

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

INEQUIVALÊNCIA ENTRE ENSEMBLES ESTATÍSTICOS

Bolsista Voluntário: Williams Jonata Miranda Ribeiro

MANAUS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL
PIB-E/0180/2013
INEQUIVALÊNCIA ENTRE ENSEMBLES ESTATÍSTICOS

Bolsista Voluntário: Williams Jonata Miranda Ribeiro
Orientador: Prof. Dr. José Ricardo de Sousa

MANAUS
2014

RESUMO DO RELATÓRIO

Com o desenvolvimento da ciência moderna do século XXI, tornou-se possível o controle do tamanho de sistemas reais, podendo-se trabalhar até com algumas dezenas de partículas, em contraste com outros sistemas que possuem um número grande de partículas (da ordem do número de Avogadro).

Por outro lado, para tratar os nanosistemas, as ferramentas da mecânica estatística têm sido usadas no cálculo de grandezas macroscópicas que são comparadas com as medidas realizadas em laboratório. Porém, a mecânica estatística é uma teoria formulada para explicar fenômenos considerando o limite termodinâmico, ou seja, é aplicada a sistemas com muitas partículas. Sendo assim, a influência do tamanho do sistema nas variáveis macroscópicas precisa ser calculada e verificada se a mecânica estatística pode ser aplicada para estes nanosistemas, isto é, verificar o limite de validade desta teoria. No limite termodinâmico os *ensembles* são todos equivalentes, assim como as representações termodinâmicas.

Uma alternativa que pode ser usada no tratamento das variáveis macroscópicas dos microsistemas (N finito, da ordem de 100, por exemplo) é o uso de diferenças finitas em substituição ao uso de derivadas, porque isso leva em consideração a natureza discreta das grandezas calculadas teoricamente. Desta maneira podemos fazer uma comparação dessa forma de análise com a já conhecida forma trabalhada na mecânica estatística, usando a teoria dos *ensembles* e aproximações, como, por exemplo, a aproximação de Stirling que é usada para N muito grande, no tratamento das variáveis do sistema.

Fazendo uma análise de dois modelos específicos: i) sistema de dois níveis e s ii) sólido de Einstein, verifica-se que, considerando poucas partículas, há grandes diferenças entre as variáveis macroscópicas calculadas (entropia, temperatura, calor específico) usando os *ensembles* canônico e microcanônico, mostrando assim a inequivalência entre os *ensembles*. Estes exemplos são bem particulares, porém a metodologia usada no tratamento destes modelos é aplicável a quaisquer outros modelos com solução analítica conhecida, o que nos leva a crer que de uma forma geral qualquer modelo com poucas partículas sofre com o tamanho do sistema, tornando obscuro o uso da teoria dos *ensembles* estatísticos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3. METODOLOGIA.....	4
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	5
5. CONCLUSÕES	10
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	11
7. CRONOGRAMA EXECUTADO	12

1. INTRODUÇÃO

No contexto da mecânica estatística de equilíbrio, Gibbs desenvolveu a teoria dos *ensembles* estatísticos com o intuito de tratar sistemas a partir do nível microscópico, utilizando-se de conceitos de probabilidade para calcular as grandezas macroscópicas, e assim dar uma melhor descrição de fenômenos físicos essencialmente experimentais, como ocorre na termodinâmica.

A teoria de *ensembles* estatísticos estuda sistemas de partículas nas suas mais variadas formas, utilizando-se de postulados fundamentais e teoria probabilística. A partir de estudos teóricos são feitas conexões com resultados experimentais, onde a análise em livros-texto [1,4] se resume ao estudo de sistemas considerando o limite termodinâmico, ou seja, sistemas com número de partículas muito grande, da ordem do número de Avogadro. Isso se dá porque a mecânica estatística é um ramo da física criado para descrever teoricamente muitos resultados experimentais obtidos da termodinâmica, que utiliza sistemas reais, macroscópicos, que se faz necessário a eliminação dos erros relativos na teoria de probabilidade que ocorre para N muito grande (é nulo no limite termodinâmico).

Aos aplicarmos diferentes tipos de *ensembles* estatísticos a modelos teóricos no limite termodinâmico, em particular usamos o microcanônico e o canônico nesse trabalho, obtemos os mesmos resultados para as grandezas físicas macroscópicas calculadas (entropia, calor específico, energia, entre outros), ou seja, estes *ensembles* são equivalentes.

Com o avanço de técnica experimental e controle de sistemas nanoestruturados, onde se pode controlar o número de partículas de um dado material, pode-se trabalhar até mesmo com um número menor do que 10 a 100 partículas. Para tratar estes sistemas, as ferramentas da mecânica estatística têm sido usadas, o que a priori não poderia por causa esta deve ser usada no limite termodinâmico.

Sendo assim, torna-se necessário um estudo detalhado do que acontece ao aplicarmos ferramentas da mecânica estatística a sistemas com poucas partículas, verificando se os diferentes *ensembles* estatísticos ainda levam aos mesmos resultados [3]. Isso se torna o objetivo principal deste projeto de PIBIC.

Para isso, faremos um estudo de dois modelos muito usados em mecânica estatística: o sólido de Einstein e o sistema com dois níveis de energia, analisando a influência do tamanho do sistema no cálculo das grandezas macroscópicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dois tipos de *ensembles* estatísticos muito estudados são o microcanônico e o canônico. No caso do *ensemble* microcanônico temos como ponto de partida o primeiro postulado da mecânica estatística de equilíbrio, que estabelece que todos os estados microscópicos de um sistema fechado, com energia fixa, são igualmente prováveis. Utilizamos também o segundo postulado, que é a definição de entropia, dada pelo logaritmo do número de microestados acessíveis ao sistema, onde fixamos as condições de contorno volume (V), energia (E) e número de partículas (N), que tem como objetivo obter a grandeza termodinâmica entropia definida por $S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)$, possibilitando assim a conexão entre o *ensemble* microcanônico (teoria) e a termodinâmica (experimento).

No *ensemble* canônico, o sistema é colocado num banho térmico à temperatura T , num volume V e N fixos, e usamos a representação da energia livre de Helmholtz cuja definição é dada por $F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$, onde $Z(T, V, N)$ é a função de partição do sistema [1]. Ambos os *ensembles* dão uma boa descrição de alguns modelos simples como o sólido de Einstein e o sistema de partículas com dois níveis de energia, que representam dois sistemas de partículas não interagentes.

No sólido de Einstein (gás de fônons), consideramos um sistema constituído por N osciladores harmônicos unidimensionais quânticos (a generalização para três dimensões é imediata), localizados e não interagentes, oscilando com a mesma frequência fundamental ω . Einstein mostrou que este modelo prevê a diminuição do calor específico dos sólidos com a temperatura, usando a ideia de quantização de energia de Planck. No *ensemble* microcanônico, usando probabilidades para obter a contagem do número de microestados acessíveis ao sistema, expansão de Stirling, definição de entropia e equação de estado para a temperatura, chegamos à energia por oscilador (u) e ao calor específico (c) dados por

$$u = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} \quad (1)$$

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1]^2} \quad (2)$$

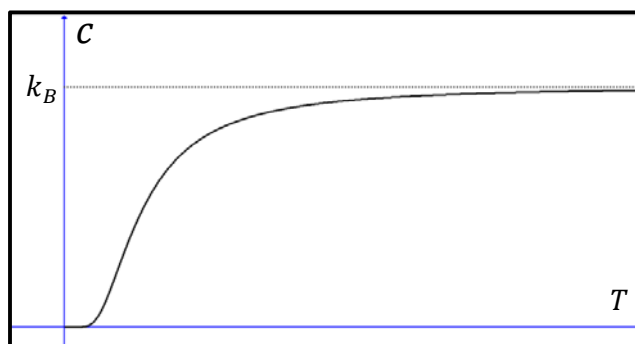


Figura 1 - Calor específico contra temperatura para o sólido de Einstein.

Usando o *ensemble* canônico, colocamos este modelo em contato com um reservatório térmico à temperatura T . Os estados desse sistema são caracterizados pelo conjunto de números quânticos $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$. Dado um desses estados, calculamos a expressão da energia e a função de partição de um único oscilador isolado. Usamos então a expressão da energia livre de Helmholtz por oscilador e, a partir dela calculamos a entropia por oscilador, o calor específico (c) e a energia interna por oscilador como função da temperatura (u), obtendo as mesmas expressões que as encontradas no *ensemble* microcanônico, que são as Eqs. (1) e (2). Na figura 1 apresentamos o comportamento do calor específico como função da temperatura. Verificamos que a medida que a temperatura decresce temos uma diminuição gradual do calor específico, que vai a zero quando $T=0$, satisfazendo a terceira lei da termodinâmica. Este limite de baixas temperaturas é quando fenômenos quânticos são manifestados, que neste caso é a discretização da energia do sistema. Por outro lado, quando aumentamos a temperatura, os efeitos quânticos são desprezíveis (energia térmica muito maior do que a diferença de energia entre dois níveis) e temos um calor específico constante satisfazendo a lei de Dulong-Petit.

No caso de sistema de partículas com dois níveis de energia (exemplo podemos citar o caso de um sistema paramagnético com spin $\frac{1}{2}$), temos N partículas que podem ser encontradas em dois estados com energias 0 ou $\varepsilon > 0$. No contexto do *ensemble* microcanônico, usamos fatores combinatórios para calcular o número de microestados acessíveis ao sistema, definição de entropia, expansão de Stirling e equação de estado para representação da entropia, para obtermos a energia por partícula (u) e o calor específico (c) para este modelo, dados por:

$$u = \frac{\varepsilon \exp(-\varepsilon/k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon/k_B T)} \quad (3)$$

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\varepsilon/k_B T)}{[1 + \exp(-\varepsilon/k_B T)]^2} \quad (4)$$

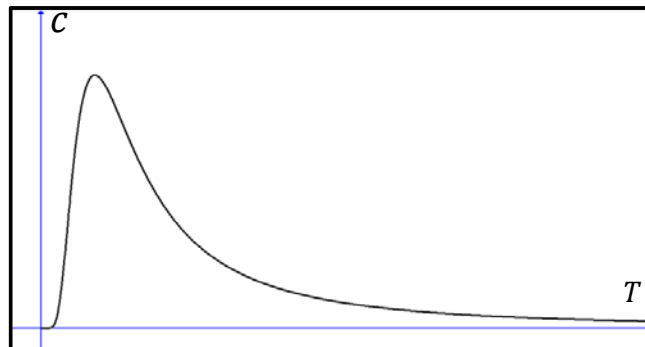


Figura 2 - Calor específico contra temperatura para o sistema de dois níveis

Usando o *ensemble* canônico, colocamos o sistema numa situação em que a energia total pode flutuar, mas a temperatura permanece com um valor fixo T (banho

térmico). Calculamos a energia de um estado microscópico do sistema e aplicamos na função canônica de partição. Com isso, fazemos a conexão com a termodinâmica por meio da energia livre de Helmholtz por partícula e , a partir daí, obtemos a entropia, a energia por partícula (u) e o calor específico (c), onde encontramos as mesmas expressões deduzidas no *ensemble* microcanônico.

Na figura 2 apresentamos o comportamento do calor específico como função da temperatura. Temos observado mais uma vez que no limite de baixas temperaturas o calor específico apresenta um decréscimo e indo a zero quando $T=0$. Por outro lado, para altas temperaturas o calor específico vai também a zero, sendo uma característica fundamental do caso de sistemas com número de estados finito, uma vez que a energia média tende para um valor finito (assíntota) para $T \rightarrow \infty$ desta maneira a sua derivada (calor específico) será nula, diferente do caso da figura 1 que temos infinitos estados e a energia aumenta linearmente com a temperatura nesta região de altas temperaturas, consequentemente a sua derivada dará um valor constante diferente de zero.

Aplicando os dois tipos de *ensembles* a cada um destes modelos, chegamos aos mesmos resultados como pudemos observar, mas somente porque trabalhamos no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), demonstrando que existe equivalência entre os *ensembles*.

3. METODOLOGIA

Como ponto de partida do projeto foi realizado um estudo da teoria das probabilidades, principalmente análise combinatória e teoria das distribuições, ferramentas essenciais na mecânica estatística nos estudo da teoria dos *ensembles* [1]. Este estudo é primordial para um bom entendimento das bases dos modelos teóricos estudados.

Após esses estudos iniciais revisamos os principais aspectos da termodinâmica de equilíbrio, com ênfase na primeira, segunda e terceira lei da termodinâmica, capacidade térmica, calor específico, entropia e sua interpretação estatística, e os potenciais termodinâmicos, entre outros [2]. Esta seção serviu de base para a construção dos argumentos utilizados no desenvolvimento da teoria dos *ensembles*.

Depois, focamos nossa atenção na teoria dos *ensembles* estatísticos, abordando os *ensembles* microcanônico e canônico aplicado em alguns modelos, em particular, no caso dos modelos do sólido de Einstein (osciladores harmônicos quânticos) e o sistema de partículas com dois níveis de energia (um modelo muito simplificado do gás de Boltzmann) [1]. Estes modelos foram abordados num primeiro momento apenas no limite termodinâmico, demonstrando-se a equivalência entre os *ensembles*.

Por fim, estudaremos estes dois modelos considerando sistemas com poucas partículas, em uma análise fora do limite termodinâmico, principal objetivo deste trabalho. Analisamos a entropia, temperatura, calor específico e a influência do tamanho do sistema nessas propriedades [3]. Verificamos se existe a equivalência entre os *ensembles* para sistemas de tamanho pequeno.

A fim de nos auxiliar neste projeto e na visualização das ideias centrais, é essencial a utilização de softwares computacionais para a criação de gráficos, tabelas e ilustrações da situação abordada, além da criação de animações para serem utilizadas na apresentação final.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para analisar se existe equivalência entre os *ensembles* microcanônico e canônico para sistema de tamanhos finitos, trabalharemos com dois modelos que admitem solução analítica: o sistema de dois níveis e o sólido de Einstein.

Quando trabalhamos com o *ensemble* microcanônico, a análise combinatória é usada como ferramenta e naturalmente aparecem expressões quem envolvem fatoriais. Nos livros-textos usam-se então a famosa aproximação de Stirling: $\ln N! \cong N \ln N - N$, que é adequada apenas no limite termodinâmico ($N \gg 1$), porém, não é válida para sistemas pequenos. Assim sendo, devemos usar a própria definição de fatorial na forma de integral e substituir derivadas por diferenças finitas. Chamaremos $S_{m,ex}$ de “entropia exata” e $S_{m,apr}$ de “entropia aproximada”, isto é, usando a aproximação de Stirling, ambas no formalismo microcanônico (índice m).

A temperatura é comumente obtida a partir da entropia, usando uma conhecida relação termodinâmica:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (5)$$

Nos casos que iremos analisar a energia é uma grandeza discreta, mas a mesma é tratada como contínua e suas derivadas são calculadas normalmente. Isto é justificado para sistemas que possuem um grande número de quanta de energia (M), mas pode se tornar um argumento inexato para sistemas pequenos. Assim, substituímos a expressão (5) epala derivada de diferença finita:

$$\frac{1}{T(N, M)} = \frac{S(N, M) - S(N, M - 1)}{M - (M - 1)} = S(N, M) - S(N, M - 1) \quad (6)$$

A equação (6) é exata porque reflete a natureza discreta da energia. Podemos usar as mesmas considerações para tratar o calor específico. A expressão usual é dada por:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (7)$$

Devido à natureza discreta da energia, esta expressão é substituída por:

$$C(N, M) = \frac{M - (M - 1)}{T(N, M) - T(N, M - 1)} = [T(N, M) - T(N, M - 1)]^{-1} \quad (8)$$

Chamaremos $T_{m,apr}$ para a temperatura obtida usando $S_{m,apr}$ e $T_{m,ex}$ para a temperatura obtida usando $S_{m,ex}$. Para o calor específico, usaremos $C_{m,apr}$ e $C_{m,ex}$. Para grandezas no *ensemble* canônico usaremos as notações: T_{can} , C_{can} e S_{can} .

4.1 Sistema de Partículas com Dois Níveis de Energia

Consideremos um sistema com N partículas não interagentes, cada uma podendo ocupar apenas dois níveis de energia: o estado fundamental com energia zero e um estado excitado com energia ε . A energia de todo o sistema vale $M\varepsilon$, onde M é o número de quanta de energia. Para simplificar os cálculos, consideramos $\varepsilon = 1$ e $k_B = 1$ (constante de Boltzmann). O número de microestados acessíveis a este sistema é a maneira que M quanta de energia podem ser distribuídos entre N sistemas, ou seja, o número de microestados possíveis vale $\Omega(M,N) = N!/[M!(N-M)!]$. A entropia exata no *ensemble* microcanônico e a entropia aproximada (que equivale à entropia no *ensemble* canônico, para N muito grande) são dadas por:

$$S_{m,ex}(N, M) = \ln \left[\frac{N!}{[M!(N-M)!]} \right] \quad (9)$$

e

$$S_{m,apr} = S_{can} = N \ln N - M \ln M - (N - M) \ln(N - M) \quad (10)$$

Nas figuras 3, apresentamos o comportamento da entropia como uma função da fração de quanta M/N para dois sistemas finitos com $N=10$ (a) e $N=100$ (b) partículas, para efeitos de comparações entre os *ensembles*.

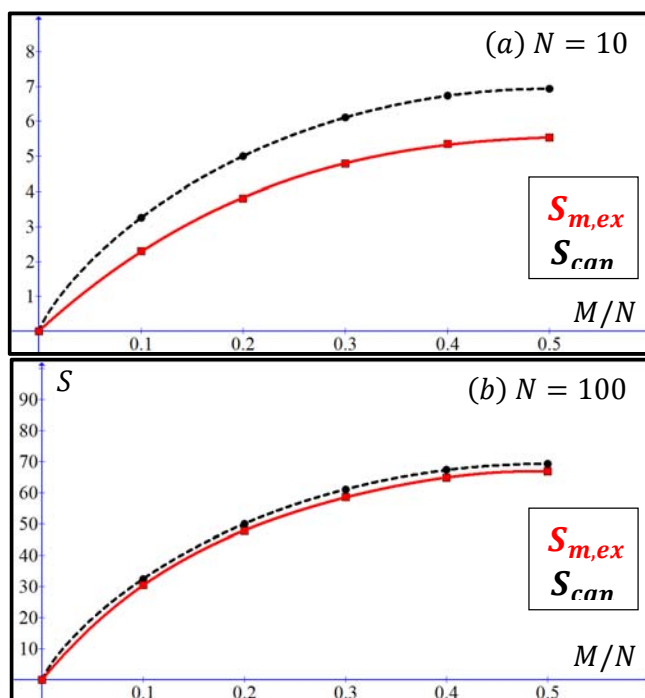


Figura 3 - Entropia do sistema de dois níveis em função da energia média para sistemas de tamanhos diferentes: (a) $N=10$ e (b) $N=100$.

Notamos na figura 3 que para N pequeno, por exemplo, para $N=10$ na fig. 3a, a diferença entre a solução exata e a aproximada (que corresponde ao mesmo resultado do *ensemble* canônico como mencionado anteriormente) é mais acentuada, pois temos maiores desvios estatísticos, mostrando assim a inequivalência entre os *ensembles*. À medida que aumentamos o número de partículas, esta diferença tende a diminuir, como ilustramos na fig. 3b para $N=100$, o que esperamos que no limite termodinâmico (ou mesmo para $N>1000$) restauramos a equivalência dos *ensembles*.

Para analisar a temperatura, tomamos a energia média e dela isolamos T , considerando $\bar{E} = M/N$, encontrando assim T primeiro no *ensemble* canônico que é dado por:

$$\bar{E} = \frac{M}{N} = \left(1 + e^{\frac{1}{T}}\right)^{-1} \quad (11) \quad \longrightarrow \quad T_{can} = \frac{1}{\ln[N/M - 1]} \quad (12)$$

enquanto que a temperatura exata no *ensemble* microcanônico vem das equações (6) e (9) que é dada por

$$T_{m,ex} = \left[\ln\left(\frac{N!}{M!(N-M)!}\right) - \ln\left(\frac{N!}{(M-1)!(N-M+1)!}\right) \right]^{-1} = \frac{1}{\ln[N/M - 1 + 1/M]} \quad (13)$$

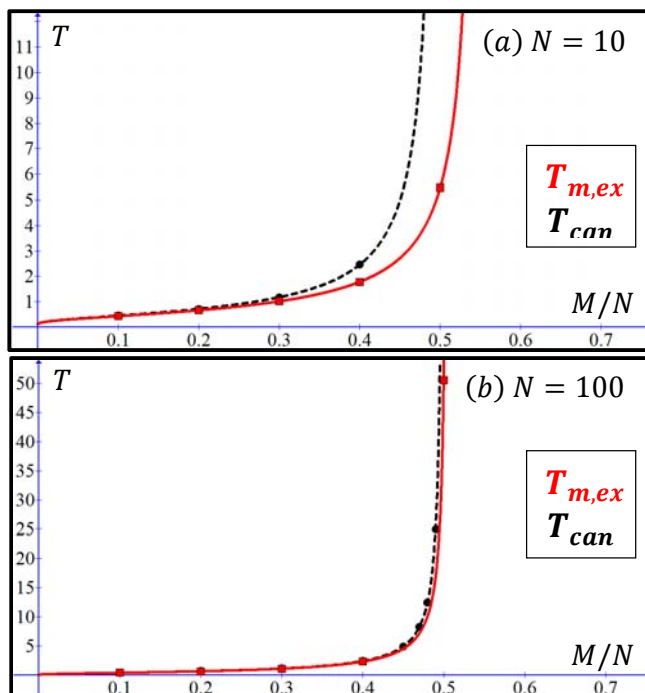


Figura 4 - Temperatura de um sistema de dois níveis como função da energia média para: (a) $N=10$ e (b) $N=100$.

Na Figura 4 apresentamos o comportamento da temperatura como função do quanta de energia normalizado M/N calculado de forma exato (N finito) e aproximado ($N \rightarrow \infty$, onde canônico=microcanônico) para dois sistemas finitos com $N=10$ (1) e $N=100$ (b) partículas. Para pequeno sistema (fig. 4a), a diferença nas temperaturas é muito discrepante para $M/N > 0.4$, o que mostra mais uma vez a inequivalência entre os *ensembles*. Quando aumentamos o número de partículas, $N=100$ (fig. 4b), por exemplo, observamos uma melhor equivalência entre os dois *ensembles*, que certamente deve-se ao fator de diminuir as flutuações estatísticas, que finalmente no limite termodinâmico teremos a completa equivalência. Neste limite de N muito grande, e conseqüentemente M também, temos claramente a coincidência teórica entres as equações (12) e (13) mostrando assim algebricamente a equivalência entres os dois *ensembles*.

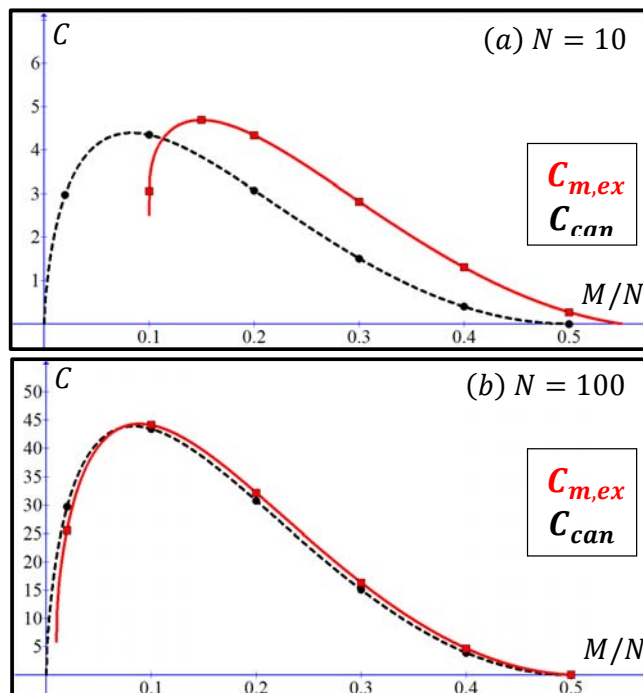


Figura 5 - Calor específico para o sistema de dois níveis em termos da energia média para: (a) $N=10$ e (b) $N=100$.

Finalmente para o calor específico usamos sua expressão no formalismo canônico [1] correspondendo a solução no limite termodinâmico que é dada por

$$C_{can} = \frac{N}{T^2} \frac{e^{1/T}}{(1 + e^{1/T})^2} \quad (14)$$



$$C_{can} = \frac{M^2}{N} \left(\frac{N}{M} - 1 \right) \left(\ln \left[\frac{N}{M} - 1 \right] \right)^2 \quad (15)$$

No caso da expressão exata usaremos o formalismo microcanônico, onde o calor específico é obtido a partir das equações (8) e (13), ou seja,

$$C_{m,ex} = \left[\frac{1}{\ln(N/M - 1 + 1/M)} - \frac{1}{\ln(N/(M - 1) - 1 + 1/(M - 1))} \right]^{-1} \quad (16)$$

Na Figura 5 apresentamos o comportamento do calor específico como função do quanta de energia normalizado M/N calculado de forma exata (N finito) e aproximado ($N \rightarrow \infty$, onde canônico=microcanônico) para dois sistemas finitos com $N=10$ (1) e $N=100$ (b) partículas. Para pequeno sistema (fig. 5a), a diferença entre os calores específicos é muito discrepante, onde para o caso da expressão exata temos apenas o comportamento a partir de $M/N > 0.1$, o que mostra mais uma vez a inequivalência entre os *ensembles*. Quando aumentamos o número de partículas, $N=100$ (fig. 5b), por exemplo, observamos uma melhor equivalência entre os dois *ensembles*, que certamente deve-se ao fator de diminuir as flutuações estatísticas, que finalmente no limite termodinâmico teremos a completa equivalência. Para o sistema com 10 partículas, há uma grande diferença entre as duas curvas e um desvio na posição do efeito Schottky. Neste limite de N muito grande, e conseqüentemente M também, temos claramente a coincidência teórica entre as equações (15) e (16) mostrando assim algebricamente a equivalência entre os dois *ensembles*.

Na Tabela 1 apresentamos os erros relativos da entropia, temperatura e calor específico definidos como $100 \times (\text{magnitude canônica} - \text{magnitude microcanônica}) / \text{magnitude microcanônica}$ para $N=10$ e 100 e alguns valores pequenos do quanta da energia normalizada. Em todos os casos analisados vemos perfeitamente que estes erros diminuí a medida que o número de partícula aumenta, que certamente no limite termodinâmico teremos equivalência entre os dois *ensembles*.

Tabela 1 - Sistema de dois níveis: erro relativo em percentual entre os *ensembles* microcanônico e canônico para $N=10$ e $N=100$. Nas colunas está a entropia, temperatura e calor específico.

		N					
		S		T		C	
		10	100	10	100	10	100
M/N	0.2	31.45	4.84	8.48	0.90	41.05	4.65
	0.3	27.59	4.17	15.76	1.67	87.01	8.51
	0.4	25.86	3.88	38.02	4.08	230.23	19.25

4.2 Sólido de Einstein

O modelo de Einstein é constituído por N átomos acoplados por sistemas de molas, cada um associado com três osciladores com frequência ω . Assim, há $3N$ osciladores independentes e a energia total será $M\hbar\omega$. Faremos $\hbar\omega = 1$ por simplicidade nos cálculos. O número de microestados acessíveis ao sistema é dado pela análise combinatória, como já descrita na literatura [1]. Logo, as entropias exata e aproximada nos *ensembles* microcanônico e canônico são dadas por:

$$S_{m,ex}(N, M) = \ln \left[\frac{(3N - 1 + M)!}{(3N - 1)! M!} \right] \quad (17)$$

e

$$S_{m,apr} = S_{can} = 3N \ln \left[1 + \frac{M}{3N} \right] + M \ln \left[\frac{3N}{M} + 1 \right] \quad (18)$$

Para a temperatura exata no formalismo microcanônico, usamos as equações (6) e (17) combinadas. Para a temperatura no *ensemble* canônico, tomamos a expressão da literatura [1] referente à energia média e a reescrevemos em termos de $M/3N$, obtendo finalmente os resultados

$$T_{m,ex} = \frac{1}{\ln \left[\frac{M + 3N - 1}{M} \right]} \quad (19)$$

$$T_{can} = \frac{1}{\ln \left[\frac{M + 3N}{M} \right]} \quad (20)$$

O calor específico no formalismo microcanônico é obtido usando as equações (8) e (19). Para a expressão canônica, usamos o resultado da literatura [1] e o reescrevemos em termos de $M/3N$, obtendo:

$$C_{m,ex} = \left[\frac{1}{\ln \left[\frac{M + 3N - 1}{M} \right]} - \frac{1}{\ln \left[\frac{M + 3N - 2}{M - 1} \right]} \right]^{-1} \quad (21)$$

$$C_{can} = M \left(1 + \frac{M}{3N} \right) \left(\ln \left[1 + \frac{3N}{M} \right] \right)^2 \quad (22)$$

Na figura 6 apresentamos os comportamentos da entropia, temperatura e calor específico como função do quanta de energia normalizado para $N=10$ partículas.

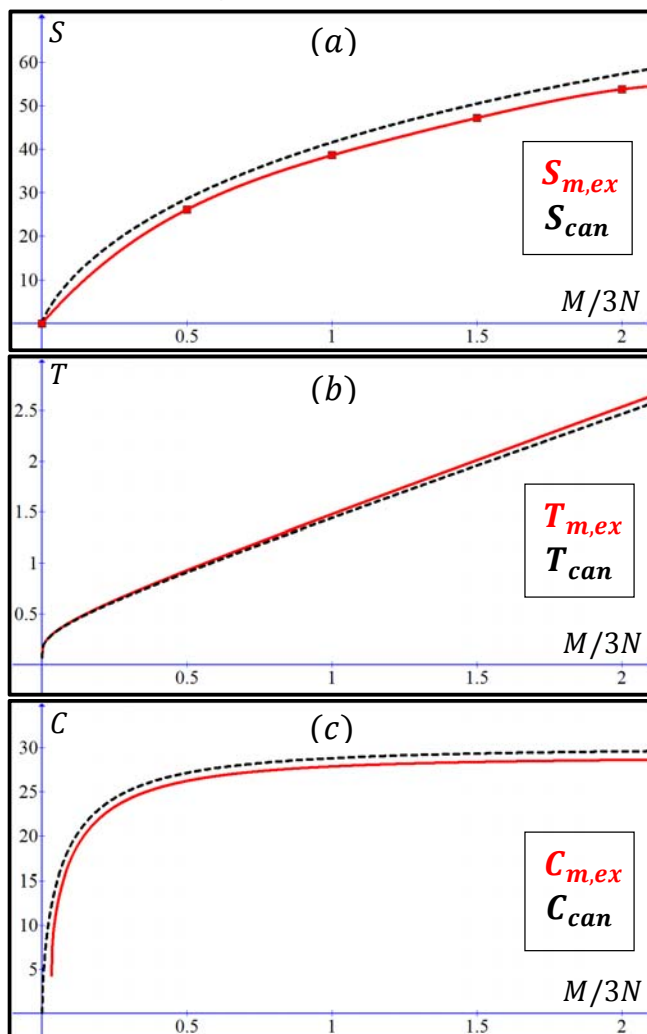


Figura 6- Variáveis termodinâmicas do sólido de Einstein em termos da energia média por oscilador para um sistema de $N=10$ átomos (30 osciladores). (a) Entropia, (b) Temperatura e (c) Calor Específico

Na figura 6a temos o comportamento da entropia, onde observamos uma discrepância entre os valores encontrados usando os *ensembles* canônico e microcanônico sendo mais acentuado para $M/3N > 1$. Na figura 6b temos a temperatura que apresenta uma discrepância entre os resultados dos dois ensembles com erro menor do que 3%. E na figura 6c temos o calor específico com um erro relativo entre 3% e 5%. Estes erros relativos são apresentados na tabela 2 a seguir, onde observamos a diminuição drástica com o aumento do número de partículas, que teremos uma equivalência entre os resultados obtidos com os dois *ensembles* no limite termodinâmico.

Tabela 2 - Sólido de Einstein: erro relativo em percentual entre os ensembles microcanônico e canônico para $N=10$ e $N=100$. Nas colunas estão a entropia, temperatura e calor específico. Erro definido como: $(\text{magnitudo canônica}-\text{magnitudo microcanônica}) \cdot 100 / \text{magnitudo microcanônica}$.

		N					
		S		T		C	
		10	100	10	100	10	100
M/3N	0.2	13.43	1.92	-1.57	-0.15	4.62	0.45
	1	7.69	1.0	-2.42	-0.24	3.24	0.32
	30	4.78	0.6	-3.28	-0.32	3.33	0.33

5. CONCLUSÕES

Neste projeto foi possível verificar se o estudo padrão de *ensembles* estatísticos pode ser aplicado a nanosistemas. Analisamos dois modelos exatamente solúveis: o sistema de dois níveis e o sólido de Einstein, onde aplicamos o *ensemble* microcanônico e canônico, considerando poucas partículas. No limite de muitas partículas fizemos uso da aproximação de Stirlin. Para o caso de N finito temos usado diferenças finitas no lugar de derivadas tradicionais no contínuo e comparamos os resultados encontrados entre os dois *ensembles*.

No sistema de dois níveis com poucas partículas ($N=10$), os *ensembles* não concordaram entre si, isto é, apresenta uma inequivalência. Isso porque a entropia neste sistema mostrou erros relativos maiores que 31% para baixas energias, a temperatura chega a erros de quase 40% também para baixas energias (este erro aumenta com a energia) e o calor específico possui os maiores percentuais de erro (mínimo de 40%, que também vai aumentando com a energia), provocando um desvio no chamado efeito Schottky. Para sistemas maiores, estes erros diminuem drasticamente, sendo nulo no limite termodinâmico.

Para o sólido de Einstein, os resultados usando *ensembles* diferentes também não concordaram entre si. Isso ocorreu porque se constatou para a entropia erros relativos em torno de 13% para baixas energias, a temperatura possui erros em torno de 3% para $M/3N =$

2 (erro que aumenta com a energia) e o calor específico com erros de quase 5% para $M/3N = 0.2$. Novamente os erros diminuem bastante quando tomamos sistemas maiores.

Observou-se que os erros relativos foram bem maiores para o sistema de dois níveis. Isso porque no sólido de Einstein cada átomo é formado por três osciladores (idealizando vibrações nas três dimensões espaciais), enquanto no sistema de dois níveis N partículas significam exatamente N sistemas de dois níveis.

De uma forma geral, percebemos que toda a teoria dos *ensembles* estatísticos aplica-se muito bem a sistemas com no mínimo centenas de partículas. Os formalismos microcanônico e canônico não corresponderam aos mesmos valores para nanosistemas, mostrando que fora do limite termodinâmico, para algumas dezenas de partículas, ocorre uma inequivalência entre estes *ensembles*. Assim, para tratar sistemas com poucas partículas, deve-se tomar cuidado na análise usando as ferramentas dos *ensembles* estatísticos, uma vez que a inequivalência não garante a priori quais dos ensembles darão resultados corretos em comparação aos resultados experimentais. Uma alternativa seria o estudo desses sistemas a partir da dinâmica molecular, para o caso de partículas interagentes, tratando as partículas “termodinamicamente”, e resolvendo diretamente as equações do movimento que não é possível para tratar para N muito grande (levaria um tempo muito grande computacionalmente)

Embora tenhamos desenvolvido este trabalho usando estes dois modelos, a metodologia aqui usada é aplicável a qualquer outro modelo conhecido que possua solução analítica, como o gás de Boltzmann ou o paramagneto ideal. Esta metodologia é um passo em direção à solução geral da inequivalência entre *ensembles* fora do limite termodinâmico, para qualquer modelo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SALINAS, Sílvio R. A. **Introdução à Física Estatística**. 2. ed. – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

[2] SEARS, Francis W; SALINGER, Gerhard L. **Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística**. 3. ed. – Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

[3] MIRANDA, E. N.; BERTOLDI, Dalía S. **Thermostatistics of small systems: exact results in the microcanonical formalism**. *European Journal of Physics*. 34, 1075 (2013).

[4] PATHRIA, R. K.; BEALE, Paul D. **Statistical Mechanics**. 3. ed. – Oxford: Elsevier, 2011.

7. CRONOGRAMA EXECUTADO

2013								
Nº	Descrição	Ago	Set	Out	Nov	Dez	-	-
1	Levantamento bibliográfico.	X						
2	Estudo da teoria dos ensembles.		X	X	X	X		
2014								
Nº	Descrição	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
3	Modelo de gás ideal.	X	X					
4	Modelo do sistema de dois níveis.			X	X			
5	Modelo do oscilador harmônico.					X	X	
6	Elaboração do Resumo e Relatório Final.							X
7	Preparação da Apresentação Final para o Congresso.							X