O Sistema a Dois Níveis de Energia (cont.)

(problemas 3.2 e 3.3 do Reif)

Comecemos por relembrar que

$$\ln \Omega(E,H) \underset{N \gg 1}{\simeq} N \ln N - \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H}\right) \ln\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H}\right) - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H}\right) \ln\left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H}\right)$$

Pretende-se obter a expressão que dá a energia em função da temperatura T e do campo H, $E \equiv E(T,H)$, bem como a equação de estado que dá a magnetização M em função de T e H, $M \equiv M(T,H)$.

Parte-se, então, da relação entre energia e temperatura

$$\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{2\mu H} \ln\left(\frac{N - E/\mu H}{N + E/\mu H}\right)$$

Exponenciando a relação acima

$$e^{2\beta\mu H} = \frac{N - E/\mu H}{N + E/\mu H} = \frac{N\mu H - E}{N\mu H + E}$$

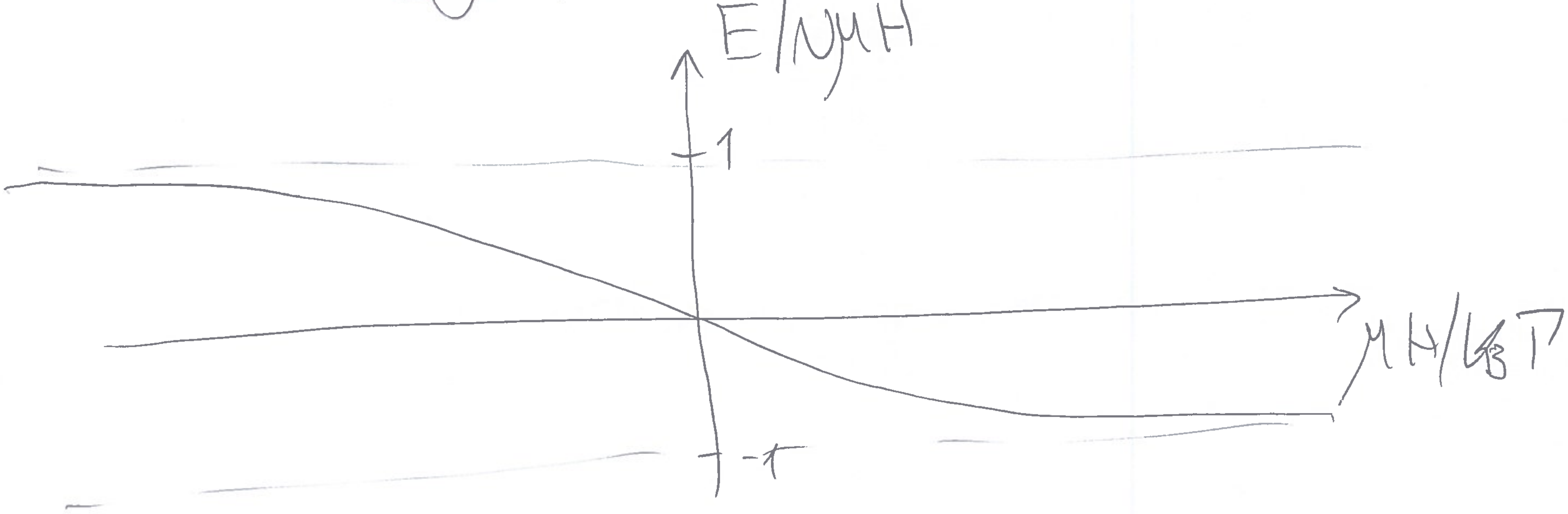
donde

$$E = N\mu H \frac{e^{-\beta\mu H} - e^{+\beta\mu H}}{e^{-\beta\mu H} + e^{+\beta\mu H}} = -N\mu H \,\mathrm{tgh}(\beta\mu H)$$

ou, com $\beta \equiv 1/k_B T$

$$\boxed{E(T,H) = -N\mu H \,\mathrm{tgh}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)}$$

Esboçando o gráfico



Casos limite

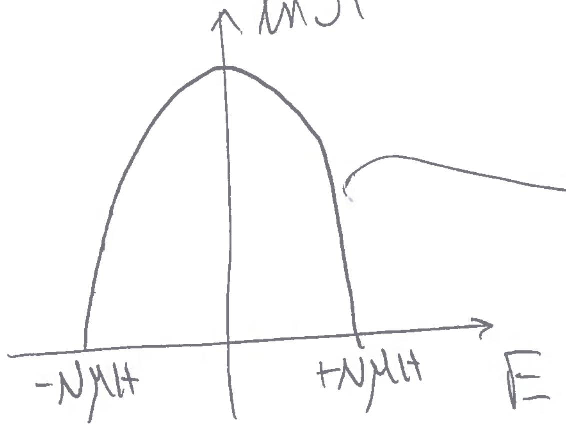
$$\frac{\mu H}{k_B T} \gg 1 \Longrightarrow E \simeq -N\mu H$$

$$\frac{\mu H}{k_B T} \ll 1 \Longrightarrow E \simeq 0$$

——— $+\mu H$, $m_2 \simeq 0$
——— $-\mu H$, $m_1 \simeq N$

——— $+\mu H$ $m_2 \simeq N/2$
——— $-\mu H$ $m_1 \simeq N/2$

Note-se que se tem $T<0$ para $E>0$, ou seja, quando há mais partículas com energia μH do que com energia $-\mu H$.



região em que

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} < 0$$

Temperaturas absolutas negativas significam apenas que estamos num regime em que o número de estados acessíveis diminui quando a energia aumenta. Note-se que a possibilidade de ocorrência de temperaturas negativas se verifica apenas para graus de liberdade com muito ~~p~~ poucos níveis de energia (2, 3, ...), em que a energia do sistema tem necessariamente um máximo. É o que sucede com os sistemas de spin.

Se tivermos em conta a energia cinética das partículas, não há temperaturas absolutas negativas (pois não há limite máximo para a energia). Consequentemente, tal efeito (i.e., a ocorrência de temperaturas de spin negativas) só se observa a temperaturas muito baixas (já próximas do zero absoluto).

Finalmente, calculemos a magnetização (ou momento magnético macroscópico) do sistema/amostra:

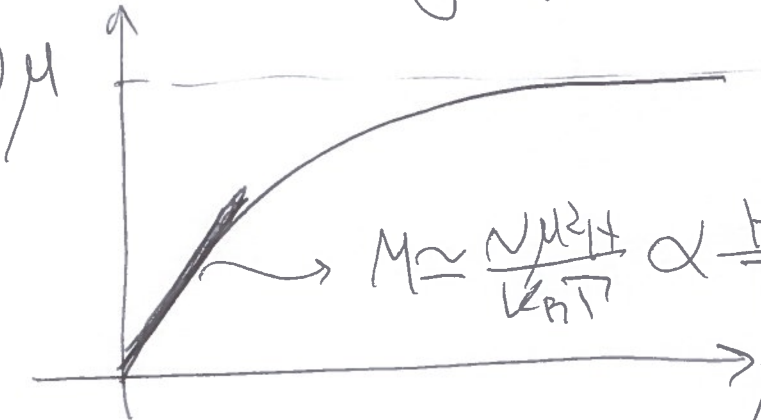
$$M \equiv (n_1 - n_2)\mu$$

Recordando que $E = (n_2 - n_1)\mu H$, obtém-se imediatamente

$$\boxed{M(T,H) = -\frac{E(T,H)}{H} = N\mu \, \mathrm{tgh}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)}$$

Esboçando o gráfico:

$M/N\mu$



$M = N\mu \equiv M_{sat}$.

$\to M \simeq \frac{N\mu^2 H}{k_B T} \propto \frac{H}{T} \to$ Lei de Curie: magnetização proporcional a H e inversamente proporcional a T (ou $M = \chi(T) H$, com $H \propto \frac{1}{T}$)

$\mu H/k_B T$

$\mu H \gg k_B T \Rightarrow M \simeq M_{sat} \equiv N\mu$

A temperatura é de tal maneira baixa que a quase-totalidade dos dipolos está alinhada com o campo e tem-se a magnetização de saturação (i.e., não é por aumentar mais o campo que vou ter mais dipolos alinhados com ele, pois já estão praticamente todos alinhados).

$\mu H \ll k_B T \Rightarrow L_J(\mu H/k_B T) \simeq \mu H/k_B T \Rightarrow M \simeq N\mu^2 H/k_B T \propto H/T$

A magnetização é o resultado da competição entre o efeito do campo (que tende a orientar os dipolos paralelamente a si próprio) e o efeito da temperatura (que tende a orientar os dipolos de forma aleatória). É por isso que um íman se desmagnetiza aquecendo-o.

Tendo estudado um sistema de spins e obtido as suas características (i.e., a energia $E \equiv E(T,H)$ e a magnetização $M \equiv M(T,H)$), vamos ver como é que dois destes sistemas interagem entre si.

Consideremos, então, dois sistemas de spins (ou dipolos magnéticos), inicialmente isolados e tais que o sistema i (com $i=1,2$) tem N_i partículas/spins, cada qual com ~~um~~ momento magnético μ_i e com energia

$$E_i = b_i N_i \mu_i H \, , \quad \text{com } |b_i| \ll 1$$

Esta condição significa que $E_i \simeq 0$, pelo que $\Omega_i(E)$ pode ser aproximado pela expressão obtida em torno do máximo, que ocorre precisamente para $E \simeq 0$:

$$\Omega_i(E) \simeq 2^{N_i} e^{-\frac{1}{2N_i}\frac{E^2}{(\mu_i H)^2}}$$

Os dois sistemas 1 e 2 vão ser postos em contacto um com o outro, sendo-lhes permitido que troquem energia, mas permanecendo o conjunto isolado, por forma a que a soma das suas energias se mantenha constante.

Quais as energias dos dois sistemas na nova situação de equilíbrio? A condição de equilíbrio é dada pela igualdade dos β's (ou temperaturas):

$$\beta_1(\tilde{E}_1) = \beta_2(\tilde{E}_2) \quad , \quad \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2 = E^{(0)} = cte.$$

ou

$$\left.\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1}\right|_{\tilde{E}_1} = \left.\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\right|_{\tilde{E}_2}$$

com

$$\frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial E_i} = -\frac{E_i}{N_i(\mu_i H)^2}$$ (note-se que $\beta < 0$ para $E > 0$!)

donde

$$\frac{\tilde{E}_1}{N_1\mu_1^2} = \frac{\tilde{E}_2}{N_2\mu_2^2}$$

o que, combinado com

$$E^{(2)} = (b_1 N_1 \mu_1 + b_2 N_2 \mu_2) H = \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2$$

conduz a

$$\boxed{\tilde{E}_1 = N_1 \mu_1^2 H \frac{b_1 N_1 \mu_1 + b_2 N_2 \mu_2}{N_1\mu_1^2 + N_2\mu_2^2}}$$

tendo-se uma expressão similar para $\tilde{E}_2$.

Qual o calor recebido, por exemplo, pelo sistema 1?

$$Q_1 = \Delta E_1 = \tilde{E}_1 - E_1 = \tilde{E}_1 - b_1 N_1 \mu_1 H =$$

$$\boxed{= N_1 N_2 \mu_1 \mu_2 H \, \frac{b_2 \mu_1 - b_1 \mu_2}{N_1 \mu_1^2 + N_2 \mu_2^2}}$$

Finalmente, qual o número de estados acessíveis ao conjunto dos dois sistemas quando o sistema 1 tem energia E (e, consequentemente, o sistema 2 tem energia $E^{(0)} - E$)?

$$\Omega^{(0)}(E) = \Omega_1(E)\,\Omega_2(E^{(0)} - E) \propto$$

$$\propto e^{-\frac{E^2}{2N_1(\mu_1 H)^2}} \, e^{-\frac{(E^{(0)} - E)^2}{2N_2(\mu_2 H)^2}}$$

Usando

$$E^{(0)} = \frac{N_1\mu_1^2 + N_2\mu_2^2}{N_1\mu_1^2}\,\tilde{E}_1$$

tem-se

$$\frac{E^2}{2N_1(\mu_1 H)^2} + \frac{(E^{(0)}-E)^2}{2N_2(\mu_2 H)^2} = \frac{E^2}{2N_1(\mu_1 H)^2} + \frac{\left(\frac{N_1\mu_1^2+N_2\mu_2^2}{N_1\mu_1^2}\tilde{E}_1 - E\right)^2}{2N_2(\mu_2 H)^2} =$$

$$= \left(\frac{1}{2N_1(\mu_1 H)^2} + \frac{1}{2N_2(\mu_2 H)^2}\right)E^2 + \left(\frac{N_1\mu_1^2+N_2\mu_1^2}{N_1\mu_1^2}\right)^2 \frac{\tilde{E}_1^2}{2N_2(\mu_2 H)^2} -$$

$$- \frac{N_1\mu_1^2+N_2\mu_2^2}{N_1N_2\mu_1^2\mu_2^2H^2}\,E\tilde{E}_1 =$$

$$= \frac{N_1\mu_1^2+N_2\mu_2^2}{2N_1N_2\mu_1^2\mu_2^2H^2}\left(E^2+\tilde{E}_1^2-2E\tilde{E}_1\right) + \frac{N_1\mu_1^2+N_2\mu_2^2}{2N_1N_2\mu_1^2\mu_2^2H^2}\,\frac{N_2\mu_2^2}{N_1\mu_1^2}\,\tilde{E}_1^2$$

Resumindo,

$$\frac{E^2}{2N_1(\mu_1 H)^2} + \frac{(E^{(0)}-E)^2}{2N_2(\mu_2 H)^2} = \frac{(E-\tilde{E}_1)^2}{2\sigma^2} + \underbrace{\frac{N_2\mu_2^2}{N_1\mu_1^2}\frac{\tilde{E}_1^2}{2\sigma^2}}_{\text{cte. (independente de } E)}$$

com

$$\sigma \equiv \sqrt{\frac{N_1 N_2 \mu_1^2 \mu_2^2 H^2}{N_1\mu_1^2 + N_2\mu_2^2}}$$

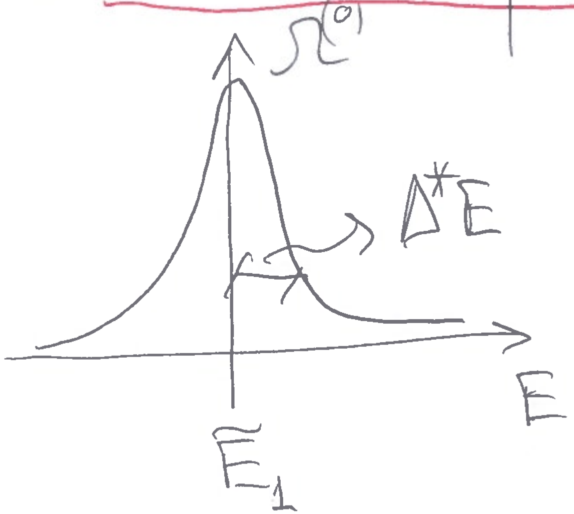
e, então,

$$\Omega^{(0)}(E) \propto e^{-(E-\tilde{E}_1)^2/2\sigma^2}$$

ou, finalmente,

$$\boxed{\Omega^{(0)}(E) = \Omega^{(0)}(\tilde{E}_1)\, e^{-\frac{(E-\tilde{E}_1)^2}{2\sigma^2}}}$$

A distribuição $\Omega^{(0)}(E)$ é, assim, uma Gaussiana centrada em $\tilde{E}_1$ e com desvio padrão σ. Estudemos a largura da distribuição, definida como o desvio quadrático médio



$$(\Delta^* E)^2 \equiv \overline{(E-\tilde{E}_1)^2} = \sigma^2 = \frac{N_1 N_2 \mu_1^2 \mu_2^2 H^2}{N_1 \mu_1^2 + N_2 \mu_2^2}$$

Das duas uma: ou $N_2 \simeq N_1$, ou $N_2 \gg N_1$ (ou, ainda, o que é equivalente, $N_1 \gg N_2$).

Se $N_2 \simeq N_1$,

$$\tilde{E}_1 \simeq N_1 \mu_1^2 H \frac{b_1 \mu_1 + b_2 \mu_2}{\mu_1^2 + \mu_2^2} \; ; \; \Delta^* E \simeq \sqrt{\frac{N_1 \mu_1^2 \mu_2^2 H^2}{\mu_1^2 + \mu_2^2}} = \sqrt{N_1} \frac{\mu_1 \mu_2 H}{\sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2}}$$

donde

$$\frac{\Delta^* E}{|\tilde{E}_1|} \simeq \frac{1}{\sqrt{N_1}} \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{\sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2}}{|b_1 \mu_1 + b_2 \mu_2|}$$

Se $N_2 \gg N_1$

$$\tilde{E}_1 = N_1 \mu_1^2 \frac{b_2 H}{\mu_2} \quad ; \quad \Delta^* E \simeq \sqrt{N_1 \mu_1^2 H^2} = \sqrt{N_1}\, \mu_1 H$$

donde

$$\frac{\Delta^* E}{|\tilde{E}_1|} = \frac{1}{\sqrt{N_1}} \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{1}{|b_2|}$$

O que importa realçar é que, em qualquer dos casos

$$\boxed{\frac{\Delta^* E}{|\tilde{E}_1|} \sim \frac{1}{\sqrt{N_1}}}$$

ou seja, $\Delta^* E / |\tilde{E}_1| \ll 1$ quando $N_1 \sim 10^{23}$