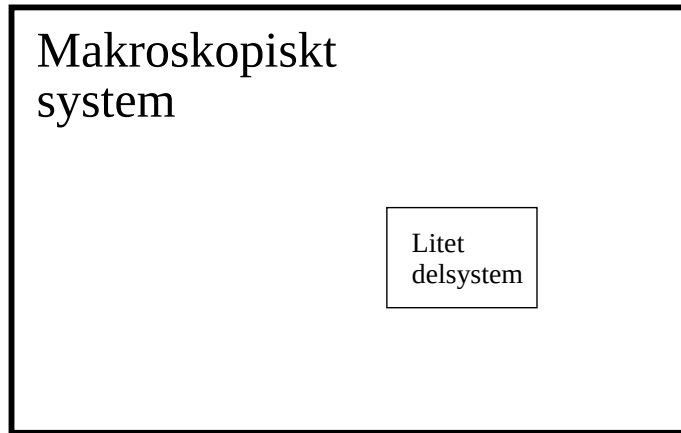


5. Jämvikt i ett delsystem

5.1. 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

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_r \leq \dots \quad (1)$$

Om det totala kombinerade systemets energi är E_0 och delsystemets energi är E_r är värmebadets energi $E_0 - E_r$.

Sannolikheten för att delsystemet skall ha energin E_r är proportionell mot antalet mikrotillstånd i värmebadet som har energin $E_0 - E_r$:

$$p_r = \text{konstant} \times \Omega_2(E_0 - E_r) = \text{konstant} \times e^{S_2(E_0 - E_r)/k_B} \quad (2)$$

där Ω_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

$$E_r \ll E_0 - E_r. \quad (3)$$

Då kan man med hjälp en Taylor-utveckling skriva

$$S_2(E_0 - E_r) \simeq S_2(E_0) - E_r \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial E}\right)}_{\frac{1}{T} = \text{värmebadets temperatur}} + \dots \quad (4)$$

$$\implies p_r = \underbrace{\text{konst. } x e^{S_2(E_0)/k_B}}_{\text{konstant}} e^{-E_r/k_B T} \quad (5)$$

$$p_r = \text{konstant} \times e^{-E_r/k_B T} \quad (6)$$

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

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (7)$$

$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}. \quad (8)$$

Z = konstant = partitionsfunktionen"

Z bestäms av villkoret

$$\sum_r p_r = 1 = \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (9)$$

$$\Rightarrow Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (10)$$

$$Z = Z(\beta) \quad (11)$$

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

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

$$\bar{E} = \sum p_r E_r \quad (12)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_r \underbrace{E_r e^{-\beta E_r}}_{-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r}} \quad (13)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (14)$$

$$\boxed{\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)} \quad (15)$$

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

$$f(E) \quad (16)$$

kan beräknas som

$$\bar{f} = \sum_r f(E_r) p_r(E_r) \quad (17)$$

Energivärdets fluktuation kring jämviktsvärdet $\bar{E}$ anges av standardavvikelsen

$$\Delta E = \sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2}} \quad (18)$$

$$\Delta E = \sqrt{\overline{E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2}} = \sqrt{\overline{E^2} - \bar{E}^2} \quad (19)$$

ty

$$\overline{-2E\bar{E}} = -\frac{\sum_i 2E_i \bar{E}}{N} = -2\bar{E} \frac{\sum_i E_i}{N} = -2\bar{E} \bar{E} = -2\bar{E}^2 \quad (20)$$

samt

$$\overline{\bar{E}^2} = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{E}^2}{N} = \bar{E}^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} = \bar{E}^2 \frac{N}{N} = \bar{E}^2 \quad (21)$$

Därmed fås

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \sum p_r E_r^2 - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)^2 \quad (22)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)^2 \quad (23)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)^2 \quad (24)$$

där den första termen följer uppenbart om man deriverar $e^{-\beta E_r}$ två gånger. För att komma vidare härifrån beräknar vi nu

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \quad (25)$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \quad (26)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)^2 \quad (27)$$

som ju är samma som Ekv. 24. Alltså har vi visat att

$$\boxed{(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}} \quad (28)$$

varifrån vi vidare får

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z}_{-\bar{E}} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \quad (29)$$

$$= -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \beta} \right) \quad (30)$$

$$\boxed{(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V} \quad (31)$$

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 ΔE på något sätt. Det kan man visserligen sällan göra i experiment, men nog i datorsimuleringar.

Vi ser vidare på hur resultatet beror på systemstorlek:

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

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

$$C_V \sim N$$

$$E \sim N$$

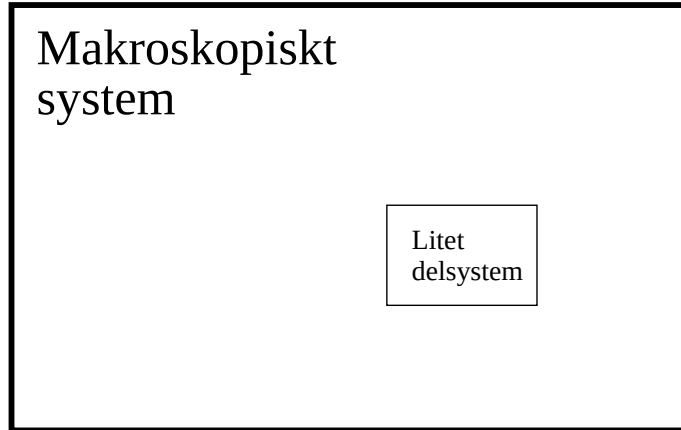
$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \text{ då } N \rightarrow \infty. \quad (32)$$

Fluktuationen blir irrelevant för tillräckligt stora system!

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

5.2. 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

$$S = k_B \ln \Omega \quad (33)$$

där Ω 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 ν_1 system är i tillståndet 1, ν_2 i tillst. 2, ν_3 i tillst. 3 osv.,

$$\Omega_\nu = \frac{\nu!}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_r! \dots} \quad \text{antal system permutationer} \quad (34)$$

där ν är hela antalet tillstånd,

$$\nu = \sum_r \nu_r \quad (35)$$

Vi beräknar nu entropin för denna ensemble:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \left\{ \ln \nu! - \sum_r \ln \nu_r! \right\} \quad (36)$$

$$\simeq k_B \left\{ \nu \ln \nu - \nu - \sum_r \nu_r \ln \nu_r + \sum_r \nu_r \right\} \quad (37)$$

Men sannolikheten att vi är i ett visst tillstånd r är givetvis proportionell mot antalet mikrotillstånd p_r så vi kan skriva

$$\nu_r = p_r \nu \quad (38)$$

Därmed får vi vidare

$$S \simeq k_B \left\{ \nu \ln \nu - \nu - \sum_r \underbrace{\nu_r}_{p_r \nu} \underbrace{\ln \nu_r}_{\ln p_r + \ln \nu} + \underbrace{\sum_r \nu_r}_{\nu} \right\} \quad (39)$$

$$= k_B \left\{ \nu \ln \nu - \underbrace{\nu \sum p_r (\ln p_r + \ln \nu)}_{-\nu \sum p_r \ln p_r - \nu \ln \nu} \right\} \quad (40)$$

$$S = -\nu k_B \sum_r p_r \ln p_r \quad (41)$$

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

$$S/\nu \quad (42)$$

$$S_{(1)} = -k_B \sum_r p_r \ln p_r \quad (43)$$

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

$$S = -k \sum p_r \ln p_r \quad (44)$$

$$\sum p_r = 1 \quad (45)$$

$$\sum E_r p_r = E \quad (46)$$

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). Vi vill beräkna variationen

$$\delta(S - \alpha - \beta \bar{E}) = 0 \quad (47)$$

där variationen eller derivatan δ är med avseende på sannolikheterna p_r . Vi får

$$-k_B \sum \delta p_r \ln p_r - k_B \sum \delta p_r - \alpha \sum \delta p_r - \sum \beta E_r \delta p_r = 0 \quad (48)$$

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

$$\delta(p_r \ln p_r) = (\delta p_r) \ln p_r + p_r \frac{1}{p_r} \delta p_r = (\delta p_r) \ln p_r + \delta p_r \quad (49)$$

Därmed fås vidare

$$\sum \delta p_r \{(-k_B \ln p_r - k_B) - \alpha - \beta E_r\} = 0. \quad (50)$$

Detta bör uppfyllas för en godtycklig variation δp_r , vilket betyder att delen inom $\{\}$ bör vara=0:

$$\Rightarrow -k_B \ln p_r - \overbrace{(\alpha + k_B)}^{\equiv \alpha^1} - \beta E_r = 0 \quad (51)$$

varur fås

$$\ln p_r = -\frac{\alpha^1}{k_B} - \frac{\beta}{k_B} E_r \quad (52)$$

$$\equiv \tilde{\alpha} - \tilde{\beta} E_r \quad (53)$$

och slutligen

$$p_r = e^{\tilde{\alpha}} e^{-\tilde{\beta} E_r} \quad \text{kanonisk fördelning} \quad (54)$$

Detta bevisar att den kanoniska fördelningen är jämviktsfördelningen!

5.3. Exempel: vakansen eller Shottky-defekten

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

Som en 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

$$E = nE^f \quad (55)$$

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 också ha en inre entropi p.g.a. att de förändrar vibrationsmoder och elektronstruktur, men denna ignoreras nu).

Antalet sätt att arrangera atomerna är

$$\Omega(n) = \binom{N+n}{n} = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (56)$$

Nu får vi den konfigurationella entropin S^c

$$S^c = k_B \ln \frac{(N + n)!}{N!n!} \quad (57)$$

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

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S^c}{\partial E} = \frac{\partial S^c(n)}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} = \frac{1}{E^f} \frac{\partial S^c(n)}{\partial n} \quad (58)$$

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

Alltså behöver vi veta

$$\frac{\partial S^c}{\partial n} = k_B(\ln(N + n) + 1 - \ln n - 1) = k_B \ln \frac{N + n}{n} \approx k_B \ln \frac{N}{n} \quad (59)$$

då $n \ll N$.

Så vi har

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{E^f} k_B \ln \frac{N}{n} \quad (60)$$

$$\implies \frac{n}{N} = e^{-E^f/k_B T} \quad (61)$$

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 nogrannhet 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

$$\frac{n}{N} = e^{S^f/k} e^{-E_v^f/k_B T} \quad (62)$$

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

$$E = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \mathbf{B} \quad (63)$$

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

$$E = -\mu B \sum_i \cos\theta_i \quad (64)$$

Partitionsfunktionen för ett molekylärt dipolmoment är

$$Z = \sum_{\theta_i} e^{\beta\mu B \cos\theta_i} \quad (65)$$

$$= \int d\Omega e^{\mu B \beta \cos \theta} \quad (66)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{\mu B \beta \cos \theta} \quad (67)$$

För att integrera detta använder vi variabelbytet

$$\cos \theta = z \implies dz = -\sin \theta d\theta \quad (68)$$

och får integralen i formen

$$Z = 2\pi \int_{-1}^1 dz e^{\beta \mu B z} \quad (69)$$

$$= 2\pi \frac{1}{\beta \mu B} [e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}] \quad (70)$$

och därmed till slut

$$Z = 4\pi \frac{\sinh(\Lambda)}{\Lambda}, \quad \text{där vi definierat: } \Lambda = \beta \mu B \quad (71)$$

Medelvärde för dipolens magnetiska energi är

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\Lambda}{\sinh \Lambda} (\mu B) \underbrace{\frac{\partial \sinh(\Lambda)}{\partial \Lambda} \frac{1}{\Lambda}}_{\equiv X} \quad (72)$$

$$X = -\frac{\sinh \Lambda}{\Lambda^2} + \frac{\cosh \Lambda}{\Lambda} = \frac{\sinh \Lambda}{\Lambda} \left\{ \coth \Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right\} \quad (73)$$

och därmed

$$\bar{E} = -\frac{\Lambda}{\sinh \Lambda} (\mu B) \frac{\sinh \Lambda}{\Lambda} \left\{ \coth \Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right\} = (\mu B) \left\{ \coth \Lambda - \frac{1}{\Lambda} \right\} \quad (74)$$

Den totala energin för dipolsystemet är alltså

$$E = N \bar{E} = -N \mu B \left\{ \coth(\Lambda) - \frac{1}{\Lambda} \right\} \quad (75)$$

Definiera Langevinfunktionen

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (76)$$

och vi kan skriva detta formellt enkelt som

$$E = -N\mu B \mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (77)$$

Systemets totala magnetiska moment är

$$m = N\bar{\mu} = N\overline{\cos \theta} \quad (78)$$

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

$$m = N\mu \int d\Omega \cos \theta \frac{1}{Z} e^{\beta \mu B \cos \theta} \quad (79)$$

$$= \frac{N\mu}{Z} \frac{1}{\mu B} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\int d\Omega e^{\beta \mu B \cos \theta}}_Z \quad (80)$$

och därmed

$$m = \frac{N}{B} \underbrace{\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}}_{-E} \quad (81)$$

Så vi får det enkla resultatet

$$m = -\frac{\bar{E}N}{B} = -\frac{E_{tot}}{B} \quad (82)$$

och för magnetisationen M

$$M = \frac{m}{V} = +\frac{N}{V} \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (83)$$

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

$$M = +n \mu \mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (84)$$

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (85)$$

För små x -värden gäller

$$\coth(x) \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \quad (86)$$

$$\implies \mathcal{L}(x) \rightarrow \frac{x}{3}, \quad x \rightarrow 0 \quad (87)$$

För stora x -värden gäller

$$\mathcal{L}(x) \rightarrow 1, \quad x \rightarrow \infty \quad (88)$$

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

$$\mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \sim \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (89)$$

Susceptibiliteten definieras som

$$M = \chi B / \mu_0 \quad (M = \chi H) \quad (90)$$

där vi använt oss av definitionen

$$B = \mu_0(H + M) \quad (91)$$

samt förhållandet

$$M \ll \frac{B}{\mu_0} \quad (92)$$

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

Vi får alltså

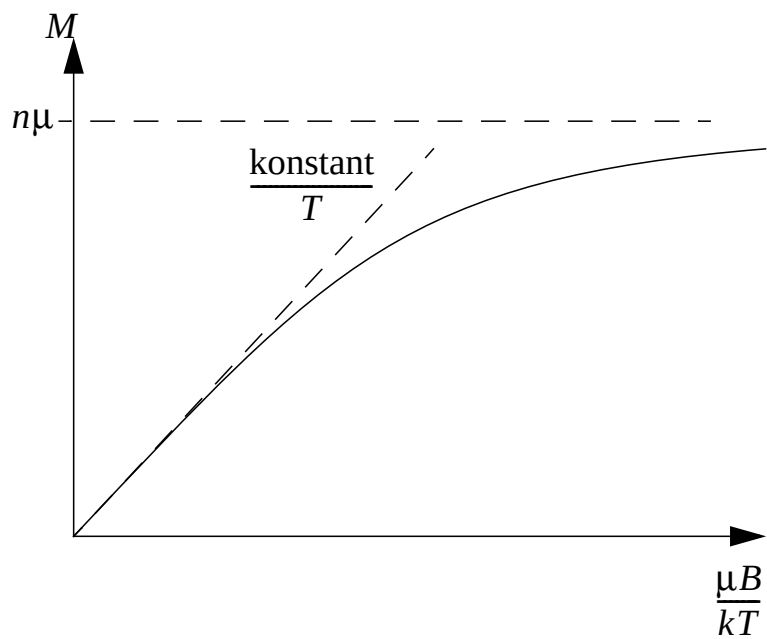
$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \mu_0 \quad (93)$$

Om man jämför detta med den empiriska observationen

$$\chi = \frac{C}{T} : \quad (\text{Curie's lag}) \quad (94)$$

ser man att då vi härlett ekv. 93 väsentligen har förklarat Curies lag(!) samt bestämt konstanten

$$C = \frac{n\mu^2 \mu_0}{3k_B} \quad (95)$$



6.1. Specifikt värme för paramagnetiska system

C_H : specifikt värme vid konstant fältstyrka:

$$C_{V,H} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,H}, \quad B \simeq \mu_0 H \quad (96)$$

$$E = -N\mu B \mathcal{L}(\Lambda), \quad \Lambda = \mu B / k_B T \quad (97)$$

$$C_{V,H} = -N\mu B \frac{\partial \mathcal{L}(\Lambda)}{\partial \Lambda} \underbrace{\frac{\partial \Lambda}{\partial T}}_{-\frac{\mu B}{k_B T^2}} \quad (98)$$

$$\mathcal{L}(\Lambda) = \coth(\Lambda) - \frac{1}{\Lambda} \quad (99)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}(\Lambda)}{\partial \Lambda} = -\frac{1}{\sinh^2(\Lambda)} + \frac{1}{\Lambda^2} \quad (100)$$

$$C_{V,H} = \frac{N\mu^2 B^2 k_B^2 T^2}{k_B T^2 \mu^2 B^2} \left[1 - \frac{\Lambda^2}{\sinh^2(\Lambda)} \right] \quad (101)$$

$$= Nk_B \left[1 - \frac{\Lambda^2}{\sinh^2(\Lambda)} \right] \quad (102)$$

För stora T , alltså små Λ , fås

$$C_V \rightarrow Nk_B \left[1 - \underbrace{\frac{\Lambda^2}{\left[\Lambda + \frac{\Lambda^3}{6} + \dots\right]^2}}_{\equiv X} \right], \quad T \rightarrow \infty \Leftrightarrow \Lambda \rightarrow 0 \quad (103)$$

$$X = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{\Lambda^2}{6}\right)^2} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{\Lambda^2}{3} + \frac{\Lambda^4}{36}\right)} \approx 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{\Lambda^2}{3}\right)} \quad (104)$$

$$\approx 1 - \left(1 - \frac{\Lambda^2}{3}\right) = \frac{\Lambda^2}{3} \quad (105)$$

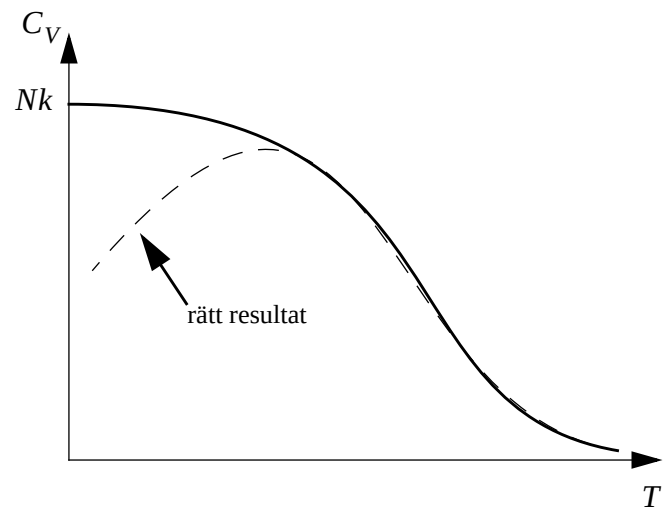
Alltså fås

$$C_V \simeq \frac{Nk_B}{3} \frac{\mu^2 B}{k_B^2 T} = \frac{1}{3} N \frac{\mu^2 B^2}{k_B^2 T^2} \propto \frac{1}{T^2} \quad (106)$$

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

Och andra sidan $C_V \rightarrow Nk_B$ då $T \rightarrow 0$, $\Lambda \rightarrow 0$ vilket är ett ofysikaliskt klassiskt resultat

(jämför Mandl sid 76 - notera att Mandl behandlar ett enda kvantiserat 1/2-spinn medan vår beräkning är helt klassisk)



7. Två-nivåsystem och negativ temperatur

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

$$E = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \mathbf{B} \quad (107)$$

Partitionsfunktionen är

$$Z = \sum_{\text{tillstånd}} e^{-\beta E} \quad (108)$$

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

$$= \sum_{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N} e^{(\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N) B \beta} \quad (109)$$

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

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

$$Z = \left[\sum_{\mu_1 = \pm \mu} e^{\mu_1 B \beta} \right]^N \quad (110)$$

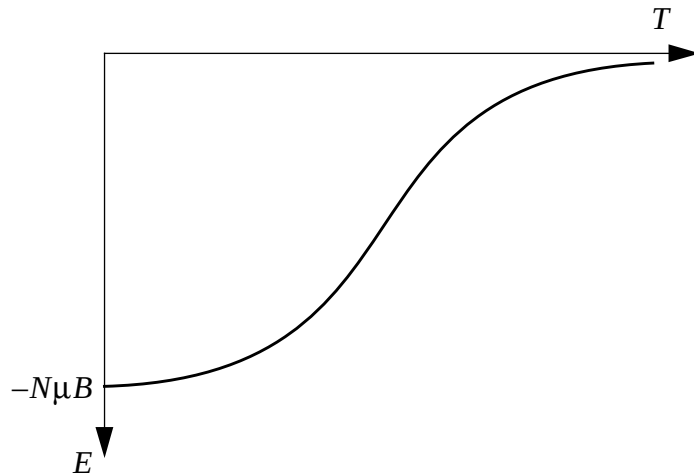
$$= \left[e^{\mu B \beta} + e^{-\mu B \beta} \right]^N \quad (111)$$

$$= [2 \cosh(\beta \mu B)]^N \quad (112)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} N \ln [2 \cosh(\beta \mu B)] \quad (113)$$

$$E = -\frac{N}{2 \cosh(\beta \mu B)} 2 \sinh(\beta \mu B) \mu B \quad (114)$$

och därmed slutresultatet för energin



$$E = -N\mu B \tanh(\beta\mu B) \quad (115)$$

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!

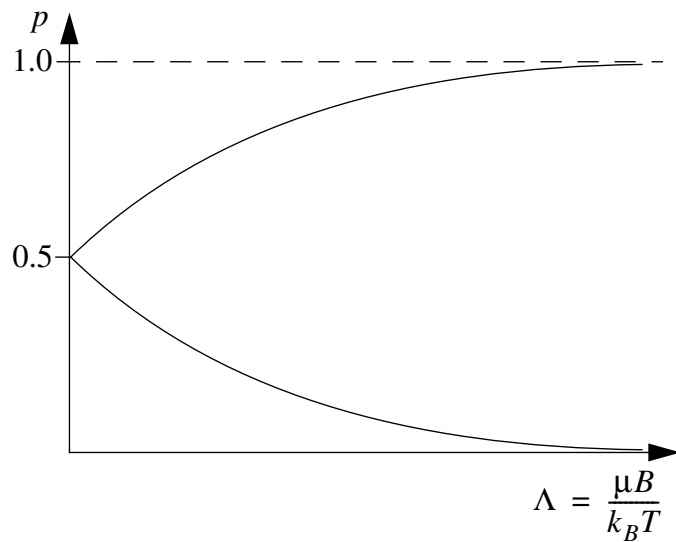
Ett annat sätt att se på samma sak är att betrakta ett enskilt spinn. Det har partitionsfunktionen

$$Z_1 = e^{\mu B\beta} + e^{-\mu B\beta} = e^{\Lambda} + e^{-\Lambda} \quad \text{där igen } \Lambda = \beta\mu B \quad (116)$$

och sannolikheten att den är riktat upp eller ner är

$$p_{\pm} = \frac{1}{Z_1} e^{\pm\Lambda} \quad (117)$$

eller alltså:



Vi räknar vidare magnetisationen i systemet

$$M = \frac{N}{V} \bar{\mu} = \frac{N}{V} \sum_{\mu_1 = \pm \mu} \frac{\mu_1}{Z_1} e^{\beta B \mu_1} \quad (118)$$

$$= \frac{N}{V} \frac{\mu}{Z_1} \underbrace{\left[e^{\beta B \mu} - e^{-\beta B \mu} \right]}_{2 \sinh \beta B \mu} \quad (119)$$

$$M = \frac{2N\mu}{V} \frac{\sinh(\beta\mu B)}{2 \cosh(\beta\mu B)} \quad (120)$$

$$\boxed{M = \frac{N\mu}{V} \tanh(\beta\mu B)} \quad (121)$$

Vi betraktar igen gränsvärdena av detta:

$$M \rightarrow \frac{N\mu}{V}, \quad \text{då } T \rightarrow 0 \quad (122)$$

$$M \rightarrow \frac{N\mu}{V} \beta\mu B = \underbrace{\frac{N\mu_0\mu^2}{Vk_B T}}_{\chi} H, \quad \text{då } B \rightarrow 0 \quad (123)$$

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

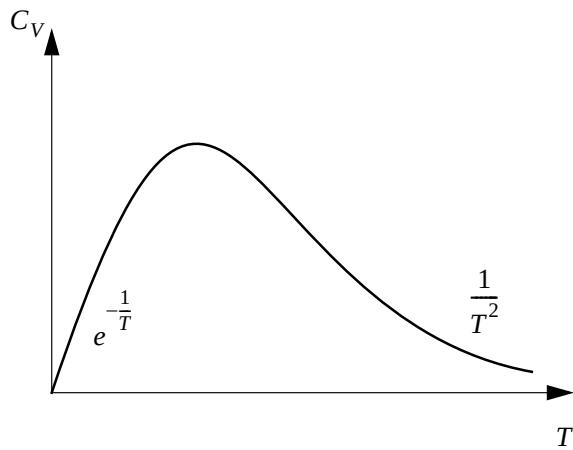
Vi kan vidare beräkna värmekapaciteten

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,H} = -N\mu B \frac{1}{\cosh^2(\beta\mu B)} \mu B \underbrace{\frac{\partial \beta}{\partial T}}_{-\frac{1}{k_B T^2}} \quad (124)$$

$$= \frac{N(\mu B)^2}{k_B T^2 \cosh^2(\beta\mu B)} \quad (125)$$

$$C_V = Nk_B \left(\frac{\mu B}{kT}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)} \quad (126)$$

Vi ser igen på formen från gränsvärdena:



$$C_V \rightarrow k_B N k \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \sim \frac{1}{T^2}, \quad \text{då } T \rightarrow \infty \quad (127)$$

$$C_V \rightarrow \frac{1}{T^2} e^{-\frac{2\mu B}{k_B T}} \rightarrow 0, \quad \text{då } T \rightarrow 0 \quad (128)$$

7.1. Negativa temperaturer

Temperaturens termodynamiska definition var

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (129)$$

och vi visade tidigare att negativa temperaturer är instabila.

Vi betraktar nu vårt två-nivå-spinnsystem med

$$E = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (130)$$

$$\frac{\mu B}{k_B T} = \operatorname{artanh}\left(\frac{-E}{N\mu B}\right) \quad (131)$$

$$T = -\frac{\frac{\mu B}{k_B}}{\operatorname{artanh}\left(\frac{E}{N\mu B}\right)} = -\frac{2\mu B}{k_B} \frac{1}{\ln\left(\frac{1+E/N\mu B}{1-E/N\mu B}\right)} \quad (132)$$

ty

$$\operatorname{artanh} x = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} \quad (133)$$

Alltså:

$$\text{om } E < 0 \rightarrow T > 0 \quad (134)$$

$$\text{om } E > 0 \rightarrow T < 0 \quad (135)$$

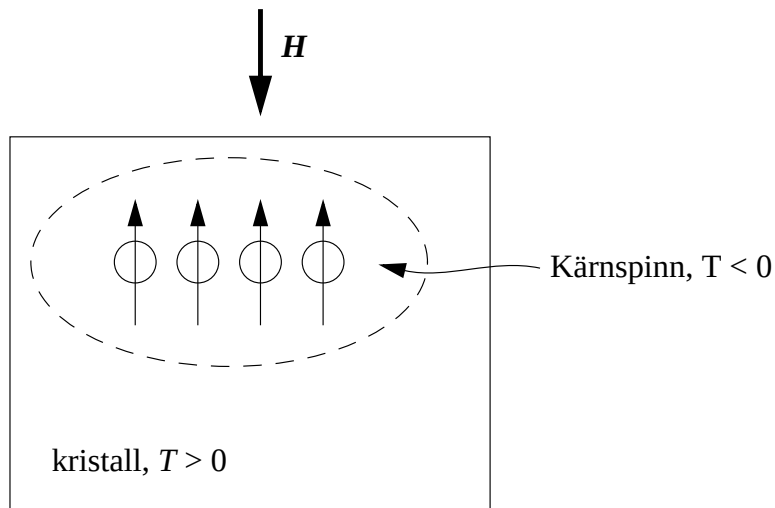
negativ temperatur skulle innebära magnetisering i motsatt riktning mot fältet.

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 τ_{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

$$\tau_{\text{spinn}} \ll t \ll \tau_{\text{spinn-gitter}} \quad (136)$$

.



Om det yttre fältets riktning plötsligt omkastas blir kärnspinn-systemets energi positiv, och alltså temperaturen negativ (jämför Mandl sid. 80). De kärnmagnetiska momenten är då riktade mot B . Spinnsystemets temperatur förändras sakta mot det omgivande gitterets 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 innehas nu (checkat 2004) av köldlabbet i Otnäs med 250 pK och -750 pK.

(se <http://boojum.hut.fi/research/magnetism/zero.html>)

7.1.1. Entropin

Entropin i detta system är

$$S = -k_B \sum p_r \ln p_r \quad p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (137)$$

$$= -k_B \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \underbrace{\ln \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}}_{-\ln Z - \beta E_r} \quad (138)$$

$$= \beta k_B \bar{E} + k_B \ln Z \quad (139)$$

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

$$= \frac{\bar{E}}{T} + k_B \ln Z \quad (140)$$

och genom att sätta in ekv. 130 och 112 fås

$$= \frac{1}{T} (-N\mu B) \tanh(\beta\mu B) + k_B N \ln [2 \cosh(\beta\mu B)] \quad (141)$$

$$= Nk_B \{ \ln [2 \cosh(\beta\mu B) - \beta\mu B \tanh(\beta\mu B)] \} \quad (142)$$

$$= Nk_B \{ \ln 2 + \ln \cosh(\beta\mu B) - \beta\mu B \tanh(\beta\mu B) \} \quad (143)$$

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

$$\ln \cosh(\beta\mu B) \simeq \ln \left[1 + \frac{(\beta\mu B)^2}{2} \right] \simeq \frac{(\beta\mu B)^2}{2} \quad (144)$$

$$\tanh \beta\mu B \simeq \beta\mu B \quad (145)$$

och får

$$S \rightarrow Nk_B \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2}(\beta\mu B)^2 \right\}, \quad \text{då } T \rightarrow \infty \quad (146)$$

$$\rightarrow Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N \quad (147)$$

Alternativt då

$$T \rightarrow 0, \quad \beta \rightarrow \infty \quad (148)$$

går

$$\cosh \beta\mu B \rightarrow \frac{1}{2}e^{\beta\mu B} \quad \text{och} \quad \tanh \beta\mu B \rightarrow 1 \quad (149)$$

och därmed

$$\ln \cosh \beta\mu B \rightarrow \ln \frac{1}{2} + \beta\mu B = -\ln 2 + \beta\mu B \quad (150)$$

Därmed går

$$S \rightarrow 0, \quad \text{då } T \rightarrow 0 \quad (151)$$

8. Termodynamikens II grundlag i differentialform

Termodynamikens II grundlag var ju

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

vilket helt ekvivalent också kan uttryckas som

Ett isolerat system kan i jämvikt endast förändras från ett tillstånd till ett annat så att entropin ökar under förändringen

Vi strävar nu efter att uttrycka samma lag matematiskt i termodynamiska storheter.

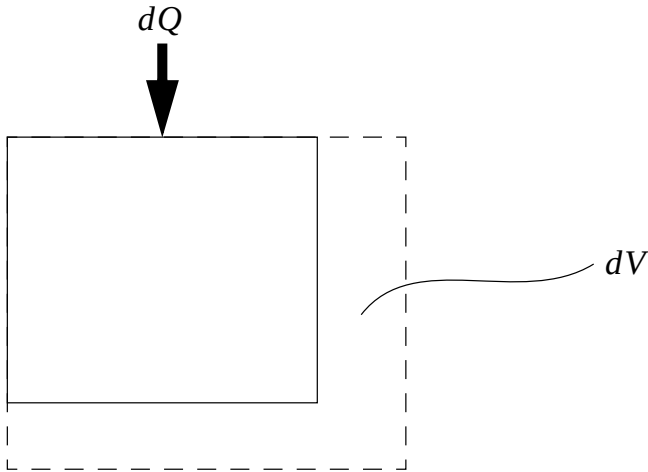
Betrakta energiförändringen i ett system som går från ett jämviktstillstånd (T, V) till ett annat närbeläget tillstånd $(T + dT, V + dV)$:

Den kanoniska fördelningsfunktionen:

$$E = \sum_r p_r E_r \quad (152)$$

$$dE = \sum_r E_r dp_r + p_r dE_r \quad (153)$$

- energinivåerna förändras p.g.a volymförändringen
- tillståndens sannolikheter förändras genom tillförseln av värme



Vi strävar nu till att skriva dE med hjälp av termodynamiska variabler.

$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}, \quad \implies \ln p_r = -\ln Z - \beta E_r \quad (154)$$

och därur

$$E_r = -\frac{1}{\beta} \{\ln p_r + \ln Z\} \quad (155)$$

Nu kan man skriva den första termen i ekv. 153

$$\sum_r dp_r E_r = \sum_r dp_r \left\{ -\frac{1}{\beta} \ln Z - \frac{1}{\beta} \ln p_r \right\} \quad (156)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \sum_r \ln p_r dp_r, \quad (157)$$

$$\text{ty } \sum_r dp_r = d \sum_r p_r = 0 \quad (\sum_r p_r = 1 = \text{konst}) \quad (158)$$

Å andra sidan är entropin (ekvation 43)

$$S = -k_B \sum_r p_r \ln p_r \quad (159)$$

$$dS = -k_B \sum_r \left(\ln p_r dp_r + p_r \times \frac{1}{p_r} dp_r \right), = -k_B \sum_r (\ln p_r dp_r + dp_r) \quad (160)$$

och då $\sum_r dp_r = 0$ fås

$$dS = -k_B \sum_r \ln p_r dp_r \quad (161)$$

Jämförelse av ekv. 157 med 161 ger nu

$$\sum dp_r E_r = \frac{1}{\beta k_B} dS = T dS \quad (162)$$

Vi betraktar nu vidare den andra termen i ekv. 153

$$\sum_r p_r dE_r = \sum_r p_r \underbrace{\left(\frac{\partial E_r}{\partial V}\right)}_{-P_r} dV \quad (163)$$

(P_r är trycket om systemet är i tillståndet E_r)

$$= -dV \sum p_r P_r = -\bar{P} dV. \quad (164)$$

$\bar{P}$ är “medeltrycket” i systemet. Om man jämför detta med

$$F_x = -\frac{dE_{pot}}{dx} = -\frac{dE_{pot}}{A dx} A = -\frac{dE_{pot}}{dV} A \quad (165)$$

och tryckets definition

$$P = \frac{F_x}{A} \quad (166)$$

ser man också att

$$P = -\frac{dE}{dV} \quad (167)$$

så det statistiskt beräknade resultatet 164 överensstämmer med den makroskopiska definitionen.

Alltså får vi med att kombinera resultaten 162 och 164

$$dE = \sum_r E_r dp_r + p_r dE_r = TdS - PdV \quad (168)$$

vilket är termodynamikens II grundlag i differentialform:

$$\boxed{dE = TdS - PdV} \quad (169)$$

och gäller alltså för reversibla processer.

Om vi jämför detta med den I grundlagen:

$$dE = dQ - PdV = dQ - dW \quad (170)$$

ser vi att för för reversibla processer är

$$\overline{dW} = -PdV \quad (171)$$

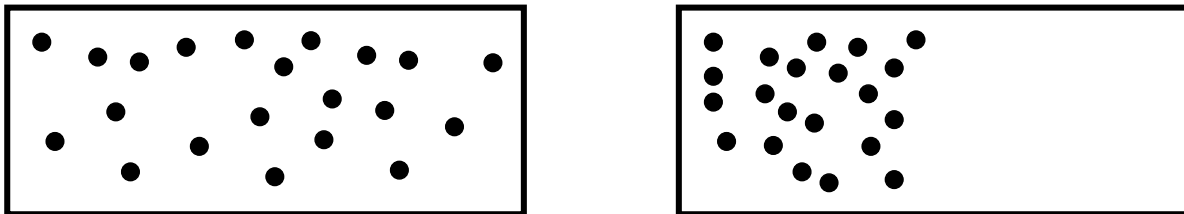
$$\overline{dQ} = TdS \quad (172)$$

För irreversibla processer å andra sidan

$$TdS \geq dQ \quad (173)$$

ty entropin kan förändras också på annat sätt än genom tillförsel av värme.

Betrakta t.ex. entropiökning genom utvidgning i ett isolerat system



Här är uppenbart $dV = 0$, $dQ = 0$, och $dE = 0$ men samtidigt måste $dS > 0$ p.g.a. den II grundlagen, så här gäller $TdS > dQ$.

Ekvationen $dE = TdS - PdV$ anger att den inre energin i ett system är en funktion av dess entropi och dess volym:

$$E = E(S, V) \quad (174)$$

Nu kan man genast härleda de nyttiga termodynamiska sambandena

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V; \quad P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S, \quad (175)$$

för vid konstant V är $dV = 0$ och vid konstant S är $dS = 0$.

Så vi kan också skriva

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV. \quad (176)$$

Nu kan vi beräkna II derivatan på två olika sätt:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial S} (-P) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (177)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} T \right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad (178)$$

Härifrån får vi Maxwell's I (termodynamiska) ekvation

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V} \quad (179)$$

Vi härleder nu en räkneregel för partiella derivator som blir nyttig senare. Betrakta en helt allmän funktion

$$z = z(x, y) \quad (180)$$

Dess totala derivata dz kan skrivas som

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (181)$$

Om nu $x = \text{konstant}$ fås:

$$dx = 0 \Rightarrow dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (182)$$

varur fås med att ta partialderivatan av båda ledena med avseende på z :

$$1 = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \quad (183)$$

Alltså fås

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x} \quad (184)$$

Om sedan å andra sidan

$$dz = 0 \quad (185)$$

får man

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (186)$$

$$- \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (187)$$

vilket ger om man tar partialderivatan med avseende på y av båda ledena

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (188)$$

Om man nu i detta till slut använder sig av resultatet 184 fås

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1} \quad (189)$$

vilket är **kedjeregeln** för partiella derivator.

Notera att den inte är alls självklar: trivial förkortning av derivator skulle ju ge +1, vilket är alltså fel!!

För att få en känsla för hur detta fungerar är det nyttigt att beräkna det explicit för någon enkel funktion, t.ex. $z = xy$!

8.0.2. Exempel

För irreversibla processer är

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (190)$$

För reversibla processer gäller

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (191)$$

Den totala entropiförändringen i ett system som tillförs värme kan då beräknas ur formeln

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad (192)$$

För processer med oförändrad volym gäller

$$dE = dQ = C_V(T)dT \quad (193)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S(V, T_2) - S(V, T_1) \quad (194)$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} dT \frac{C_V(T)}{T} \quad (195)$$

Entropin är liksom P , V , T och E en systemfunktion eller systemvariabel som är bestämd om två

variabler, t.ex. P och V , är givna. Entropiförändringen mellan två tillstånd är därför oberoende av vilken reversibel process som sammanbinder tillstånden.

Ifall C_V inte beror av temperaturen gäller

$$\Delta S = C_V \ln T_2/T_1 \quad (196)$$

Ex. upphettning av vatten

c_V : $c_V = 4.2 \text{ J/g}^\circ\text{C}$ specifikt värme per massenhet

$C_V(1 \text{ kg}) = c_V m = 4200 \text{ J/}^\circ\text{C} = 1 \text{ kcal/}^\circ\text{C}$

$$\Delta S_{20^\circ\text{C} \rightarrow 80^\circ\text{C}}(1 \text{ kg}) = 4200 \text{ J/}^\circ\text{C} \ln \underbrace{\frac{273 + 80}{273 + 20}}_{1.20} \quad (197)$$

$$\ln 1.20 \sim 0.186 \quad (198)$$

$$= 782 \text{ J/K} \quad (199)$$

Smältning av is

273 K

50 g is $\longrightarrow$ 50 g vatten

0 °C =

latent värme 334 J/g:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{50 \cdot 334}{273} \text{ J/K} = 60 \text{ J/K} \quad (200)$$

Temperaturutjämning mellan två system i termisk kontakt

Antag att de specifika värmena är konstanta

$$\begin{aligned}C_V^1 &= M_1 c_v^1 \\ C_V^2 &= M_2 c_v^2\end{aligned}$$

$$\Delta S_1 = C_V^1 \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = M_1 c_v^1 \ln(T_0/T_1) \quad (201)$$

$$\Delta S_2 = C_V^2 \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} = M_2 c_v^2 \ln(T_0/T_2) \quad (202)$$

$$\Delta S = M_1 c_v^1 \ln(T_0/T_1) + M_2 c_v^2 \ln(T_0/T_2) \quad (203)$$

Men vi vet inte vad T_0 är. För att bestämma detta noterar vi att

$$\Delta Q_1 = M_1 c_v^1 (T_0 - T_1) \quad (204)$$

$$\Delta Q_2 = M_2 c_v^2 (T_0 - T_2) \quad (205)$$

och det bör naturligtvis gälla att

$$\Delta Q_1 = -\Delta Q_2 \implies T_0 \text{ bestämmes} \quad (206)$$

$$M_1 c_v^1 (T_0 - T_1) + M_2 c_v^2 (T_0 - T_2) = 0 \quad (207)$$

$$T_0 = \frac{M_1 c_v^1 T_1 + M_2 c_v^2 T_2}{M_1 c_v^1 + M_2 c_v^2} \quad (208)$$

Detta uppfyller uppenbart

$$\min(T_1, T_2) \leq T_0 \leq \max(T_1, T_2) \quad (209)$$

vilket är naturligt: sluttemperaturen är någonstans mellan de två utgångstemperaturerna.

Exempel:

$$M_1 = M_2; \quad c_v^1 = c_v^2 \quad (210)$$

$$T_0 = \frac{1}{2}(T_1 + T_2); \quad (211)$$

$$\Delta S = M c_v \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} \quad (212)$$

$$= M c_v \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \quad (213)$$

$$= M c_v \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{(T_1 + T_2)^2 - (T_1 - T_2)^2} \quad (214)$$

$$= M c_v \ln \left\{ \frac{1}{1 - \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}\right)^2} \right\} \geq 0 \quad (215)$$

för att kvoten är garanterat ≥ 1 och logaritmen därav ≥ 0 . Alltså är entropiförändringen i temperaturutjämnningen alltid positiv, vilket ju är bra för annars skulle vi bryta mot II grundlagen.