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 fundamestal) ou energia $\epsilon > 0$ (estado excitado).

O número de estados microscópicos acessíveis ao sistema é dado por

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

em que

$$N_0 + N_1 = N; \qquad \epsilon N_1 = E. \tag{2}$$

Temos então a entropia por partícula

$$s = k_B \lim_{N,E\to\infty; E/N=u} \ln \frac{N!}{\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! \left(\frac{E}{\epsilon}\right)!} \tag{3}$$

de onde vem

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

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 estão no estado excitado.

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

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

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}. \tag{5}$$

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

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

em que

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \tag{7}$$

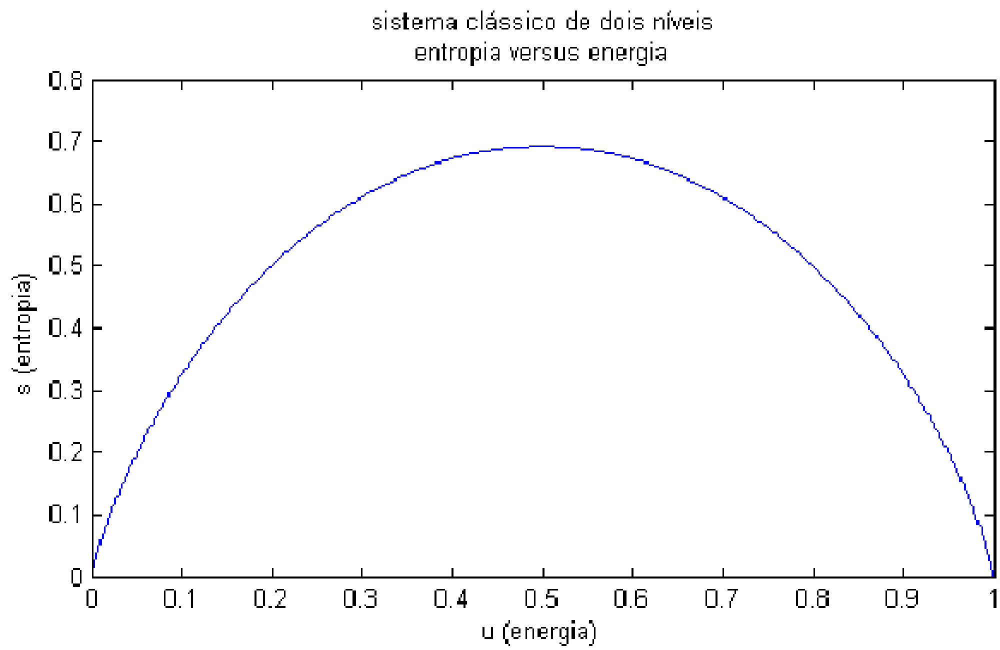

Figure 1: Gráfico da entropia por partícula, s/k_B, contra a energia por partícula, u/ϵ.

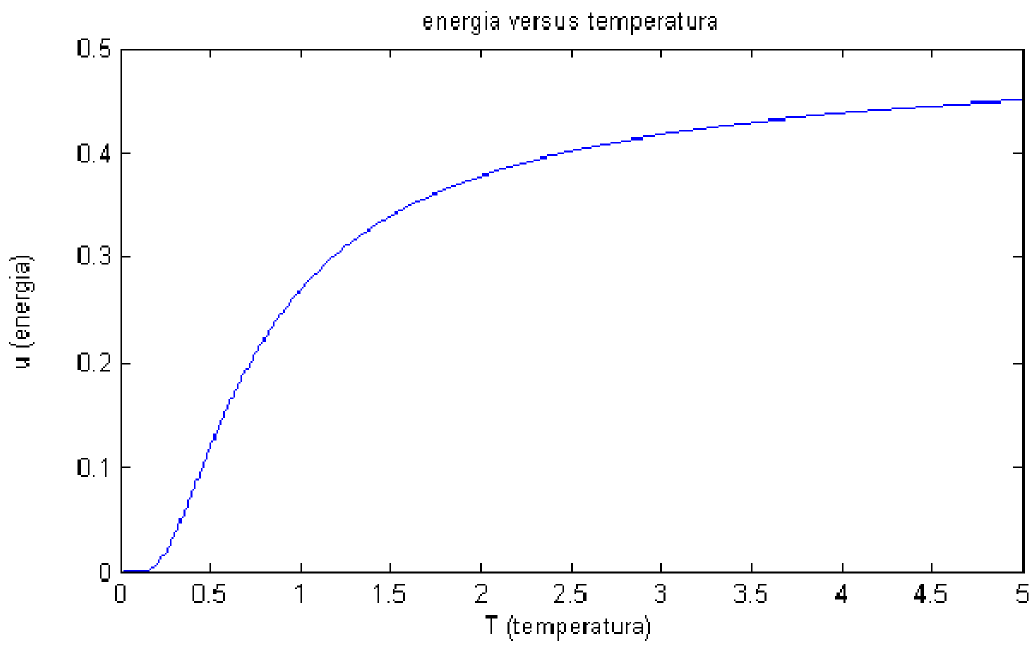

Figure 2: Gráfico da energia (u/ϵ) contra a temperatura ($k_B T/\epsilon$). Note os limites para $k_B T/\epsilon \to 0$ e $k_B T/\epsilon \to \infty$. Note que u/ϵ não ultrapassa $1/2$ (ou seja, $u/\epsilon \to 1/2$ quando $k_B T/\epsilon \to \infty$.

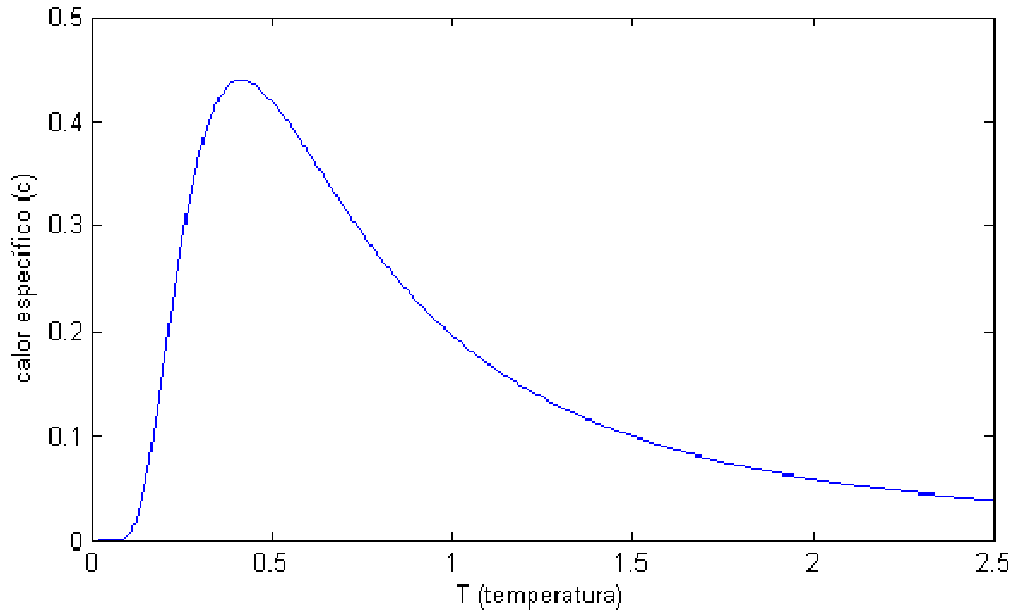

Figure 3: Calor específico (c_V/k_B) contra a temperatura (k_BT/ϵ). Note os limites para $k_BT/\epsilon \to 0$ e $k_BT/\epsilon \to \infty$. Note a forma característica de um sistema de dois níveis (efeito Schottky).

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

Vamos agora obter o calor específico,

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

Veja o "calombo" no gráfico de c_V/k_B contra a temperatura, k_BT/ϵ, na figura 3. Esse "calombo", conhecido como "efeito Schottky", é a forma característica do gráfico do calor específico de um sistema com poucos níveis de energia.