



Temperaturas Positivas y Negativas en sistemas de dos niveles.

Una perspectiva Termodinámica y Mecánico-Estadística

By Mark Musthay and Harry Fannin
Murray State University

Expositor: Martín Pérez Comisso



Introducción

- A través de la combinación de la idea termodinámica (TD) de la temperatura (T^0) y la definición mecánica-estadística (M-E) de la entropía se busca dar a entender el fenómeno de las temperaturas negativas (T^-) en el sistema mas simple posible: Un sistema de dos niveles.
- Luego con el uso de ciertas aproximaciones se modelara el comportamiento para sistemas de $10, 50, 100, 10^4, N_A$ e infinito numero de partículas y se obtendrán las conclusiones del caso.



Ideas Preliminares: Temperaturas Negativas

- Las T^- son aquellas que caen por debajo de la escala Kelvin (contraponiéndose al segundo principio de la TD)
- Fueron primeramente registradas en 1950 para sistemas de dos niveles. Luego se masifico el concepto para simplificar problemas de Vortex de fluidos unidimensionales, Plasmas, simuladores dinámicos moleculares idénticos a osciladores armónicos, partícula unidimensional en una caja, cadenas Lennard-Jones, sistemas fuera del equilibrio, Estado condensado Bose-Einstein y Física de partículas elemental, entre muchos otros, en los cuales este concepto colabora en la creación y resolución de sus modelos.



Ideas Preliminares: Alto y Bajo Spin

- Las temperaturas negativas ocurren cuando los grados de libertad de un sistema tienen:
 - A) Finitos niveles de energía,
 - B) Son una población invertida de Boltzmann, y
 - C) Están en equilibrio consigo mismos, pero no con otros grados de libertad.
- Un caso representativo es el de una *capa de spin nuclear, inmediatamente después de rotar en 180° un campo electromagnético (H) externo*
- Se define allí un Spin de baja energía que se orienta paralelo al campo, o **Bajo Spin**, y un spin de alta energía que se orienta en contra al campo, también denominado **Alto Spin**.



Ideas Preliminares:

Sistemas de dos niveles *

- Al suceder esto los estados cambian su identidad aumentando la población inversa. Esto puede existir en un tiempo significativo cuando el emparejamiento entre los spin y las vibraciones térmicas son débiles.
- Entonces las temperaturas negativas ocurren en un pequeño numero de sistemas y contradicen la TD tradicional. Esto nos da pie para buscar las relaciones entre la TD y la M-E respecto a la temperatura



Definición de Temperatura: Análisis Termodinámico

- El cambio de energía interna de un sistema cerrado se puede definir como:

$$\partial U = T\partial S - P\partial V \quad (1)$$

- Con **U** Energía interna, **T** Temperatura, **S** Entropía, **P** Presión y **V** Volumen, todas variables de estado. Ya que U función de estado, su diferencial es:

$$\partial U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \partial S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \partial V \quad (2)$$

- Obteniéndose al despejar:

$$\partial T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (3)$$



Definición de Temperatura: Análisis Termodinámico

- De manera análoga para la entalpía a Presión constante se obtiene:

$$\partial H = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \partial S + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \partial P \quad (4) \quad \text{y} \quad T = \left(\frac{dH}{dS} \right)_P \quad (5)$$

- Entonces la T^0 es definida como la **taza de cambio de la energía interna respecto a S a V cte** o como la **variación de entalpía en función a la entropía a P constante**.
- Entonces la derivación TD resulta bastante directa, aunque su interpretación física puede ser compleja para quienes la enfrentan por primera vez.



Definición de Temperatura: Análisis Mecánico-Estadístico

- Por otro lado el análisis M-E comienza con la temperatura según esta rama de la Fisicoquímica.

$$T = \left(\frac{1}{k_B} \right) \left(\frac{dU}{d \ln \Omega} \right)_V \quad (6)$$

$$S = k_B \ln \Omega \quad (7)$$

- La ecuación anterior se obtiene al mezclar (3) con (7), con $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ K}^{-1}$ partículas⁻¹ y la **función partición** ' $\Omega(N, V, U)$ ' es igual a la **degeneración** del nivel de energía U .



Definición de Temperatura: Análisis Mecánico-Estadístico

- Ω , Degeneración: Es el numero de caminos el cual un conjunto de partículas *indistinguibles* en un volumen V puede ser distribuido sobre un conjunto de estados de energía de una partícula cuya producción de estado de multiparticulas con energía total U .
- En estos los estudios se utiliza el concepto de “Temperatura micro canónica”, que son numéricamente iguales a las T^0 canónicas pero en sistemas finitos y asilados. En este modelo la temperatura será la para el arreglo micro canónico.

T° en sistemas de 2 niveles y n partículas:

Niveles de energía

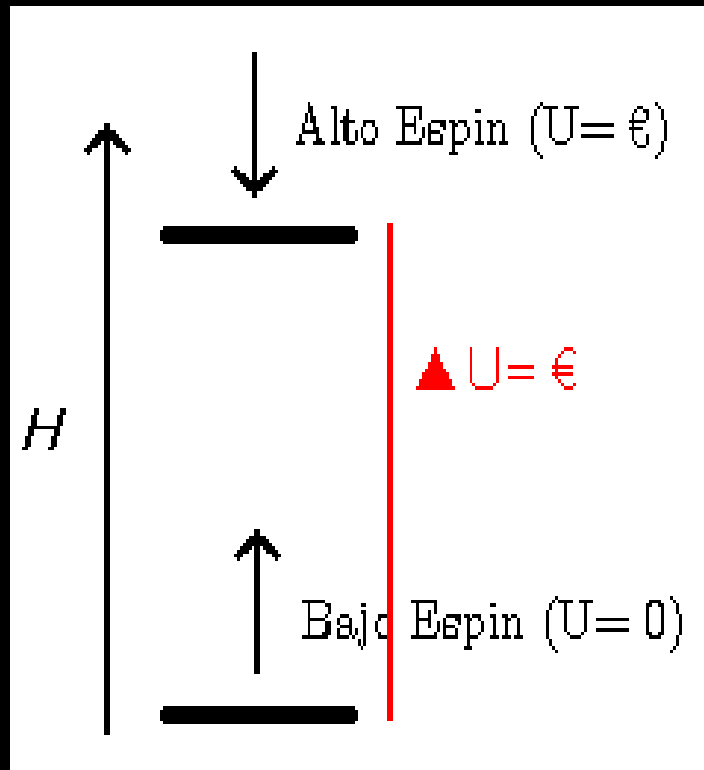


Figura 1

- La M-E y la TD enfocan la temperatura como una propiedad que en un número finito de niveles de energía puede describirse por la **estadística de Boltzmann**.
- El sistema más simple corresponde a uno con dos niveles de energía que está expuesto a campos magnéticos orientados.
- Bajo estas condiciones el sistema se puede **hacer virar de alto spin a bajo spin al invertir la dirección del campo magnético B** . Siendo el spin alto el antiparalelo a B y el bajo spin el paralelo a B .



T° en sistemas de 2 niveles y n partículas: Población y energías de los niveles

- Los spins bajos se pueblan preferentemente a los spin altos debido a la diferencia de energía (TOM, TCC)
- De forma análoga los niveles altos de energía se pueblan a expensa de los bajos cuando se quita la energía térmica del sistema.
- Se asumirá por simplicidad que la energía basal del sistema es 0 joules y que la energía del estado excitado es de ϵ joules sobre el estado excitado.

Tº en sistemas de 2 niveles y n partículas: Interpretación Matemática

- La energía $U_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}$ del **estado multipartículas** $[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ es igual a:

$$U_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]} = n_{\downarrow} \varepsilon \quad (8a)$$

- Y la **energía de transición** será:

$$\Delta U = (n_{\downarrow}^f - n_{\downarrow}^i) \varepsilon = \Delta n_{\downarrow} \varepsilon \quad (8b)$$

- De acuerdo con esto la **entropía** y la diferencia de entropía quedan como:

$$S_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]} = k_B \ln \Omega_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]} \quad (9a) \quad \Delta S = k_B \ln \left(\frac{\ln \Omega_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}^f}{\ln \Omega_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}^i} \right) \quad (9b)$$

- Nótese que la **degeneración**, considerando $N = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ queda:

$$\Omega_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]} = \frac{N!}{n_{\uparrow}! n_{\downarrow}!} = \frac{N!}{n_{\uparrow}! (N - n_{\uparrow})!} \quad (10)$$

T° en sistemas de 2 niveles y n partículas:

Interpretación matemática

- Ahora combinando 3,8b,9b y 10 la expresión para calcular la temperatura registrada durante una transición de nivel:

$$T = \left(\frac{\Delta U}{\Delta S} \right)_S = \frac{\Delta n_{\downarrow} \varepsilon}{k_B \ln \left(\frac{\ln \Omega_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}^f}{\ln \Omega_{[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}^i} \right)} = \frac{\Delta n_{\downarrow} \varepsilon}{k_B \ln \left(\frac{(n_{\uparrow}^i, n_{\downarrow}^i)}{(n_{\uparrow}^f, n_{\downarrow}^f)} \right)} \quad (11)$$

- Que se simplifica quedando una expresión en función de los saltos iniciales y la energía del salto al estado excitado:

$$T_{\Delta n_{\downarrow}} = \frac{\pm \varepsilon}{k_B \ln \left(\frac{(n_{\uparrow}^i, n_{\downarrow}^i)}{(n_{\uparrow}^i \mp 1, n_{\downarrow}^i \pm 1)} \right)} = \pm 1 \quad (12)$$



Aplicación a sistemas de 2 niveles:

- Si aplicamos el modelo derivado anteriormente a un sistema con 10 partículas distinguibles se obtienen **11 posibles estados** en el arreglo de 2 niveles.
- Esto es mostrado en las tablas 1 y 2 y en los gráficos 1 y 2, con los datos obtenidos al reemplazar los valores antes dados.

Aplicación a sistemas de 2 niveles:

Tabla 1: Energía Interna y Entropía

Estado	Energía Interna	Degeneración	Entropía
	Joules	(Adimensional)	Joule/Kelvin
(10,0)	0€	1	0
(9,1)	1€	10	2,302kb
(8,2)	2€	45	3,087kb
(7,3)	3€	120	4,787kb
(6,4)	4€	210	5,347kb
(5,5)	5€	252	5,529kb
(4,6)	6€	210	5,347kb
(3,7)	7€	120	4,787kb
(2,8)	8€	45	3,087kb
(1,9)	9€	10	2,302kb
(0,10)	10€	1	0

Energías U en valores de función de partición micro canónica, degeneración y entropía para los 11 posibles estados en sistema que contiene 2 niveles.



Aplicación a sistemas de 2 niveles: Grafico U v/s S

Aplicación a sistemas de 2 niveles:

Tabla 2: Temperaturas Negativas

Cambios de energía interna, entropía y temperaturas para transiciones +1 en sistemas de 2 niveles que contienen 10 partículas. Atención con Temperaturas negativas

Transicion		Transicion de energia	Transicion de entropia	Temperatura
$k=k_B$		Joule (Ec.8a)	Joule/Kelvin (Ec.9b)	Kelvin (Ec.3)
(10,0)	(9,1)	+€	+2,302k	+0,434€/k
(9,1)	(8,2)	+€	+1,504k	+0,665€/k
(8,2)	(7,3)	+€	+0,981k	+1,02€/k
(7,3)	(6,4)	+€	+0,560k	+1,79€/k
(6,4)	(5,5)	+€	+0,182k	+5,48€/k
(5,5)	(4,6)	+€	-0,182k	-5,48€/k
(4,6)	(3,7)	+€	-0,560k	-1,79€/k
(3,7)	(2,8)	+€	-0,981k	-1,02€/k
(2,8)	(1,9)	+€	-1,504k	-0,665€/k
(1,9)	(0,10)	+€	-2,302k	-0,434€/k



Aplicación a sistemas de 2 niveles: Grafico 2: Temperaturas Negativas

Donde la zona azul es la Temperatura y la Roja es la entropía. El eje vertical tiene doble valoración. Para la T^0 esta en Kelvin, para la entropía en JK^{-1} . El eje horizontal indica el numero de transición de las partículas en el sistema.



Aplicación a sistemas de 2 niveles: Observaciones

- De estos datos se obtienen 3 observaciones:
- 1) La Temperatura será positiva para los estados en los cuales spin alto mayor a bajo spin, los cuales aparecen como una derivada positiva en la curva del grafico 1. Por el contrario las Temp. Negativas se manifiestan cuando en el grafico de E v/s S la pendiente es negativa.
- 2) La magnitud mínima de la temperatura será cuando la entropía sea máxima para el estado (Grafico 2)
- 3) El valor absoluto de la temperatura aumenta cuando la entropía alcanza su máxima configuración.



Aplicación a sistemas de 2 niveles: Justificación Matemática

- En la segunda y tercera observaciones se justifican los fenómenos con las ecuaciones 13 y 14 respectivamente:

$$T_{[N,0]} = -T_{[0,N]} = \frac{\varepsilon}{k_B \ln N} \quad (13)$$

$$T_{Max} = \frac{\varepsilon}{k_B \ln(1 + 2/N)} \quad (14)$$

Aplicación a sistemas de 2 niveles:

Tabla 3: Aplicación a varias partículas

Transition	N	Temperature/K
$+$: $[N, 0] \rightarrow [(N-1), 1]$ $-$: $[1, (N-1)] \rightarrow [0, N]$		$T = \pm \frac{\epsilon}{k_B \ln N}$
$[10, 0] \rightarrow [9, 1]$	10	$+0.434\epsilon/k_B$
$[1, 9] \rightarrow [0, 10]$	10	$-0.434\epsilon/k_B$
$[50, 0] \rightarrow [49, 1]$	50	$+0.256\epsilon/k_B$
$[1, 49] \rightarrow [0, 50]$	50	$-0.256\epsilon/k_B$
$[100, 0] \rightarrow [99, 1]$	100	$+0.217\epsilon/k_B$
$[1, 99] \rightarrow [0, 100]$	100	$-0.217\epsilon/k_B$
$[10000, 0] \rightarrow [9999, 1]$	10,000	$+0.109\epsilon/k_B$
$[1, 9999] \rightarrow [0, 10000]$	10,000	$-0.109\epsilon/k_B$
$[N_A, 0] \rightarrow [(N_A-1), 1]$	$N_A = 6.02 \times 10^{23}$	$+0.018\epsilon/k_B$
$[1, (N_A-1)] \rightarrow [0, N_A]$	$N_A = 6.02 \times 10^{23}$	$-0.018\epsilon/k_B$
$[\infty, 0] \rightarrow [(\infty-1), 1]$	∞	$+0\epsilon/k_B$
$[1, (\infty-1)] \rightarrow [0, \infty]$	∞	$-0\epsilon/k_B$
Transition	N	Temperature/K
$+$: $[(N/2+1), (N/2-1)] \rightarrow [N/2, N/2]$ $-$: $[N/2, N/2] \rightarrow [(N/2-1), (N/2+1)]$		$T = \pm \frac{\epsilon}{k_B \ln \left(1 + \frac{2}{N}\right)}$
$[6, 4] \rightarrow [5, 5]$	10	$+5.48\epsilon/k_B$
$[5, 5] \rightarrow [4, 6]$	10	$-5.48\epsilon/k_B$
$[26, 24] \rightarrow [25, 25]$	50	$+25.5\epsilon/k_B$
$[25, 25] \rightarrow [24, 26]$	50	$-25.5\epsilon/k_B$
$[51, 49] \rightarrow [50, 50]$	100	$+50.5\epsilon/k_B$
$[50, 50] \rightarrow [49, 51]$	100	$-50.5\epsilon/k_B$
$[5001, 4999] \rightarrow [5000, 5000]$	10,000	$+5000.5\epsilon/k_B$
$[5000, 5000] \rightarrow [4999, 5001]$	10,000	$-5000.5\epsilon/k_B$
$[(N_A/2+1), (N_A/2-1)] \rightarrow [N_A/2, N_A/2]$	$N_A = 6.02 \times 10^{23}$	$\rightarrow +\infty$
$[N_A/2, N_A/2] \rightarrow [(N_A/2-1), (N_A/2+1)]$	$N_A = 6.02 \times 10^{23}$	$\rightarrow -\infty$



Conclusiones

- Temperatura es menor a mayor numero de partículas (equiparticion de la energía) Por esta razón la temperatura es una propiedad estadística.
- T^0 tiende a cero cuando N es muy grande
- S es máximo cuando el numero de partículas de alto y bajo spin es equivalente



Conclusiones

- Estos son sistemas con temperaturas límites. La temperatura de mínima y máxima entropía es la misma.



Mas información

- Atkins, P.W.; *J. Physical Chemistry*, 7ma ed. 2002, pp 121-122 (30)
- Hill, T.L.; *An introduction to Statistical Thermodynamics*, 2da ed. 1986, cap 1
- <http://campus.murraystate.edu/academic/faculty/mark.masthay/>