}_{=0, \text{ pois } \delta n_i \neq 0} \delta n_i = 0$$

**Condição de equilíbrio**, dada pelo conjunto  $\{\tilde{n}_i\}$  que maximiza  $\log [\Omega\{n_i\}]$

$$\log \tilde{n}_i = -1 + \log g_i + \alpha + \beta \epsilon_i \quad \rightarrow \quad \tilde{n}_i = g_i e^{\alpha + \beta \epsilon_i - 1}$$



## A distribuição mais provável

$$f_i = C e^{\beta \epsilon_i}$$

Mas  $\epsilon_i = p^2/2m$ ,

$$f_i = C e^{\beta p_i^2/2m} = C e^{\beta m v_i^2/2}$$

Condição de normalização

$$\int d^3r d^3v f = N$$

$$VC4\pi \int_0^\infty dv v^2 e^{\beta m v^2/2} = N$$

$$C4\pi \int_0^\infty dv v^2 e^{-|\beta| m v^2/2} = n$$

Integral gaussiana

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi a}^{-3/2}$$

$$C = n \left( \frac{|\beta| m}{2\pi} \right)^{3/2}.$$

Princípio da equipartição da energia

$$\frac{\int d^3v (1/2) m v^2 f(v)}{\int d^3v f(v)} = \frac{3}{2} k_B T$$

ou, resolvendo a integral gaussiana

$$|\beta| = \frac{1}{k_B T}$$



## A distribuição mais provável ou de equilíbrio

$$f_i = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v_i^2}$$

- a distribuição mais provável é equivalente à **distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann**, para o caso em que  $\langle v_i \rangle = 0$ ;
- nada é dito a respeito do tempo que o sistema leva para chegar no estado de equilíbrio;
- o **método da distribuição mais provável** pode ser aplicado apenas para situações de **equilíbrio**.



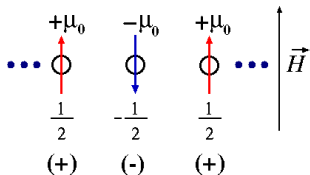
## Significado da distribuição de Maxwell-Boltzmann

*Se um gás diluído é preparado num estado inicial arbitrário, e se existem interações capazes de retirá-lo deste estado inicial, após um tempo suficientemente longo o gás torna-se do tipo Maxwell-Boltzmann, uma vez que de todos os possíveis estados para o gás que satisfazem as condições macroscópicas, quase todos possuem uma distribuição de Maxwell-Boltzmann.*



## Contagem de microestados: exemplos quânticos

Sistema de  $N$  partículas localizadas de spin  $1/2$ , não interagentes, num campo  $\vec{H}$



$$\mathcal{H} = - \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \cdot \vec{H} = -\mu_0 H \sum_{j=1}^N \sigma_j \quad (\sigma_j = \pm 1)$$

( $N_1$  spins para cima) e ( $N_2$  spins para baixo)

$$N = N_1 + N_2 \quad \rightarrow \quad E = -\mu_0 H N_1 + \mu_0 H (N - N_1)$$

$$N_1 = \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \quad N_2 = N - N_1 = \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right)$$

Número de microestados para uma dada energia total  $E$

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{\left[ \frac{1}{2} \left( N - \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]! \left[ \frac{1}{2} \left( N + \frac{E}{\mu_0 H} \right) \right]!}$$



## Contagem de microestados: exemplos quânticos

### Sistema de $N$ osciladores unidimensionais localizados e não interagentes

(Proposto por Einstein em 1906, descreve o comportamento do calor específico em sólidos com a temperatura)

Em mecânica quântica, o problema pode ser resumido na solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad \hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$$

em termos dos polinômios de Hermite,

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

tal que os auto-estados formam uma família de soluções do tipo

$$\langle x|\psi_n\rangle = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \text{(número quântico)}$$





## Contagem de microestados: exemplos quânticos

### Sistema de $N$ osciladores unidimensionais localizados e não interagentes

(Proposto por Einstein em 1906, descreve o comportamento do calor específico em sólidos com a temperatura)

Em mecânica quântica, o problema pode ser resumido na solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad \hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}$$

tal que os auto-estados formam uma família de soluções do tipo

$$\langle x|\psi_n\rangle = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \text{(número quântico)}$$

com auto-valores (níveis de energia)

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots$$



## Contagem de microestados: exemplos quânticos

### Sistema de $N$ osciladores unidimensionais localizados e não interagentes

(Proposto por Einstein em 1906, descreve o comportamento do calor específico em sólidos com a temperatura)

#### Caso de $N = 2$ osciladores, de mesma frequência $\omega$

- o hamiltoniano do sistema deve ser somado,  $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ , tal que os possíveis auto-estados se multiplicam (os osciladores são independentes),  $\psi = \psi_1\psi_2$
- os auto-valores devem ser somados,  $E = E_1 + E_2$ , ou seja

$$E_{n_1, n_2} = \hbar\omega\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega\left(n_2 + \frac{1}{2}\right) = (n_1 + n_2 + 1)\hbar\omega = (M + 1)\hbar\omega$$

- um **microestado do sistema** é definido pelo par  $(n_1; n_2)$
- o **número total de microestados** é obtido quando distribuímos os  $M$  **quanta de energia**, entre os possíveis valores de  $(n_1; n_2)$ , para um dado valor de **energia total  $E$**  (condição macroscópica)



## Contagem de microestados: exemplos quânticos

### Sistema de $N$ osciladores unidimensionais localizados e não interagentes

(Proposto por Einstein em 1906, descreve o comportamento do calor específico em sólidos com a temperatura)

#### Caso de $N = 2$ osciladores, de mesma frequência $\omega$

Caso com energia  $E = 3\hbar\omega$  (condição macroscópica):

$$E = (n_1 + n_2 + 1)\hbar\omega = (M + 1)\hbar\omega = 3\hbar\omega \quad \rightarrow (M = 2 \text{ quanta de energia})$$

$n_1$	$n_2$	$E$
0	2	$3\hbar\omega$
1	1	$3\hbar\omega$
2	0	$3\hbar\omega$

O sistema com  $M = 2$  quanta de energia para serem distribuídos entre  $N = 2$  osciladores possui 3 microestados acessíveis distintos.



## Contagem de microestados: exemplos quânticos

### Sistema de $N$ osciladores unidimensionais localizados e não interagentes

(Proposto por Einstein em 1906, descreve o comportamento do calor específico em sólidos com a temperatura)

#### Caso de $N$ osciladores, todos com mesma frequência $\omega$

- os auto-valores devem ser somados,  $E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$ , ou seja

$$\begin{aligned} E_{n_1; n_2; \dots; n_N} &= \hbar\omega \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) + \dots + \hbar\omega \left( n_N + \frac{1}{2} \right) \\ &= \left( n_1 + n_2 + \dots + n_N + \frac{N}{2} \right) \hbar\omega = \left( M + \frac{N}{2} \right) \hbar\omega \quad \rightarrow M = n_1 + n_2 + \dots + n_N \end{aligned}$$

- o número total de microestados distintos é obtido quando distribuímos os

$$M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}$$

quanta de energia, entre os  $N$  osciladores, para um dado valor de energia total  $E$



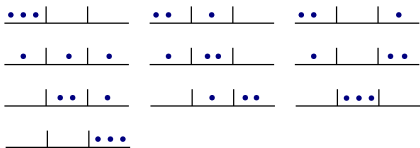
## Contagem de microestados: exemplos quânticos

### Sistema de $N$ osciladores unidimensionais localizados e não interagentes

(Proposto por Einstein em 1906, descreve o comportamento do calor específico em sólidos com a temperatura)

#### Caso de $N$ osciladores, todos com mesma frequência $\omega$

Caso  $M = 3$  e  $N = 3$



#### Caso geral

$$M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}$$

$$\Omega(E, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!}$$

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)! (N - 1)!}$$

- devemos descartar as permutações entre  $M = 3$ , pois os **quanta de energia são idênticos**, ou seja, **são indistinguíveis**;
- devemos descartar as permutações entre os  $N - 1 = 2$  **osciladores**, pois são **indistinguíveis**.

