

Sistema clássico (gás de Boltzmann) de dois níveis

Vamos considerar um sistema de N partículas clássicas com energia total E . Cada partícula pode ter energia nula (estado fundamental) ou energia $\epsilon > 0$ (estado excitado).

O número de estados microscópicos acessíveis ao sistema é dado por

$$\Omega = \Omega(E, N) = \frac{N!}{N_0!N_1!}, \quad (1)$$

em que

$$N_0 + N_1 = N; \quad \epsilon N_1 = E. \quad (2)$$

Temos então a entropia por partícula

$$s = k_B \lim_{N, E \rightarrow \infty; E/N=u} \ln \frac{N!}{(N - \frac{E}{\epsilon})! (\frac{E}{\epsilon})!} \quad (3)$$

de onde vem

$$s = k_B \left[-\frac{u}{\epsilon} \ln u - \left(1 - \frac{u}{\epsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{u}{\epsilon}\right) \right]. \quad (4)$$

Note que, se $u = 0$, todas as partículas estarão no estado fundamental; se $u = \epsilon/2$, os dois estados estarão igualmente populados; $u = \epsilon$ é o maior valor da energia, correspondendo a uma situação em que todas as partículas no estado excitado.

Na figura 1 desenhamos o gráfico de s contra u . Observe a concavidade dessa curva. Note a região com temperaturas negativas!

Usando a expressão da entropia, $s = s(u)$, temos

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}. \quad (5)$$

Podemos então utilizar essa expressão para escrever a energia por partícula em função da temperatura,

$$u = \frac{\epsilon \exp(-\beta\epsilon)}{1 + \exp(-\beta\epsilon)}, \quad (6)$$

em que

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (7)$$

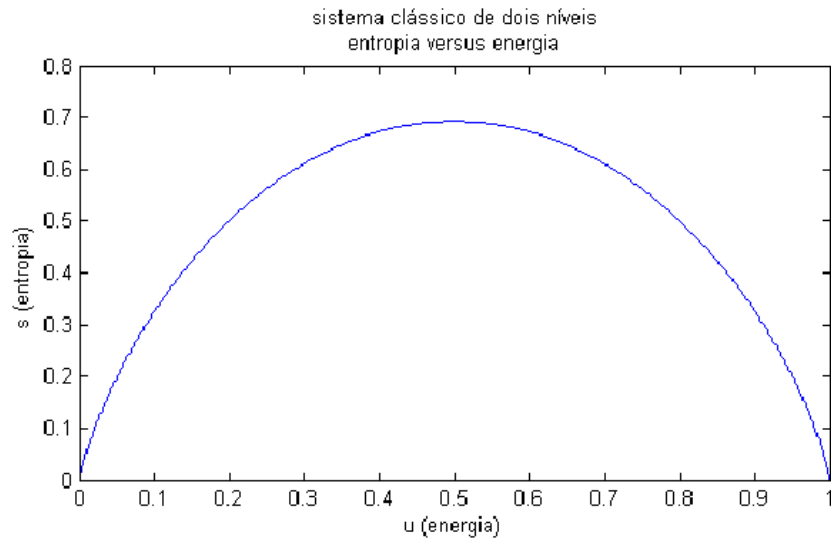


Figure 1: Gráfico da entropia por partícula, s/k_B , contra a energia por partícula, u/ϵ .

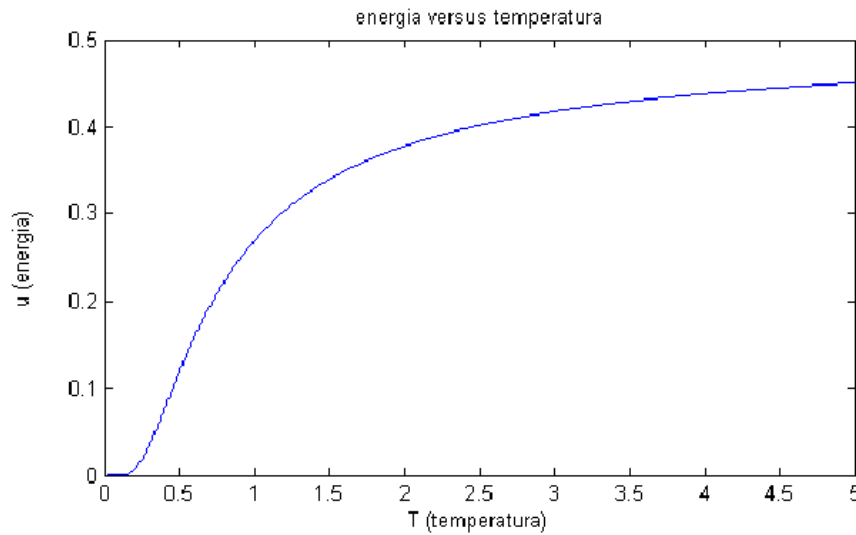


Figure 2: Gráfico da energia (u/ϵ) contra a temperatura ($k_B T/\epsilon$). Note os limites para $k_B T/\epsilon \rightarrow 0$ e $k_B T/\epsilon \rightarrow \infty$. Note que u/ϵ não ultrapassa $1/2$ (ou seja, $u/\epsilon \rightarrow 1/2$ quando $k_B T/\epsilon \rightarrow \infty$).

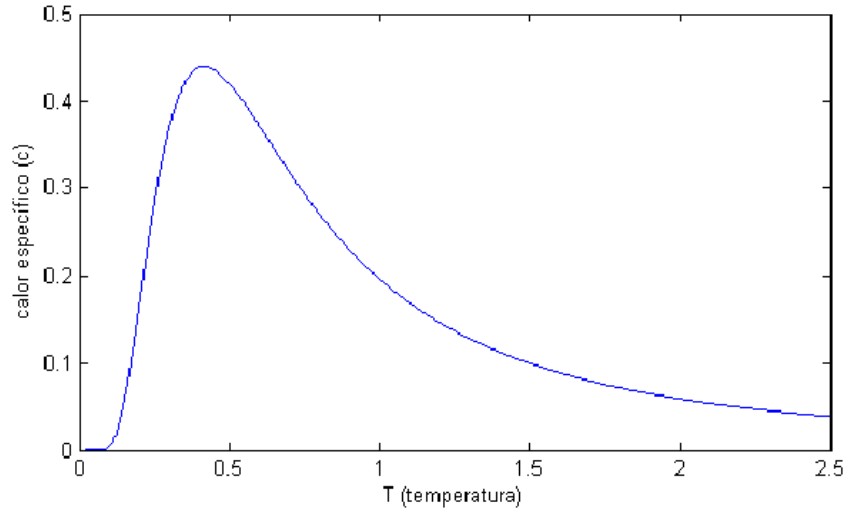


Figure 3: Calor específico (c_V/k_B) contra a temperatura ($k_B T/\epsilon$). Note os limites para $k_B T/\epsilon \rightarrow 0$ e $k_B T/\epsilon \rightarrow \infty$. Note a forma característica de um sistema de dois níveis (efeito Schottky).

Na figura 2, desenhamos um gráfico de u/ϵ contra $k_B T/\epsilon$ (ou seja, da energia por partícula contra a temperatura em unidades convenientes).

Vamos agora obter o calor específico,

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} = k_B \frac{(\beta\epsilon)^2 \exp(-\beta\epsilon)}{[1 + \exp(-\beta\epsilon)]^2}. \quad (8)$$

Veja o “calombo” no gráfico de c_V/k_B contra a temperatura, $k_B T/\epsilon$ na figura 3. Esse “calombo”, conhecido como “efeito Schottky”, é a forma característica de um sistema com poucos níveis de energia.