

FYSA241, kevät 2012

Tuomas Lappi

`tuomas.v.v.lappi@jyu.fi`

Huone: FL249. Ei kiinteitä vastaanottoaikoja.

kl 2012

3. Statistista mekaniikkaa

Mikrotilojen laskenta

Muistelua johdanto-osasta:

- ▶ Kvanttimekaniikassa järjestelmällä diskreetit tilat $\Rightarrow$ voidaan laskea, numeroida

Makrotilan statistinen paino Ω

on sitä vastaavien **mikrotilojen lukumäärä**.

Kiinnitetään nyt E, V, N

Statistisen fysiikan peruspostulaatit

1. Kaikki saman makrotilan tuottavat mikrotilat (Ω kpl) yhtä todennäköisiä
2. TDTP on se tila, joka maksimoi Ω :n
 - ▶ Karakterisoidaan järjestelmää muuttujilla $E, V, N, \alpha_1, \dots, \alpha_n$
 - ▶ Tässä α_i =muut järjestelmää kuvaavat **makroskooppiset** muuttujat
 - ▶ Postulaatti: α_i saa arvon, joka maksimoi Ω :n.

Mikrokanoninen ensemble (joukko)

Tällaista eristettyä systeemiä kutsutaan **mikrokanoniseksi ensembleksi**

Ransk. "ensemble" = yhdessä, joukko. Myös engl. "ensemble"=joukko, orkesteri.

Boltzmannin entropia

Kun osataan laskea mikrotilat, määritellään

Boltzmannin entropia

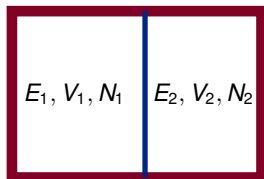
$$S \equiv k_B \ln \Omega$$

Nyt TD2 (S maksimi) $\iff$ SM 2. postulaatti (Ω maksimi)

Ominaisuuksia:

- ▶ Ekstensiivinen: kahden riippumattoman järjestelmän $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$
 $\implies S = S_1 + S_2$
- ▶ Entropia=informaation puute. Jos tunnetaan tila tarkkaan, on $\Omega = 1$
 $\implies S = 0 \implies$ Ymmärretään TD3
- ▶ TD:ssä määriteltiin ensin T , sitten S . Nyt määritellään ensin S , sen avulla T . Lopputuloksena ovat samat suureet.
- ▶ Yksiköt: $\ln \Omega$ dimensioton $\implies$ nähdään, että luonnollinen yksikköjärjestelmä on $k_B = 1$, jolloin S on dimensioton.
(SI-yksiköissä $[S] = \text{J/K}$, koska halutaan mitata T ja E eri yksiköissä.)

Terminen tasapaino



Jaetaan eristetty järjestelmä lämpöä johtavalla väliseinällä kahteen osaan.

- ▶ $E = E_1 + E_2$ kiinteä, E_1, E_2 voivat muuttua
- ▶ $V_1, V_2, V = V_1 + V_2$ kaikki kiinteitä
- ▶ $N_1, N_2, N = N_1 + N_2$ kiinteitä
- ▶ $S = S_1 + S_2$

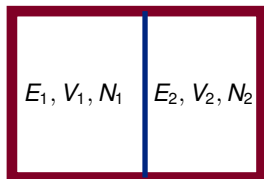
Koko järjestelmälle E, V, N ovat tilanmuuttujia, E_1, V_1, N_1 taas muita muuttujia (edellä α) joiden arvon määrää tasapainoehto: $S = \text{maksimi}$.

$$\begin{aligned}
 0 &= \left(\frac{\partial S(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) \\
 &= \left(\frac{\partial S_1(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) + \overbrace{\left(\frac{\partial S_2(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right)}^{= - \left(\frac{\partial S_2(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_2} \right)}
 \end{aligned}$$

Tasapainoehto

$$\left(\frac{\partial S_1(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) = \left(\frac{\partial S_2(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_2} \right)$$

Lämpötilan määritelmä



Terminen tasapainoehto

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

Muistetaan: TD:ssä termien tasapaino = sama lämpötila

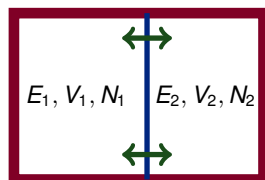
Lämpötilan määritelmä statistisessä fysiikassa

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

Pohdiskelua, tasapainon tilastollinen luonne

- ▶ Kaikki kokonais- E , V , N -mikrotilat yhtä todennäköisiä (postulaatti 1), siis myös esim $E_1 = E$, $E_2 = 0$. Tällaisia tiloja on kuitenkin todella vähän.
- ▶ Eniten on mikrotiloja, jotka toteuttavat tasapainoehdon $S = \max \implies$ ehto on tulkittava **statistisesti**, se koskee **tyypillistä** mikrotilaa.

Mekaaninen tasapaino



Tasapainoehdot:

$$\left(\frac{\partial S(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right) = 0 \Rightarrow \text{lämpötila}$$

$$\left(\frac{\partial S(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} \right) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, N_2}$$

Nyt lämpöä johtava, liikkuva väliseinä

- ▶ $E = E_1 + E_2$ kiinteä, E_1, E_2 voivat muuttua
- ▶ $V = V_1 + V_2$ kiinteä, V_1, V_2 voivat muuttua
- ▶ $N_1, N_2, N = N_1 + N_2$ kiinteitä
- ▶ $S = S_1 + S_2$

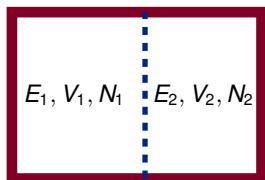
Mekaaninen tasapaino

Määritellään paine $P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$

$\Rightarrow$ Mekaaninen tasapainoehto $P_1 = P_2$.

Luontevaa, seinään ei kohdistu voimaa.

Kemiallinen tasapaino



Vielä tasapainoehto

Kuvitteellinen, hiukkaset läpäisevä väliseinä

- ▶ $E = E_1 + E_2$ kiinteä, E_1, E_2 voivat muuttua
- ▶ $V = V_1 + V_2$ kiinteä, V_1, V_2 voivat muuttua
- ▶ $N = N_1 + N_2$ kiinteä, N_1, N_2 voivat muuttua
- ▶ $S = S_1 + S_2$

$$\left(\frac{\partial S(E, V, N | E_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} \right) = 0 \implies \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2}$$

Kemiallinen tasapaino

Määritellään kemiallinen potentiaali $\mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$

$\implies$ Kemiallinen tasapainoehto $\mu_1 = \mu_2$.

μ vaikeampi hahmottaa intuitiivisesti kuin P .

Yhteys TD1:n yleiseen muotoon

Kertaus, yhteenveto

- ▶ Määriteltiin eristetyin E, V, N -systeemin entropia $S = k_B \ln \Omega$
- ▶ SM peruspostulaatti: TDTP on tila, joka maksimoi S :n
- ▶ TDTP järjestelmän eri osien välillä $\implies$ tasapainoehdot $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$, $\mu_1 = \mu_2$, missä T, P, μ on määritelty

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad \mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}$$

Yhteys TD1:n yleiseen muotoon

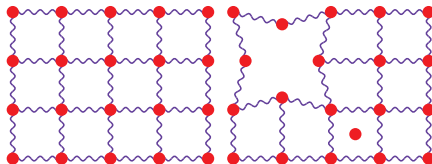
SM:n suureet ovat samat kuin TD:n. Samat osittaisderivaatat TD1:stä

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad \Longleftrightarrow \quad T dS = dE + P dV - \mu dN$$

($\{S, T\}$, $\{V, P\}$ ja $\{N, \mu\}$ "konjugoitujen muuttujien" pareja. Vaihdot parin sisällä muuttujasta toiseen hyvin samanlaisia. Palaamme tähän termodynaamisten potentiaalien yhteydessä.)

Esimerkki mikrotilojen laskennasta: kidevirheet

Frankelin kidevirhe kiinteässä aineessa: yksi atomi hyppää pois paikaltaan.



- ▶ Oletetaan kidehila, jossa N atomia ja $\tilde{N} = qN$ välisijapaikkaa.
- ▶ Oletetaan: lisäenergia ε välisija-atomia kohti.

Kysymys: kuinka monta kidevirhettä lämpötilassa T ?

Laskun eteneminen mikrokanonisessa ensemblessä on nurinkurista

- ▶ Oletetaan, että käytössä energia $E \Rightarrow$ kiinteä määrä n kidevirheitä
- ▶ Lasketaan tilan statistinen paino $\Omega(n) = \Omega(E/\varepsilon) \Rightarrow$ entropia
- ▶ Lasketaan lämpötila $1/T(n) = \partial S(E)/\partial E$
- ▶ Käännetään tulos: saadaan $n(T)$

- ▶ Paljon vastaavia. "Schottkyn virheet" BS, Mandl atomi pois hilasta
- ▶ Enemmän tapoja muodostaa virhe $\Rightarrow$ isompi S , virhe todennäköisempi $\Rightarrow$ pienempi T , sama määrä virheitä jo alemmalla T

Kidevirheet: lasku

- ▶ Energia oikealla paikalla 0, välisijalla ε (valittiin energian nollakohta $E_0 = 0$.)
- ▶ Valitaan N atomista n hyppäämään, $\tilde{N} = qN$ paikasta $n \Rightarrow$ statistinen paino

$$\Omega(n) = \binom{N}{n} \binom{\tilde{N}}{n}$$

- ▶ Entropia $S(E) = k_B \ln \Omega$; yleensä $1 \ll n \ll N \sim \tilde{N} \Rightarrow$ Stirling.

$$\begin{aligned} S(E) = k_B \ln \Omega(n = E/\varepsilon) &\approx k_B [N \ln N - N] - [(N - n) \ln(N - n) - (N - n)] \\ &\quad + [\tilde{N} \ln \tilde{N} - \tilde{N}] - [(\tilde{N} - n) \ln(\tilde{N} - n) - (\tilde{N} - n)] - 2[n \ln n - n] \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial(E)} = \frac{k_B}{\varepsilon} \frac{\partial S(E = n\varepsilon)}{\partial(n)} = \dots = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{(\tilde{N} - n)(N - n)}{n^2} \approx \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \frac{\tilde{N}N}{n^2}$$

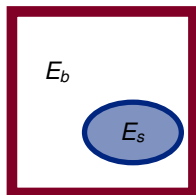
Lopputulos: $\frac{n}{N} = \sqrt{q} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{2k_B T} \right\}$

Lämpökylpy

Eristetty järjestelmä on arkielämässä harvinainen.

Yleisemmin järjestelmä on termisessä tasapainossa ympäristön kanssa

⇒ ympäristö toimii **lämpökylpynä** (heat bath) .



- ▶ Järjestelmällä energia E_s , kylvyllä E_b ,
 $E = E_s + E_b$ vakio
- ▶ Statistiset painot $\Omega_s(E_s)$ ja $\Omega_b(E_b)$
- ▶ Oletetaan: järjestelmä heikosti kytkeytynyt ympäristöön (järjestelmän mikrotila riippuu ympäristöstä vain TD suureiden kautta)

⇒ Statistinen paino maailmankaikkeudelle (MK= järjestelmä + ympäristö)

$$\Omega(E, E_s) = \Omega_s(E_s)\Omega_b(E - E_s) = \Omega_s(E_s)e^{S_b(E - E_s)/k_B}$$

Järjestelmä on paljon pienempi kuin ympäristö: $E_s \ll E$, ja

$$S_b(E - E_s) \approx S_b(E) - \overbrace{\frac{\partial S_b(E)}{\partial E}}^{\equiv 1/T} E_s + \frac{1}{2} \overbrace{\frac{\partial^2 S_b(E)}{\partial E^2}}^{O(E_s^2/(ET))} E_s^2 + \dots$$

Lämpökylpy jatkoa

Saatiin statistinen paino MK:lle (=järjestelmä + ympäristö)

$$\Omega(E, E_s) = \Omega_s(E_s) \cdot \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} \left[1 + \mathcal{O} \left(\frac{E_s}{E} \right) \right] \right\} \cdot \Omega_b(E)$$

- Tämä antaa todennäköisyyden, jolla järjestelmän energia on E_s ,

$$p(E_s) \sim \Omega(E, E_s) \sim \Omega_s(E_s) \cdot \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} \right\}$$

- **Järjestelmän** energian E_s todennäköisyys kahden termin tulo, tulkinnot
 - $\Omega_s(E_s)$, energiaa E_s vastaavien tilojen lukumäärä. **Merkitään**
 $\Omega_s(E_s) = g(E_s)$, degeneraatio, tilatiheys. Kasvaa, kun E_s kasvaa (yleensä) .
 - $\exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} \right\}$, riippuu **ympäristön** käytössä olevien tilojen lukumäärästä.
Kun E_s kasvaa, $E_b = E - E_s$ pienenee $\implies$ iso E_s harvinainen.
- Ympäristön tilasummaa $\Omega_b(E)$ ei tarvitse osata laskea, koska voidaan käyttää todennäköisyyden normistusta.

Boltzmann-jakauma

Mikrotilojen todennäköisyydet lämpökylvyssä

Saatiin todennäköisyys, että järjestelmän energia on E

$$p(E) \sim g(E) \cdot \exp \{-E/(k_B T)\}, \quad \text{normitetaan}$$

Boltzmann-jakauma energian todennäköisyydelle

$$p(E) = \frac{1}{Z} g(E) \exp \{-E/(k_B T)\} \quad Z = \sum_E g(E) \exp \{-E/(k_B T)\}$$

Voidaan kirjoittaa myös **tilojen**, ei energian arvojen avulla.

Olkoon ν mikrotila, jota vastaa energia E_ν . Degeneraatio on

$$g(E) \equiv \sum_\nu \delta_{E, E_\nu} \Rightarrow \sum_E g(E) = \sum_\nu$$

Boltzmann-jakauma mikrotilojen ν todennäköisyydelle

$$p(\nu) = \frac{1}{Z} \exp \{-E_\nu/(k_B T)\} \quad Z = \sum_\nu \exp \{-E_\nu/(k_B T)\}$$

Boltzmann-jakauma, jatkoa

Usein notaatio $\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \implies p(\nu) = \frac{1}{Z} \exp \{-\beta E_\nu\}$

Jos energiatilat jatkuvia, tarvitaan tilatiheys

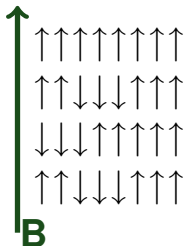
$$p(E) dE = \frac{1}{Z} f(E) e^{-\beta E} \quad f(E) = \sum_{\text{tilat}} \delta(E - E_{\text{tila}})$$

Mistä tulee eksponentiaali?

Miksi funktionaalinen muoto juuri $\sim e^{-E/T}$? Alkuperä

- ▶ Riippumattomat todennäköisyydet $\Omega_{1+2} = \Omega_1 \Omega_2$
- ▶ Entropian oltava ekstensiivinen, otetaan $S = k_B \ln \Omega$
- ▶ Jakauman muoto ympäristön statistisesta painosta $\Omega_b = e^{S_b/k_B}$.
- ▶ Kääntäen, jos A ja B riippumattomat järjestelmät: $p_{A+B} = p_A p_B$
- ▶ Jos $p_A \sim e^{-\beta E_A}$, $p_B \sim e^{-\beta E_B}$, on $p_{A+B} \sim e^{-\beta(E_A + E_B)}$
 $\implies$ eksponentiaalisessa jakaumassa kokonaistodennäköisyys riippuu vain kokonaisenergiasta.

Yksinkertainen malli paramagneettiselle materiaalille



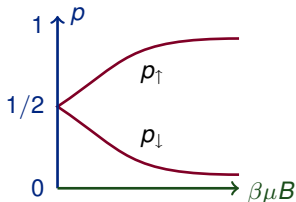
- ▶ N kvanttimekaanista spiniä
- ▶ Ulkoinen magneettikenttä $\mathbf{B}$
- ▶ Tilat $\uparrow, \downarrow$, energiat $\varepsilon_{\downarrow, \uparrow} = \pm \mu B$
- ▶ Lämpökylpy lämpötilassa T
- ▶ Oletetaan, että ei tarvitse välittää vuorovaikutuksista spinien kesken, tai spinien ja ympäristön välillä

(Kuitenkin jotain vuorovaikutuksia oltava, että on TDTP)

Yksi dipoli (Muistetaan notaatiot $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ ja $Z \equiv \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$)

$$p_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{\uparrow}} = \frac{1}{Z} e^{\beta \mu B}$$

$$p_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_{\downarrow}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mu B}$$



$$Z = e^{-\beta \mu B} + e^{\beta \mu B} = 2 \cosh \beta \mu B$$

$$\Rightarrow p_{\uparrow, \downarrow} = \frac{1}{1 + e^{\mp 2\beta \mu B}}$$

(T kasvaa $\Rightarrow$ kohti symmetristä, suuren entropian tilaa.)

Magnetoituma

- ▶ Todennäköisyydet $p_{\uparrow\downarrow} = e^{\pm\beta\mu B} / (2 \cosh \beta\mu B)$
- ▶ Keskimääräinen magnetoituma $\langle\mu\rangle = +\mu p_{\uparrow} - \mu p_{\downarrow} = \mu \tanh \beta\mu B$
- ▶ Keskimääräinen energia $\langle\varepsilon\rangle = -\mu B p_{\uparrow} + \mu B p_{\downarrow} = -B\langle\mu\rangle$

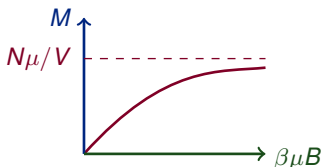
N :lle spinille tilavuudessa V magnetoituma $\mathcal{M} = N\langle\mu\rangle$ $E = N\langle\varepsilon\rangle = -B\mathcal{M}$,

Tilanyhtälö

Tilavuutta kohti
$$M = \frac{\mathcal{M}}{V} = \frac{N}{V}\mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T}$$

Tämä on ideaalisen paramagneetin **tilanyhtälö**; johdettuna mikroskooppisesta mallista.

(Miksi "tilanyhtälö?" Tässä B ja M vastaavat tilavuutta/tiheyttä ja painetta B on ulkoinen voima, joka säätelee magnetoitumaa, kuten tilavuus ja paine.)



Rajat

- ▶ $\beta\mu B \ll 1 \implies M \approx \frac{N}{V} \frac{\mu^2 B}{k_B T}$
- ▶ $\beta\mu B \gg 1 \implies M \approx \frac{N}{V} \mu$

Suskeptiivisuus

- ▶ Responssifunktio: järjestelmän vaste ulkoiseen muutokseen.
- ▶ Käytännössä tilanfunktion osittaisderivaatta, esim. $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$
- ▶ Nyt paine $\Rightarrow$ magneettikenttä B ; tilavuus $\Rightarrow$ magnetoituma M .

Magneettinen suskeptiivisuus vakio­lämpötilassa

Magnetoitumistilannetta kuvaava responssifunktio

$$dM = \chi_T \overset{\text{kenttävoim.}}{d\mathcal{H}} = \chi \overset{\text{permitt.}}{\frac{1}{\mu_0}} \overset{\text{vuontih.}}{dB} \Rightarrow \chi_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T$$

(Oletetaan M pieni, jotta $B = \mu_0(\mathcal{H} + M) \approx \mu_0\mathcal{H}$)

Curien laki

$$\chi_T \overset{T \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{T} \quad \text{suoraan tilanyhtälöstä kun} \quad \beta\mu B \ll 1 \iff T \gg \mu B/k_B$$

Pätee kokeellisesti monille materiaaleille.

Magnetismi

- ▶ Klassinen statistisen fysiikan kohde.
- ▶ Mikroskooppiset magneetit (spin) ymmärretään, niiden vuorovaikutuksiakin jonkin verran

Magnetismin lajeja

Paramagnetismi aine vahvistaa kenttää

Diamagnetismi Lenzin laki, sähköopin asiaa

Ferromagnetismi puhutaan lisää faasitransitioiden yhteydessä

Partitiofunktio

Termodynaamiset suureet voidaan johtaa **partitiofunktio**sta Z .

$$Z(T, V, N) = \sum_{\nu} \exp\{-\beta E_{\nu}(V, N)\} \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

- ▶ Partitiofunktion luonnolliset muuttujat $Z(T, V, N)$.
- ▶ **Huom!** Nyt E ei ole kiinteä, vaan fluktuoi, koska järjestelmä voi vaihtaa energiaa lämpökylvyyn kanssa. Tästä tilojen todennäköisyysjakaumasta käytetään termiä **kanoninen ensemble**
- ▶ Energian odotusarvo

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} E_{\nu} \exp\{-\beta E_{\nu}\} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\nu} \exp\{-\beta E_{\nu}\} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

- ▶ Vrt. laskuharjoitus 1: $\ln Z$ on eräänlainen todennäköisyyksien generoiva funktio. (Matemaattisesti epätavallisesti määritelty, tosin.)

Energian fluktuaatiot

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} (E_{\nu})^2 \exp\{-\beta E_{\nu}\} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2}{Z^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = (\Delta E)^2$$

Lämpökapasiteetti

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{(\Delta E)^2}{k_B T^2}$$

(Eräs esimerkki fluktuaatio-dissipaatioteoreemasta: Järjestelmän vaste ulkoiseen muutokseen

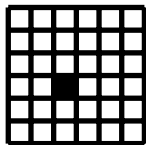
(lämpötila) liittyy sisäisten vapausasteiden fluktuaatioihin.)

$\langle E \rangle \sim N$ ja $C_V \sim N$; molemmat ektensiivisiä $\Rightarrow \frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.

(Yleinen tulos, "suurten lukujen laki")

Tyypillisesti $N \sim 10^{20} \Rightarrow \frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-10}$. Energia fluktuoii, mutta käytännössä hyvin vähän. Voidaan identifioida $E_{TD} \equiv \langle E \rangle_{SM}$

Partitiofunktio ja Gibbsin entropia



Tarkastellaan M identtistä järjestelmää, $M \rightarrow \infty$

- ▶ Kullakin mahdolliset energiatilat $i = 1, \dots, N$
- ▶ Olkoon n_i järjestelmää tilassa i , $\sum_{i=1}^N n_i = M$
- ▶ Kokoelman statistinen paino

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{M!}{n_1! \dots n_N!}$$

Vastaava entropia

$$S_M = k_B \ln \Omega \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} \dots = k_B \left(M \ln M - \sum_i n_i \ln n_i \right) = -k_B \sum_i n_i \ln n_i / M$$

Entropia järjestelmää kohti

$$S = \frac{S_M}{M} = -k_B \sum_i \frac{n_i}{M} \ln \frac{n_i}{M},$$

Mutta nyt

$$\frac{n_i}{M} \rightarrow p_i \quad \text{kun } M \rightarrow \infty \text{ (kaikilla sama jakauma)}$$

Entropia Boltzmannin jakaumassa

Gibbsin entropia

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

- ▶ Voitaisiin ottaa lähtökohdaksi lämpökylpyä määritellesä
- ▶ Mikrokanoninen tapaus: $p_i = 1/\Omega$ kaikille i
 $\Rightarrow S = -k_B \ln 1/\Omega(\sum_i p_i) = k_B \ln \Omega$

Huomioita

- ▶ Käytettiin ns. replikatemppua: ollaan kiinnostuneita vain yhdestä järjestelmästä, mutta otetaan siitä M kopiota, $M \rightarrow \infty$
- ▶ Laskussa oletettiin, että jokainen järjestelmä on tasan yhdessä mikrotilassa (ei mikrotilojen tod. näk. jakaumaa yhdelle järjestelmälle),
- ▶ Sen sijaan eri tilojen tod. näk. jakauma palautettiin takaisin tarkastelemalla replikoiden joukkoa.

Yhteys termodynamiikkaan

Ergodisuushypoteesi

TD:n ja SM:n yhteys vaatii tarkkaan ottaen vielä, että järjestelmä on **ergodinen**, eli että ajan kuluessa järjestelmä käy läpi (lähes) kaikki kyseistä makrotilaa vastaavat mikrotilat.

Olenaisesti ergodisuus: aikakeskiarvo = mikrotilakeskiarvo.

Voidaanko johtaa Gibbsin entropiasta TD1 ?

- ▶ TD1: $dE = T dS - P dV$ (Laitetaan nyt $dN = 0$)
- ▶ Mikrokanonisessa **määriteltiin** T, P niin, että TD1 pätee
- ▶ Kanoninen (lämpökylpy) johdettiin mikrokanonisesta $\Rightarrow$ toki TD1 pätee edelleen
- ▶ Varmistetaan kuitenkin miten se toimii

$$E = \sum_{\nu} E_{\nu} p_{\nu} \quad p_{\nu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\nu}} \quad dE = \sum_{\nu} E_{\nu} dp_{\nu} + \sum_{\nu} dE_{\nu} p_{\nu}$$

Verrataan näitä termejä $T dS$:ään ja $-P dV$:hen.

TD1 kanonisessa ensemblessä, jatkoa

$$dE = \sum_{\nu}^{(1)} E_{\nu} dp_{\nu} + \sum_{\nu}^{(2)} dE_{\nu} p_{\nu}$$

$$\begin{aligned} T dS &= -k_B T d \left(\sum_{\nu} p_{\nu} \ln p_{\nu} \right) \\ &= -k_B T \left(\sum_{\nu} \ln p_{\nu} dp_{\nu} \right) - k_B T \underbrace{\left(\sum_{\nu} \frac{dp_{\nu}}{p_{\nu}} p_{\nu} \right)}_{= d \sum_{\nu} p_{\nu} = d1=0} = \sum_{\nu} E_{\nu} dp_{\nu} = (1) \end{aligned}$$

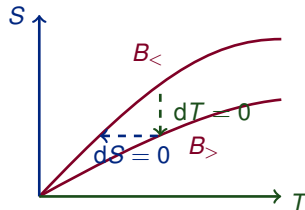
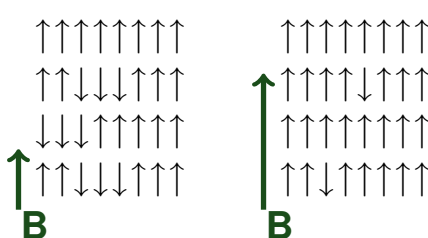
Ehrenfestin periaate: ulkoisen parametrin (V) muuttuessa hitaasti (reversiibeli muutos, $dS = 0$!) järjestelmä pysyy samassa tilassa; ainoastaan tilan energia muuttuu:

$$\frac{\partial p_{\nu}}{\partial V} \stackrel{\text{rev.}}{=} 0, \quad \frac{\partial}{\partial V} E \stackrel{\text{rev.}}{=} \sum_{\nu} p_{\nu} \frac{\partial E_{\nu}}{\partial V} = \left\langle \frac{dE}{dV} \right\rangle = -P \implies (2) = -P dV$$

Adiabaattinen demagnetointi

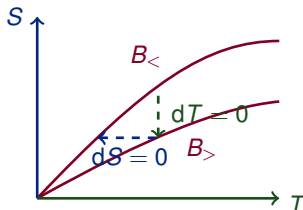
Tarkastellaan taas spin-järjestelmää; halutaan käyttää spinejä jäähdytykseen.

- ▶ Muistetaan TD3 $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$
- ▶ Halutaan siis pieni entropia, järjestelmä kohti perustilaa.



- ▶ Kohti pientä entropiaa päästään myös kasvattamalla magneettikenttää.
- ▶ Lämpökylvyssä kasvatetaan B :tä $\Rightarrow$ spinrit kääntyvät, S pienenee
- ▶ Todennäköisyydet $p_{\uparrow, \downarrow} = 1/(1 + e^{\mp 2\beta \mu B})$
 $\Rightarrow S$ riippuu vain $\mu B/(k_B T)$:stä.
- ▶ Eristetyssä järjestelmässä $dS = 0$
 $\Rightarrow B$:n pienentyessä adiabaattisesti T laskee.

Adiabaattinen demagnetointi T, S -tasossa

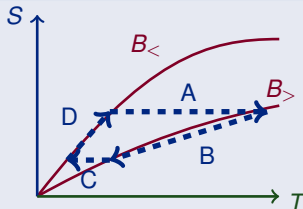


Absoluuttinen nollapisteen saavuttamattomuus

Kuvasta: ei voida äärellisellä määrällä toistoja päästä $T = 0$:aan.

Eräs TD3:n muoto: mikään syklinen prosessi ei voi päästä $T = 0$:aan.

Käytännössä jäähdytetään kappaletta ja lämmitetään ympäristöä



- A Kasvatetaan kenttää eristyksissä
- B Luovutetaan lämpöä kylpyyn
- C Pienennetään kenttää eristyksissä
- D Otetaan lämpöä jäähdytettävästä aineesta

Magneettinen järjestelmä ja kaasu, tilanmuuttujat

Analogia (E, V) vs. (E, B) (N vakio)

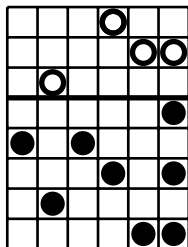
- ▶ (E, V) -systeemissä $dE = T dS - P dV$
- ▶ Nyt (E, B) -systeemi, jossa $dE = T dS - \mathcal{M} dB$; oikeastaan $dE = T dS - \mu_0 \mathcal{M} d\mathcal{H}$
- ▶ Kuten (P, V) , myös $(\mathcal{M}, B)$ on konjugoitujen muuttujien pari
- ▶ Tässä E :ssä ei mukana dipolen magneettikentän aiheuttama muutos magneettikentän energiaan. Ks. Mandl 1.4, appendix C.

Mikä olisi "termodynaaminen" tapa laskea $\mathcal{M}(B)$?

- ▶ Todennäköisyysjakaumasta $p_{\uparrow, \downarrow}$ voidaan suoraan laskea $\mathcal{M}(B)$
- ▶ Suoraan saadaan myös entropia Gibbsin kaavasta $S = -k_B \sum_{\nu} p_{\nu} \ln p_{\nu}$
- ▶ Periaatteessa lasketaan $\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial E}{\partial B}\right)_S$ tai $\mathcal{M} = T \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_E$
- ▶ Käytännössä S :n lauseke monimutkainen, ja nämä ovat hyvin hankalia.
- ▶ On olemassa helpompi tapa laskea, otetaan muuttujaksi E :n sijasta vapaa energia $F = E - TS$. Tehdään kurssin seuraavassa osassa.

Sekoitusentropia

Kaasujen sekoitusentropia: mikroskooppinen tulkinta



- ▶ $N_A + N_B = N$ hilapaikkaa, $n_A + n_B = n$ kaasumolekyyliä
- ▶ Alussa erotettu väliseinällä, sitten annetaan liikkua vapaasti.
- ▶ Statistiset painot

$$\Omega_{\text{ennen}} = \Omega_A \Omega_B = \binom{N_A}{n_A} \binom{N_B}{n_B}$$

$$\Omega_{\text{jälkeen}} = \binom{N}{n_A} \binom{N}{n_B}$$

Entropian muutos

$$\Delta S = k_B (\ln \Omega_{\text{jälkeen}}) - \ln(\Omega_{\text{ennen}}) = \overset{\text{Stirling}}{\dots} =$$

$$k_B \left(n_A \ln \frac{N}{N_A} + n_B \ln \frac{N}{N_A} \right) = k_B n_A \ln \left(1 + \frac{N_B}{N_A} \right) + k_B n_B \ln \left(1 + \frac{N_B}{N_A} \right)$$

Täsmälleen sama tulos kuin aikaisemmin, korvattu vain $V_{A,B} \rightarrow N_{A,B}$