

A TERMODINÂMICA DO OSCILADOR HARMÔNICO

Alan Corrêa Diniz

Licenciado em Física pela UFJF, Mestre em Física Atômica e Molecular pela UFJF, Mestre em Ensino de Física pela UFV e Doutorando em Física Teórica pela UFJF.

<http://lattes.cnpq.br/8869732865446778>

<https://orcid.org/0009-0001-7828-0300>

E-mail: alancorreadiniz@gmail.com

DOI-Geral: <http://dx.doi.org/10.47538/RA-2023.V2N3>

DOI-Individual: <http://dx.doi.org/10.47538/RA-2023.V2N3-07>

RESUMO: A termodinâmica do oscilador harmônico é um ramo da física que estuda as propriedades termodinâmicas de um sistema que oscila em torno de uma posição de equilíbrio sob a ação de uma força restauradora proporcional ao deslocamento. Essa descrição é baseada no modelo do oscilador harmônico simples, que é uma idealização matemática que simplifica certos aspectos do sistema físico real. A termodinâmica trata das relações entre as grandezas macroscópicas do sistema, como temperatura, energia, entropia e suas variações, enquanto o oscilador harmônico descreve o comportamento dinâmico do sistema em termos de sua posição, velocidade e velocidade. Quando o oscilador harmônico é tratado em termos termodinâmicos, as grandezas de interesse são a energia interna do sistema, que é a soma das energias cinéticas e potenciais, a temperatura do sistema e a entropia (que não será explorada nesse texto). A energia interna é proporcional à amplitude quadrática média das oscilações, enquanto a temperatura está relacionada à energia média das partículas que compõem o sistema. Este presente trabalho foi baseado nos livros *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* e *Statistical Mechanics: Entropy*, devidamente referenciados ao final do texto, e também nas aulas do professor Sidiney de Andrade Leonel (UFJF).

PALAVRAS-CHAVE: Termodinâmica. Oscilador Harmônico. Física Estatística.

THE HARMONIC OSCILLATOR THERMODYNAMICS

ABSTRACT: The harmonic oscillator thermodynamics is a branch of physics that studies the thermodynamic properties of a system oscillating around an equilibrium position under the action of a restoring force proportional to the displacement. This description is based on the simple harmonic oscillator model, which is a mathematical idealization that simplifies certain aspects of the real physical system. Thermodynamics deals with the relationships between macroscopic quantities of the system, such as temperature, energy, entropy and their variations, while the harmonic oscillator describes the dynamic behavior of the system in terms of its position, velocity and velocity. When the harmonic oscillator is treated in thermodynamic terms, the quantities of interest are the internal energy of the system, which is the sum of the kinetic and potential energies, the temperature of the system and entropy (which will not be explored in this text). The internal energy is proportional to the mean squared amplitude of the oscillations, while the temperature is related to the average energy of the particles that make up the system. This present work was based on the books *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* and *Statistical Mechanics: Entropy*, duly referenced at the end of the text, and also on the classes of Professor Sidiney de Andrade Leonel (UFJF).

KEYWORDS: Thermodynamics. Harmonic Oscillator. Statistical Physics.

INTRODUÇÃO

Entende-se oscilações como fenômenos onde pelo menos uma grandeza de um sistema varia com o tempo. É relativamente fácil reconhecermos fenômenos oscilatórios: movimento de um relógio pendular, oscilação de um corpo preso a uma mola, vibrações mecânicas em um motor elétrico, dentre outros exemplos.

Figura 1: Exemplos de dispositivos onde pode-se observar fenômenos ondulatórios.



Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Em física (particularmente em mecânica clássica), um oscilador harmônico pode ser definido como um sistema que, quando deslocado de sua posição de equilíbrio, sofre uma força restauradora proporcional ao deslocamento.

Os fenômenos oscilatórios também são observados em sistemas dinâmicos de outras naturezas, como químicos, biológicos, ecológicos ou até mesmo econômicos. Podemos citar como exemplo a concentração de uma substância ou a população de uma espécie, onde podem ocorrer variações periódicas de alguma grandeza que os caracterize, respectivamente.

Neste seminário, veremos uma aplicação que envolve mecânica quântica, onde será considerado o oscilador harmônico em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T para os casos clássico e quântico, com uma aplicação ao estudo do calor específico dos sólidos.

O OSCILADOR HARMÔNICO TERMODINÂMICO

Considere um sistema constituído por um oscilador harmônico unidimensional em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura absoluta T . A energia de tal oscilador é dada por:

$$E = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}k_0x^2 \quad (1)$$

onde k_0 representa a constante elástica. O primeiro termo à direita da equação (1) representa a energia cinética de tal oscilador de massa m e momento linear p (em módulo); enquanto que o segundo termo representa a energia potencial do mesmo, em função de sua coordenada espacial x . Observe que ambos os termos citados (energia cinética e potencial) são quadráticas em p e em x , respectivamente.

A lei da equipartição da energia afirma que a cada mecanismo de acúmulo de energia de um sistema termodinâmico está associada uma energia térmica igual a $k_B T/2$, desde que a energia varie de forma quadrática com a variável que descreve este grau de liberdade. Dito isso, podemos aplicar o teorema da equipartição de energia para o oscilador harmônico descrito na equação (1), considerando-se a aproximação clássica como adequada. Com isso:

$$\text{energia cinética média} = \frac{1}{2m} \overline{p^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\text{energia potencial média} = \frac{1}{2} k_0 \overline{x^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

daí, a energia média total é dada por:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T$$

$$\bar{E} = k_B T \quad (2)$$

É instrutivo tratar este exemplo como uma ilustração dos limites de validade da mecânica quântica, uma vez que no mundo quântico a energia não é igualmente repartida (como exemplo, pode-se citar a radiação de corpo negro, onde o teorema da equipartição de energia é incompatível para descrevê-lo).

A mecânica quântica nos diz que os níveis de energia do oscilador harmônico são dados por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (3)$$

com $\hbar = h/2\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$ e $\omega = \sqrt{k_0/m}$.

A energia média do oscilador é dada por:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \text{ com } Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

então:

$$\bar{E} = -\frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} \frac{\partial (\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n})}{\partial \beta} = -\frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} (-E_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}}$$

consequentemente:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}} \quad (4)$$

com $Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$ sendo a função partição canônica somando sobre todos os estados.

Como $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$, vale ressaltar que $Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$; $Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega}$.

A função partição pode ser desenvolvida da seguinte maneira:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega}$$

$$Z = e^{-1/2(\beta\hbar\omega)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega}$$

o somatório da equação imediatamente acima pode ser “aberto”:

$$Z = e^{-1/2(\beta\hbar\omega)}(1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + e^{-3\beta\hbar\omega} + \dots)$$

Observe que o lado direito da equação acima pode ser compreendido como uma série geométrica de razão $e^{-\beta\hbar\omega}$ (lembre-se que $\sum_{n=1}^{\infty} ar^{n-1} = \frac{1}{1-r}$).

A soma na função partição Z resultará:

$$Z = e^{-1/2(\beta\hbar\omega)} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(e^{-1/2(\beta\hbar\omega)} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}})}{\partial \beta} = -(-\hbar\omega/2 - e^{-\beta\hbar\omega} \hbar\omega / (1 - e^{-\beta\hbar\omega}))$$

ou, de uma maneira mais simplificada:

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(1/2 + 1/(e^{\beta\hbar\omega} - 1) \right) \quad (5)$$

Agora, vamos investigar o seguinte limite em particular, pois quando, na equação abaixo

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \quad (k_B T \gg \hbar\omega)$$

a temperatura é muito alta, a energia térmica $k_B T$ é grande em comparação com a separação $\hbar\omega$ entre os níveis de energia, e por isso, espera-se uma que a aproximação clássica seja devidamente adequada para esta situação.

A exponencial da equação (5) pode ser expandida² em série de Taylor, obtendo:

¹ Os detalhes que levaram a este resultado são demonstrados em um apêndice separado (Apêndice 1).

² Expansão em série de Taylor da citada função exponencial em torno da origem: $1 + \beta\hbar\omega + \frac{\beta^2 \hbar^2 \omega^2}{2} + \frac{\beta^3 \hbar^3 \omega^3}{6} + \dots$

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(1/2 + 1 / \left(1 + \beta\hbar\omega + \frac{\beta^2 \hbar^2 \omega^2}{2} + \dots - 1 \right) \right) \approx \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right)$$

como $\beta\hbar\omega \ll 1$, podemos afirmar que

$$\frac{1}{\beta\hbar\omega} \gg \frac{1}{2}$$

logo, a energia média pode ser escrita como:

$$\bar{E} \approx \hbar\omega \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega} \right)$$

$$\bar{E} \approx \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (6)$$

O resultado explícito da equação (6) mostra que, para altas temperaturas, recaímos no caso clássico.

Já para baixas temperaturas:

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1$$

temos que:

$$e^{\beta\hbar\omega} \gg 1$$

e então:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \hbar\omega \left(1/2 + 1 / e^{\beta\hbar\omega} + 1 \right) \approx \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + 1 / e^{\beta\hbar\omega} \right) = \hbar\omega \left(1/2 + e^{-\beta\hbar\omega} \right) \\ \bar{E} &= \hbar\omega \left(1/2 + e^{-\frac{1}{k_B T} \hbar\omega} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Na equação (7), se $T \rightarrow 0$, a equação (7) se torna:

$$\bar{E} = (1/2)\hbar\omega \quad (8)$$

O resultado explícito na equação (8) se aproxima adequadamente do “zero absoluto” no estado fundamental quando $T \rightarrow 0$, que é o mais provável.

APLICAÇÃO AO ESTUDO DO CALOR ESPECÍFICO DOS SÓLIDOS

Aqui, consideraremos um sólido simples com um número N_a ³ (número de Avogadro) de átomos por mol. Os átomos dos constituintes da substância são livres para vibrar em torno de suas posições de equilíbrio, isto é, a vibração da rede).

Cada átomo é especificado por três coordenadas espaciais e três coordenadas de momento, e a energia total das vibrações da rede pode ser escrita da seguinte forma:

$$E = \sum_{i=1}^{3N_a} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k_i q_i^2 \right) \quad (9)$$

onde o primeiro termo à direita da equação (9) é a energia cinética total envolvendo os $3N_a$ momentos dos átomos e o segundo termo representa a energia potencial total envolvendo as $3N_a$ coordenadas. A constante k_i é positiva. Observe que a energia total é a mesma de $3N_a$ osciladores harmônicos unidimensionais.

A análise do calor específica será feita de maneira semelhante ao que já visto: estudar os limites para T grande e T qualquer.

i) Para T grande

Se T é grande, podemos aplicar a aproximação clássica e o teorema de equipartição de energia, e com isso, a energia média por mol é dada por:

³ A constante de Avogadro é igual a $6,022 \times 10^{23}$ e corresponde ao número de entidades (átomos, moléculas, íons etc.) existente em um mol de uma determinada substância.

$$\bar{E} = 3N_a \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) = 3N_a k_B T \quad (R = N_a k_B)$$

$$\bar{E} = 3RT$$

pela definição de calor específico molar a volume constante:

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

$$c_V = 3R \quad (10)$$

O resultado explícito pela equação (10) nos informa que, para altas temperaturas, todos os sólidos possuem o mesmo valor de calor específico molar (o que, empiricamente, já havia sido descoberto⁴ pelos franceses Pierre Louis Dulong e Alexis Thérèse Petit, e foi enunciada em 1819).

ii) Para T qualquer

Consideraremos que todos os átomos do sólidos irão vibrar com a mesma frequência angular ω . Já sabemos que:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \omega^2 = \frac{k}{m}, k = \omega^2 m$$

para todas as coordenadas i : $k_i = \omega^2 m$.

Como todos os átomos vibram com a mesma frequência, pode-se afirmar então que o mol do sólido é equivalente a um ensemble de $3N_a$ osciladores harmônicos independentes.

Temos então que proceder com uma análise baseada na mecânica quântica, e para tal, vamos usar um resultado já conhecido expresso pela equação (5): $\bar{E} = \hbar\omega \left(1/2 + 1/e^{\beta\hbar\omega} - 1 \right)$, com $\beta = 1/k_B T$, mas agora temos $3N_a$ osciladores harmônicos

⁴ Conhecida como Lei de Dulong-Petit.

independentes, e com isso, a energia média do oscilador harmônico quântico será dada por:

$$\bar{E} = 3N_a \hbar \omega \left(1/2 + 1/e^{\beta \hbar \omega} - 1 \right) \quad (11)$$

Aplicando a definição de calor específico na equação (11):

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

pela regra da cadeia (demonstração feita no Apêndice 2):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \frac{\partial (1/k_B T)}{\partial T} \\ \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V &= -\frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \end{aligned}$$

onde

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V = \frac{\partial \left(3N_a \hbar \omega \left(1/2 + 1/e^{\beta \hbar \omega} - 1 \right) \right)}{\partial \beta}$$

por fim:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = -\frac{3N_a \hbar \omega}{k_B T^2} \left[-\frac{e^{\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right] = \frac{3N_a \hbar \omega}{k_B T^2} \left[\frac{e^{\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right]$$

no resultado acima, podemos utilizar uma notação mais cômoda, adotando-se as seguintes trocas:

$$R = N_a k_B, \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{k_B T} = \frac{\Theta_E}{T}$$

com isso:

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (12)$$

A equação (12) nos mostra a definição da Temperatura de Einstein, que em 1907 teve a ideia de quantizar os osciladores harmônicos. O parâmetro Θ_E depende do material e é ajustável com a experiência.

Reescrevendo a equação para o cálculo do calor específico à temperatura constante, temos que:

$$c_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1)^2} \quad (13)$$

Voltando em $\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, se $k_B T \gg \hbar\omega$ ou $T \gg \Theta_E$, temos que $\frac{\Theta_E}{T} \ll 1$, então podemos expandir⁵ a exponencial $e^{\frac{\Theta_E}{T}}$ na expressão de c_V , fornecendo:

$$c_V \approx 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \left(\frac{1 + \frac{\Theta_E}{T} + \dots}{(1 + \frac{\Theta_E}{T} + \dots - 1)^2}\right) \approx 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2}$$

decaímos então no resultado clássico:

$$c_V \approx 3R \quad (14)$$

Agora, se $k_B T \ll \hbar\omega$ ou $T \ll \Theta_E$, temos $\frac{\Theta_E}{T} \gg 1$, e como consequência $e^{\frac{\Theta_E}{T}} \gg 1$, tem-se que:

⁵ Expansão da função exponencial: $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$

$$c_V \approx 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}}\right)^2}$$

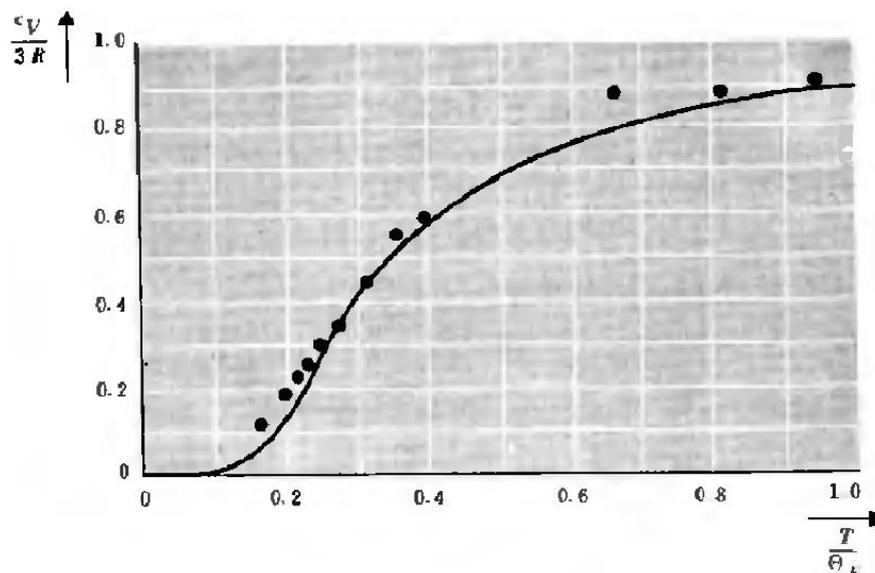
$$c_V \approx 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \quad (15)$$

O resultado da equação (15) é importante, uma vez que mostra que c_V se aproxima do zero exponencialmente com $T \rightarrow 0$.

Experimentalmente, o resultado é um tanto quanto surpreendente: c_V se aproxima do zero mais lentamente que o proposto acima: $c_V \propto T^3$ se $T \rightarrow 0$.

Essa variação de c_V com T pode ser explicada levando-se em consideração que os átomos não vibram com a mesma frequência. Observe a figura abaixo:

Figura 2: A figura acima mostra a dependência de c_V com a temperatura. Os pontos representam os valores experimentais para o diamante.



Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Observe que há uma discrepância para baixas temperaturas, que são corrigidas pelo modelo de Debye.

ALGUNS CONCEITOS SOBRE O MODELO DE DEBYE

O modelo de Debye é um modelo teórico utilizado para demonstrar as propriedades térmicas de cristais sólidos, especialmente a capacidade térmica e a condutividade térmica. Foi proposto pelo físico alemão Peter Debye em 1912 e é baseado na ideia de que as vibrações térmicas das partículas em um sólido podem ser tratadas como ondas.

De acordo com o modelo de Debye, as partículas em um sólido são consideradas como osciladores harmônicos tridimensionais, cada um com uma característica de vibração. No entanto, diferentemente do oscilador harmônico clássico, em que cada partícula possui uma frequência específica, o modelo de Debye considera um espectro contínuo de frequências de vibração.

Essa distribuição contínua de frequências é derivada da natureza do sólido cristalino, no qual existem diferentes modos de vibração possíveis. O modelo de Debye assume que todas as frequências possíveis dentro de uma faixa de frequências limitadas são igualmente acessíveis. Isso significa que o número de modos de vibração aumenta proporcionalmente ao quadrado da frequência.

A partir dessa distribuição de frequências, é calculada a densidade de estados vibracionais possíveis, que representam o número de modos de vibração disponíveis para cada valor de frequência. A partir daí, é possível calcular a capacidade térmica do sólido e sua contribuição para a condutividade térmica.

O modelo de Debye tem sido amplamente utilizado e é especialmente útil para demonstrar propriedades térmicas de sólidos a baixas temperaturas. No entanto, ele possui alguns isolados, como a simplificação de considerar como partículas como osciladores independentes e a falta de tratamento adequado para a interação entre elas. Essas restrições levaram ao desenvolvimento de modelos mais sofisticados, como o modelo de Einstein e a teoria dos fônons.

Para informações mais precisas e rigorosas sobre o tema, consultar a bibliografia que serviu como base para a elaboração deste trabalho.

CONCLUSÃO

Espera-se que o leitor tenha obtido uma compreensão sólida dos conceitos envolvidos na termodinâmica do oscilador harmônico. Embora o oscilador harmônico seja uma idealização simplificada, essa abordagem permite analisar os aspectos termodinâmicos de sistemas reais que exibem comportamento oscilatório semelhante, como comandos vibratórios em um sólido cristalino ou osciladores mecânicos.

Ao estudar a termodinâmica do oscilador harmônico, podemos compreender melhor as relações entre a energia, a temperatura e a entropia do sistema e como elas se relacionam com as propriedades microscópicas das partículas que compõem o sistema. Essa abordagem é útil para entender os processos termodinâmicos em sistemas oscilantes e pode ser aplicada em uma variedade de campos, desde a física fundamental até a engenharia e a química.

Este trabalho tem a principal pretensão de ser um ponto de partida para estudos mais aprofundados, como por exemplo, o modelo de Debye.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Sidiney de Andrade Leonel, que através de suas aulas na disciplina Física Estatística II, no curso de mestrado em física (primeiro semestre de 2020), ajudou-me a esclarecer diversas dúvidas acerca do assunto, sempre me orientando ao caminho correto.

REFERÊNCIAS

REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. Singapura: McGraw-Hill, 1985.

SETHNA, J. **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**. UK: Oxford University Press, 2006.

Data de submissão: 03/07/2023. Data de aceite: 05/07/2023. Data de publicação: 08/07/2023.

APÊNDICE 1: DEMONSTRAÇÃO DO RESULTADO EXPLÍCITO PELA EQUAÇÃO (5)

A função que vamos derivar⁶ é dada por:

$$Z = \frac{e^{-1/2(\beta\hbar\omega)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

para simplificar os cálculos, vamos adotar $\hbar\omega = a$ e $\beta = x$. Com isso, a função partição Z se torna:

$$Z = \frac{e^{-1/2(ax)}}{1 - e^{-ax}}$$

vamos agora tomar a derivada (em relação a x):

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1 - e^{-ax}}{e^{-ax/2}} \left(\frac{-\frac{a}{2} e^{-\frac{ax}{2}} (1 - e^{-ax}) - e^{-\frac{ax}{2}} (ae^{-ax})}{(1 - e^{-ax})^2} \right)$$

simplificando (a grosso modo, “cortando”) os termos $1 - e^{-ax}$ e $e^{-ax/2}$:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{-\frac{a}{2} (1 - e^{-ax}) - ae^{-ax}}{(1 - e^{-ax})}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{-\frac{a}{2} (1 - e^{-ax})}{(1 - e^{-ax})} - \frac{ae^{-ax}}{(1 - e^{-ax})}$$

temos então que:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{-a}{2} - \frac{ae^{-ax}}{(1 - e^{-ax})}$$

voltando com $a = \hbar\omega$ e $x = \beta$:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{-\hbar\omega}{2} - \frac{ae^{-\beta\hbar\omega} \hbar\omega}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = (-\hbar\omega/2 - e^{-\beta\hbar\omega} \hbar\omega / 1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

⁶ Lembrete: regra do quociente para derivadas: $\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'g - fg'}{g^2}$

de volta à equação para o cálculo da energia média:

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -(-\hbar\omega/2 - e^{-\beta\hbar\omega} \hbar\omega / 1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)$$

dividindo o membro $\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$ da equação imediatamente acima por $e^{-\beta\hbar\omega}$:

$$\frac{\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{e^{-\beta\hbar\omega}}}{\frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega}} - \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{e^{-\beta\hbar\omega}}}$$

Chegamos à:

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Por fim:

$$\bar{E} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega} - 1} \right)$$

APÊNDICE 2: DEMONSTRAÇÃO DA DERIVADA DA PÁGINA 8

$$\frac{\partial \left(3N_a \hbar \omega \left(1/2 + 1/e^{\beta \hbar \omega} - 1 \right) \right)}{\partial \beta} = \frac{\partial \left(3N_a \hbar \omega / 2 \right)}{\partial \beta} + \frac{\partial \left(3N_a \hbar \omega / e^{\beta \hbar \omega} - 1 \right)}{\partial \beta}$$

o primeiro termo à direita da equação acima é zero, então, pela regra do quociente para derivadas:

$$\frac{\partial \left(1/e^{\beta \hbar \omega} - 1 \right)}{\partial \beta} = \frac{\frac{\partial (3N_a \hbar \omega)}{\partial \beta} (e^{\beta \hbar \omega} - 1) - 3N_a \hbar \omega \frac{\partial (e^{\beta \hbar \omega} - 1)}{\partial \beta}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

o primeiro termo à direita da equação acima também é zero, e com isso:

$$\frac{\partial (e^{\beta \hbar \omega} - 1)}{\partial \beta} = \hbar \omega e^{\beta \hbar \omega}$$

$$\frac{\partial \left(3N_a \hbar \omega \left(1/2 + 1/e^{\beta \hbar \omega} - 1 \right) \right)}{\partial \beta} = -3N_a \hbar \omega \frac{(\hbar \omega e^{\beta \hbar \omega})}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

por fim, voltando à definição do calor específico:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = -\frac{3N_a \hbar \omega}{k_B T^2} \left[-\frac{e^{\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right] = \frac{3N_a \hbar \omega}{k_B T^2} \left[\frac{e^{\beta \hbar \omega} \hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \right]$$