

Kapitel II

Termodynamikens statistiska bas

Termodynamik vs. Statistik mekanik

- ▶ En gas består av ett stort antal atomer
- ▶ Termodynamiken beskriver gasens jämviktstillståndet med ett fåtal tillståndsvariabler
- ▶ En fullständig atomistisk beskrivning skulle kräva enorm mycket fler variabler
 - $3N + 3N$ variabler, $N \approx N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$
- ▶ Överflödigt med information om systemets mikroskopiska tillstånd för att beskriva systemets makroskopiska tillstånd!
- ▶ Statistisk mekanik: betrakta vilka tillstånd som är mest sannolika

Myntkastning

- ▶ Kasta ett mynt 4 gånger
- ▶ H=krona (Heads), T=klave (Tails)
- ▶ 16 möjliga utfall

HHHH						
THHH	HTHH	HHTH	HHHT			
TTHH	THTH	THHT	HTTH	HTHT	HHTT	
TTTH	TTHT	THTT	HTTT			
TTTT						

Mikrotillstånd

Varje enskilda konfiguration kallas för ett *mikrotillstånd*

Postulat

För ett system i jämvikt är varje mikrotillstånd lika sannolika

Myntkastning, fortsättning

- ▶ Varje konfiguration lika sannolik, HHHH lika sannolik som HTHT
- ▶ Vad vi är intresserade av är t.ex. hur många H:n och T:n vi totalt får, och inte de specifika konfigurationerna
- ▶ T.ex. hur ofta får man 2 H:n och 2 T:n, ett **makrotillstånd** för systemet

Makrotillstånd

Ett och samma *makrotillstånd* kan realiseras av flere olika mikrotillstånd. Makrotillståndet berättar något om systemets makroskopiska betingelse

Postulat

Av alla makrotillstånd är det makrotillstånd som observeras det som realiseras av de flesta mikrotillstånd

Myntkastning, fortsättning

- ▶ 5 olika makrotillstånd
- ▶ Det sannolikaste utfallet är att man får 2 H:n och 2 T:n, det makrotillståndet har flest mikrotillstånd

$$\Omega(4 \text{ H:n}) = 1$$

$$\Omega(3 \text{ H:n}) = 4$$

$$\Omega(2 \text{ H:n}) = 6$$

$$\Omega(1 \text{ H:n}) = 4$$

$$\Omega(0 \text{ H:n}) = 1$$

- ▶ $\Omega(x)$ är *statistiska vikten* och ger antalet mikrotillstånd för makrotillstånd x

Myntkastning, fortsättning

- ▶ Med 4 mynt är alla 5 makrotillstånd ganska sannolika. Hur blir det då antalet kast ökas?
- ▶ Om vi gör N kast, på hur många sätt kan man få n H:n (och därmed $N - n$ T:n)? Dvs. hur många sådana kombinationer finns det? Svar:

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} = \binom{N}{n}$$

Myntkastning, fortsättning

- ▶ T.ex. med $N = 100$ kast får vi

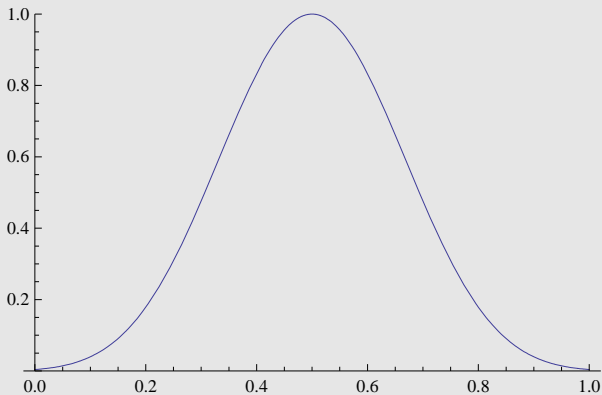
$$\text{Antal konfigurationer med 50 H:n : } \Omega(50) = \frac{100!}{50!50!} \approx 4 \cdot 10^{27}$$

$$\text{Antal konfigurationer med 53 H:n : } \Omega(53) = \frac{100!}{53!47!} \approx 3 \cdot 10^{27}$$

$$\text{Antal konfigurationer med 100 H:n : } \Omega(100) = \frac{100!}{100!0!} = 1$$

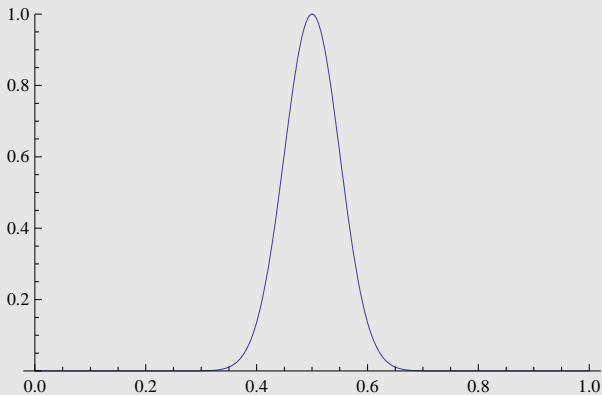
Myntkastning, fortsättning

$$N = 10$$



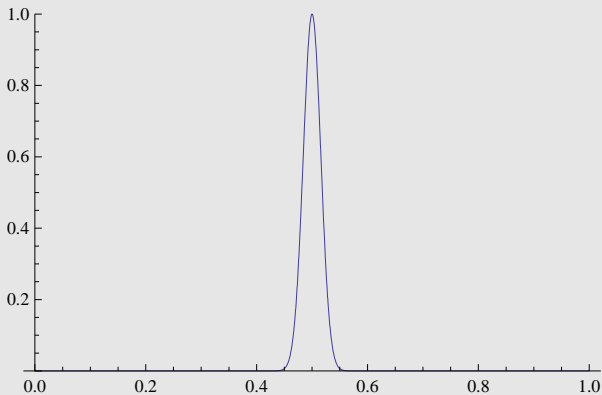
Myntkastning, fortsättning

$$N = 100$$



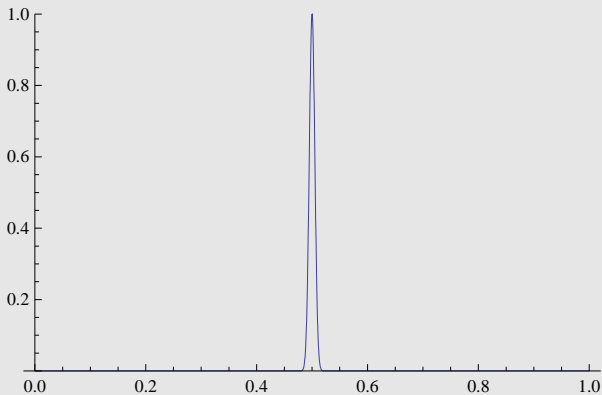
Myntkastning, fortsättning

$$N = 1000$$



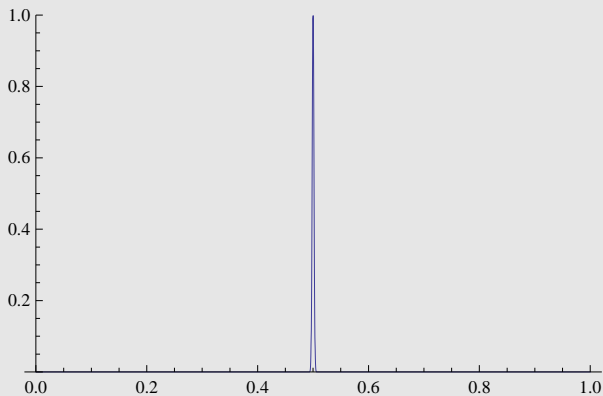
Myntkastning, fortsättning

$$N = 10000$$



Myntkastning, fortsättning

$$N = 100000$$



Stora tal är jobbiga

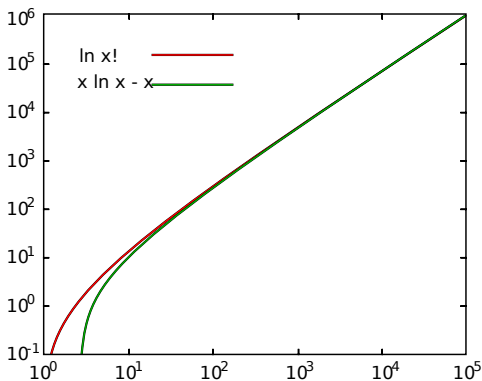
- ▶ Att behandla faktulteter av stora tal blir snabbt obekvämt
- ▶ Logaritmen av ett stort tal är mera hanterligt
 - t.ex. $\ln(N_A) \approx 54.7549$
- ▶ Betrakta därför $\ln(n!)$
- ▶ Detta uttryck kan approximeras med mycket användbara *Stirlings approximation*

Stirlings approximation

$$\ln n! = n \ln n - n + \mathcal{O}(\ln n)$$

Felet i Stirlings approximation

- ▶ $x = 100$ ger $\ln x! \simeq 363.739$ och $x \ln x - x \simeq 360.517$
- ▶ $x = 1000$ ger $\ln x! \simeq 5912.128$ och $x \ln x - x \simeq 5907.755$

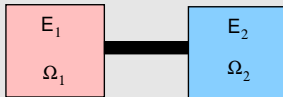


Exempel: Mest sannolika utfallet av myntkastningen

- ▶ Hur många kronor är det mest sannolika utfallet då man gör N myntkast?
 - ▶ Antal konfigurationer med n kronor: $\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$
 - ▶ Mest sannolika konfigurationen ges av maximet: $\left. \frac{d}{dn} \Omega(n) \right|_{n=n_{\max}} = 0$ besvärligt!
 - ▶ Beräkna i stället $\left. \frac{d}{dn} \ln \Omega(n) \right|_{n=n_{\max}} = 0$
- ⇒ Det mest sannolika utfallet: $n_{\max} = N/2$

Statistisk definition på T

- ▶ Betrakta två system som kan utväxla energi endast med varandra, inte omgivningen \Rightarrow totala energin konstant $E = E_1 + E_2$.



- ▶ Låt system 1 vara i något av de totalt $\Omega_1(E_1)$ mikrotillstånden, och system 2 i något av mikrotillstånden med energin E_2 : $\Omega_2(E_2)$.
- ▶ *Hela* systemet är i något av de $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ mikrotillståndena
- ▶ Makroskopiska jämviktstillståndet som observeras är den som maximerar mikrotillståndena
- ▶ Den mest sannolika energifördelningen är den för vilket $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ maximeras

$$\frac{d}{dE_1} (\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

Statistisk definition på T

- ▶ Den mest sannolika energifördelningen ges av

$$\frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

- ▶ Det som ju blir lika för två system i termisk kontakt är temperaturen!

Statistiska temperaturens definition

$$\frac{1}{k_B T} \equiv \beta = \frac{d \ln \Omega}{dE}$$

Entropin S

- ▶ Notera, att vid jämvikt maximeras $\Omega_1 \Omega_2$ eller $\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$
- ▶ Storheten $S = k_B \ln \Omega$ är **entropin**. Vi får $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$



Termodynamikens 2:a huvudlag

- ▶ Partiklarna och energin i isolerade system distribueras på så sätt att systemet hamnar i det tillstånd (eller mycket nära det) där Ω maximeras
- ▶ Eller: eftersom det finns så överväldigt många mikrotillstånd för $\Omega = \Omega_{\max}$ är sannolikheten att hitta systemet i något mikrotillstånd som motsvarar ett annat makrotillstånd försvinnande litet
- ▶ Systemet kan sägas sträva mot jämviktstillståndet, men det är helt enkelt en följd av den överväldigande sannolikheten och inte en "medveten" process
- ▶ $\Omega \rightarrow \Omega_{\max} \Leftrightarrow \ln \Omega \rightarrow \ln \Omega_{\max}$

Termodynamikens 2:a huvudlag

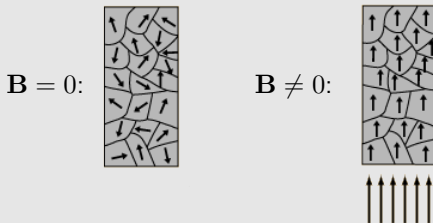
Entropin i ett isolerat system kan endast öka och antar då systemet nått jämvikt sitt maximala värde

Hur beräkna termodynamiska storheter?

1. Bestäm Ω för systemet
2. Beräkna entropin $S = k_B \ln \Omega$ och skriv den som funktion av energin E
3. Beräkna temperaturen $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$
4. Från den anhållna $T = T(E, \dots)$, lös ut $E = E(T, \dots)$
5. Beräkna $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ etc.

Exempel: statistisk beskrivning av två-nivå paramagnet

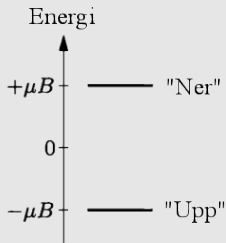
- ▶ Alla material reagerar på något sätt på yttre magnetfält \mathbf{B} , ty varje partikel (atom/molekyl) känner av ett vridmoment p.g.a \mathbf{B} som försöker få partikelns magnetiska moment μ att riktas i magnetfältets riktning
 - Analogi: Kompassnålen i en kompass
- ▶ En *paramagnet* är ett material där magnetiska momenten riktar sig parallellt med ett yttre påslagat $\mathbf{B} \Rightarrow$ materialet magnetiseras



- ▶ Energin: $E = -\mu \cdot \mathbf{B}$

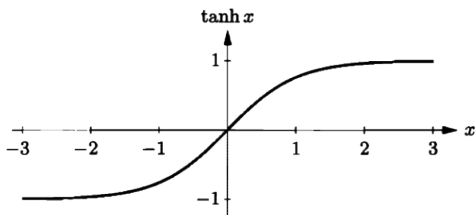
Exempel: statistisk beskrivning av två-nivå paramagnet

- ▶ Klassiskt kan μ vara riktad åt vilket håll som helst m.a.p. \mathbf{B}
 - t.ex. kompassnålen
- ▶ För atomer/molekyler är kvantmekaniken mera korrekt och säger att endast vissa riktningar är tillåtna
- ▶ För spinn-1/2 partiklar är endast två riktningar tillåtna: parallellt med fältet ("upp") och antiparallellt med fältet ("ner")
- ▶ Låt $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$, $\mu_{\uparrow} = \mu\mathbf{e}_z$, $\mu_{\downarrow} = -\mu\mathbf{e}_z$
- ▶ Energierna för upp- och ner-tillstånden: $\epsilon_{\uparrow} = -\mu B$, $\epsilon_{\downarrow} = \mu B$
- ▶ Magnetfältet ger en energetisk preferens för upp-tillståndet: krävs en energi $2\mu B$ att vända ett moment från \uparrow till \downarrow



Exempel: statistisk beskrivning av två-nivå paramagnet

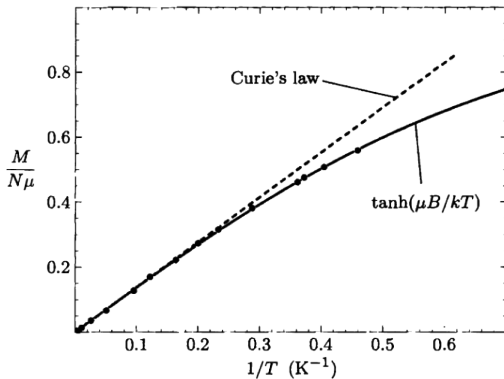
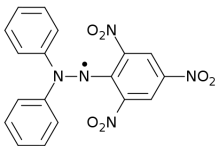
- ▶ N partiklar, $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \Rightarrow N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$
- ▶ Totala energin $E = \epsilon_{\uparrow}N_{\uparrow} + \epsilon_{\downarrow}N_{\downarrow} = \mu B(N - 2N_{\uparrow})$ konstant
 $\Rightarrow N_{\uparrow} = \frac{1}{2}(N - \frac{E}{\mu B})$
- ▶ $\Omega = \frac{N!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}$, Stirling $\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{k_B}{2\mu B} \ln \frac{N - \frac{E}{\mu B}}{N + \frac{E}{\mu B}}$
- ▶ Löser ut $E = E(T, \dots) \Rightarrow E = -N\mu B \tanh(\beta\mu B)$
- ▶ Magnetisationen $M = \mu_{\uparrow}N_{\uparrow} + \mu_{\downarrow}N_{\downarrow} = -\frac{E}{B} = N\mu \tanh(\beta\mu B)$



Exempel: statistisk beskrivning av två-nivå paramagnet

- ▶ Betrakta magnetisationen då $x \equiv \beta\mu B \ll 1$
- ▶ $\tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \dots$
- ▶ Magnetisationen $M = N\mu \tanh(\beta\mu B) \simeq N\mu(x - \frac{x^3}{3} + \dots)$
- ▶ $M \simeq \frac{N\mu^2}{k_B} \frac{B}{T}$ då $\beta\mu B \ll 1$
- ▶ Detta är (Pierre) **Curies lag** för paramagneter!
- ▶ För $x \rightarrow \infty$: $\tanh x \rightarrow 1 \Rightarrow M \rightarrow N\mu$ dvs. alla magnetiska moment riktade längs med magnetfältet

Magnetisationen för radikalen DPPH

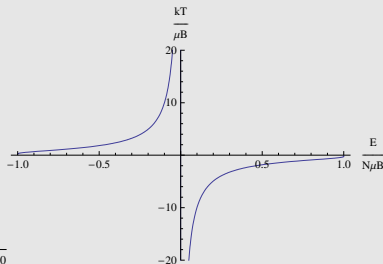
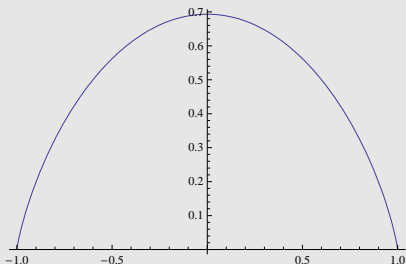


Negativ temperatur

- ▶ Entropin för två-nivå paramagneten ($\eta = E/N\mu B$)

$$S/Nk_B = \ln 2 + \frac{1}{2}(\eta - 1) \ln(1 - \eta) - \frac{1}{2}(\eta + 1) \ln(1 + \eta)$$

- ▶ $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$ dvs. temperaturen blir negativ då $\eta > 0$!
- ▶ $T = \infty$: hälften av partiklarna \downarrow , $T < 0$: mer än hälften $\downarrow \Rightarrow$ ett system med $T < 0$ är mer energetisk än ett med $T = \infty$
- ▶ $T < 0$ möjligt endast då energin har ett ändligt största värde

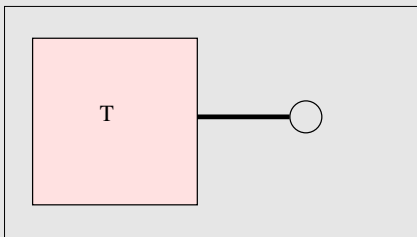


Problem..

- ▶ Även om den statistiska metoden som beskrivits fungerar i princip, blir den mycket svårtillämpad i praktiken
- ▶ Orsak: mycket svårt att bestämma Ω för mera komplicerade system, endast ett fåtal exempel kan lösas analytiskt
- ▶ Ofta är vi inte intresserade av ett isolerat system, utan ett system som växelverkar med ett varmebad
- ▶ Eller: intresserade av att fixera T men inte E

System i jämvikt med värmebad

- ▶ Betrakta ett system som består av ett värmebad med temperaturen T samt ett litet delsystem.
- ▶ Totala systemet är isolerat från omgivningen



- ▶ Låt delsystemet bestå av en enda partikel som har ett visst antal tillåtna energinivåer, och låt energin då partikeln är i tillståndet s vara E_s
- ▶ Anta att det för varje energinivå finns endast ett mikrotillstånd, dvs. $\Omega_{DS}(E_s) = 1$
- ▶ Totala energin fixerad: $E = E_{VB} + E_s$, $E_{VB} \gg E_s$

System i jämvikt med värmebad

- ▶ Uppgift: Vad är sannolikheten att hitta partikeln i tillståndet s då delsystemet är i jämvikt med värmebadet med temperaturen T ?
- ▶ $p(s) = ?$
- ▶ Då partikeln är på nivån s har den energin E_s . Värmebadet är då i ett av mikrotillståndet med energin $E - E_s$. Sannolikheten för detta är

$$p(s) = \frac{\Omega_{VB}(E - E_s)\Omega_{DS}(E_s)}{\Omega_{TOT}}$$

System i jämvikt med värmebad

- ▶ Eftersom $E \gg E_s$ kan vi expandera $\ln \Omega_{VB}(E - E_s)$
- ▶ $f(x) = f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 f''(x_0) + \dots$
- ▶ I detta fall $f(x) = \ln \Omega(x)$ och $x = E - E_s$
- ▶ Vi expanderar kring E eftersom $E - E_s \approx E$, dvs. $x_0 = E$
- ▶ Detta ger

$$\begin{aligned}
 \ln \Omega(E - E_s) &= \ln \Omega(E) - E_s \left. \frac{d \ln \Omega(x)}{dx} \right|_E + E_s^2 \left. \frac{d^2 \ln \Omega(x)}{dx^2} \right|_E + \dots \\
 &= \ln \Omega(E) - E_s \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} + E_s^2 \frac{d^2 \ln \Omega(E)}{dE^2} + \dots \\
 &= \ln \Omega(E) - E_s \beta + E_s^2 \frac{d\beta}{dE} + \dots
 \end{aligned}$$

System i jämvikt med värmebad

- ▶ Negligerar termer av högre ordning

$$\Omega(E - E_s) = e^{\ln \Omega(E) - E_s \beta} = \Omega(E) e^{-E_s \beta}$$

- ▶ Sannolikheten blir då

$$p(s) = \frac{\Omega(E) e^{-E_s \beta}}{\Omega_{TOT}}$$

dvs. $p(s) \propto e^{-E_s \beta}$

- ▶ Sannolikheten är proportionell mot **Boltzmannfaktorn** $e^{-\beta E_s}$
- ▶ Betecknar normalisationsfaktorn med $1/Z$

Boltzmannfördelningen

$$p(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)}$$

där Z är **partitionsfunktionen**

Hur bestämma Z ?

- ▶ p är en *sannolikhet* \Rightarrow totala sannolikheten att hitta systemet i något tillstånd måste vara 1

$$1 = \sum_s p(s) = \sum_s \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)} = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-\beta E(s)}$$

Partitionsfunktionen

$$Z = \sum_s e^{-\beta E(s)}$$

är summan av alla Boltzmannfaktorer ("Zustandsumme")

Medelvärden

- ▶ Då vi vet sannolikheterna för de olika tillstånden som delsystemet kan vara i, kan vi beräkna medelvärdet för någon egenskap X
 - Betrakta t.ex. ett fall där delsystemet har tre olika energinivåer: $E_0 = 0 \text{ eV}$, $E_1 = 4 \text{ eV}$, $E_2 = 7 \text{ eV}$ och det finns 5 atomer i delsystemet. Låt två vara i grundtillståndet, två i 4 eV tillståndet och en i 7 eV tillståndet
 - Medeltalet för energin:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \frac{0 \text{ eV} \cdot 2 + 4 \text{ eV} \cdot 2 + 7 \text{ eV} \cdot 1}{5} \\
 &= 0 \text{ eV} \cdot \frac{2}{5} + 4 \text{ eV} \cdot \frac{2}{5} + 7 \text{ eV} \cdot \frac{1}{5} \\
 &= E_0 p_0 + E_1 p_1 + E_2 p_2
 \end{aligned}$$

Medelvärdet

$$\langle X \rangle = \sum_s X(s) p(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s) e^{-\beta E(s)}$$

Termodynamiska storheter

- ▶ Alla termodynamiska storheter kan beräknas från partitionfunktionen Z !
- ▶ T.ex.

$$U = \langle E \rangle = -\frac{d \ln Z}{d\beta}$$

$$C_V = k_B T \left[2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right]$$

Exempel: två-nivå paramagnet

- ▶ Från tidigare hade vi $\epsilon_{\uparrow} = -\mu B$ och $\epsilon_{\downarrow} = \mu B$
- ▶ Partitionsfunktionen

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta \epsilon_{\uparrow}} + e^{-\beta \epsilon_{\downarrow}} = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B)$$

- ▶ Sannolikheten för "upp"-tillståndet: $p_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_{\uparrow}} = \frac{1}{Z} e^{\beta \mu B}$
och för "ner"-tillståndet: $p_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_{\downarrow}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mu B}$
- ▶ Energins medelvärde

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_s E_s p_s = \epsilon_{\uparrow} p_{\uparrow} + \epsilon_{\downarrow} p_{\downarrow} = \frac{\mu B}{Z} (-e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}) \\ &= \frac{-\mu B}{2 \cosh(\beta \mu B)} (e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}) = -\mu B \tanh(\beta \mu B) \end{aligned}$$

- ▶ Samma som tidigare (för en partikel)!

Degeneration

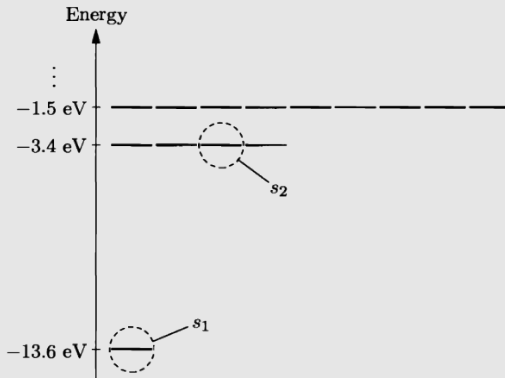
- ▶ I flera fall är energinivåerna *degenererade*, dvs. det finns flera oberoende tillstånd för varje energinivå.
- ▶ Exempel: väteatomens energinivåer ges av

$$E_n = \frac{-13.6\text{eV}}{n^2}$$

För varje huvudkvanttal n finns det dessutom kvanttalen $l = 0, 1, \dots, n - 1$ samt $m = -l, \dots, l$. Väteatomens tillstånd beskrivs av dessa tre kvanttal (vågfunktionen ψ_{nlm}),

- ▶ T.ex då $n = 2$ är tillståndets energi $E_2 = -3.4$ eV, och det finns fyra oberoende tillstånd med denna energi: $\psi_{200}, \psi_{21-1}, \psi_{210}, \psi_{211}$

Degeneration



Degeneration

- ▶ Betrakta då en modifierad väteatom som endast har två första energinivåerna. $n = 1$ har ett tillstånd, medan $n = 2$ har fyra men med samma energi. Detta måste tas i beaktande då man beräknar Z
- ▶ Partitionsfunktionen är summan av alla tillstånd:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} \\ &= e^{-\beta E_1} + 4e^{-\beta E_2} = g(E_1)e^{-\beta E_1} + g(E_2)e^{-\beta E_2} \end{aligned}$$

Degeneration

$$\begin{aligned} Z &= \sum_s g(E_s)e^{-\beta E_s} \\ p(s) &= \frac{1}{Z}g(E_s)e^{-\beta E_s} \end{aligned}$$

Mikrokanoniska eller NVE ensemblen

- ▶ Isolerat system
- ▶ Partikelantalet N , energin E och volymen V fixerade
- ▶ Sannolikheten för mikrotillstånd s : $p(s) = 1/\Omega$
- ▶ Ω statistiska vikten eller mikrokanoniska partitionsfunktionen
- ▶ $S = k_B \ln \Omega$
- ▶ $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$

Kanoniska eller NVT ensemblen

- ▶ System i termisk kontakt med värmebad med temperaturen T
- ▶ Partikelantalet N , temperaturen T och volymen V fixerade
- ▶ Sannolikheten för mikrotillstånd s : $p(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$
- ▶ Z kanoniska partitionsfunktionen
- ▶ $\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s}$