

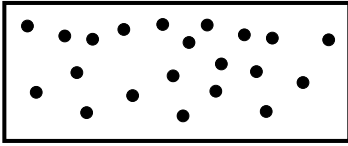
# II. Termodynamikens statistiska bas

## Viktiga målsättningar med detta kapitel

- Förstå termodynamikens statistiska bas
- **Verkligen** förstå termodynamikens statistiska bas
- Lära sig den statistiska definitionen på temperatur och tryck
- Förstå begreppet jämvikt och varför makroskopiska system alltid rör sig mot jämvikt
- Lära sig att i jämvikt är temperaturen alltid positiv
- Kunna räkna fluktuationers storlek
- Lära sig termodynamikens II grundlag
- Kunna räkna sannolikhetsfördelning i enkla system
- Lära sig förstå begreppet negativ temperatur

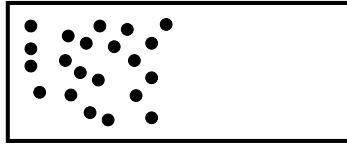
## II.1. Termodynamikens statistiska bas

Erfarenheten visar att vissa tillstånd för makroskopiska system som är tillåtna enligt energiprincipen, aldrig iakttas. En gas av molekyler fyller t.ex. alltid ett utrymme jämnt och det inträffar aldrig att alla molekyler skulle samlas i blott en del av det tillbudsstående utrymmet:



jämn partikelfördelning

- jämviktstillstånd
- oförändrat



ojämn partikelfördelning

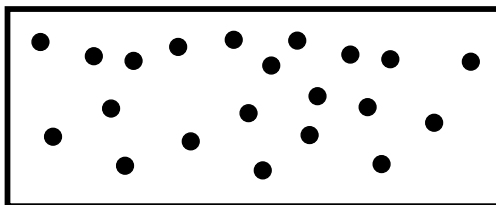
- ojämvtillstånd
- övergår snabbt genom en irreversibel process till ett jämviktstillstånd med jämn partikelfördelning

(ANIMATION ~knordlun/undervisning/termo/sim/jamvikt/: notera tidsskalan!)

Det tillstånd i vilket molekylerna är jämnt fördelade verkar statistiskt ur ett makroskopiskt perspektiv. Ur ett mikroskopiskt perspektiv verkar systemet dock agiterat men de mikroskopiska molekylära rörelserna kan inte urskiljas.

### II.1.1. Makrotillstånd och mikrotillstånd

[Jfr. Mandl 2.2]



Jämviktstillståndet hos ett makroskopiskt system kan beskrivas med ett mycket litet antal makroskopiska variabler såsom  $T, V, P, E$  osv.

Ett ojämvtillstånd kräver mycket fler variabler, t.ex. den lokala partikeldensiteten  $n(\mathbf{r})$ :

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N \quad \text{osv.} \quad (1)$$

där  $N$  = antalet partiklar i systemet

Beskrivningen av ett systems mikroskopiska tillstånd, vare sig systemet är i makroskopisk jämvikt eller inte, kräver enormt mycket fler variabler: t.ex. de momentana positionerna och rörelsemängderna, hos alla systemets partiklar:

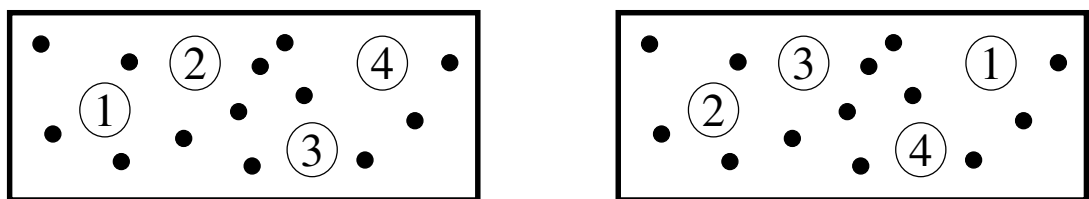
$$\{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N\} \quad (2)$$

$$N \sim N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \quad (3)$$

antalet mikroskopiska variabler är  $6N$

( $3N$  positions- och  
 $3N$  rörelsemängds-  
variabler)

Varje "makrotillstånd" motsvaras i allmänhet av ett stort antal mikrotillstånd



samma makrotillstånd; olika mikrotillstånd

\_\_\_\_\_

### II.1.1.1. Exempel: spinnsystem

För att ta ett matematiskt enkelt exempel där antalet tillstånd kan beräknas explicit betraktar vi ett spinn-system (molekylära dipoler)

$$\{\mu_i\} \quad (4)$$

där spinnena är slumpmässigt riktade.

Systemets energi är från grundläggande elektrodynamik

$$E = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \mathbf{B} \quad \mathbf{B} : \text{yttre magnetisk induktion} \quad (5)$$

Om dipolernas spinn-kvanttal är  $1/2$  (t.ex. elektroner) är de p.g.a. kvantmekaniska effekter antingen parallella eller antiparallella med fältet. Då reduceras de möjliga energivärdena till

$$\mp \mu B \quad (6)$$

och vi behöver inte befatta oss med vektorprodukten.

Låt antalet dipoler i fältets riktning vara  $n$  så att antalet motsatt riktade dipoler är  $N - n$ . Då är

$$E = -\mu[nB - (N - n)B] \quad (7)$$

$$= \mu B[N - 2n] \quad (8)$$

Varje dipolkonfiguration utgör ett mikrotillstånd. Varje  $n$ -värde specificerar ett makrotillstånd.

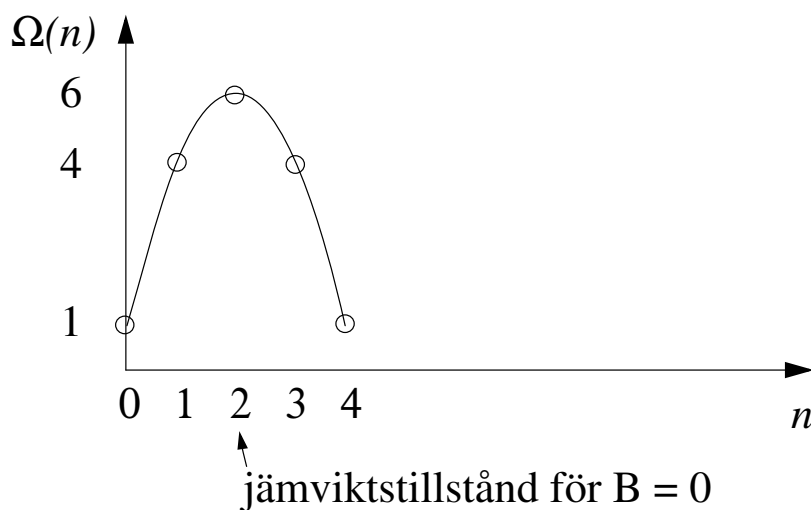
Vi betraktar nu explicit alla möjliga mikro-tillstånd i fallen  $N = 2$ ,  $N = 3$  och  $N = 4$

Systemstorlek	spinnkonfiguration	$n$	$\Omega(n) =$ antal mikrotillstånd för makrotillståndet $n$
$N = 2$	↑↑	2	1
	↑↓, ↓↑	1	2
	↓↓	0	1
$N = 3$	↑↑↑	3	1
	↑↑↓, ↑↓↑, ↓↑↑	2	3
	↑↓↓, ↓↑↓, ↓↓↑	1	3
	↓↓↓	0	1
$N = 4$	↑↑↑↑	4	1
	↑↑↑↓, ↑↑↓↑, ↑↓↑↑, ↓↑↑↑	3	4
	↑↑↓↓, ↑↓↑↓, ↑↓↓↑, ↓↑↑↓, ↓↑↓↑, ↓↓↑↑	2	6
	↑↓↓↓, ↓↑↓↓, ↓↓↑↓, ↓↓↓↑	1	4
	↓↓↓↓	0	1

Här är det viktigt att inse att p.g.a. grundläggande kvantmekaniska principer är tillstånd som har samma  $n$  identiska ur makroskopisk synvinkel sett. Man kan alltid utbyta två godtyckliga dipolers tillstånd om det inte leder till ett förändrat makrotillstånd. Den makroskopiskt betydelsefulla storleken är bara totala antalet mikrotillstånd  $\Omega(n)$ .

Alltså har t.ex. fallet  $N = 4, n = 3$  fyra stycken makroskopiskt identiska mikrotillstånd.

Fördelningen för  $N = 4$  som funktion av  $n$  ser ut som:



Jämviktstillståndet är (för  $\mathbf{B} = 0$ ) uppenbart det makrotillstånd som motsvaras av det största antalet mikrotillstånd.

Ovan beräknade vi  $\Omega(n)$  för hand för de små värdena på  $N$  som betraktades. Låt oss nu göra beräkningen för ett godtyckligt värde på  $N$ .

Om antalet dipoler är  $N$  är det totala antalet mikrotillstånd  $2^N$ .

Låt oss nu för exemplens skull beräkna antalet mikrotillstånd för fallet  $N = 4, n = 2$ . Vi har nu två dipoler som bör ha spinn ner. Den första av dessa kan befinna sig i vilken som helst av de 4 olika dipolerna. Men efter att man placerat det första nerspinnets någonstans, kan den andra bara placeras på 3 olika platser. Men ordningen av de två dipolerna har ingen skillnad (p.g.a. utbytesprincipen som beskrevs ovan). 2 dipoler kan ordnas på  $2!$  olika sätt. Därmed får man att antalet mikrotillstånd för fallet  $N = 4, n = 2$  är

$$\frac{4 \times 3}{2!} = 6 \quad (9)$$

vilket stämmer med den explicita beräkningen i tabellen ovan.

Nu kan vi generalisera detta för antalet mikrotillstånd för godtyckligt  $N, n$ . Antalet sätt att ordna spinnerna för att få ett makrotillstånd  $n$  är

$$\begin{array}{ccccccc} N & \times & (N-1) & \times & \dots & \times & N-(n-1) \\ \uparrow & & \uparrow & & & & \uparrow \\ \text{alternativ} & & \text{alternativ} & & & & \text{alternativ} \\ \text{för nerspinn 1} & & \text{för nerspinn 2} & & & & \text{för nerspinn } n \end{array}$$

och p.g.a. utbytesprincipen skall detta alltså divideras med  $n!$  så vi får

$$\Omega(n) = \frac{N(N-1)\dots N-(n-1)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n} \quad (10)$$

där vi i slutet använder notation bekant från sannolikhetskalkyl.

Jämviktstillståndet för  $B = 0$  är givetvis  $n = N/2$ :

$$\Omega\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2} \quad (11)$$

T.ex. för  $N = 4$  får man  $\Omega = 4!/(2!)^2 = 24/4 = 6$ , medan för  $N=100$  får man (om man har

en räknemaskin som kan behandla så stora faktulteter)

$$\Omega = 100891344545564193334812497256 \approx 1.0089 \times 10^{29} \quad (12)$$

Uppenbart är det obekvämt att behandla såhär stora siffrors faktulteter med explicit beräkning. Därför härleder vi nu en bekväm approximation med vilken man kan behandla dem enklare, och använder den för att se på formen av  $\Omega(n)$  för stora  $N, n$ .

Vi härleder först **Stirlings approximation:**

För stora  $N$  gäller

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N \quad (13)$$

$$\simeq \int_1^N dx \ln x \quad (14)$$

$$= \int_1^N x \ln x - x \quad (15)$$

$$= N \ln N - N + 1 \quad (16)$$

$$\approx N \ln N - N \quad (17)$$

Eller sammanfattningsvis:

$$\boxed{\ln N! \approx N \ln N - N} \quad \text{Stirlings approximation} \quad (18)$$

Nu kan vi vidare skriva

$$\ln \Omega(n) = \ln N! - \ln n! - \ln(N - n)! \quad (19)$$

$$\simeq N \ln N - N - n \ln n + n - (N - n) \ln(N - n) + N - n \quad (20)$$

$$= N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n) \quad (21)$$

och för jämviktstillståndet vid  $N/2$  får vi

$$\ln \Omega_0 = N \ln N - 2 \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} = N \ln N - N \ln \frac{N}{2} = N \ln \left( \frac{N}{N/2} \right) = N \ln 2 \quad (22)$$

---

**Parentes:**

Nu kan vi testa approximationen mot den exakta beräkningen för  $N = 100$  som gjordes ovan. Man får alltså

$$\ln \Omega_{0,N=100} = 100 \ln 2 = 69.3147 \quad (23)$$

medan

$$\ln 1.0089 \times 10^{29} = 66.78 \quad (24)$$

Alltså är relativa felet i logaritmen ungefär 4%, vilket inte är så illa om man tänker på att 100 ännu är ett relativt litet tal.

---

Vi kan nu vidare använda oss av Stirlings approximation för att uppskatta *bredden* av fördelningen  $\Omega(n)$ .

Vi kommer att behöva Taylor-serieutvecklingen

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots \quad (25)$$

För att uppskatta bredden betraktar vi en liten förskjutning av  $n$  med  $\varepsilon$  från mitten:  $n = \frac{N}{2} + \varepsilon$

och får med insättning i ekv. 21

$$\ln \Omega\left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) \simeq N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) - \left(\frac{N}{2} - \varepsilon\right) \ln \left(\frac{N}{2} - \varepsilon\right) \quad (26)$$

$$= N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) \ln \left(\frac{N}{2} \left(1 + \frac{2\varepsilon}{N}\right)\right) - \left(\frac{N}{2} - \varepsilon\right) \ln \left(\frac{N}{2} \left(1 - \frac{2\varepsilon}{N}\right)\right) \quad (27)$$

---

$$= N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) \left[ \ln \frac{N}{2} + \underbrace{\ln \left(1 + \frac{2\varepsilon}{N}\right)}_{\approx \frac{2\varepsilon}{N} - \frac{4\varepsilon^2}{2N^2}} \right] - \left(\frac{N}{2} - \varepsilon\right) \left[ \ln \frac{N}{2} + \underbrace{\ln \left(1 - \frac{2\varepsilon}{N}\right)}_{\approx -\frac{2\varepsilon}{N} - \frac{4\varepsilon^2}{2N^2}} \right] \quad (28)$$

$$= N \ln N - \frac{N}{2} \left[ 2 \ln \frac{N}{2} - \frac{4\varepsilon^2}{N^2} \right] - \varepsilon \frac{4\varepsilon}{N} \quad (29)$$



$$= N \ln N - N \ln \frac{N}{2} + \frac{2\varepsilon^2}{N} - \frac{4\varepsilon^2}{N} = N \ln N - N \ln N + \underbrace{N \ln 2}_{=\ln \Omega_0} - \frac{2\varepsilon^2}{N} \quad (30)$$

och alltså slutligen

$$\ln \Omega = \ln \Omega_0 - \frac{2\varepsilon^2}{N} \quad (31)$$

Genom att ta exponenten på båda ledena fås

$$\Omega \simeq \Omega_0 e^{-2\varepsilon^2/N} \quad (32)$$

som alltså gäller då  $\varepsilon \ll N/2$ . Men ser lätt att detta är en starkt sjunkande funktion; redan för  $\varepsilon = N/10$  fås ju  $e^{-4N/100}$  som är otroligt litet om  $N \gg 100$ .

Vi kan nu också beräkna halvvidden  $\Gamma$  på distributionen genom att lösa ekvationen

$$\frac{1}{2}\Omega_0 = \Omega_0 e^{-4\bar{\varepsilon}_2^2/N} \quad (33)$$

för  $\bar{\varepsilon}_2$

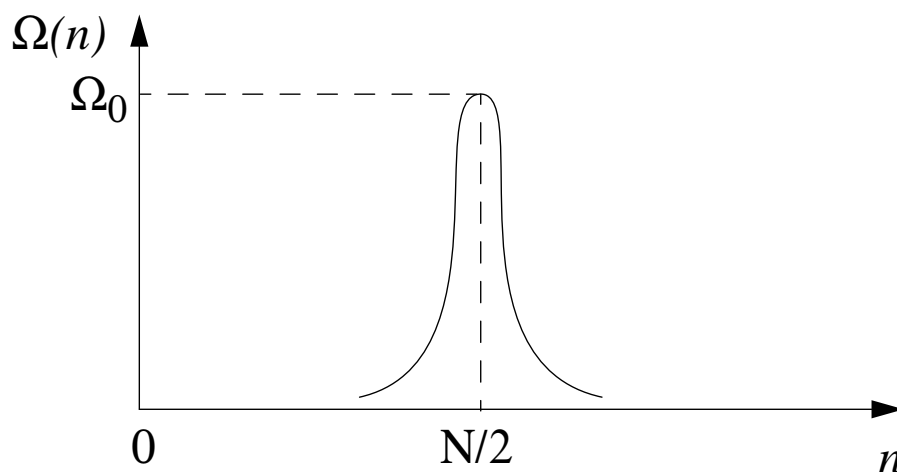
$$\bar{\varepsilon}_2^2 = \frac{N}{2} \ln 2 \quad (34)$$

och får

$$\Gamma = 2\varepsilon_2 = 2\sqrt{\frac{N}{4} \ln 2} = \sqrt{N \ln 2} \quad (35)$$

Det viktiga här är att halvvidden  $\Gamma \propto \sqrt{N}$ !

För stora  $N$ -värden är  $\Omega(n)$  en skarpt pikad funktion av  $n$  omkring  $n = N/2$ .



Om  $N \sim 10^{23}$  är halvvidden i praktiken 0!

---

Även om detta exempel är för det enklaste möjliga fallet, visar det sig att även mer komplicerade system (som t.ex. en gas) har samma kvalitativa beteende: för stora  $N$  är antalet tillstånd som i praktiken besöks mycket snäv, och halvvidden är proportionell mot  $\sqrt{N}$ .

### II.1.1.2. Statistisk vikt hos mikrotillstånd

Vi gör nu ett grundläggande antagande att

**sannolikheten för att ett system skall iakttas i ett vist makrotillstånd är proportionell mot antalet mikrotillstånd som ingår i makrotillståndet**

Enligt ovanstående exempel är det mycket osannolikt ( $P \sim 1/\sqrt{N}$ ) att ett isolerat system skall iakttas i ett ojämvtillstånd.

---

Antalet mikrotillstånd som ingår i ett givet makrotillstånd kallas makrotillståndets **statistiska vikt** och betecknas  $\Omega$ .

Tillståndets statistiska vikt kan betraktas som en funktion av makroskopiska variabler som  $E, V, N$ , ... .

Generellt gäller att jämviktstillståndets statistiska vikt är enormt mycket större än övriga makrotillståndets statistiska vikt.

### II.1.1.3. Datorsimulering över spintillstånden

För det enkla spinsystemet, kan man också lätt skriva ett dataprogram som genererar tillstånd slumpmässigt (funktionen `rand()` genererar slumpstal):

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <time.h>

#define MAXSIZE 10000

main()
{
    int i, Nflip, N;
    int s[MAXSIZE];
    int size=100;
```

```

/* Initialize random number generator from system clock */
srand((unsigned)time ( NULL ));

if (size > MAXSIZE) { printf("maxsize error\n"); return; }

/* Loop over different sizes */
for (N=1;N<=size;N++) {
    printf(" ----- Systemstorlek N = %d -----\n",N);
    for (i=1;i<=N;i++) s[i]=1;

    /* Flip spins randomly */
    Nflip=0;
    for (i=1;i<=N;i++) {
        if (rand()<RAND_MAX/2) { s[i]=0; Nflip++; };
    }
    for (i=1;i<=N;i++) printf("%1d",s[i]); printf(" => n = %d \n",Nflip);
}
}

```

vilket ger som output i slutet till exempel:

```

----- Systemstorlek N = 95 -----
10011010110010000101101010100111000011110001010011100001100000100000011100010011010010010000 => n = 56
----- Systemstorlek N = 96 -----
001101111011101001011101100111010101001100000100101000010101010101100111001110011111111 => n = 42
----- Systemstorlek N = 97 -----
100101010000001100101100011000011010111100001011111111110010010110010010000001011101011111100 => n = 47

```

```

----- Systemstorlek N = 98 -----
00001111101001100011001110100101011101101010100010110010100001111010100100101010010010010111010111 => n = 49
----- Systemstorlek N = 99 -----
111000101001100010001011101000000101010001111100100011001000000111010111001111111110000001010111 => n = 51
----- Systemstorlek N = 100 -----
00110101110110100111010101110101011100110001110010110110011111111001001100000101100011011000001 => n = 45

```

vilket alltså visar att man för värden nära 50 för  $N=100$ .

Om man upprepar detta, kan man göra statistik över fördelningen för en given systemstorlek  $N$ :

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <time.h>

#define MAXSIZE 10000

main()
{
    int i,j,Nflip,N;
    int s[MAXSIZE],stat[MAXSIZE+1];
    int size=100;
    int Nstat=1000000;
    FILE *fp;

    /* Initialize random number generator from system clock */

```

```

srand((unsigned)time ( NULL ));

if (size > MAXSIZE) { printf("maxsize error\n"); return; }

N=size;
printf(" ----- Systemstorlek N = %d -----\n",N);
for (i=1;i<=N;i++) stat[i]=0;
/* Collect statistics */
for (j=0;j<Nstat;j++) {
    /* Flip spins randomly */
    Nflip=0;
    for (i=1;i<=N;i++) s[i]=1;
    for (i=1;i<=N;i++) {
        if (rand(<RAND_MAX/2) { s[i]=0; Nflip++; };
    }
    /* Print only occasionally */
    if (j%(Nstat/10)==0) {
        for (i=1;i<=N;i++) printf("%1d",s[i]); printf(" => n = %d \n",Nflip);
    }
    stat[Nflip]=stat[Nflip]+1;
}
printf("-----\n");
printf("Statistics of distribution of microstates:\n");
for (i=1;i<=N;i++) printf("%d %d\n",i,stat[i]);
fp=fopen("spinflipstat.dat","w");
for (i=1;i<=N;i++) fprintf(fp,"%d %d\n",i,stat[i]);
fclose(fp);
}

```

Detta ger data som t.ex. för N=100 ser ut i mitten:

```

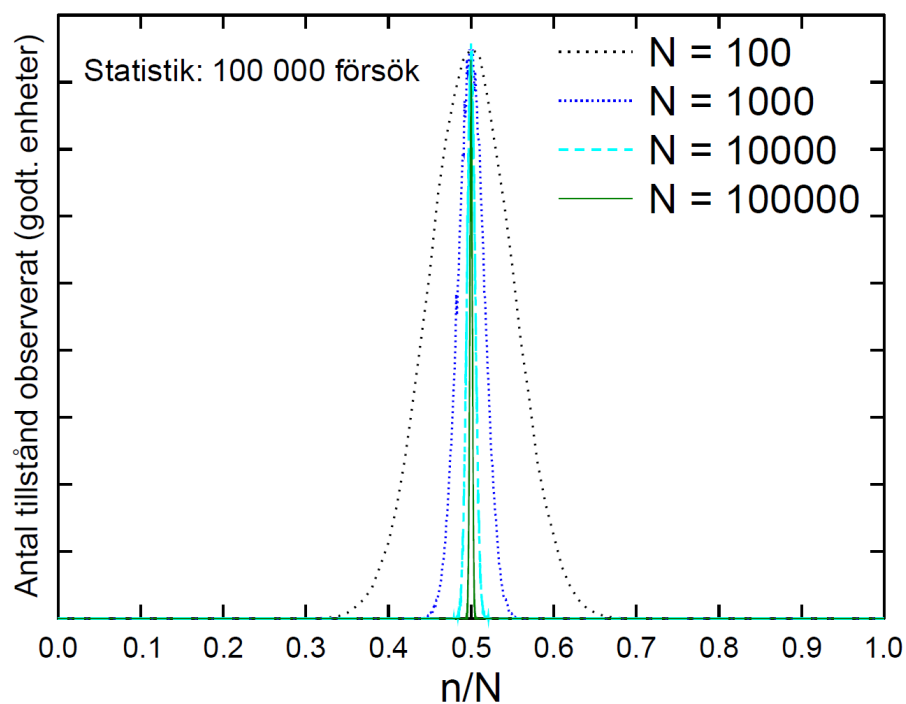
25 0
26 0
27 0
28 4
29 6
30 10
31 47
32 91
33 191
34 414
35 804
36 1558
37 2630
38 4422
39 7116
40 10870
41 16223
42 22663
43 30508
44 39321
45 49366
46 57542
47 66788
48 73072
49 77729
50 79074
51 77613

```

52 73280  
53 66171  
54 57723  
55 48591  
56 39155  
57 30500  
58 22478  
59 15987  
60 10843  
61 7211  
62 4389  
63 2604  
64 1462  
65 805  
66 409  
67 203  
68 68  
69 38  
70 15  
71 4  
72 1  
73 0  
74 0

Trots 1 miljon försök, förekommer det inte ett enda fall där  $n < 28$  eller  $n > 72$ . Sannolikheten för dessa är alltså mycket liten!

Då  $N$  ökar, blir piken snabbt mycket snävare, som väntat från den analytiska beräkningen:



## II.1.2. Statistisk jämvikt och entropi

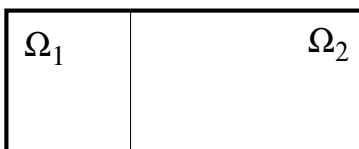
Den statistiska mekanikens utgångspunkt är alltså antagandet att alla mikrotillstånd har samma a priori sannolikhet. Detta antagande kallas den **ergodiska hypotesen**. Man kan abstrakt antaga att ett system under sin historia genomlöper alla mikrotillstånd i tur och ordning (abstrakt för att i praktiken såg vi att redan ett system med några hundra partiklar skulle kräva flera gånger Universums livstid för att göra det i verkligheten).

Observation av systemets makrotillstånd leder då med största sannolikhet till att det är i det makrotillstånd som motsvaras av de flesta mikrotillstånden. Systemets mest sannolika makrotillstånd kallas dess **statistiska jämviktstillstånd**. Antalet mikrotillstånd som ingår i ett givet makrotillstånd kallas tillståndets statistiska vikt. Jämviktstillståndet har den största statistiska vikten.

Som namnet anger, är det fråga om en *hypotes*: i det allmänna fallet kan man inte matematiskt bevisa att antagandet gäller. Men i specifika enkla fall kan den bevisas matematiskt, och framförallt så visar ett mycket stort antal fysikaliska observationer att antagandet gäller i de flesta praktiska situationer.

Om ett isolerat makroskopiskt system kan indelas i två delsystem 1 och 2 som växelverkar svagt, kan den statistiska vikten för det kombinerade systemets tillstånd skrivas som en produkt

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \quad (36)$$



Om  $E$  och  $V$  för delsystemens tillstånd är  $E_1, V_1$  och  $E_2, V_2$  gäller för det kombinerade systemet:

$$E = E_1 + E_2,$$

$$V = V_1 + V_2,$$

$$\Omega(E, V) = \Omega(E_1, V_1) \Omega(E_2, V_2) \quad (37)$$

Det är bekvämare att arbeta med additiva variabler än med multiplikativa variabler. Då

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \quad (38)$$

gäller

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2 \quad (39)$$

Logaritmen för den statistiska vikten är m.a.o. en additiv variabel för makroskopiska system. Denna variabel kallas **entropi**:  $S$

$$S' = \ln \Omega \quad (40)$$

Av historiska skäl brukar entropin anges i enheten  $k_B$ . Därför definieras entropin  $S$  konventionellt som

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (41)$$

där

$$k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 1.38066 \times 10^{-16} \text{ erg/K} = 0.00008617 \text{ eV/K} \quad (42)$$

Orsaken till detta är att man på 1800-talet inte insåg entropivariabelns dimensionslösa natur. Entropin kan betraktas som ett mått på ett systems grad av ordning - ju mindre ordnat desto sannolikare är ett tillstånd och desto större är entropin.

### II.1.2.1. Termodynamikens II grundlag

Då alla isolerade system i praktiken strävar mot sitt jämviktstillstånd, vilket är det tillstånd som har den största entropin, kan vi formulera termodynamikens II grundlag:

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

(Entropin är ett av de mest (miss)brukade rent fysikaliska termerna i populärvetenskap och vardagligt bruk. Det är givetvis helt kul fast lite nördigt att t.ex. konstatera att entropin når sitt maximum cirka klockan två på natten under en sits på ämnesföreningen Spektrum.

Värre är det då t.ex. kreationister använder entropiargument för att försöka bevisa att de komplicerade biologiska system som möjliggör liv inte kunde uppstå spontant. Detta argument grundar sig åtminstone i sin triviala form på en total missförståelse över entropi-begreppets definition: entropi

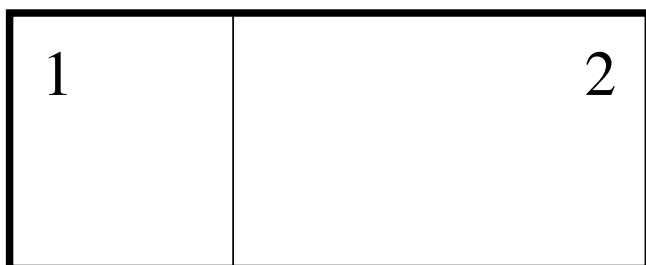
maximeras nödvändigtvis bara i slutna system, vilket ju biologiska system verkligen inte är, då de bl.a. kan uppta energi från solljus och kemikalier i omgivningen...

Av ungefär samma orsak är det också möjligt att städa upp Spektrums klubblokal morgonen efter festen... )

### II.1.3. Statistisk definition på temperatur

Entropibegreppet möjliggör en statistisk definition av temperatur som inte avhänger av idealgastermometern

Betrakta två delsystem 1 och 2 som tillsammans bildar ett isolerat system:



$$E_1 + E_2 = E \quad (43)$$

$$S = S(E_1) + S(E_2) \quad (44)$$

I jämvikt är  $S = \max$ ! Alltså bör det gälla:

$$\frac{dS}{dE} = 0 = \frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} \quad (45)$$



$$= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} \quad (46)$$

och då

$$E_2 = E - E_1 \implies \frac{dE_2}{dE_1} = -1 \quad (47)$$

och därmed

$$\frac{dS}{dE} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \quad (48)$$

$$\implies \boxed{\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}} \quad (49)$$

För att två delssystem skall vara i jämvikt bör deras entropiers energiderivator vara lika. Detta kan generaliseras till att för att ett system skall vara i fullständig jämvikt

$$\frac{dS}{dE} = \text{konst.} \quad (50)$$

Denna derivata bör tolkas som

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (51)$$

alltså energiderivata vid konstant volym & partikelantal.

Definiera temperaturen som

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (52)$$

Jämvikt mellan två system kräver ur vår vardagliga erfarenhet

$$T_1 = T_2 \quad (53)$$

vilket med denna definition på temperatur naturligt följer från härledningen av ekvation 49

Om temperaturen mäts i grader gäller att entropin mäts i  $k_B$ -enheter.

$$\text{Om } [S] = k_B \implies \frac{1}{[T]} = \frac{k_B}{[E]} \implies [T k_B] = [E] \quad (54)$$

Om två system inte är i jämvikt gäller att

$$0 < \frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} \quad (55)$$

$$= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)\left(\frac{\partial E_2}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)\left(\underbrace{\frac{\partial E_2}{\partial E_1}}_{-1, \text{se ovan}} \frac{\partial E_1}{\partial t}\right) \quad (56)$$

$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) \quad (57)$$

Nu ser vi att:

$$\text{Om } T_1 > T_2 \rightarrow \left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) < 0$$

energi (värme) strömmar  
från det varmare till

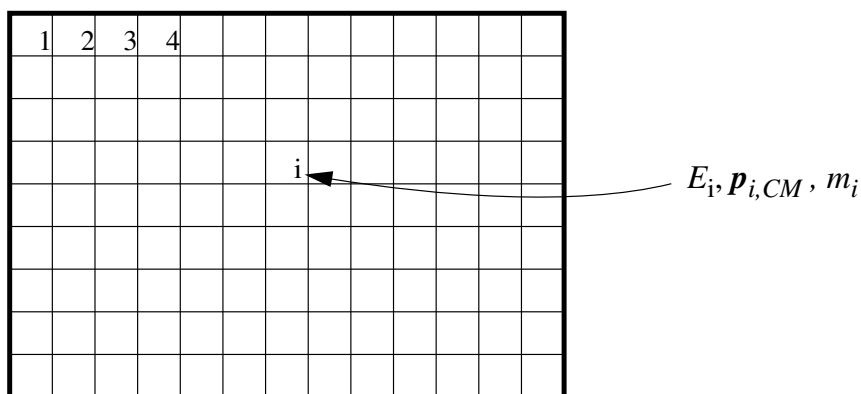
det kallare delsystemet.

$$\text{Om } T_2 > T_1 \rightarrow \left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) > 0$$

värme strömmar igen till  
det kallare delsystemet!

### II.1.3.1. Temperatur är en positiv storhet: $T \geq 0$

Betrakta ett isolerat system som kan tänkas vara indelat i ett flertal delsystem  $i$ :



Energien för ett av delsystemen kan skrivas

$$E_i = E_{\text{TOT}} - \frac{p_{i,CM}^2}{2m_i} \quad (58)$$

där man tänker sig att delsystemet utgör en kollektiv translationsrörelse med rörelsemängden  $p_i$ .

Om det fullständiga systemets tyngdpunkt är i vila gäller

$$\sum_i \mathbf{p}_i = 0 \quad (59)$$

Entropin kan skrivas

$$S = \sum_i S_i(E_i) = \sum_i S\left(E^{\text{TOT}} - \frac{p_i^2}{2m_i}\right) \quad (60)$$

Betrakta nu vad händer om vi skulle ha ett system men negativ temperatur i jämvikt. Då gäller (oberoende om vi betraktar delsystemet eller hela systemet): Om  $T < 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} < 0$  p.g.a. temperaturens definition.

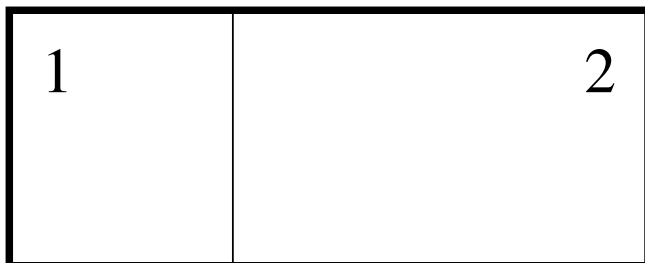
Detta betyder att entropin ökar med minskande energi eller argument. Men systemet vill ju maximera sin entropi (p.g.a. det statistiska argumentet, som är oberoende av temperatur) så detta system skulle sträva mot minsta inre energi. Den minsta inre energin motsvarar maximal kinetisk energi hos tyngdpunkten. Vidare krävs ju för ett system i jämvikt att varje delsystem har samma temperatur som hela systemet.

Ett system med negativ temperatur skulle alltså omvandla sin inre energi i varje delsystem till kinetisk energi, som då den totala impulsen är 0, skulle innebära att systemet flög i bitar. Ett system med  $T < 0$  är m.a.o. inte stabilt!

### II.1.4. Tryck

[Mandl s. 47]

Vi betraktar igen ett system med två delsystem, men tänker oss nu att väggen mellan del 1 och del 2 är rörlig. Nu bevaras  $N_1$  och  $N_2$ , medan  $E$  och  $V$  kan förändras tills jämvikt nås.



För detta gäller givetvis:

$$V = V_1 + V_2$$

$$E = E_1 + E_2$$

$$S = S(V_1) + S(V_2)$$

Vid jämvikt bör  $S$  ha maximerats med avseende på  $V$ , och vi kan skriva liknande som ovan då vi härledde temperaturen:

$$0 = \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} \quad (61)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2, N_2} \quad (62)$$

Alltså får vi resultatet att för att två delssystem med fri volym skall vara i jämvikt bör deras entropiers volymderivator vara lika.

Definiera

$$P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \quad (63)$$

Detta är den statistiska definitionen på tryck. Jämvikt i ett system förutsätter att trycket överallt är lika (och också som vi sett tidigare att temperaturerna är lika).

Trycket är liksom temperaturen i jämvikt en positiv variabel:  $P > 0$ . Om  $P$  vore negativt skulle entropin öka vid kontraktion ( $\partial S/\partial V < 0$ ), vilket skulle leda till att systemet omedelbart skulle kollapsa inåt!

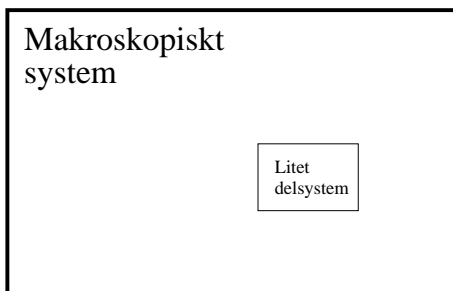
(ANIMATION [~knordlun/undervisning/termo/sim/negativP/](http://knordlun/undervisning/termo/sim/negativP/) !)

Sedan kan man dock nog notera att man inom materialfysik rutinmässigt behandlar system med negativa tryck, som visserligen strävar att kollapsa men förhindras göra det av någon yttre kraft. Men dylika system är inte i jämvikt, så det finns ingen motsägelse med definitionen ovan.

## II.2. Jämvikt i ett delsystem

### II.2.1. Energi i delsystem

Betrakta ett litet delsystem av ett omgivande makroskopiskt system:



Det omgivande systemet antas vara så stort att delsystemets eventuella förändringar inte kan påverka dess egenskaper. Å andra sidan är också delsystemet så stort att det kan behandlas som ett termodynamiskt system. Delsystemet kan växelverka med omgivningen genom att utbyta energi och partiklar eller öka sin volym etc. Det omgivande systemet kallas värmebad ("heat bath") och antas vara i jämvikt vid en temperatur  $T$ .

Antag att delsystemets möjliga energitillstånd är

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3, \leq \dots \leq E_r \leq \dots \quad (64)$$

Om det totala kombinerade systemets energi är  $E_0$  och delsystemets energi är  $E_r$ , är energin i värmebadet utom delsystemet  $E_0 - E_r$ .

För att systemen är direkt kopplade, är sannolikheten för att delsystemet skall ha energin  $E_r$  proportionell mot antalet mikrotillstånd i värmebadet som har energin  $E_0 - E_r$ :

$$p_r = \text{konstant} \times \Omega_2(E_0 - E_r) = \text{konstant} \times e^{S_2(E_0 - E_r)/k_B} \quad (65)$$

där  $\Omega_2$  och  $S_2$  är storheter för värmebadet, alltså det makroskopiska systemet förutom det lilla delsystemet.

Då värmebadet är mycket större än delsystemet kan man bra anta att

$$E_r \ll E_0 - E_r. \quad (66)$$

Då kan man med hjälp en Taylor-utveckling skriva

$$S_2(E_0 - E_r) \simeq S_2(E_0) - E_r \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial E}\right)}_{\frac{1}{T} = \text{värmebadets temperatur}} + \dots \quad (67)$$

$$\implies p_r = \underbrace{\text{konst.} \times e^{S_2(E_0)/k_B}}_{\text{konstant}} e^{-E_r/k_B T} \quad (68)$$

$$\boxed{p_r = \text{konstant} \times e^{-E_r/k_B T}} \quad (69)$$

Detta resultat kallas den **kanoniska sannolikhetsfördelningen**. Fördelningen kallas också **Boltzmann-distributionen** och den statistiska betraktelse som leder till denna distribution **Boltzmann-statistik**.

Den gäller alltså för system som är i termisk kontakt med ett värmebad — vi ser senare under kursen att för andra typer av kontakt gäller andra sannolikhetsfördelningar.

Men detta resultat är en av de absolut viktigaste resultaten som erhålls under kursen: den ger alltså sannolikheten för att ett visst tillstånd har energin  $E_r$  då den är vid temperaturen  $T$ . Det visar sig att denna distribution dyker upp i otroligt många grenar av fysiken.

Standarddefinition: invers temperatur

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (70)$$

$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}. \quad (71)$$

$Z = \text{konstant} = \text{“partitionsfunktionen”}$

$Z$  bestäms av villkoret

$$\sum_r p_r = 1 = \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (72)$$

$$\implies Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (73)$$

$$Z = Z(\beta) \quad (74)$$

Den kanoniska fördelningsfunktionen gör det möjligt att beräkna termodynamiska storheter som statistiska medelvärden.

---

Medelvärdet av en godtycklig fysikalisk variabel som beror av systemets energi:

$$f(E) \quad (75)$$

kan beräknas som

$$\bar{f} = \sum_r f(E_r) p_r(E_r) \quad (76)$$

---

Den totala energin hos ett system i jämvikt med ett omgivande värmebad kan beräknas som energimedelvärdet med jämviktsfördelningen:

$$\bar{E} = \sum_r p_r E_r \quad (77)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_r \underbrace{E_r e^{-\beta E_r}}_{-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r}} \quad (78)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (79)$$

$$\boxed{\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)} \quad (80)$$

---

Energivärdets fluktuation kring jämviktsvärdet  $E$  anges av standardavvikelsen

$$\Delta E = \sqrt{(E - \bar{E})^2} \quad (81)$$



$$\Delta E = \sqrt{(E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2)} = \sqrt{E^2 - \bar{E}^2} \quad (82)$$

ty

$$-2E\bar{E} = -\frac{\sum_i 2E_i \bar{E}}{N} = -2\bar{E} \frac{\sum_i E_i}{N} = -2\bar{E}\bar{E} = -2\bar{E}^2 \quad (83)$$

samt

$$\bar{E}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{E}^2}{N} = \bar{E}^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} = \bar{E}^2 \frac{N}{N} = \bar{E}^2 \quad (84)$$

Därmed fås

$$(\Delta E)^2 = \bar{E}^2 - \bar{E}^2 = \sum p_r E_r^2 - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)^2 \quad (85)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)^2 \quad (86)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)^2 \quad (87)$$

där den första termen följer uppenbart om man deriverar  $e^{-\beta E_r}$  två gånger med avseende på  $\beta$ .

För att komma vidare härifrån beräknar vi nu

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \quad (88)$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 \quad (89)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)^2 \quad (90)$$

som ju är samma som Ekv. 87. Alltså har vi visat att

$$\boxed{(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}} \quad (91)$$

varifrån vi vidare får

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z}_{-\bar{E}} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \quad (92)$$

$$= -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right) = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)\left(\frac{1}{\frac{\partial \beta}{\partial T}}\right) \quad (93)$$

$$\boxed{(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V} \quad (94)$$

Alltså: fluktationerna kring energimedeltalet har ett direkt samband med värmekapaciteten!

Detta resultat är både överraskande och nyttigt:

- Överraskande för att det inte alls är intuitivt att fluktationerna i  $E$  har ett samband med värmekapacitet
- Nyttigt därför att det möjliggör direkt bestämning av värmekapaciteten utan att behöva en upphetning av systemet, om man kan mäta  $\Delta E$  på något sätt. Det kan man visserligen sällan göra i experiment, men nog i datorsimuleringar.

Vi ser vidare på hur resultatet beror på systemstorlek:

$$(\Delta E) \sim \sqrt{k_B T} \sqrt{C_V} \quad T: \text{intensiv variabel (oberoende av systemstorleken)}$$

$$T \sim 1 \quad C_V: \text{extensiv variabel (proportionell mot systemstorleken)}$$

$$C_V \sim N$$

$$E \sim N$$

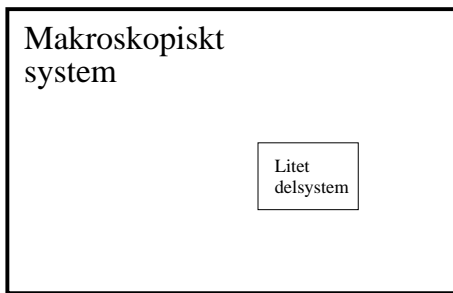
$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \quad \text{då } N \rightarrow \infty. \quad (95)$$

Fluktuationen blir irrelevant för tillräckligt stora system!

Detta resultat är dessutom kvalitativt det samma som det som erhöles tidigare i kapitel 4: avvikelsen från jämvikten är proportionell mot  $1/\sqrt{N}$ . Men notera att denna härledning är helt makroskopisk, medan den tidigare var mikroskopisk!

## II.2.2. Entropin för ett system i jämvikt med ett värmebad

[Mandl sid. 61]



Vi betraktar fortfarande ett litet delsystem i kontakt med ett stort värmebad.

För ett isolerat system är entropin

$$S = k_B \ln \Omega \quad (96)$$

där  $\Omega$  är makrotillståndets statistiska vikt.

Vi betrakta nu en ensemble (samling) av identiska system, alla i kontakt med ett värmebad vid temperaturen  $T$ .

Ensemblens statistiska vikt är om  $\nu_1$  system är i tillståndet 1,  $\nu_2$  i tillst. 2,  $\nu_3$  i tillst. 3 osv.,

$$\Omega_\nu = \frac{\nu!}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_r! \dots} \quad \text{antal system permutationer} \quad (97)$$

där  $\nu$  är hela antalet system,

$$\nu = \sum_r \nu_r \quad (98)$$

Vi beräknar nu entropin för denna ensemble:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \left\{ \ln \nu! - \sum_r \ln \nu_r! \right\} \quad (99)$$

$$\simeq k_B \left\{ \nu \ln \nu - \nu - \sum_r \nu_r \ln \nu_r + \sum_r \nu_r \right\} \quad (100)$$

Vi kan skriva att sannolikheten att vi är i ett visst tillstånd  $r$  är

$$\nu_r = p_r \nu \quad (101)$$

Därmed får vi vidare

$$S \simeq k_B \left\{ \nu \ln \nu - \nu - \sum_r \underbrace{\nu_r}_{p_r \nu} \underbrace{\ln \nu_r}_{\ln p_r + \ln \nu} + \underbrace{\sum_r \nu_r}_{\nu} \right\} \quad (102)$$

$$= k_B \left\{ \nu \ln \nu - \underbrace{\nu \sum_r p_r (\ln p_r + \ln \nu)}_{-\nu \sum_r p_r \ln p_r - \nu \ln \nu} \right\} \quad (103)$$

$$S = -\nu k_B \sum_r p_r \ln p_r \quad (104)$$

$S$  för ett system i ensemblen är, ty alla system är identiska,

$$S/\nu \quad (105)$$

$$S_{(1)} = -k_B \sum_r p_r \ln p_r \quad (106)$$

Vi beräknar nu vilken fördelning  $\{p_r\}$  leder till  $S = \max!$ ? Vi har alltså funktionen

$$S = -k \sum_r p_r \ln p_r \quad (107)$$

som vi vill maximera under de två villkoren

$$\sum_r p_r = 1 \quad (108)$$

$$\sum_r E_r p_r = E \quad (109)$$

För att hitta maximum använder vi variationsprincipen, s.k. "Lagrange multipliers" (om du inte stött på dessa ännu på FYMMen så är det bara att lita på att följande beräkning är OK. Engelska wikipedia har också en klar introduktion till metoden).

Vid extremum av  $S$  under de ovan givna villkoren bör variationen (partiella derivatan)

$$\delta(S - \alpha 1 - \beta \bar{E}) = 0 \quad (110)$$

där derivatan  $\delta$  är med avseende på sannolikheterna  $p_r$ .  $\alpha$  och  $\beta$  är hjälpvariabler ("Lagrange multipliers").

Vi får

$$-k_B \sum \delta p_r \ln p_r - k_B \sum \delta p_r - \alpha \sum \delta p_r - \sum \beta E_r \delta p_r = 0 \quad (111)$$

där vi skrivit om 1 med  $\sum p_r$  vid  $\alpha$  och använt oss av derivatan på en produkt:

$$\delta(p_r \ln p_r) = (\delta p_r) \ln p_r + p_r \frac{1}{p_r} \delta p_r = (\delta p_r) \ln p_r + \delta p_r \quad (112)$$

Därmed fås vidare

$$\sum \delta p_r \{(-k_B \ln p_r - k_B) - \alpha - \beta E_r\} = 0. \quad (113)$$

Vid ett extremum bör derivatan  $\delta = 0$ , och variationen  $\delta p_r$  är godtycklig, vilket betyder att delen inom  $\{\}$  bör vara=0:

$$\Rightarrow -k_B \ln p_r - \overbrace{(\alpha + k_B)}^{\equiv \alpha^1} - \beta E_r = 0 \quad (114)$$

varur fås

$$\ln p_r = -\frac{\alpha^1}{k_B} - \frac{\beta}{k_B} E_r \quad (115)$$

$$\equiv \tilde{\alpha} - \tilde{\beta} E_r \quad (116)$$

och slutligen

$$p_r = e^{\tilde{\alpha}} e^{-\tilde{\beta} E_r} \quad \text{kanonisk fördelning} \quad (117)$$

Dessutom gäller för Lagrange-faktorn  $\beta$

$$\beta = \frac{\partial(k_B S)}{\partial \bar{E}} \quad (118)$$

så jämförelse med temperaturens definition visar att  $\tilde{\beta} = 1/k_B T!$

Detta bevisar att den kanoniska fördelningen är jämviktsfördelningen!

## II.3. Exempel: vakansen eller Shottky-defekten

[Mandl 2.4, anteckningarna för fasta tillståndets fysik del 3]

Som ett exempel på tillämpning av entropiberäkning i ett litet delsystem behandlar vi nu vakanser i kristaller (även kända som Shottky-defekten). Med detta menas helt enkelt att en enskild atom ur en ordnad kristallstruktur plockas bort från sin plats och flyttas till materialets yta.

Betrakta en kristall med  $n$  vakanser och  $N$  atomer. Vi antar att antalet vakanser  $n \ll N$ , så varje vakans tillstånd är oberoende av tillståndet hos alla andra vakanser. Därmed bör varje vakans ha en välbestämd formationsenergi  $E^f$ . Den totala energin från vakanserna är då

$$E = nE^f \quad (119)$$

Vi vill nu beräkna den sk. konfigurationella entropin  $S_c$  som beror av på hur många olika sätt  $n$  vakanser kan arrangeras bland de  $N + n$  atomplatserna (vakanserna kan också ha en inre entropi p.g.a. att de förändrar vibrationsmoder och elektronstruktur, men denna ignoreras nu).

Antalet sätt att arrangera atomerna är

$$\Omega(n) = \binom{N+n}{n} = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (120)$$

Nu får vi den konfigurationella entropin  $S^c$

$$S^c = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (121)$$

Genom att använda Stirlings ekvation  $\ln X! \approx X \ln X - X$  fås

$$\begin{aligned} S^c &= k_B(\ln(N+n)! - \ln N! - \ln n!) \\ &= k_B((N+n) \ln(N+n) - N - n - N \ln N + N - n \ln n + n) \\ &= k_B((N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n) \end{aligned}$$

---

Vid jämvikt gäller för vakanssystemet

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S^c}{\partial E} = \frac{\partial S^c(n)}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} = \frac{1}{E^f} \frac{\partial S^c(n)}{\partial n} \quad (122)$$

där det senare steget följer direkt ur  $E = nE^f$ .

---

Alltså behöver vi veta

$$\frac{\partial S^c}{\partial n} = k_B(\ln(N+n) + 1 - \ln n - 1) = k_B \ln \frac{N+n}{n} \approx k_B \ln \frac{N}{n} \quad (123)$$

då  $n \ll N$ .

---

Så vi har

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{E^f} k_B \ln \frac{N}{n} \quad (124)$$

$$\implies \frac{n}{N} = e^{-E^f/k_B T} \quad (125)$$

Detta berättar alltså att koncentration av vakanser i en kristall följer en Boltzmann-distribution enligt vakansens formationsenergi  $E^f$ .

Detta resultat för temperaturberoendet stämmer överens med experiment till en mycket hög noggrannhet i de flesta material där vakanskoncentrationer mätts vid alla temperaturer under materialets smältpunkt!

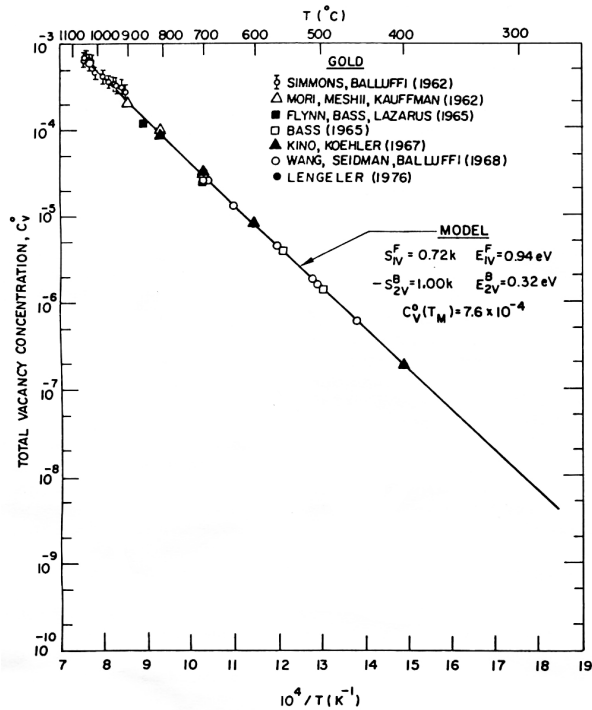
Dock leder de inre entropitermerna som negligerades ovan till att uttrycket bör korrigeras med en temperaturoberoende prefaktor som innehåller vakansens inre entropi  $S^f$ . Då blir hela uttrycket för vakansens entropi

$$\frac{n}{N} = e^{S^f/k} e^{-E_v^f/k_B T} \quad (126)$$

---

Nedan visas experimentellt exempeldata för vakanskoncentrationen  $C_v$  i guld [R. W. Siegel, J. Nucl. Mater. 69& 70 (1978) 117-146].

Datat plottas i formen av en s.k. Arrhenius-plot, som är ett vanligt sätt att presentera kanoniskt fördelad data. I en sådan visas  $y$ -axeln logaritmiskt och  $T$ -axeln som  $1/T$ . Data som följer funktionsformen i ekvation 126 syns som en rak linje i denna plot.



## II.4. Exempel: statistisk beskrivning av paramagnetism

Nu ser vi på hur det vi lärt oss kan användas för att behandla paramagnetism.

Betrakta ett system av stationära men vridbara molekylära dipoler som alla har samma dipolmoment  $\mu$ . Detta är nu en helt klassisk modell av paramagnetism.

Om växelverkan mellan dessa dipoler negligeras är systemets energi i ett yttre magnetiskt fält

$$E = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \mathbf{B} \quad (127)$$

Om  $\mathbf{B}$  väljes i  $z$ -axelns riktning gäller

$$E = -\mu B \sum_i \cos\theta_i \quad (128)$$



Partitionsfunktionen för ett molekylärt dipolmoment är

$$Z = \sum_{\theta_i} e^{\beta\mu B \cos\theta_i} \quad (129)$$

$$= \int d\Omega e^{\mu B \beta \cos\theta} \quad (130)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta e^{\mu B \beta \cos\theta} \quad (131)$$

För att integrera detta använder vi variabelbytet

$$\cos\theta = z \implies dz = -\sin\theta d\theta \quad (132)$$

och får integralen i formen

$$Z = 2\pi \int_{-1}^1 dz e^{\beta\mu B z} \quad (133)$$

$$= 2\pi \frac{1}{\beta\mu B} [e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}] \quad (134)$$

och därmed till slut ( $\sinh x \equiv 1/2(e^x - e^{-x})$ )

$$Z = 4\pi \frac{\sinh(\Lambda)}{\Lambda}, \quad \text{där vi definierat: } \Lambda = \beta\mu B \quad (135)$$

Medelvärdet för dipolens magnetiska energi är

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\Lambda}{\sinh \Lambda} (\mu B) \underbrace{\frac{\partial \sinh(\Lambda)}{\partial \Lambda}}_{\equiv X} \quad (136)$$

$$X = -\frac{\sinh \Lambda}{\Lambda^2} + \frac{\cosh \Lambda}{\Lambda} = \frac{\sinh \Lambda}{\Lambda} \left\{ \coth \Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right\} \quad (137)$$

och därmed

$$\bar{E} = -\frac{\Lambda}{\sinh \Lambda} (\mu B) \frac{\sinh \Lambda}{\Lambda} \left\{ \coth \Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right\} = -(\mu B) \left\{ \coth \Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right\} \quad (138)$$

Den totala energin för dipolsystemet är alltså

$$E = N\bar{E} = -N\mu B \left\{ \coth(\Lambda) - \frac{1}{\Lambda} \right\} \quad (139)$$

Om vi definierar Langevinfunktionen

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (140)$$

kan vi skriva detta formellt enkelt som

$$E = -N\mu B \mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (141)$$

Systemets totala magnetiska moment är

$$m = N\bar{\mu} = N\mu \overline{\cos\theta} \quad (142)$$

där medeltalet över  $\cos\theta$  avser partitionsfunktionmedeltalet, alltså

$$m = N\mu \int d\Omega \cos\theta \frac{1}{Z} e^{\beta\mu B \cos\theta} \quad (143)$$

$$= \frac{N\mu}{Z} \frac{1}{\mu B} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\int d\Omega e^{\beta\mu B \cos\theta}}_Z \quad (144)$$

och därmed

$$m = \frac{N}{B} \underbrace{\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}}_{-E} \quad (145)$$

Så vi får det enkla resultatet

$$m = -\frac{\bar{E}N}{B} = -\frac{E_{tot}}{B} \quad (146)$$

och för magnetisationen  $M$

$$M = \frac{m}{V} = +\frac{N}{V} \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (147)$$

Om vi använder oss vidare av definitionen  $n =$  dipoltätheten eller partikeltätheten kan detta skrivas

som

$$M = +n\mu\mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (148)$$

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (149)$$

För små  $x$ -värden gäller

$$\coth(x) \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \quad (150)$$

$$\implies \mathcal{L}(x) \rightarrow \frac{x}{3}, \quad x \rightarrow 0 \quad (151)$$

För stora  $x$ -värden gäller

$$\mathcal{L}(x) \rightarrow 1, \quad x \rightarrow \infty \quad (152)$$

För svaga fält och höga temperaturer gäller alltså fallet för små  $x$ , alltså

$$\mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \sim \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (153)$$

Susceptibiliteten  $\chi$  definieras som

$$M = \chi B / \mu_0 \quad (M = \chi H) \quad (154)$$

där vi använt oss av definitionen

$$B = \mu_0(H + M) \quad (155)$$

samt förhållandet

$$M \ll \frac{B}{\mu_0} \quad (156)$$

som gäller i allmänhet för paramagnetiska ämnen (inte ferromagnetiska).

Vi får alltså

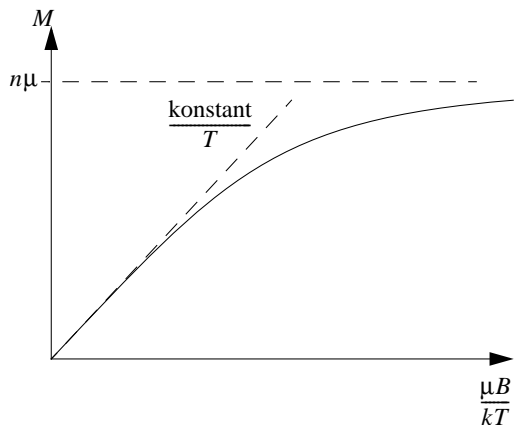
$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \mu_0 \quad (157)$$

Om man jämför detta med den empiriska observationen

$$\chi = \frac{C}{T} : \quad (\text{Curie's lag}) \quad (158)$$

ser man att då vi härlett ekv. 157 väsentligen har förklarat Curies lag(!) samt bestämt konstanten

$$C = \frac{n\mu^2\mu_0}{3k_B} \quad (159)$$



### II.4.1. Specifikt värme för paramagnetiska system

$C_H$  : specifikt värme vid konstant fältstyrka:

$$C_{V,H} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,H}, \quad B \simeq \mu_0 H \quad (160)$$

$$E = -N\mu B \mathcal{L}(\Lambda), \quad \Lambda = \mu B / k_B T \quad (161)$$

$$C_{V,H} = -N\mu B \frac{\partial \mathcal{L}(\Lambda)}{\partial \Lambda} \underbrace{\frac{\partial \Lambda}{\partial T}}_{-\frac{\mu B}{k_B T^2}} \quad (162)$$

$$\mathcal{L}(\Lambda) = \coth(\Lambda) - \frac{1}{\Lambda} \quad (163)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}(\Lambda)}{\partial \Lambda} = -\frac{1}{\sinh^2(\Lambda)} + \frac{1}{\Lambda^2} \quad (164)$$

$$C_{V,H} = \frac{N\mu^2 B^2 k_B^2 T^2}{k_B T^2 \mu^2 B^2} \left[ 1 - \frac{\Lambda^2}{\sinh^2(\Lambda)} \right] \quad (165)$$

$$= Nk_B \left[ 1 - \frac{\Lambda^2}{\sinh^2(\Lambda)} \right] \quad (166)$$

För stora  $T$ , alltså små  $\Lambda$ , fås

$$C_V \rightarrow Nk_B \left[ 1 - \underbrace{\frac{\Lambda^2}{[\Lambda + \frac{\Lambda^3}{6} + \dots]^2}}_{\equiv X} \right], \quad T \rightarrow \infty \Leftrightarrow \Lambda \rightarrow 0 \quad (167)$$

$$X = 1 - \frac{1}{(1 + \frac{\Lambda^2}{6})^2} = 1 - \frac{1}{(1 + \frac{\Lambda^2}{3} + \frac{\Lambda^4}{36})} \approx 1 - \frac{1}{(1 + \frac{\Lambda^2}{3})} \quad (168)$$

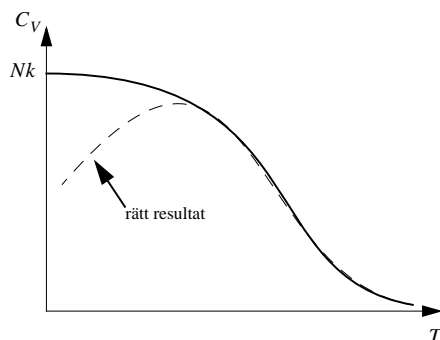
$$\approx 1 - (1 - \frac{\Lambda^2}{3}) = \frac{\Lambda^2}{3} \quad (169)$$

Alltså fås

$$C_V \simeq \frac{1}{3} Nk_B \frac{\mu^2 B^2}{k_B^2 T^2} \propto \frac{1}{T^2} \quad (170)$$

Alltså går  $C_V$  mot noll då  $T \rightarrow \infty$  vilket stämmer.

Å andra sidan  $C_V \rightarrow Nk_B$  då  $T \rightarrow 0$ ,  $\Lambda \rightarrow \infty$  vilket är ett ofysikaliskt klassiskt resultat. Vi behandlar till nästa det kvantmekaniska fallet som ger korrekt beteende.



## II.5. Tvånivåsystem och negativ temperatur

Betrakta ett system av  $N$  stycken spinn-1/2 partiklar med dipolmomenten  $\mu$ . I ett yttre magnetiskt fält ( $B$ ) kan de p.g.a kvantmekanik endast vara riktade parallellt eller antiparallellt med fältet. Deras energi är

$$E = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \mathbf{B} \quad (171)$$

Partitionsfunktionen är

$$Z = \sum_{\text{tillstånd}} e^{-\beta E} \quad (172)$$

Nu är de möjliga tillstånden alla möjliga sätt att ordna de  $N$  spinnenna i upp- och ner-konfiguration, vilket symboliskt kan skrivas

$$= \sum_{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N} e^{(\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N) B \beta} \quad (173)$$

Här kan varje  $\mu_i$  alltså bara anta värdena  $\pm\mu$ .

Genom att dela upp summan i en produkt av identiska delsummor ser man lätt att detta blir

$$Z = \left[ \sum_{\mu_1 = \pm\mu} e^{\mu_1 B \beta} \right]^N \quad (174)$$

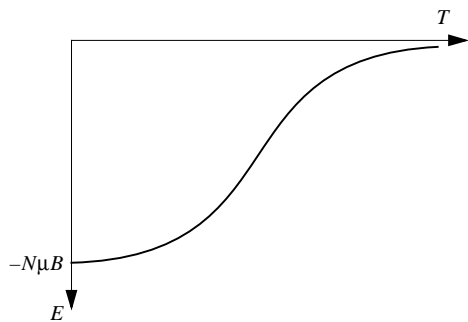
$$= \left[ e^{\mu B \beta} + e^{-\mu B \beta} \right]^N \quad (175)$$

$$= [2 \cosh(\beta \mu B)]^N \quad (176)$$

$$E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = - \frac{\partial}{\partial \beta} N \ln [2 \cosh(\beta \mu B)] \quad (177)$$

$$E = - \frac{N}{2 \cosh(\beta \mu B)} 2 \sinh(\beta \mu B) \mu B \quad (178)$$

och därmed slutresultatet för energin



$$E = -N\mu B \tanh(\beta\mu B) \quad (179)$$

Den fysikaliska innebörden är att vid 0 K är alla spinn ordnade med fältet, men vid högre temperatur börjar temperaturen skapa oordning i.o.m. att den termiska energin motverkar den magnetiska. Fältet (vill ge ordning) och temperaturen (vill skapa oordning) tävlar alltså med varandra!

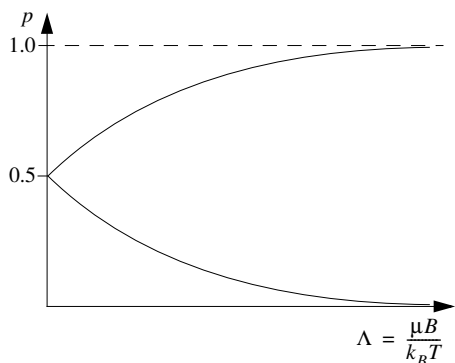
Ett annat sätt att se på samma sak är att betrakta ett enskilt spinn. Det har partitionsfunktionen

$$Z_1 = e^{\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta} = e^{\Lambda} + e^{-\Lambda} \quad \text{där igen } \Lambda = \beta\mu B \quad (180)$$

och sannolikheten att den är riktad upp eller ner är

$$p_{\pm} = \frac{1}{Z_1} e^{\pm\Lambda} \quad (181)$$

eller alltså:



Vi räknar vidare magnetisationen i systemet

$$M = \frac{N}{V} \bar{\mu} = \frac{N}{V} \sum_{\mu_1 = \pm\mu} \frac{\mu_1}{Z_1} e^{\beta B \mu_1} \quad (182)$$

$$= \frac{N}{V} \frac{\mu}{Z_1} \underbrace{\left[ e^{\beta B \mu} - e^{-\beta B \mu} \right]}_{2 \sinh \beta B \mu} \quad (183)$$

$$M = \frac{2N\mu}{V} \frac{\sinh(\beta\mu B)}{2 \cosh(\beta\mu B)} \quad (184)$$

$$\boxed{M = \frac{N\mu}{V} \tanh(\beta\mu B)} \quad (185)$$

Vi betraktar igen gränsvärdena av detta:

$$M \rightarrow \frac{N\mu}{V}, \quad \text{då } T \rightarrow 0 \quad (186)$$

$$M \rightarrow \frac{N\mu}{V} \beta\mu B = \frac{N\mu_0\mu^2}{V k_B T} H, \quad \text{då } B \rightarrow 0 \quad (187)$$

$\chi$

Nu har vi igen härlett (för ett annat system än ovan) Curie's lag  $\chi \sim \frac{1}{T}$

---

Vi kan vidare beräkna värmekapaciteten

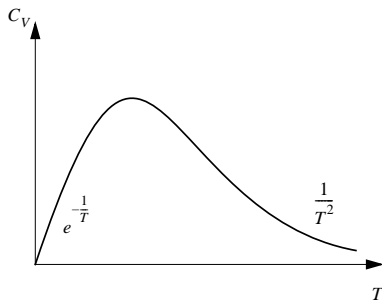
$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,H} = -N\mu B \frac{1}{\cosh^2(\beta\mu B)} \mu B \underbrace{\frac{\partial \beta}{\partial T}}_{-\frac{1}{k_B T^2}} \quad (188)$$

$$= \frac{N(\mu B)^2}{k_B T^2 \cosh^2(\beta\mu B)} \quad (189)$$

$$C_V = N k_B \left( \frac{\mu B}{k T} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)} \quad (190)$$

Vi ser igen på formen från gränsvärdena:





$$C_V \rightarrow k_B N k \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \sim \frac{1}{T^2}, \quad \text{då } T \rightarrow \infty \quad (191)$$

$$C_V \rightarrow \frac{1}{T^2} e^{-\frac{2\mu B}{k_B T}} \rightarrow 0, \quad \text{då } T \rightarrow 0 \quad (192)$$

Jamför detta med resultatet som gavs för de klassiska dipolmomenten tidigare: där gick  $C_V$  mot en konstant, nu mot 0.

### II.5.1. Negativa temperaturer

Temperaturens termodynamiska definition var

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad (193)$$

och vi visade tidigare att negativa temperaturer är instabila.

Vi betraktar nu vårt två-nivå-spinnsystem med

$$E = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (194)$$

$$\frac{\mu B}{k_B T} = \operatorname{artanh}\left(\frac{-E}{N\mu B}\right) \quad (195)$$

Då

$$\operatorname{artanh} x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} \quad (196)$$

kan man skriva detta också som

$$T = -\frac{\frac{\mu B}{k_B}}{\operatorname{artanh}\left(\frac{E}{N\mu B}\right)} = -\frac{2\mu B}{k_B} \frac{1}{\ln\left(\frac{1+E/N\mu B}{1-E/N\mu B}\right)} \quad (197)$$

ur vilket man ser genom att betrakta tecknet på  $\ln$ -funktionen ( $\ln(x) > 0$  om  $x > 1$  och vice versa) att

$$\text{om } E < 0 \rightarrow T > 0 \quad (198)$$

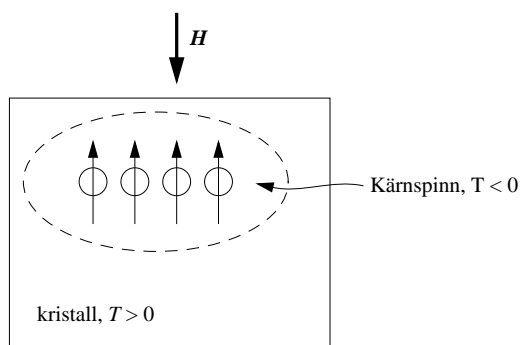
$$\text{om } E > 0 \rightarrow T < 0 \quad (199)$$

negativ temperatur skulle innebära magnetisering i motsatt riktning mot fältet.

I allmänhet representerar  $E > 0$  ett icke-jämviktstillstånd. Temporärt jämviktstillstånd med  $T < 0$  kan dock åstadkommas i ett subsystem med begränsat antal energinivåer om dess växelverkan med omgivningen är svag!

I sådana kristaller där de kärnmagnetiska spinnens relaxationstid  $\tau_{\text{spinn}}$  är mycket kortare än kristallgittrets och spinnens växelverkans relaxationstid  $\tau_{\text{spinn-gitter}}$  kan man definiera en skild spinn-temperatur, ty då kan spinnena betraktas som ett skilt jämviktssystem under tidsskalor

$$\tau_{\text{spinn}} \ll t \ll \tau_{\text{spinn-gitter}} \quad (200)$$



Om det yttre fältets riktning plötsligt omkastas blir kärnsinn-systemets energi positiv, och alltså temperaturen negativ (jämför Mandl sid. 80). De kärnmagnetiska momenten är då riktade mot B. Spinnensystemets temperatur förändras sakta mot det omgivande gittrets temperatur men denna process hastighet bestäms av relaxationstiden för spinn-gitter växelverkan.

En rolig konsekvens är att man också kan säga att negativa temperaturer är högre än oändlig temperatur: vid  $T = \infty$  har ju detta system  $E = 0$ , medan för negativa temperaturer är  $E > 0$ !

Detta kan låta som helt teoretiskt men i själva verket arbetar man inom lågtemperaturfysiken helt rutinmässigt med negativa temperature. Världsrekorden i temperaturer innehades länge, fram till 2009 av köldlabbet i Otnäs med 100 pK och -750 pK.

(se [http://ltml.tkk.fi/wiki/LTL/Record\\_low\\_temperatures](http://ltml.tkk.fi/wiki/LTL/Record_low_temperatures) )

### II.5.1.1. Entropin

Entropin i detta system är

$$S = -k_B \sum p_r \ln p_r \quad p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (201)$$

$$= -k_B \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \underbrace{\ln \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}}_{-\ln Z - \beta E_r} \quad (202)$$

$$= \beta k_B \bar{E} + k_B \ln Z \quad (203)$$

Med att använda  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  erhålls

$$= \frac{\bar{E}}{T} + k_B \ln Z \quad (204)$$

och genom att sätta in ekv. 194 och 176 fås

$$= \frac{1}{T} (-N\mu B) \tanh(\beta\mu B) + k_B N \ln [2 \cosh(\beta\mu B)] \quad (205)$$

$$= Nk_B \{ \ln [2 \cosh(\beta\mu B)] - \beta\mu B \tanh(\beta\mu B) \} \quad (206)$$

$$= Nk_B \{ \ln 2 + \ln \cosh(\beta\mu B) - \beta\mu B \tanh(\beta\mu B) \} \quad (207)$$

gränsfall  $T \rightarrow \infty$ ,  $\beta \rightarrow 0$ : vi kan använda oss av Taylorseriernas första termer:

$$\ln \cosh(\beta\mu B) \simeq \ln \left[ 1 + \frac{(\beta\mu B)^2}{2} \right] \simeq \frac{(\beta\mu B)^2}{2} \quad (208)$$

$$\tanh \beta\mu B \simeq \beta\mu B \quad (209)$$

och får

$$S \rightarrow Nk_B \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} (\beta\mu B)^2 \right\}, \quad \text{då } T \rightarrow \infty \quad (210)$$

$$\rightarrow Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N \quad (211)$$

Detta är mycket naturligt för  $2^N$  är ju totala antalet mikrotillstånd i ett tvånivåsystem, och  $S = k_B \ln \Omega$ .

Alternativt då

$$T \rightarrow 0, \quad \beta \rightarrow \infty \quad (212)$$

går

$$\cosh \beta\mu B \rightarrow \frac{1}{2}e^{\beta\mu B} \quad \text{och} \quad \tanh \beta\mu B \rightarrow 1 \quad (213)$$

och därmed

$$\ln \cosh \beta\mu B \rightarrow \ln \frac{1}{2} + \beta\mu B = -\ln 2 + \beta\mu B \quad (214)$$

så

$$S = Nk_B \{\ln 2 - \ln 2 + \beta\mu B - \beta\mu B\} = 0 \quad (215)$$

Därmed går

$$S \rightarrow 0, \quad \text{då } T \rightarrow 0 \quad (216)$$

## Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

- Du förstår verkligen termodynamikens statistiska bas
- Du kan den statistiska definitionen på temperatur och tryck
- Du förstår begreppet jämvikt och varför makroskopiska system alltid rör sig mot jämvikt
- Du vet skillnaden mellan positiva och negativa temperaturer
- Du kan räkna fluktuationers storlek
- Du har lärt dig termodynamikens II grundlag
- Du kan räkna sannolikhetsfördelningar i enkla system