

# Statistisk Fysik

## Avancerat kompendium

Jens Fjelstad, Marcus Berg

18 september 2018

Sektion 1 (Fördjupning), samt det matematiska bihanget, är fördjupning av det som står i grundkompendiet. Tentan Del 2 får innehålla det men är huvudsakligen på det nya materialet i senare sektioner, fr.o.m. sektion 5 (Magnetiska system). Uppgifter ligger både i texten och på slutet.

### Innehåll

<b>1 Fördjupning av grundkompendiet</b>	<b>2</b>
1.1 Standardavvikelse . . . . .	2
1.1.1 Bernoulliprocesser och binomialfördelningen . . . . .	2
1.2 Kontinuerliga fördelningsfunktioner . . . . .	4
1.3 Maxwell-Boltzmann-fördelningen i tre dimensioner . . . . .	7
<b>2 Från termodynamik till statistisk fysik och tillbaka</b>	<b>9</b>
2.1 Gaspartiklar och kvantfysik . . . . .	10
2.2 Ideal gas i den mikrokanoniska ensemblen, i 3D . . . . .	11
2.3 Entropi är extensiv även för slutna system . . . . .	14
<b>3 Tillämpningar på partikelsystem</b>	<b>15</b>
3.1 Ideal gas . . . . .	15
3.2 Bevis av ekvipartitionsteoremet . . . . .	16
3.3 Entropi och informationsteori . . . . .	18
<b>4 Einsteinmodellen</b>	<b>19</b>
<b>5 Magnetiska system</b>	<b>20</b>
<b>6 Stor kanonisk ensemble</b>	<b>25</b>
6.1 Oskiljbara partiklar, bosoner och fermioner . . . . .	26
6.2 Ideala kvantgaser . . . . .	31
<b>7 Tillämpningar</b>	<b>36</b>
<b>8 Resurser</b>	<b>37</b>
<b>A Matematiskt bihang</b>	<b>38</b>
A.1 Mer om binomialfördelningen . . . . .	38
A.2 Derivera parameter i integral . . . . .	40
A.3 Bevis av $Z_N = Z_1^N$ . . . . .	40
A.4 Värmekapacitet som bredd . . . . .	41

# 1 Fördjupning av grundkompendiet

## 1.1 Standardavvikelse

Förutom medelvärdet  $\bar{X}$  är det också intressant att ha ett mått på hur "bred" en sannolikhetsfördelning är, dvs. huruvida värdena är ihopklumpade kring medelvärdet eller om de varierar ganska mycket. Ett vanligt mått på det i statistik är *standardavvikelsen*:

$$\sigma_X = \sqrt{(X - \bar{X})^2} = \sqrt{p(1)(X_1 - \bar{X})^2 + p(2)(X_2 - \bar{X})^2 + \dots} \quad (1.1)$$

Det finns också ett något snabbare sätt att räkna ut det. Man börjar med standardavvikelsen i kvadrat (som har ett eget namn, "variansen"), som går att skriva som

$$\sigma_X^2 = \overline{(X - \bar{X})^2} = \overline{X^2 - 2X\bar{X} + \bar{X}^2} = \overline{X^2} - (\bar{X})^2, \quad (1.2)$$

och det går ibland fortare att räkna ut.

---

**Exempel 1.1** Räkna ut standardavvikelsen för  $p(n)$ , tärningsfördelningen från exemplet i kompendiet.

Lösning: Vi räknar först ut variansen från definitionen ekv. (1.1):

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \left[ 1 \cdot (2 - 7)^2 + 2 \cdot (3 - 7)^2 + 3 \cdot (4 - 7)^2 + 4 \cdot (5 - 7)^2 + 5 \cdot (6 - 7)^2 + 6 \cdot (7 - 7)^2 \right. \\ &\quad \left. + 5 \cdot (8 - 7)^2 + 4 \cdot (9 - 7)^2 + 3 \cdot (10 - 7)^2 + 2 \cdot (11 - 7)^2 + 1 \cdot (12 - 7)^2 \right] / 36 \\ &= 210/36 = 5,83 \end{aligned}$$

och standardavvikelsen är roten ur variansen:  $\sigma = \sqrt{210/36} = 2,4$ . Det verkar vara ett rimligt mått på "bredden" av fördelningen, om vi jämför med figuren i kompendiet. Notera att första raden ger samma summa som andra raden (båda ger 105/36), så man hade kunnat använda fördelningens symmetri för att spara tid. Prova att använda ekvation (1.2) istället för ekvation (1.1).

---

Ofta är det relevant att ha ett mått på bredden som också tar hänsyn till den typiska storleken på  $X$ . Om vi t.ex. har tagit fram en fördelning över priset på en viss vara i olika butiker kanske man inte är så intresserad av precis hur många kronor som skiljer mellan butikerna, utan det kan vara relevant att istället jämföra skillnaden mellan höga och låga priser med genomsnittspriset. Ett sådant mått ges av den *relativa bredden* på fördelningen, där man delar standardavvikelsen med medelvärdet:

$$\text{bredd} = \sigma_X, \quad \text{relativ bredd} = \frac{\sigma_X}{\bar{X}}.$$

---

**Exempel 1.2** Låt  $p(n)$  vara 2-tärningsfördelningen. Relativa bredden är

$$\frac{\sigma}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{210/36}}{7} = 0,35.$$

---

När  $N_{\text{tot}}$  blir större och större blir relativa bredden  $\sigma_X/\bar{X}$  mindre och mindre. Faktum är att man kan visa att den går mot noll som  $1/\sqrt{N_{\text{tot}}}$ , som vi kommer att se exempel på nedan.

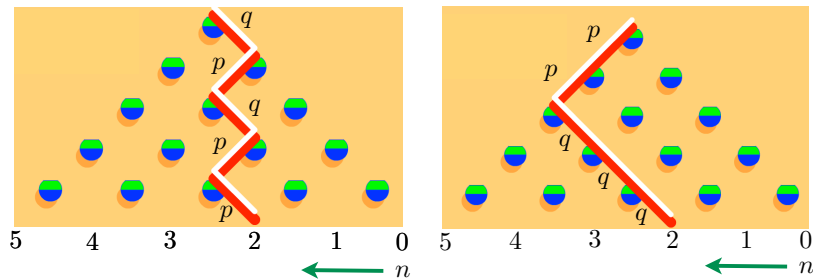
### 1.1.1 Bernoulliprocesser och binomialfördelningen

En process med två möjliga utfall där resultatet av varje försök är oberoende av resultaten av alla tidigare försök kallas *Bernoulliprocess*. Ett exempel är "singla slant", där de två möjliga utfallen är "krona" respektive "klave". I detta exempel har de två utfallen lika stor sannolikhet, nämligen  $\frac{1}{2}$ . I en allmän Bernoulliprocess har utfallen sannolikheterna  $p$  respektive  $q$ , som alltså måste uppfylla  $p+q=1$ , eller  $q=1-p$ . Det räcker att specificera en sannolikhet för att definiera en Bernoulliprocess.

## Slumpgång

Ett vanligt exempel på en Bernoulliprocess är s.k. slumpgång (eng. *random walk*). Det förekommer till exempel i spelet Plinko som i figur 1; en kula faller ned och kan studsas antingen till vänster (sannolikhet  $p$ ) eller till höger (sannolikhet  $q$ ) på de blågröna piggarna. En sådan väg med  $N_{\text{tot}}$  steg kallar vi en *promenad*. Sannolikheten att promenaden slutar med att kulan landar  $n$  steg till vänster kallar vi  $p_{N_{\text{tot}}}(n)$ . Processen är endimensionell i bemärkelsen att kulan hamnar någonstans på en horisontell linje och vi är i slutändan inte så intresserade av hur den kom dit.

Om  $n$  av totalt  $N_{\text{tot}}$  steg sker åt vänster, så sker förstås  $N_{\text{tot}} - n$  steg åt höger. Oberoende sannolikheter kan multipliceras så vi får  $p^n \cdot q^{N_{\text{tot}}-n}$  för *varje möjlig*  $N_{\text{tot}}$ -stegs promenad med  $n$  steg åt vänster. Men som vi ser i figuren finns det ofta flera möjligheter att hamna på samma  $n$ . Antalet



FIGUR 1: En Bernoulliprocess med  $p = q = 1/2$  och  $N_{\text{tot}} = 5$  i spelet Plinko. Exemplet visar två av de totalt  $\binom{5}{3} = 10$  sätten kulan kan hamna på  $n = 2$ , med sannolikheter  $qpqpq = p^2q^3$  och  $ppqqq = p^2q^3$ . (Notera att vi räknar steg åt vänster ur vår synvinkel, inte från kulans.)

sådana promenader är lika med antalet sätt vi kan välja ut  $n$  olika element ur en mängd med  $N_{\text{tot}}$  element, om det inte spelar någon roll i vilken ordning vi väljer elementen. Detta antal är givet av binomialkoefficienten  $\binom{N_{\text{tot}}}{n}$  (se appendix för beviset), så vi får

$$p_{N_{\text{tot}}}(n) = \binom{N_{\text{tot}}}{n} \cdot p^n q^{N_{\text{tot}}-n}, \quad \text{där} \quad \binom{N_{\text{tot}}}{n} = \frac{N_{\text{tot}}!}{n!(N_{\text{tot}} - n)!}. \quad (1.3)$$

Den här sannolikhetsfördelningen kallas för *binomialfördelningen*, som vi skissar i figur 2. Det här gäller inte bara för slumpgång som i Plinko-spelet utan för godtycklig Bernoulliprocess.

**Exempel 1.3** Vad är sannolikheten för att vi får krona precis 3 gånger om vi singlar slant 5 gånger?

Lösning: Vi har en Bernoulliprocess med  $p = q = \frac{1}{2}$ , och det frågas efter  $p_5(3)$ .

$$p_5(3) = \binom{5}{3} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{2}\right)^{(5-3)} = \frac{5!}{3! \cdot 2!} \cdot \frac{1}{2^5} = \frac{5}{16}$$

Standardavvikelsen för binomialfördelningen är

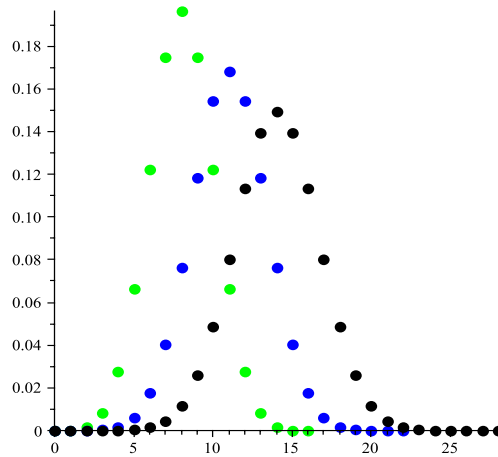
$$\sigma_n = \sqrt{N_{\text{tot}}pq} \quad (1.4)$$

så "bredden" på fördelningen ökar som  $\sqrt{N_{\text{tot}}}$ . (Vi ger beviset av  $\sigma_n = \sqrt{N_{\text{tot}}pq}$  i extramaterialet om du är intresserad.) Det var i grunden den här formeln som Albert Einstein använde 1905 för att uppskatta hur länge pollenkorn i en lösning tar att diffundera ett visst avstånd<sup>1</sup>, som bl.a. ledde till en experimentell bestämning av Avogadros tal  $N_A$ . Man kan också visa att den relativa bredden av binomialfördelningen är

$$\frac{\sigma_n}{\bar{n}} = \left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N_{\text{tot}}}} \quad (1.5)$$

dvs. fördelningen blir smalare och smalare ju större  $N_{\text{tot}}$  är.

<sup>1</sup>se [en.wikipedia.org/wiki/Brownian\\_motion](http://en.wikipedia.org/wiki/Brownian_motion)



FIGUR 2: Binomialfördelningen för  $p = q = 1/2$  och  $N_{\text{tot}} = 16, 22, 28$ .

## Problem

- A1.1** Processen att kasta ett mynt  $N_{\text{tot}}$  gånger. Vi associerar antalet *krona* med  $n$  och antalet *klave* med  $N_{\text{tot}} - n$ . För ett "rättvist" mynt är sannolikheten för *krona*  $p = \frac{1}{2}$ , och sannolikheten för *klave*  $q = 1 - p = \frac{1}{2}$ . Vad är sannolikheten att vi efter tre kast med myntet har fått krona två gånger?
- A1.2** Betrakta ett litet pollenkorn i lösning som rör sig ett liten bit åt gången framåt men med viss rörelse även i sidled: antingen 0,5 mm åt vänster (med 40% chans) eller 0,5 mm åt höger (med 60% chans) för varje rörelse framåt. Kornet rör sig 50 steg och då har det hamnat  $x$  meter i sidled jämfört med ursprungsriktningen. Beräkna medelvärdet av sidledsrörelsen  $\bar{x}$  samt "spridningen" (standardavvikelsen). Jämför med 100 steg.
- A1.3** En behållare med volym  $V = 30$  liter innehåller en mol ideal gas. En given molekyls läge är oberoende av alla andras läge. Tätheten är uniform (lägesoberoende) men den varierar något i tiden (fluktuerar). Dela upp volymen  $V$  i två delar,  $V_1 = 10$  liter och  $V_2 = 20$  liter.
- Vad är sannolikheten att en viss molekyl är i volymen  $V_1$ ?
  - Vad är sannolikheten att  $N_A/3$  molekyler är i  $V_1$  och resten är i  $V_2$ ?
  - Vad är medelantalet molekyler i varje del?
  - Vad är relativa fluktuationerna av antalet molekyler i varje del?

## 1.2 Kontinuerliga fördelningsfunktioner

En hastighets-fördelningsfunktion anger hur många partiklar som har en viss hastighet, eller hastighet i ett visst intervall.

**Exempel 1.4** Antag att vi har 10 partiklar, fördelade i hastighet enligt tabell. Vad är medelhastigheten?

Hastighet	Antal partiklar
$v_1 = 1$ m/s	2
$v_2 = 2$ m/s	0
$v_3 = 3$ m/s	5
$v_4 = 4$ m/s	1
$v_5 = 5$ m/s	2

Medelhastigheten:

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{1}{10} (2 \cdot v_1 + 0 \cdot v_2 + 5 \cdot v_3 + 1 \cdot v_4 + 2 \cdot v_5) \\ &= 3,1 \text{ m/s}\end{aligned}$$

Vi kan också skriva om det som

$$\begin{aligned}\bar{v} &= 0,2 \cdot v_1 + 0 \cdot v_2 + 0,5 \cdot v_3 + 0,1 \cdot v_4 + 0,2 \cdot v_5 \\ &= p_1 \cdot v_1 + p_2 \cdot v_2 + p_3 \cdot v_3 + p_4 \cdot v_4 + p_5 \cdot v_5\end{aligned}$$

där  $p_1$  är sannolikheten att en partikel har hastigheten  $v_1$ ,  $p_2$  är sannolikheten att partikeln har hastigheten  $v_2$ , etc. Notera att man bör tolka de här hastigheterna som intervall, dvs.  $0,5 - 1,5$  m/s,  $1,5 - 2,5$  m/s, osv.

---

Låt  $v$  vara en kontinuerlig variabel med tillåtna värden mellan  $v_1$  och  $v_2$ , och  $p(v)dv$  sannolikheten att en partikel skall ha hastighet i intervallet  $[v, v + dv]$ . Då har vi

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_{v_1}^{v_2} v p(v) dv \\ \overline{v^2} &= \int_{v_1}^{v_2} v^2 p(v) dv\end{aligned}\tag{1.6}$$

och kvadratroten ur  $\overline{v^2}$  är som tidigare standardavvikelsen, ett mått på distributionens "bredd". Vi har i allmänhet

$$\overline{f(v)} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)p(v)dv$$

för vilken funktion  $f(v)$  som helst. Vi måste kräva

$$\int_{v_1}^{v_2} p(v)dv = 1,\tag{1.7}$$

dvs sannolikheten att finna *någon* hastighet, vilken som helst, måste vara 100%. De  $p_i$  och  $p(v)$  vi ser ovan kallas som förut *fördelningsfunktioner*, eller *sannolikhetsfördelningar*.

### Normalfördelning

Den mest vanligt förekommande kontinuerliga fördelningen är den s.k. *normalfördelningen* (kallas ibland "Gauss-fördelningen" eller "klockkurvan" för att den ser ut lite som en kyrkklocka, fig. 3):

$$p(x) = c e^{-\alpha^2(x-x_0)^2}\tag{1.8}$$

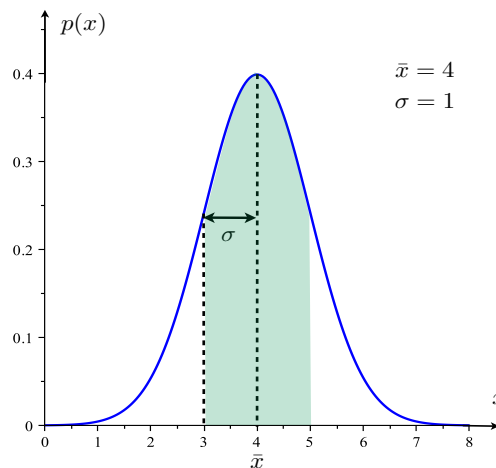
där  $c$ ,  $\alpha$  och  $x_0$  är konstanter, och  $x$  är variabeln av intresse. Att normalfördelningen förekommer så ofta i statistik beror på *centrala gränsvärdesatsen*, som säger att om man lägger ihop många oberoende variabler med samma fördelningsfunktion kommer summan att gå mot en normalfördelning, oavsett vad den ursprungliga fördelningsfunktionen var! Du kan redan ha observerat det i våra tidigare figurer. I synnerhet är det inget långt bevis att binomialfördelningen går mot normalfördelningen för stora  $N$  (se appendix om du är intresserad).

Hur hänger konstanterna i (1.8) ihop med de i figuren? Vi börjar med att använda normeringsvillkor (1.7):

$$\begin{aligned}1 = \int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx &= c \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(x-x_0)^2} dx \quad (\text{gör nu substitutionen } y = \alpha(x - x_0)) \\ &= \frac{c}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{c\sqrt{\pi}}{\alpha}\end{aligned}$$

där vi använde Gauss-integralen (se appendix i kompendiet)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}.$$



FIGUR 3: Normalfördelningen för medelvärde  $\bar{x} = 4$  och standardavvikelse  $\sigma = 1$ .

Alltså är  $c$  och  $\alpha$  inte oberoende:

$$c = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}. \quad (1.9)$$

För att förstå hur man skall tolka  $\alpha$  och  $x_0$  beräknar vi först medelvärdet  $\bar{x}$ :

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx \\ &= \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} xe^{-\alpha^2(x-x_0)^2} dx \quad (\text{gör återigen substitutionen } y = \alpha(x-x_0)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (y/\alpha + x_0)e^{-y^2} dy \\ &= \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} ye^{-y^2} dy + \frac{x_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \\ &= x_0. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Det sista steget följer från att integranden i den första integralen är udda, samt än en gång värdet på Gaussintegralen för den andra integralen. Vi ser alltså att  $x_0$  är medelvärdet. Tolkningen av  $\alpha$  ser vi om vi beräknar variansen av  $x$  enligt (1.6):

$$\sigma_x^2 = \overline{(x-\bar{x})^2} = \overline{(x-x_0)^2} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0)^2 e^{-\alpha^2(x-x_0)^2} dx. \quad (1.11)$$

I appendix A.2 visar vi att resultatet blir:

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{2\alpha^2} \quad (1.12)$$

så standardavvikelsen  $\sigma_x$  och konstanten  $\alpha$  står i nära förbindelse. För att sammanfatta allt det här skriver man ofta om  $p(x)$  uttryckt i  $\sigma_x$  och  $\bar{x}$ :

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma_x^2}}, \quad (1.13)$$

vilket ser lite mer komplicerat ut än ekvation (1.8), men fördelen är att om man lyckas organisera om ett givet  $p(x)$  så det är uttryckt på den här formen så kan man direkt läsa av standardavvikelse  $\sigma_x$  och medelvärde  $\bar{x}$  utan att behöva göra om räkningarna ovan.

## Hastighetsfördelningsfunktionen för en ideal gas

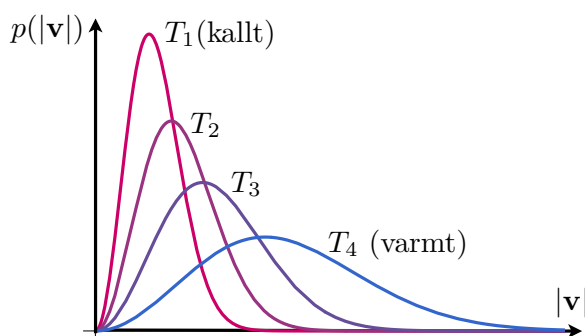
I avsnitt 3.1 räknar vi ut hastighetsfördelningen i en ideal gas från grundläggande principer, men i det här avsnittet tjuvtittar vi lite på resultatet först. Medelvärde på hastigheten är som vi argumenterade förut noll, och standardavvikelsen (bredden på normalfördelningen) för hastighet i en riktning  $v_x$  visar sig vara

$$\sigma_{v_x} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}. \quad (1.14)$$

Om man stoppar in det i ekvation (1.13) får man, för en ideal gas med temperatur  $T$  i en dimension, fördelningsfunktionen

$$p(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}. \quad (1.15)$$

(Ibland kan vi undertrycka  $B$ :et på  $k_B$  och bara skriva  $k$ , så länge ingen förvirring förväntas uppstå.) Detta uttryck kallas *Maxwell-fördelningen i en dimension*.<sup>2</sup> Vi använder (1.15) för att beräkna medelvärden enligt (1.6). Figur 4 visar Maxwell-fördelningen i tre dimensioner  $p(|\mathbf{v}|)$  för några olika tem-



FIGUR 4: Sannolikhetsfördelningen för  $|\mathbf{v}|$  för Maxwell-fördelningen, ritad för några olika temperaturer. Hög temperatur motsvarar mycket energi, så vi har använt blått för högre temperatur, och rött för låg temperatur. (I vardagssammanhang använder man ofta rött för något varmt, varför det?)

peraturer. Skillnaden mot en vanlig normalfördelning (som den endimensionella) är att maximum är lite "utsmetat" åt höger. Det kommer från att man använder sfäriska koordinater för hastigheten i tre dimensioner, och volymselementet är då  $4\pi v_r^2 dv_r$ , som vi visar i nästa sektion.

Vi vet alltså inte bara vad medelvärdet är av hastigheten (eller farten), utan vi kan säga hur många procent som har hastighet i något intervall, och hur det beror på temperaturen. Det här låter ganska abstrakt. Kan man testa det? Ja, det finns s.k. effusions-experiment där man kan separera molekylerna efter hastighet. De stämmer väl överens med Maxwell-fördelade hastigheter.<sup>3</sup>

### 1.3 Maxwell-Boltzmann-fördelningen i tre dimensioner

I tre dimensioner har man i varje riktning  $x, y, z$  en endimensionell fördelning som vi hade tidigare. Beteckna med  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  hastigheten i tre dimensioner hos en punktpartikel med massan  $m$ . I en klassisk ideal gas med temperaturen  $T$  ges sannolikhetsfördelningen som produkten av tre normalfördelningar, en i varje riktning:

$$\begin{aligned} p(\mathbf{v}) &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

<sup>2</sup>Den kallas ofta Maxwell-Boltzmann-fördelningen, men det är bättre att skippa Boltzmann just här så man inte blandar ihop det med "Boltzmann-fördelningen" som kommer senare.

<sup>3</sup>Om du vill veta mer, se t.ex. s.165 i Fitzpatrick's kompendium [farside.ph.utexas.edu/teaching/sml/sml.html](http://farside.ph.utexas.edu/teaching/sml/sml.html), samt "Maxwells demon" i Gould & Tobochnik sektion 7.22 (i deras version kallad "Chemical demon").

Medelvärde av en funktion  $f(\mathbf{v})$  beräknas enligt

$$\overline{f(\mathbf{v})} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int f(\mathbf{v}) e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}} d\mathbf{v}$$

vilket ofta förenklas eftersom fördelningen ser likadan ut i alla riktningar i hastighetsrummet. T.ex. beräknar vi enkelt  $\overline{\mathbf{v}} = \overline{v_x}\mathbf{i} + \overline{v_y}\mathbf{j} + \overline{v_z}\mathbf{k}$ . För  $v_x$  får vi medelvärdet

$$\begin{aligned} \overline{v_x} &= \left[\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x\right] \left[\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y\right] \\ &\quad \cdot \left[\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z\right] \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \\ &= 0. \end{aligned} \tag{1.17}$$

I första steget har vi utfört integralerna över  $v_y$  och  $v_z$ , vilka båda ger värdet 1, och andra steget följer av att integranden är en udda funktion. Alternativt kan vi identifiera fördelningen i  $x$ -led med en normalfördelning, och vi ser i så fall direkt att  $\overline{v_x} = 0$ . Det här utgör en bekräftelse av det fysikaliska argument vi gav tidigare att  $\overline{v_x} = 0$ .

Att jämföra med normalfördelningen ger också  $c = m/(2\pi kT)$ , och därför att  $\sigma_{v_x}^2 = \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$ . Om det bara beror på temperaturen är det uppenbarligen lika i alla riktningar:  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$  som vi också argumenterade för tidigare. Därför är  $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} = 3kT/m$ .

Nu vill vi bestämma sannolikhetsfördelningen  $n(v)$  för *farten*  $v = \sqrt{v^2}$  utifrån den givna fördelningen för hastigheten  $\mathbf{v}$ . Vi uttrycker  $\mathbf{v}$  i sfäriska koordinater  $(v, v_\theta, v_\phi)$  i "hastighets-rummet". Ett infinitesimalt volymselement i sfäriska koordinater skriver vi som  $v^2 dv \sin v_\theta dv_\theta dv_\phi$  (jfr uttrycket  $r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$ ). Alltså kan vi skriva

$$p(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin v_\theta dv dv_\theta dv_\phi.$$

Vi kan integrera över alla riktningar, dvs över vinkelkoordinaterna, och få ett uttryck som endast innehåller beloppet (farten)  $v$ . Ingenting i fördelningsfunktionen beror på riktningen ( $v_\theta$  och  $v_\phi$ ), så vi behöver bara utföra integralen

$$\int_0^\pi \sin v_\theta dv_\theta \int_0^{2\pi} dv_\phi = 4\pi,$$

vilket är arean hos en enhetssfär. Om vi utför vinkelintegralen i båda leden av ovanstående uttryck har vi slutligen

$$n(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \tag{1.18}$$

Figuren i kompendiet visar  $n(v)$  för några olika temperaturer. Skillnaden mot en vanlig normalfördelning är att maximum är lite "utsmetat" åt höger. Det kommer från faktorn  $v^2$  i (1.18).

**A1.4** Betrakta en endimensionell ideal gas bestående av  $N = 5$  partiklar, alla med samma fart  $v$ , men med möjliga hastigheter  $\pm v$ . Varje partikels hastighet är oberoende av de andras. Vad är sannolikheten att alla partiklar rör sig i samma riktning?

**A1.5** En mättningsbyrå har telefonintervjuat folk och frågat vilket betyg de skulle ge en viss politiker på en skala 0-10. Betyget kom i tidningarna som "4 med en statistisk osäkerhet på  $\pm 1$ ". a) Om man med statistisk osäkerhet menar standardavvikelse  $\sigma$  i normalfördelningen, gör en grafisk uppskattning från fig. 3 hur många procent som gav betyg från 3 till och med 5. b) Om de gör en till intervju med fler tillfrågade och tidningarna nu skriver "4,4 med en statistisk osäkerhet



på  $\pm 0,2''$ , kan du uppskatta hur många gånger fler personer de har ringt? (Ledning: relativa bredden är proportionell mot  $1/\sqrt{N_{\text{tot}}}$ .) c) Finns det något exakt svar på betyget, och hur skulle man kunna få veta det? Kan du komma på något potentiellt problem med att använda normalfördelningen i det här sammanhanget?

**A1.6** Ersätt de tillfrågade i förra uppgiften med molekyler i en ideal monatomär gas i en dimension och "betyget gånger 100 m/s" med hastigheten  $v_x$  (t.ex. betyg 4 är 400 m/s). a) Hur stor procent av molekylerna har hastighet mellan 300 m/s och 500 m/s? b) Om gasen är vid rumstemperatur, uppskatta massan hos molekylerna. c) Kan du komma på något potentiellt problem att använda Maxwell-fördelningen i en riktig gas?

**A1.7** Betrakta en gas av partiklar i tre dimensioner vars hastigheter är Maxwell-fördelade.

a) Beräkna  $\overline{v_x}$ , medelhastigheten i x-led.

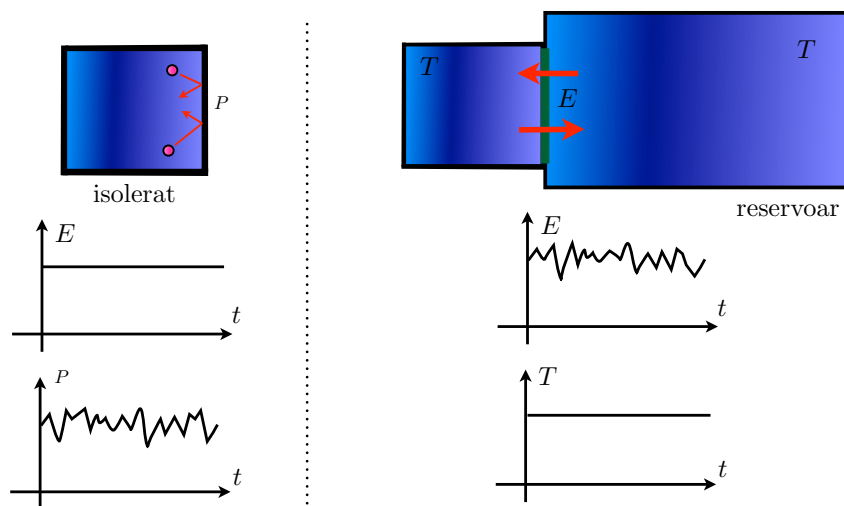
b) Beräkna  $|\overline{\vec{v}}|$ , medelfarten.

c) Utifrån detta, räkna ut för en ideal gas vid atmosfärstryck och rumstemperatur hur många gasmolekyler som träffar en given vägg per sekund.

d) Vad är mest sannolika farten? Hur mycket mindre eller större är den än medelfarten? Jämför också med  $v_{\text{rms}}$  från exemplet.

## 2 Från termodynamik till statistisk fysik och tillbaka

Betrakta en gas instängd i ett kärl med volym  $V$ , och låt oss mäta de termodynamiska egenskaperna ( $P$ ,  $T$  etc). Eftersom vi har sett att trycket  $P$  utgörs av molekylstudsar mot kärlets väggar förväntar vi oss att trycket i själva verket är ett tidsmedelvärde. Om våra mätningar kunde utföras under ett mycket kortare tidsintervall, t.ex. emellan individuella molekylstudsar mot en vägg, skulle vi se att trycket ändras lite hit och dit men är samlat kring ett medelvärde. Man säger att egenskapen *fluktuerar*. Med andra ord, om vi ritade upp mätvärdet av  $P$  som en funktion av tiden skulle det vid noggranna studier inte vara en rak konstant linje utan ha små hopp upp och ned, som i fig. 5. Men



FIGUR 5: Isolerade kontra slutna system. Vissa egenskaper fluktuerar i tiden.

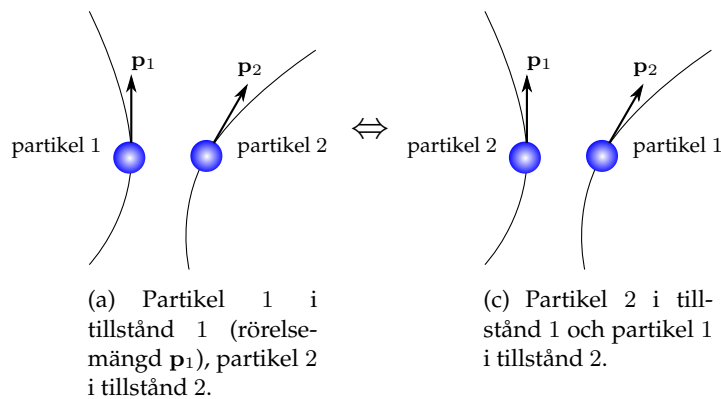
inte alla egenskaper uppför sig på det här viset. Antag t.ex. att vårt kärl är perfekt isolerat; eftersom den totala energin är bevarad så kan den inre energin  $U$  inte ändras med tiden, utan har ett konstant fixt värde som ges av partiklarnas energi  $E$ . Om vi i stället antar att kärlet är i termisk kontakt och jämvikt med en temperaturresoar med temperatur  $T$  så kan energi i form av värme transporteras in till och ut från systemet, dvs systemets energi kan då fluktuera liksom trycket, så  $U$  är ett tidsmedelvärde. Vår definition av termisk jämvikt, å andra sidan, medför nu att temperaturen  $T$  har ett

fixt konstant värde.<sup>4</sup> Sammanfattningsvis kan man säga att de makroskopiska fysikaliska storheter som *kan* fluktuera mikroskopiskt gör det. För att få någon ordning på det här så inför vi några nya begrepp.

## 2.1 Gaspartiklar och kvantfysik

Nu beskriver vi en ideal gas i ett isolerat system, dvs i den mikrokanoniska ensemblen. Som i förra kapitlet vill vi studera ett system som består av  $N$  fria (icke-växelverkande) partiklar i en kubisk låda med sidan  $L$ , dvs med  $V = L^3$ , men vi börjar från ett kvantfysik- synsätt istället. Det är som sagt i en viss bemärkelse *enklare* att betrakta ett kvantfysiskt tillstånd än ett klassiskt eftersom det bara finns diskreta (stegvisa) tillstånd.

Fria partiklar i kvantfysik kan ha den speciella egenskapen att de *identiska*, dvs. vi kan inte "numrera" eller "namnge" enskilda partiklar. Man kan uttrycka detta som att mikrotillstånd där partikel  $A$  är i tillstånd 1 och partikel  $B$  i tillstånd 2 är *samma mikrotillstånd* som det där partikel  $A$  är i tillstånd 2 och partikel  $B$  i tillstånd 1. Det går i princip bra att prata om "identiska" saker i klassisk fysik också, ungefär som när vi pratade om tärnings-"tillståndet" ( $\square, \square$ ) som ett enda tillstånd, där man inte skiljer på att det två tärningarna faktiskt är två olika objekt som kanske har lite olika fläckar och repor.<sup>5</sup>



FIGUR 6: Två konfigurationer men *samma* mikrotillstånd om partiklarna är identiska.

Detta gäller för partiklar som är fria att röra sig i rummet. Partiklar som är mer eller mindre bundna till fixa punkter är åtskiljbara även i kvantmekanik. (Exempelvis atomer i ett gitter i ett fast ämne, de svänger kring jämviktspunkter men byter inte plats i gittret, därför betraktade vi också åtskiljbara partiklar i Einsteins fasta ämne.)

### Ideal gas i den mikrokanoniska ensemblen

I det här fallet då  $E$  är en kontinuerlig variabel är det användbart att införa funktionen

$$\Gamma(E) = \text{antalet tillstånd med energi } \leq E \quad (2.1)$$

och *tillståndstätheten*

$$g(E) = \frac{d\Gamma}{dE} \quad (2.2)$$

<sup>4</sup>Man kan anknyta den här diskussionen till den i kapitel 12; att vissa egenskaper är mer "naturliga" än andra för att beskriva ett givet system. T.ex. är temperaturen  $T$  naturligt att ange för ett system i termisk jämvikt med ett annat system, medan den inre energin  $U$  ur denna synvinkel blir mindre naturlig. För ett isolerat system är  $U$  en naturlig egenskap, medan  $T$  är mindre naturlig.

<sup>5</sup>I klassisk fysik måste det betyda att de är "tillräckligt lika" så vi inte behöver skilja dem åt. Det som gör kvantfysik enklare är att man inte behöver definiera vad "tillräckligt lika" skall betyda.

så att man kan räkna ut antalet tillstånd i intervallet  $E$  till  $E + dE$  som

$$\Omega(E \text{ till } E + dE) = g(E)dE \quad (2.3)$$

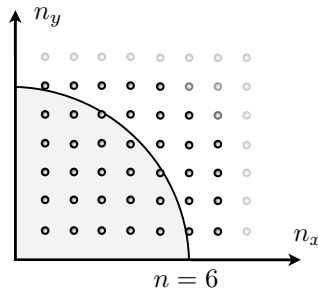
Om den totala energin  $E$  är en kontinuerlig variabel skulle vi ha "oändligt många tillstånd", men då kan vi istället definiera entropin i termer av tillståndstätheten  $g(E)$  enligt

$$S = k_B \ln g. \quad (2.4)$$

Vi skall nu studera  $N$  fria partiklar i kvantfysik, där vi specificerar tillstånden av med kvanttal, dvs. heltal som specificerar t.ex. energin relativt någon grundenergi  $E_0$ , som förut. Låt oss börja med en partikel i två dimensioner med energi  $E_n$ . Från kvantfysik ("partikel i en låda") har vi

$$E_n = E_0 \underbrace{(n_x^2 + n_y^2)}_{=n^2} \quad \text{där} \quad E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}, \quad (2.5)$$

där  $h$  är Plancks konstant. (Det skrivs ofta om med en annan konstant "h-streck":  $h = 2\pi\hbar$ .) Vi börjar med att observera att energin framför är samma för alla tillstånd, så det räcker att räkna antal heltalspunkter  $(n_x, n_y)$ . Vi approximerar antalet tillstånd  $\Gamma$  med arean  $\frac{1}{4}\pi n^2$ , där  $1/4$  är för att det är bara en kvadrant, se fig. 7.



FIGUR 7: Energitillstånd för en partikel i två dimensioner.

$$\Gamma \approx \frac{1}{4}\pi n^2 = \frac{\pi E_n}{4E_0} \quad (2.6)$$

så med  $g = d\Gamma/dE_n$  från ekvation (2.2) får vi konstant tillståndstäthet, och entropin för en partikel blir

$$S = k_B \ln g = k_B \ln \frac{\pi}{4E_0} = k_B \ln \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2}. \quad (2.7)$$

där  $L^2$  är arean.

## 2.2 Ideal gas i den mikrokanoniska ensemblen, i 3D

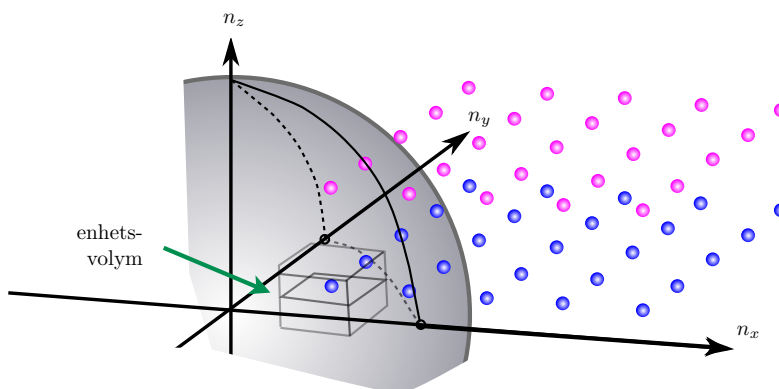
För en gas av klassiska (dvs. inte kvantfysiska) partiklar måste vi ange varje partikels läge och rörelsemängd. I kvantfysik beskrivs ett partikelsystem däremot av en vågfunktion, vilken i sin tur ofta karakteriseras av s.k. *kvanttal* (som är heltal), t.ex. energi och rörelsemängdsmoment för partiklarna. Det är i en viss bemärkelse *enklare* att specificera tillstånd i ett kvantfysiskt system än i ett klassiskt system, eftersom det senare har kontinuerliga variabler (t.ex. hastigheten), så man måste införa något slags intervall för att skilja tillstånden åt, som i exempel 1.4, vilket man inte behöver i kvantfysik där man redan arbetar med heltal.

Tillståndet för en fri partikel i en kubisk låda med sidan  $L$  beskrivs med tre kvanttal  $(n_x, n_y, n_z)$  som alla är positiva heltal,<sup>6</sup> och energin för en partikel i tillståndet  $(n_x, n_y, n_z)$  ges av uttrycket

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{=n^2}. \quad (2.8)$$

<sup>6</sup>Detta exempel, en fri partikel i en potentiellåda med oändligt höga väggar, bör ni ha diskuterat på en tidigare kurs, fast då kanske bara i en dimension; det här är tre kopior av den uträkningen.

Vi ser att partikeln har ett tillstånd för varje heltalspunkt i en av oktanterna i ett tredimensionellt kartesiskt koordinatsystem. Hur många olika tillstånd finns det för ett fixt värde på  $\epsilon$ ? Frågan är



FIGUR 8: Antalet prickar (tillstånd) innanför sfären med radie  $\epsilon$  är ungefär lika med hur många enhetsvolymen som får plats i första oktantet (i den här figuren är de inte tillräckligt tätt packade för att det skall vara en bra approximation).

svår att besvara exakt. Vi noterar att om  $n^2$  är stort kan vi approximera  $n^2$ , och därmed  $\epsilon$ , med en kontinuerlig variabel. Vi såg tidigare att antalet tillstånd i energiintervallet  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  är  $g(\epsilon)d\epsilon$ , där  $g(\epsilon) = d\Gamma/d\epsilon$  och  $\Gamma(\epsilon)$  är antalet tillstånd med energi mindre än eller lika med  $\epsilon$ . Varje tillstånd kan sägas uppta en enhetsvolym i koordinatsystemet, så för  $n^2$  stort kan vi approximera  $\Gamma(\epsilon)$  med en åttondel av volymen av en sfär med radien  $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ , dvs.  $\Gamma(\epsilon) \approx 1/8 \cdot (4/3)\pi n^3$ . Ekvation (2.8) ger

$$n = \sqrt{n^2} = \frac{L}{\hbar\pi}(2m\epsilon)^{1/2},$$

så vi har

$$\Gamma(\epsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi n^3}{3} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{\hbar^3} (2m\epsilon)^{3/2} \quad (2.9)$$

där vi har använt  $h = 2\pi\hbar$  och  $V = L^3$ . Vi deriverar för att få  $g(\epsilon)$ , med resultatet

$$g(\epsilon) = \frac{d\Gamma(\epsilon)}{d\epsilon} = 2\pi \frac{V}{\hbar^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}. \quad (2.10)$$

Vi ville nu inte studera *en* partikel i en låda, utan  $N$  stycken. Låt oss först låta dem vara åtskiljbara, dvs. vi kan beteckna var och en med en siffra  $i = 1, \dots, N$ . Vad är  $\Gamma(E, V, N)$ , dvs antalet tillstånd för  $N$  fria partiklar i en (kubisk) låda med volym  $V$  och med total energi  $\leq E$ ? Den totala energin skriver vi som

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \underbrace{(n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_N^2)}_{=n^2}, \quad (2.11)$$

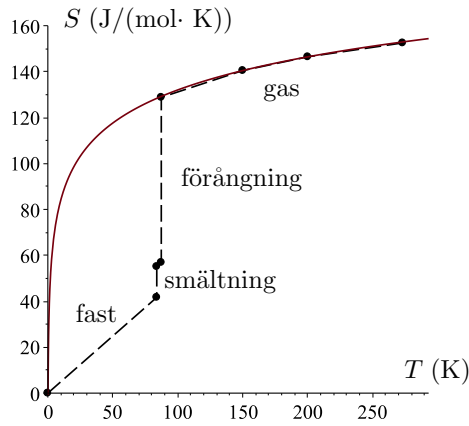
där  $n_i^2$  betecknar  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  för partikel nummer  $i$ . Det verkar som om vi behöver generalisera vårt resonemang för volymen av en sfär i tre dimensioner till volymen av en "sfär" i  $3N$  dimensioner. Volymen av en sådan generaliserad sfär med radien  $n$  ges av uttrycket<sup>7</sup>

$$V_{3N}(n) = \frac{2\pi^{3N/2}}{3N(3N/2 - 1)!} n^{3N} \quad (2.12)$$

där vi för enkelhetens skull har antagit att  $N$  är jämt, så  $3N/2$  är ett heltal. Om vi löser ut  $n$  ur (2.11) får vi följande uttryck för  $\Gamma(E, V, N)$ :

$$2^{-3N} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N(3N/2 - 1)!} \left(\frac{2L}{\hbar}\right)^{3N} (2mE)^{3N/2}.$$

<sup>7</sup>se t.ex. Appendix 4A i Gould & Tobochnik, eller [en.wikipedia.org/wiki/Deriving\\_the\\_volume\\_of\\_an\\_n-ball](http://en.wikipedia.org/wiki/Deriving_the_volume_of_an_n-ball)



FIGUR 9: Entropi för argon. Prickarna är data från Energilära (Beckman et al), förutom den vid noll och de två i mitten på gasform som är interpolerade. Den heldragna kurvan är ekvation (2.15). Zoomar man in ser man att den korsar  $T$ -axeln vid  $T = 0,2$  K.

I härledningen ovan antog vi att vi kan skilja alla  $N$  partiklarna åt. Det visar sig vara det enklaste sättet att räkna med icke åtskiljbara partiklar: antag först att de ändå är åtskiljbara, och dela sedan resultatet med antalet olika sätt vi kan numrera  $N$  partiklar, dvs vi måste dela med  $N!$ . (Det gäller bara approximativt, s.k. "halvklassiskt". I Gould & Tobochnik diskuterar de i vilken bemärkelse det är en approximation.) Tar vi hänsyn till detta får vi slutligen för antalet tillstånd med energi  $\leq E$ :

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{(3N/2)!} E^{3N/2}. \quad (2.13)$$

Tillståndstätheten  $g(E, V, N)$  får vi genom att derivera (2.13) m.a.p.  $E$ , och logaritmerar vi och använder Stirlings approximation (se appendix i kompendiet) får vi slutligen följande uttryck för entropin:

$$S(E, V, N) = Nk \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{mE}{3N\pi\hbar^2} + \frac{5}{2} \right). \quad (2.14)$$

Om vi stoppar in  $E = (3/2)Nk_B T$  i (2.14) får vi

$$S(T, V, N) = Nk_B \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2} \right). \quad (2.15)$$

Det här är "absolut" entropi, ungefär som absolut temperatur (Kelvin). Det är samtidigt viktigt att komma ihåg att vi har använt flera approximationer, bland annat att partiklarna är fria (som vi gjorde tidigare i klassisk mekanik) så vi kan inte vänta oss att ekvation (2.15) kan användas i annat än just ideala gaser.

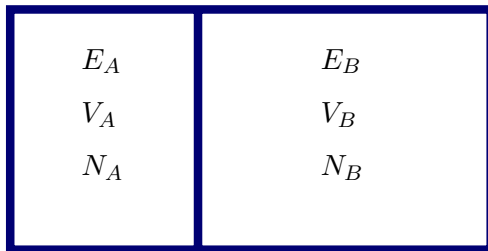
**Exempel 2.1** Nu kan vi räkna om exemplet från huvudkompendiet. I boken *Energilära* (Beckman, Grimvall, Kjällström, Sundström) går man igenom hur man räknar ut entropiökningen för argon i klassisk termodynamik utifrån experimentdata när man hettar det från 0 till 273 K från fast ämne via smältning (84 K), vätska, kokning (87 K) och till gasform, se fig. 9. Totala entropiökningen enligt den uträkningen är 153 J/(K·mol). Vad ger formel (2.15) från statistisk termodynamik för entropin vid 273 K?

*Lösning:* Med  $T = 273$  K,  $m = 40$  u (18 protoner och 22 neutroner; atom-massenheten är  $1u = 1.66 \cdot 10^{-27}$  kg),  $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$  Js och  $V = 0,0224$  m<sup>3</sup> (volym av en mol ideal gas enligt allmänna gaslagen) får vi absolut entropi 153 J/(K·mol). Det stämmer med den klassiska uträkningen av entropiökningen om vi antar i den uträkningen att entropin vid temperatur 0 K är noll (pricken i origo i fig. 9). Notera att vi inte behöver anta något om entropin vid absoluta nollpunkten för att göra uträkningen i statistisk termodynamik.

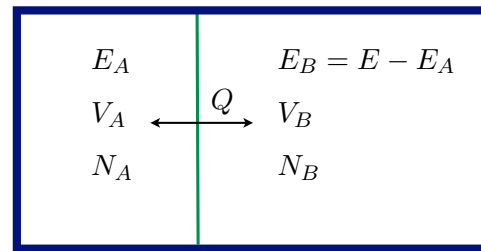
I klassisk termodynamik betraktar man oftast skillnader i entropi och inte absolut entropi som här. Man kan å andra sidan inte lita på ideala-gas-approximationen nära och under kokpunkten. Genom att använda absolut entropi behövde vi aldrig räkna ut entropiökningen genom smältning och kokning utan kunde koncentrera oss direkt på gas-fasen.

### 2.3 Entropi är extensiv även för slutna system

Entropin beter sig som en extensiv storhet. Men detta skall även gälla om delsystemen inte är isolerade från varandra, så vi tillåter värmeledning. Energi i form av värme kan då transporteras mellan systemen, men eftersom hela systemet är isolerat så är  $E = E_A + E_B$  bevarad, och vi skriver  $E_B = E - E_A$ . Genom att tillåta att värme transporteras mellan systemen har vi ökat antalet tillgäng-



(a) 2 isolerade delsystem



(b) delsystemen i termisk kontakt

liga mikrotillstånd, vilket nu ges av

$$\Omega = \sum_{E_A} \Omega(E_A, V_A, N_A) \Omega(E - E_A, V_B, N_B)$$

där vi summerar över alla möjliga värden på  $E_A$  (antag detta är ändligt för enkelhets skull). Eftersom alla tillgängliga mikrotillstånd är lika sannolika så är sannolikheten för att ett mikrotillstånd har energin  $E_A$  i delsystem  $A$  givet av

$$P(E_A) = \frac{\Omega(E_A, V_A, N_A) \Omega(E - E_A, V_B, N_B)}{\Omega}$$

Om  $N$  är stort varierar funktionen  $\Omega(E, V, N)$  starkt med  $E$ , och sannolikhetsfördelningen  $P(E_A)$  får en skarp topp vid ett visst värde  $E_A^*$  (det mest sannolika värdet). I den termodynamiska gränsen  $N \rightarrow \infty$ ,  $N/V$  konstant, kan vi därför ersätta summan ovan med en enda term  $\Omega(E_A^*, V_A, N_A) \Omega(E - E_A^*, V_B, N_B)$ , och vi får

$$S \approx \ln \Omega(E_A^*, V_A, N_A) \Omega(E - E_A^*, V_B, N_B) = S_A + S_B.$$

Vi har således visat att i den termodynamiska gränsen, där vi förväntar oss att statistisk fysik skall ge oss klassisk termodynamik, så är den statistiska entropin en extensiv storhet. Men det gäller alltså bara i den termodynamiska gränsen.

När vi väl har beräknat den statistiska entropin för ett system i den mikrokanoniska ensemblen kan vi beräkna temperaturen och trycket via formlerna

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

från klassisk termodynamik, där vi återigen istället för  $U$  använder symbolen  $E$  för att betona att det är den totala energin, som här hålls konstant.

**A2.1** a) Räkna prickarna i figur 7. Stämmer de väl med approximationen  $\Gamma$  i ekvation (2.6)?

b) Rita en ny cirkel i figuren för  $n = 7$ . Definiera en "dimensionlös tillståndstäthet"

$$g_0 = \frac{d\Gamma}{dn} = \frac{d\Gamma}{d\epsilon_n} \frac{d\epsilon_n}{dn} = g \cdot \epsilon_0 \cdot 2n$$

Det är  $g$  som är relevant för entropin, men  $g_0$  är lättare att läsa av i en figur. Kan du uppskatta  $g_0$ ? Stämmer det överens med  $g$  i ekvation (2.7)?

**A2.2** En endimensionell *harmonisk oscillator* är t.ex. en massa med kraft som drar den tillbaka till ett jämviktsläge, som en kula på en fjäder i mekanik, eller en molekyl i ett gitter i ett fast ämne. I kvantfysik kan en sådan bara ta följande energivärden:  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , där  $\omega > 0$  är vinkelfrekvensen och  $\hbar = h/(2\pi)$  där  $h$  är Plancks konstant. Betrakta ett system bestående av 4 st. åtskiljbara harmoniska oscillatorer, och bestäm antalet mikrotillstånd med energi  $\leq 4\hbar\omega$ . Vad blir resultatet om oscillatorerna är identiska, alltså *inte* går att skilja åt?

**A2.3\*** Använd (2.14) och  $\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$  för att bestämma den kemiska potentialen  $\mu$  för en ideal gas som funktion av  $E, V, N$ .

**A2.4** Betrakta ett system av  $3N$  åtskiljbara harmoniska oscillatorer i den kanoniska ensemblen. Beräkna medelenergin  $\bar{E}$  och rita en graf av medelenergin som funktion av  $T$  för  $N = N_A$ , så energin blir för en mol. Stämmer det med Dulong- Petits lag? Använd geometriska summan

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad \text{för } x < 1.$$

### 3 Tillämpningar på partikelsystem

#### 3.1 Ideal gas

Nu tillämpar vi "receptet" från första kompendiet, hur man räknar ut tryck och entropi från kanoniska ensemblen, på en ideal gas i kvantfysik. Jämför när vi använde den mikrokanoniska ensemblen.

Vi påminner oss från ekvation (2.8) att en enskild partikel med massan  $m$  i en kubisk låda med sidan  $L$  kan befinna sig i tillstånd representerade av tre kvanttal  $(n_x, n_y, n_z)$  (alla tre positiva heltal), med motsvarande energi

$$\epsilon_n = \frac{h^2}{8mL^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{=n^2}. \quad (3.1)$$

(vi skriver  $n$  för alla tre heltal och har stoppat in  $\hbar = h/(2\pi)$ ). Tillståndssumman för en enskild partikel blir då

$$\mathcal{Z}_1 = \mathcal{Z}_{1x}\mathcal{Z}_{1y}\mathcal{Z}_{1z} = (\mathcal{Z}_{1x})^3$$

eftersom de är oberoende. Vi beräknar  $\mathcal{Z}_{1x}$  med en approximation liknande den vi använde för mikrokanoniska ensemblen. Inför konstanten  $\alpha = \beta h^2/(8mL^2)$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{1x} &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n^2} \approx \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = L \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

För makroskopiska system och ej alltför låga temperaturer kan vi bortse från 1:an i första approximationssteget. Vi har sedan approximerat en serie med en integral, och använt gaussintegralen. Vi skriver  $V = L^3$  och får

$$\mathcal{Z}_1 = \mathcal{Z}_{1x}^3 = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}. \quad (3.3)$$

Om vi för ett ögonblick antar att vi kan betrakta partiklarna i gasen som åtskiljbara så får vi tillståndssumman som  $\mathcal{Z}_1^N$ . Diskussionen i tidigare avsnitt gäller dock fortfarande, vi måste för att få rätt svar behandla partiklarna kvantmekaniskt, dvs som oskiljbara. För att kompensera för att vi överräknat tillstånd kan vi igen approximera det exakta svaret med

$$\mathcal{Z}(T, V, N) \approx \frac{1}{N!} (\mathcal{Z}_1)^N = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2}. \quad (3.4)$$

Utifrån detta uttryck kan vi enkelt bestämma den fria energin enligt Helmholtz:

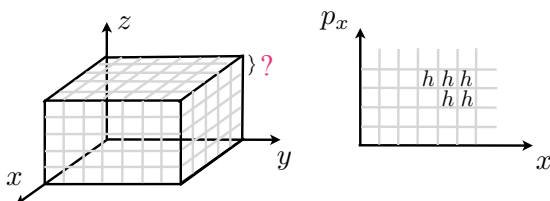
$$A = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \left( N \ln V - \ln(N!) + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)$$

och därifrån trycket, enligt receptet. Vi behöver bara derivera första termen som är den enda som beror på volymen:

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V} = -\left(-k_B T \frac{N}{V}\right) \Rightarrow PV = Nk_B T$$

Vi har härlett allmänna gaslagen igen! Det är enklare i kanonisk än i mikrokanonisk ensemble, vi slapp sfärerna.

Resultatet skiljer sig från det i grundkompendiet bara genom en faktor  $1/h$ , som alltså fattades där. Det är ju inte så överraskande att Plancks konstant fattas i ett rent klassiskt uttryck. Men man kan tänka sig att först göra den här klassiska uträkningen, sedan argumentera via *Heisenbergs obestämbarhetsrelation*, som följer. Enligt denna kan vi inte bestämma läge och rörelsemängd med godtycklig noggrannhet samtidigt, och hur noggrant vi kan bestämma båda storheterna samtidigt anges av Plancks konstant  $h$  enligt  $\Delta x \Delta p \gtrsim h$ . Vi kan tolka detta som att vi (med lite datorterminologi) har en maximal "upplösning" av  $xp$ -planet med "pixlar" av area ungefär  $h$ , och när vi räknar tillstånd bör vi därför dela integralen över  $x$  och  $p$  med  $h$ . Denna modifikation ger precis det tidigare uttrycket.



Nu noterar vi vad sannolikhetsfördelningen blir för en klassisk fri partikel i en dimension:

$$P(x, p) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{klassisk}}} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{klassisk}}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Om vi integrerar över läget för att få sannolikhetsfördelningen för hastigheten blir resultatet exakt Maxwell-fördelningen. Med hjälp av klassisk statistisk fysik i den kanoniska ensemblen har vi här alltså lyckats härleda hastighetsfördelningsfunktionen vi började med. Vi kan läsa av  $\sigma_v = \sqrt{k_B T/m}$ .

I appendix A.4 visar vi att

$$C_V = \frac{1}{kT^2} (\overline{E^2} - \overline{E}^2) = \frac{1}{kT^2} \sigma_E^2, \tag{3.5}$$

där  $\sigma_E$  som i tidigare kapitel är standardavvikelsen. Omvänt har vi

$$\sigma_E = \sqrt{kT^2 C_V}. \tag{3.6}$$

Värmekapaciteten hos ett system är alltså direkt relaterat till "bredden" hos energifluktuationerna.

### 3.2 Bevis av ekvipartitionsteoremet

Vi använder den klassiska tillståndssumman som vi betecknade  $Z_{\text{klassisk}}$  i kompendiet men inte riktigt sade vad den var. Betrakta  $N$  klassiska partiklar med total energi given av en funktion av partiklarnas tillstånd, dvs lägen och rörelsemängder:

$$E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$$



Den klassiska tillståndssumman för systemet ges som (vi skriver inte ut "klassisk" nu):

$$Z = \int e^{-\beta E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (3.7)$$

och medelvärdet av en godtycklig funktion  $f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  beräknas enligt

$$\bar{f} = \frac{1}{Z} \int f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) e^{-\beta E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (3.8)$$

**Ekvipartitionsteoremet:** Om en frihetsgrad förekommer endast kvadratisk, och endast i en term i  $E$ , så är medelvärdet av den termen  $\frac{1}{2}kT$ .

Med en frihetsgrad menas t.ex.  $x$ -koordinaten eller  $y$ -komponenten av rörelsemängden för en partikel. För en fri partikel bidrar frihetsgraden  $p_y$  med termen  $p_y^2/2m$  till den totala energin  $E$ , vilket är en kvadratisk term och man kan därmed dra slutsatsen att

$$\overline{\frac{p_y^2}{2m}} = \frac{1}{2}kT.$$

För en partikel i en fjäderpotential med fjäderkonstanten  $\kappa$  bidrar frihetsgraden  $x$  med termen  $\frac{1}{2}\kappa x^2$  till den totala energin, vilken även den är kvadratisk, och ekvipartitionsteoremet säger då

$$\overline{\frac{1}{2}\kappa x^2} = \frac{1}{2}kT.$$

Man bör vara medveten om att begreppet frihetsgrad har vidare betydelse än bara läge och rörelsemängd, och kan t.ex. vara en rotationsvinkel för en stel kropp.

Vi visar ekvipartitionsteoremet i det begränsade fallet där de enda frihetsgraderna är lägen  $\mathbf{r}_i$  och rörelsemängder  $\mathbf{p}_i$  för ett antal klassiska partiklar, och vi kan skriva den totala energin  $E$  som

$$E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \underbrace{\frac{p_{1x}^2}{2m}}_{=\epsilon} + E'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, p_{1y}, p_{1z}, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$$

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon e^{-\beta\epsilon} dp_{1x} \int e^{-\beta E'} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N dp_{1y} dp_{1z} d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_{1x}^2}{2m} e^{-\beta \frac{p_{1x}^2}{2m}} dp_{1x}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_{1x}^2}{2m}} dp_{1x}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_{1x}^2}{2m}} dp_{1x} \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \right] \\ &= \frac{1}{2\beta} \\ &= \frac{1}{2}kT \end{aligned} \quad (3.9)$$

Det första steget är bara definitionen av medelvärdet, och vi har använt att alla koordinater och rörelsemängder är oberoende för att lyfta ut integralen över  $p_{1x}$ . I andra steget har vi använt att de resterande integralerna exakt tar ut motsvarande faktorer i tillståndssumman, och i tredje steget antar vi att vi kan flytta ut en derivata m.a.p.  $\beta$  utanför integralen. Resten följer av värdet på den återstående gaussiska integralen.

### 3.3 Entropi och informationsteori

Vi hade ett fint uttryck för entropin  $S$  i den mikrokanoniska ensemblen:  $S = k \ln \Omega$  där alla mikrotillstånd var lika sannolika. Men det går inte att använda direkt i den kanoniska ensemblen, där vi istället pratar om sannolikhet  $p_n$  som beror på temperaturen (Boltzmannfördelningen), så vi vill ha ett uttryck för entropin  $S$  i  $p_n$  istället. Använd Gibbs 1:a ekvation med  $P$  för trycket  $TdS = dU + PdV$ . Med identifikationen  $U = \bar{E}$  kan vi skriva

$$dU \equiv d\bar{E} = d \sum_n E_n p_n = \sum_n p_n dE_n + \sum_N E_n dp_n,$$

vilket relaterar förändringar i totala energin hos mikrotillstånden och i Boltzmannfördelningen, till förändringar i  $\bar{E}$ . Studera specifikt förändringar i  $E_n$  pga en förändring i volymen, då har vi  $dE_n = \frac{dE_n}{dV} dV = -P_n dV$  (där  $P_n$  är trycket i tillstånd  $n$ ), som vi kan stoppa in ovan och ger medeltrycket  $P$  (i princip  $\bar{P}$ , men vi brukar definiera makroskopiskt tryck som medeltryck). Jämförelse mellan

$$dU = \sum_n E_n dp_n - PdV$$

och  $TdS = dU + PdV$  ger identifikationen

$$TdS = \sum_n E_n dp_n.$$

Från Boltzmannfördelningen ser vi  $E_N = -kT(\ln Z + \ln p_n)$ , och insättning i uttrycket ovan ger

$$TdS = -kT \ln Z \sum_n dp_n - kT \sum_n \ln p_n dp_n.$$

Eftersom  $\sum_n p_n = 1$  så gäller  $0 = d \sum_n p_n = \sum_n dp_n$ , vilket ger

$$dS = -k \sum_n \ln p_n dp_n.$$

Det här är precis  $-kd(\sum_n p_n \ln p_n)$ , vilket vi ser om vi använder produktregeln:

$$d \left( \sum_n p_n \ln p_n \right) = \sum_n (dp_n) \ln p_n + \sum_n p_n \frac{dp_n}{p_n}$$

och den andra termen är noll enligt argumentet ovan. Slutligen kan vi integrera  $dS$  till  $S$  och vi har kommit fram till uttrycket för entropin i den kanoniska ensemblen

$$\boxed{S = -k \sum_n p_n \ln p_n} \quad (3.10)$$

Det här uttrycket är det man brukar utgå ifrån i s.k. *informationsteori*, som handlar om statistisk mekanik och signalbehandling. Som vi tyvärr inte har tid att prata mer om här.<sup>8</sup>

Notera att (3.10) även ger entropin i den mikrokanoniska ensemblen som ett specialfall, där  $p_n = \frac{1}{\Omega}$  för alla mikrotillstånd  $n$ , och antalet mikrotillstånd (och därmed antalet termer i summan) är  $\Omega$ .

<sup>8</sup>Men vi kan ju inte undgå att nämna det eftersom Harry Nyquist var från Värmland, se [http://en.wikipedia.org/wiki/Information\\_entropy](http://en.wikipedia.org/wiki/Information_entropy) och Shannon-Nyquist-entropi.

## 4 Einsteinmodellen

(Du har redan värmt upp för det här om du gjort uppgifterna ovan.) Kristallina ämnen är ämnen med kristall/gitter-struktur, t.ex. de flesta metaller i fast form, men även keramiska material (isolatorer). Deras värmekapacitet vid rumstemperatur, och över, följer Dulong-Petits lag som säger att  $C_V = 3Nk$ , där  $N$  är antalet frihetsgrader (i princip, antalet joner i ett kristallgitter) i ämnet. Detta beteende upptäcktes först empiriskt, och förklaras av ekvipartitionsteoremet i klassisk statistisk fysik. Vid låga temperaturer avtar dock värmekapaciteten, vilket inte kan förklaras med klassisk termodynamik. Metaller uppvisar typiskt beteendet  $C_V \propto T$  för låga  $T$ , medan för isolatorer gäller  $C_V \propto T^3$ .

Einsteinmodellen från 1907 är en väldigt enkel modell för hur ett fast ämne ser ut. Man antar att ämnet består av  $N$  fria åtskiljbara partiklar, som var och en beter sig som *tre* oberoende harmoniska oscillatorer. Vi kan därför tänka oss modellen som bestående av  $3N$  frihetsgrader som var och en kan befinna sig i något av ett uppräknligt antal tillstånd  $n = 0, 1, 2, \dots$  med energi  $\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ . Resten av avsnittet är ägnat åt att beräkna värmekapaciteten i Einsteinmodellen.

Vi beskriver systemet i den kanoniska ensemblen. Eftersom de tre frihetsgraderna i varje gitterpunkt är oberoende, och p g a att vi behandlar dessa som åtskiljbara, så kan vi skriva tillståndssumman som

$$Z_{3N}(T) = (Z_1(T))^{3N}$$

och det enda vi behöver bestämma är tillståndssumman för ett system med en frihetsgrad:

$$Z_1(T) = e^{-\hbar\omega/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\hbar\omega/kT})^n = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}$$

(se uppgift tidigare), och för  $3N$  frihetsgrader får vi därför

$$Z_{3N}(T) = \frac{e^{-3N\hbar\omega/2kT}}{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^{3N}}.$$

Medelenergin ges av

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{3N}(T)) \\ &= 3N\hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] \end{aligned} \quad (4.1)$$

Värmekapaciteten  $C_V$  ges av  $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$ , och om vi använder  $U = \bar{E}$  blir resultatet

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \quad (4.2)$$

Nu studerar vi hur vårt uträknade  $C_V$  beter sig i gränserna  $T \rightarrow 0$  och  $T \rightarrow \infty$ . Undersök först gränsen då  $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ . Taylorutveckling ger  $e^x \approx 1 + x$ , så

$$x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = x^2 \frac{1+x}{x^2} + \mathcal{O}(x) = 1 + \mathcal{O}(x)$$

där  $\mathcal{O}(x)$  betyder "termer av ordning  $x$ ", så vi har visat

$$C_V \approx 3Nk, \quad \hbar\omega/kT \ll 1 \quad (4.3)$$

vilket stämmer väldigt väl överens med det observerade beteendet (och resultatet från klassisk statistisk fysik). I den andra gränsen använder vi att  $e^x - 1 \approx e^x$  för stora  $x$ , och därmed

$$x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \approx x^2 \frac{e^x}{e^{2x}} = x^2 e^{-x}$$

dvs

$$C_V \approx 3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\hbar\omega/kT} \rightarrow 0, \quad \hbar\omega/kT \gg 1. \quad (4.4)$$

För låga temperaturer avtar värmekapaciteten mot 0, till skillnad mot vad klassisk statistisk fysik förutsäger. Men den avtar för snabbt jämfört med det observerade beteendena  $C_V \sim T$  och  $C_V \sim T^3$ . Egentligen är ju inte oscillatorerna oberoende, och tar man med det i beräkningen (Debye-modellen, från 1912) får man bättre beskrivning av värmekapaciteten vid låg temperatur. Men  $C_V$ -kurvorna i Einsteinmodellen och Debyemodellen ser förvånansvärt lika ut, och vi har i alla fall sett något viktigt från kvantfysik som man kan mäta i experiment, att värmekapaciteten avtar vid låg temperatur.

## 5 Magnetiska system

### System av $N$ fria spinn

Man kan tycka att Bernoulliprocesser är alltför enkla för att ha någon direkt betydelse för fysikaliska system, men faktum är att den enklaste modellen för magnetism i kristallina material beskrivs med hjälp av en Bernoulliprocess. Vi introducerar därför vad som brukar kallas ett *system av  $N$  fria spinn*. I klassisk fysik är det analogt med små kompassnålar som var och en har ett *magnetiskt moment*  $\vec{\mu}$  och därmed har potentiella energin  $E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos \theta$ , där  $\theta$  är vinkeln mellan magnetfältet och nålens riktning. Den här funktionen av  $\theta$  har ett minimum för  $\theta = 0$ , så kompassnålen ställer in sig utefter magnetfältet, och energin är då  $E_{\text{pot}} = -\mu B$ .

Kvantfysiskt kan spinnets bara anta två värden: spinn upp ( $\uparrow$ ) och spinn ner ( $\downarrow$ ), dvs. spinnets kan peka antingen upp eller ner längs någon given riktning som man har tänkt mäta utefter (vanligtvis orienterar man koordinatsystemet så att detta är  $z$ -riktningen). Vi antar för närvarande att spinnen är åtskiljbara<sup>9</sup> så betrakta  $N$  stycken spinn och numrera dessa från 1 till  $N$ . Har de två spinnstillstånd kallas de "spinn  $\frac{1}{2}$ -partiklar". Vi visualiserar t.ex. alla möjliga konfigurationer med  $N = 3$  fria spinn där  $n = 1$  spinn pekar upp som

$$\uparrow\downarrow\downarrow, \quad \downarrow\uparrow\downarrow, \quad \downarrow\downarrow\uparrow.$$

Varje spinn har alltså ett magnetiskt moment  $\mu$ . Om vi lägger på ett yttre magnetfält riktat uppåt (i positiva  $z$ -axelns riktning) med styrkan  $B$  så har ett spinn som är riktat uppåt energin  $-\mu B$ , och ett spinn som är riktat nedåt har energin  $\mu B$ , så uppåt är att föredra energimässigt, helt enkelt för att magnetfältet pekar uppåt. Om  $B = 0$  antar vi att varje spinn kan vara riktat uppåt eller nedåt med lika stor sannolikhet,  $\frac{1}{2}$ . Om å andra sidan  $B \neq 0$  så är sannolikheterna för att hitta ett spinn upp respektive ner olika. Vi kan ännu inte bestämma på vilket vis de ändras (men vi skall titta mer på det), så tillsvidare antar vi att sannolikheterna för spinn upp resp. ner är  $p$  resp.  $q = 1 - p$  då  $B \neq 0$ .

Det visar sig praktiskt att till varje spinn, t.ex. nr.  $i$ , associera en variabel  $s_i$  som är  $+1$  om spinnets är riktat upp, och  $-1$  om det är riktat ned, dvs den är positiv med sannolikhet  $p$  och negativ med sannolikhet  $q$ . Energin för det spinnets kan då skrivas som  $\epsilon_i = -\mu B s_i$ . Med den här notationen ges totala energin för systemet av  $N$  fria spinn av

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = -\mu B \sum_{i=1}^N s_i = -BM \quad (5.1)$$

<sup>9</sup>Beroende på dina förkunskaper kanske du tycker det låter märkligt att vi ens tänker försöka numrera kvantmekaniska frihetsgrader, men även i grundkompendiet beskrev vi kvantmekaniska partiklar som "satt fast" på bestämda punkter i ett kristallgitter, och därmed kan skiljas åt (vi kan t.ex. numrera punkterna i gittret, och vi antar att partiklarna inte kan flytta sig mellan olika gitterpunkter). Ordet "fria" i det här sammanhanget betyder alltså inte att spinn-frihetsgraderna är fria att röra sig hur som helst, utan att det inte verkar några krafter mellan olika spinn. Det faktum att fria identiska partiklar kvantmekaniskt är oåtskiljbara har ändå stora konsekvenser för statistisk fysik, och är något vi återkommer till senare i kursen.

där vi har introducerat systemets *magnetisering*

$$M = \mu \sum_{i=1}^N s_i. \quad (5.2)$$

Kopplingen till Bernoulliprocesser är uppenbar: mätning av ett spinn är en Bernoulliprocess. Frågan "vad är sannolikheten att hitta precis  $n$  spinn upp i ett system med  $N$  fria spinn?" är ekvivalent med frågan "vad är sannolikheten att hitta precis  $n$  steg i en  $N$ -stegs promenad sker åt vänster?" så svaret är  $P_N(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$ , dvs binomialfördelningen.

**Exempel 5.1** Vad är medelvärdet av  $M$  i ett system av  $N$  fria spinn?

Det är instruktivt att lösa detta på två sätt.

1. Notera först att

$$\overline{M} = \mu \overline{\sum_{i=1}^N s_i} = \mu \sum_{i=1}^N \overline{s_i}.$$

Varje spinn är oberoende av alla andra, och  $s_i = \pm 1$  med sannolikhet  $p$  resp.  $q = 1 - p$ . Medelvärdet ges alltså av  $\overline{s_i} = p - q = 2p - 1$ . Speciellt gäller detta för alla  $i = 1, \dots, N$ , så  $\overline{s_1} = \overline{s_2} = \dots = \overline{s_N} = p - q =: \overline{s}$ . Resultatet är alltså

$$\overline{M} = \mu N \overline{s} = \mu N (p - q) = \mu N (2p - 1). \quad (5.3)$$

2. Om  $n$  av variablerna  $s_i$  tar värdet 1, och resten  $(N-n)$  tar värdet  $-1$  så blir magnetiseringen  $M = M_n := \mu(n - (N - n)) = \mu(2n - N)$ . Vi vet att sannolikheten att hitta precis  $n$  spinn upp är  $P_N(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$ , så vi kan beräkna medelvärdet av magnetiseringen enligt

$$\begin{aligned} \overline{M} &= \sum_{n=0}^N M_n P_N(n) \\ &= \mu \sum_{n=0}^N (2n - N) \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\ &= 2\mu \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} - \mu N \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Summan i den andra termen måste ha värdet 1 för det är summan av alla sannolikheter  $P_N(n)$  (se appendix A.1 för mer detaljer), och för att beräkna den första summan noterar vi följande "derivata-trick" som vi använde i grundkompendiet för integraler:

$$\frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} p^{n-1} q^{N-n}.$$

Med andra ord gäller

$$\sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N = p N (p + q)^{N-1} = p N$$

där vi i sista steget har använt  $p + q = 1$ . Insättning i (5.4) ger samma resultat som i föregående metod, dvs  $\overline{M} = \mu N (2p - 1) = \mu N (p - q)$ . Som förväntat får vi  $\overline{M} = 0$  om  $p = q = \frac{1}{2}$ , och  $\overline{M} = \pm \mu N$  om  $p = 1$  resp. 0.

**Exempel 5.2** Betrakta ett system av  $N = 5$  fria spinn där vi fixerar den totala energin till  $E = \mu B$  (dvs vi specificerar makrotillståndet  $E = \mu B$ ,  $N = 5$ ), bestäm motsvarande ensemble.

Det här är mikrokanoniska ensemblen. Kom ihåg att energin ges av  $E = -\mu B \sum_{i=1}^N s_i$ , dvs för att energin skall vara  $\mu B$  så måste det finnas ett "netto-spinn" ner. Ensemblen är alltså mängden av mikrotillstånd med tre spinn ner och två upp, dvs

$$\{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\}$$

**Exempel 5.3** Bestäm Boltzmannfördelningen samt tillståndssumman för  $N = 3$  fria spinn.

Boltzmannfördelningen är den som tillhör den kanoniska ensemblen (jfr. grundkompendiet). Vi numrerar elementen i den kanoniska ensemblen från 1 till 8 enligt

$$\{\underbrace{\uparrow\uparrow\uparrow}_{n=1}, \underbrace{\uparrow\uparrow\downarrow}_{n=2}, \underbrace{\uparrow\downarrow\uparrow}_{n=3}, \underbrace{\downarrow\uparrow\uparrow}_{n=4}, \underbrace{\uparrow\downarrow\downarrow}_{n=5}, \underbrace{\downarrow\uparrow\downarrow}_{n=6}, \underbrace{\downarrow\downarrow\uparrow}_{n=7}, \underbrace{\downarrow\downarrow\downarrow}_{n=8}\}$$

Den totala energin ges av  $E = -\mu B \sum_{i=1}^8 s_i$ , så i de tillgängliga mikrotillstånden har vi

$$E_1 = -3\mu B, E_2 = E_3 = E_4 = -\mu B, E_5 = E_6 = E_7 = \mu B, E_8 = 3\mu B.$$

Tillståndssumman ges av

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=1}^8 e^{-\beta E_n} \\ &= e^{3\beta\mu B} + 3e^{\beta\mu B} + 3e^{-\beta\mu B} + e^{-3\beta\mu B} \\ &= (e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B})^3 \\ &= (2 \cosh(\beta\mu B))^3. \end{aligned}$$

där vi använde definitionen  $\cosh x = (e^x + e^{-x})/2$ . Slutligen kan vi bestämma sannolikhetsfördelningen

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{e^{3\beta\mu B}}{(2 \cosh(\beta\mu B))^3}, & P_2 = P_3 = P_4 &= \frac{e^{\beta\mu B}}{(2 \cosh(\beta\mu B))^3} \\ P_5 = P_6 = P_7 &= \frac{e^{-\beta\mu B}}{(2 \cosh(\beta\mu B))^3}, & P_8 &= \frac{e^{-3\beta\mu B}}{(2 \cosh(\beta\mu B))^3} \end{aligned}$$

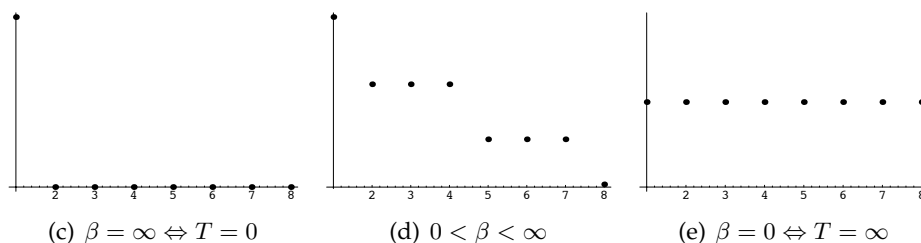
Det är värt att studera hur fördelningen vi just bestämt beror på  $T$ , dvs  $\beta$ . Sannolikheten  $P_n$  anger hur sannolikt det är att vi finner mikrotillståndet  $n$  om vi tittar efter vid någon tidpunkt. Om temperaturen är hög förväntar vi oss att det är relativt sannolikt att hitta ett mikrotillstånd med hög total energi och, vice versa, om temperaturen är låg förväntar vi oss att det är ytterst osannolikt att hitta systemet i ett mikrotillstånd med hög total energi. Speciellt är det rimligt att alla mikrotillstånd är lika sannolika i gränsen  $T \rightarrow \infty$ , och att endast mikrotillståndet med lägst energi är möjligt i gränsen  $T \rightarrow 0$ . Figuren nedan visar grafiskt Boltzmannfördelningen för  $\beta = \infty$ ,  $0 < \beta < \infty$ , och  $\beta = 0$ .

Vi visar resultatet i de båda gränserna.

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{(e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B})^3} \Rightarrow \lim_{\beta \rightarrow 0} P_n = \frac{1}{(1+1)^3} = \frac{1}{8}$$

och

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} P_n = \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\beta(E_n + 3\mu B)} = \begin{cases} 0 & \text{för } E_n > -3\mu B \\ 1 & \text{för } E_n = -3\mu B \end{cases}$$



**Exempel 5.4** Bestäm  $\bar{E}$  i systemet av  $N = 3$  fria spinn.

Vi använder först definitionen av medelvärde, sedan jämför vi med tillståndssumman. Definitionen, och Boltzmannfördelningen från exempel 5.3, ger

$$\begin{aligned}
 \bar{E} &= \sum_{n=1}^8 E_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^8 E_n e^{-\beta E_n} \\
 &= \frac{(-3\mu B)e^{3\beta\mu B} + 3(-\mu B)e^{\beta\mu B} + 3(\mu B)e^{-\beta\mu B} + (3\mu B)e^{-3\beta\mu B}}{(2 \cosh(\beta\mu B))^3} \\
 &= -3\mu B \frac{e^{3\beta\mu B} + e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B} - e^{-3\beta\mu B}}{(2 \cosh(\beta\mu B))^3} \\
 &= -3\mu B \frac{(e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B})(e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B})^2}{(e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B})^3} \\
 &= -3\mu B \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \\
 &= -3\mu B \frac{2 \sinh(\beta\mu B)}{2 \cosh(\beta\mu B)} \\
 &= -3\mu B \tanh(\beta\mu B)
 \end{aligned}$$

där  $\tanh x = \sinh x / \cosh x$ . Om vi istället använder tillståndssumman från exempel 5.3 får vi samma sak:

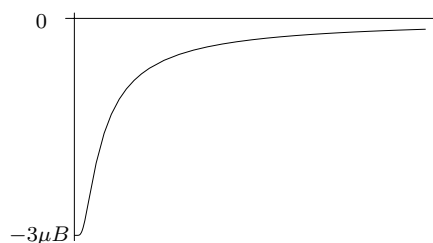
$$\begin{aligned}
 \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} 3 \ln(2 \cosh(\beta\mu B)) \\
 &= -3 \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} 2 \cosh(\beta\mu B)}{2 \cosh(\beta\mu B)} \\
 &= -3 \frac{2\mu B \sinh(\beta\mu B)}{2 \cosh(\beta\mu B)} \\
 &= -3\mu B \tanh(\beta\mu B)
 \end{aligned}$$

Nu kan vi bestämma värmekapaciteten för vårt spinn-system, beräkningen är rättfram och vi nöjer oss med att visa resultatet.

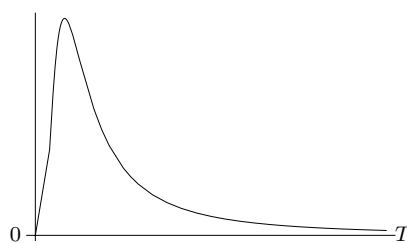
$$C_v = \frac{3(\mu B)^2}{kT^2 \cosh(\mu B/kT)}.$$

Figuren nedan visar kvalitativt hur medelvärdet av energin,  $\bar{E}$ , och värmekapaciteten beror på temperaturen.

Vid låga temperaturer dominerar Boltzmannfördelningen av konfigurationer (mikrotillstånd) med låg energi, vilket motsvarar mikrotillstånd där en majoritet av spinnen pekar upp. Då  $T \rightarrow 0$  ser vi att  $\bar{E} \rightarrow -3\mu B$ , vilket är det lägsta värdet på energin, eftersom sannolikheten för alla andra mikrotillstånd försvinner (jfr. exempel 5.3). Då temperaturen ökar blir det mer och mer sannolikt att spinnen pekar upp, och i gränsen  $T \rightarrow \infty$  blir  $\bar{E} = 0$ . För värmekapaciteten noterar vi att den går mot 0 då  $T \rightarrow 0$ . Det här egenskapen observeras i system med ett ändligt antal tillstånd (i motsats till t.ex. ideal gas).



(f)  $\bar{E} = U$  som funktion av  $T$



(h)  $C_v$  som funktion av  $T$

**Exempel 5.5** Bestäm entropin för vårt exemplsystem av  $N = 3$  fria spinn.

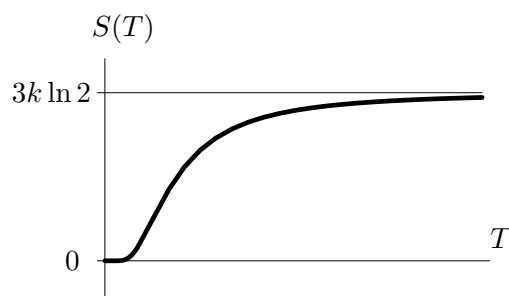
Eftersom  $P_n = e^{-\beta E_n} / (2 \cosh(\beta\mu B))^3$  har vi  $\ln P_n = -\beta E_n - 3 \ln(2 \cosh(\beta\mu B))$ , och från "informationsentropin"

$$S = -k \sum_{n=1}^8 P_n \ln P_n = -k \sum_{n=1}^8 P_n [-\beta E_n - 3 \ln(2 \cosh(\beta\mu B))]$$

Summan över den första termen ger  $k\beta\bar{E}$ , medan den andra termen ger  $3k \ln(2 \cosh(\beta\mu B))$  (pga  $\sum_n P_n = 1$ ), dvs

$$S = 3k \ln(2 \cosh(\beta\mu B)) - 3k\beta\mu B \tanh(\beta\mu B).$$

Entropins temperaturberoende ser ut så här:



Vi ser att  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ , och  $\lim_{T \rightarrow \infty} S = 3k \ln 2$ , detta eftersom den andra termen försvinner i högtemperaturgränsen. Det är lika med  $k \ln 2^3 = k \ln 8$ , för att det finns åtta tillstånd som alla är lika sannolika vid mycket hög temperatur.

**Exempel 5.6** Beräkna Helmholtz fria energi för  $N = 3$  fria spinn.

Vi har redan beräknat tillståndssumman i exempel 5.3, så resultatet blir direkt

$$F = -3kT \ln(2 \cosh(\mu B/kT)) = -\frac{3}{\beta} \ln(2 \cosh(\beta\mu B)).$$

Vi kan beräkna entropin igen via  $S = -\partial F / \partial T$ , vilket är betydligt enklare än att använda den mikrokanoniska ensemblen, och resultatet blir identiskt med det i exempel 5.5.



## 6 Stor kanonisk ensemble

Vi har hittills bara studerat system där antalet frihetsgrader  $N$  är bevarat, dvs system som termodynamiskt motsvarar slutna system. Men vissa fenomen bygger på att systemet kan utväxla partiklar (frihetsgrader) med en reservoar, vilket man kan uttrycka som att frihetsgrader kan "skapas" och "förintas" i delsystemet (när de egentligen transporteras från eller till reservoaren). Den vanligaste ensemblen i ett sådant sammanhang är den *stora kanoniska ensemblen*, som är definierad för fixa värden på  $T$ ,  $V$  och  $\mu$  (den kemiska potentialen). Termodynamiskt motsvarar detta ett system som är i kontakt med en generaliserad reservoar med vilken systemet kan utbyta värme och frihetsgrader (partiklar), således måste vi tillåta mikrotillstånd med olika värden på  $E$  och  $N$ , dvs både energin och partikelantalet fluktuerar.

Sannolikhetsfördelningen i den stora kanoniska ensemblen ges av

$$P_n = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \quad (6.1)$$

vilket kallas *Gibbsfördelningen*, där

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \quad (6.2)$$

kallas den stora tillståndssumman. I uttrycken ovan betecknar  $n$  ett mikrotillstånd i den stora kanoniska ensemblen, vilket alltså är mängden av alla mikrotillstånd förenliga med en given volym. Speciellt måste vi tillåta mikrotillstånd med godtyckligt antal frihetsgrader. Om vi med  $C_N$  menar den kanoniska ensemblen för ett givet system bestående av  $N$  partiklar och med fix volym  $V$  så är den stora kanoniska ensemblen  $\mathcal{K}$  alltså unionen av alla  $C_N$  för olika *möjliga* värden på  $N$ :

$$\mathcal{K} = C_0 \cup C_1 \cup C_2 \cup \dots \cup C_N \cup \dots$$

Beroende på det specifika systemet vi studerar så behöver det inte vara så att det finns mikrotillstånd för godtyckligt värde på  $N$ , utan ibland är även den stora kanoniska ensemblen en ändlig mängd. Även när det finns mikrotillstånd för godtyckliga  $N$  så förenklas ofta bestämningen av ensemblen, och beräkningen av motsvarande tillståndssumma, av att frihetsgraderna är identiska bosoner eller fermioner vilka, som vi skall se, uppfyller vad som kallas Bose-Einstein- respektive Fermi-Dirac-statistik. Om vi introducerar *fugaciteten*  $z = e^{-\beta\mu}$  kan vi skriva om (6.2) som

$$\mathcal{Z}(T, V, z) = \sum_N \sum_{n_N} z^{n_N} e^{-\beta E_{n_N}} = \sum_N Z(T, V, N) \quad (6.3)$$

där  $n_N$  betecknar ett mikrotillstånd med  $N$  frihetsgrader, och  $Z(T, V, N)$  är den kanoniska tillståndssumman för givna  $T$ ,  $V$ , och  $N$ .

Det finns även en termodynamisk potential associerad till den stora kanoniska ensemblen, den stora kanoniska potentialen (eller Landaupotentialen):

$$\Xi = -kT \ln \mathcal{Z}.$$

Utgående från  $\Xi$  kan vi beräkna termodynamiska egenskaper enligt

$$\begin{aligned} \bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \mu} \Xi(T, V, \mu) \\ S &= -\frac{\partial}{\partial T} \Xi(T, V, \mu) \\ P &= -\frac{\partial}{\partial V} \Xi(T, V, \mu) \end{aligned}$$

**Exempel 6.1** Tag ett system att vara en gitterpunkt i ett kristallgitter som antingen är tillsatt av en elektron (som har spinn  $\frac{1}{2}$ ), eller är ledig. Om gitterpunkten är ledig så är energin för vårt system  $\Delta$ , sitter där en elektron så är energin  $-\Delta$ . Givet att vårt system är i jämvikt med resten av kristallgittret, vilket kan betraktas som en generaliserad reservoar med temperatur  $T$  och kemisk potential  $\mu$ , bestäm den stora kanoniska ensemblen och stora kanoniska tillståndssumman.

Ensemblen är

$$\left\{ \underbrace{\bullet}_{n=1}, \underbrace{\uparrow}_{n=2}, \underbrace{\downarrow}_{n=3} \right\}$$

där det första mikrotillståndet motsvarar att gitterpunkten är ledig, och de båda övriga tillstånden motsvarar elektronens två möjliga tillstånd spinn upp och spinn ner. Energierna för mikrotillstånden är enligt uppgift

$$E_1 = \Delta, E_2 = -\Delta, E_3 = -\Delta$$

vilket ger den stora kanoniska tillståndssumman

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=1}^3 e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = e^{-\beta\Delta} + e^{-\beta(-\Delta - \mu)} + e^{-\beta(-\Delta - \mu)} = e^{-\beta\Delta} + 2e^{\beta(\Delta + \mu)}$$

Vi beräknar snabbt  $\bar{N}$ :

$$\bar{N} = \sum_{n=1}^3 N_n P_n = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n=1}^3 N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \frac{2e^{\beta(\Delta + \mu)}}{e^{-\beta\Delta} + 2e^{\beta(\Delta + \mu)}}$$

I gränsen  $T \rightarrow 0$  ser vi att  $\bar{N} \rightarrow 1$  om  $2\Delta + \mu > 0$  och  $\bar{N} \rightarrow 0$  om  $2\Delta + \mu < 0$  ( $\bar{N} \rightarrow 2/3$  om  $2\Delta + \mu = 0$  precis). I gränsen  $T \rightarrow \infty$  har vi  $\bar{N} \rightarrow 2/3$ .

Varför måste vi dela upp det i två fall för  $T \rightarrow 0$ ? Sannolikheterna  $P_n$  beror på kombinationen  $E_n - \mu N_n$ . Den kombinationen är  $\Delta$  för tillstånd  $n = 1$ , men den är  $-\Delta - \mu$  för tillstånd  $n = 2$  och  $3$ . Om  $\mu < -2\Delta$  är den senare kombinationen lägre än den förra, så då har tillståndet utan någon elektron har större sannolikhet än de med elektron i gränsen  $T \rightarrow 0$ , trots att de senare har lägre energi.

## 6.1 Oskiljbara partiklar, bosoner och fermioner

Vi behöver lära oss lite mer om hur kvantmekaniska partiklar beter sig för att komma vidare.

### Ensembler för oskiljbara partiklar

Kom ihåg att identiska fria partiklar i kvantmekanik är *oskiljbara* dvs om, i ett system av partiklar, partikel  $i$  är i tillstånd  $n_i$  och partikel  $j$  är i tillstånd  $n_j$ , så är detta *samma* mikrotillstånd som när partikel  $i$  är i tillstånd  $n_j$  och partikel  $j$  är i tillstånd  $n_i$  (förutsatt att mikrotillstånden i övrigt är identiska). I synnerhet betyder detta att vi inte kan numrera eller namnge individuella partiklar i ett system. Om vi betraktar ett system av 3 stycken fria spinnvariabler, där dessa nu även antages vara fria att röra sig i rummet (t.ex. kan vi tänka oss ett antal icke-växelverkande elektroner som rör sig fritt) så gäller

$$\uparrow\uparrow\downarrow = \uparrow\downarrow\uparrow = \downarrow\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow\downarrow = \downarrow\uparrow\downarrow = \downarrow\downarrow\uparrow.$$

Den kanoniska ensemblen har därför endast 4 element för oskiljbara spinn, till skillnad mot  $N = 3$  åtskiljbara spinn där den kanoniska ensemblen har 8 element.

Hur beskriver vi ett mikrotillstånd för ett system av oskiljbara partiklar? Antag att varje partikel kan befinna sig i ett uppräknligt antal tillstånd som vi betecknar ett heltal  $p$ . Vi kan inte beskriva ett mikrotillstånd genom att, som tidigare, ange att partikel 1 befinner sig i tillstånd  $p_1$ , partikel 2 i

tillstånd  $p_2$ , etc. Istället kan vi endast ange hur många partiklar som befinner sig i, eller "ockuperar" eller "befolkar" eller "besätter", ett givet tillstånd. Definiera därför

$$n_p = \text{antalet partiklar (eller frihetsgrader) i tillstånd } p$$

vilket kallas *besättningstalet*. Om vi använder den mikrokanoniska eller den kanoniska ensemblen så är antalet partiklar,  $N$ , konstant, och vi måste därför kräva

$$N = \sum_p n_p \quad (6.4)$$

där vi summerar över alla möjliga tillstånd för en enskild partikel. Ett mikrotillstånd specificeras av antalet partiklar i var och ett av enpartikel-tillstånden, dvs av mängden av alla besättningstal,  $\{n_p\}$ . Om energin för en partikel i tillstånd  $p$  är  $\epsilon_p$  kan vi skriva den totala energin för ett mikrotillstånd specificerat av besättningstalen  $\{n_p\}$  som

$$E = \sum_p n_p \epsilon_p \quad (6.5)$$

Vi kan nu ge enkla regler för hur vi beskriver de mikrokanoniska, kanoniska, och stora kanoniska ensemblerna i termer av besättningstal.

Den mikrokanoniska ensemblen  $\mathcal{M}_{E,N}$  för ett system med  $N$  partiklar och med totala energin  $E$  är mängden av alla mikrotillstånd  $\{n_p\}$  som uppfyller (6.4) och (6.5), dvs

$$\mathcal{M}_{E,N} = \{ \{n_p\} \mid \sum_p n_p = N, \sum_p n_p \epsilon_p = E \} \quad (6.6)$$

där det vertikala strecket "|" betyder "sådana att". (Notera:  $N = \sum_p n_p$  är alltid en sann ekvation, men frågan är om  $N$  är ett givet konstant tal eller ett medelvärde  $\bar{N}$ . Där ingen förvirring kan uppstå skriver man ibland  $N$  även när man borde skriva  $\bar{N}$ .)

Den kanoniska ensemblen  $\mathcal{C}_N$  för ett system med  $N$  partiklar är mängden av alla mikrotillstånd  $\{n_p\}$  som uppfyller (6.5), dvs

$$\mathcal{C}_N = \{ \{n_p\} \mid \sum_p n_p = N \} \quad (6.7)$$

I den stora kanoniska ensemblen  $\mathcal{K}$  är alla mikrotillstånd tillgängliga, dvs

$$\mathcal{K} = \{ \{n_p\} \} \quad (6.8)$$

Vi undvek ovan att tala om volymen  $V$ . I kvantmekanik dyker volymen oftast upp när vi för en enskild partikel bestämmer dess möjliga tillstånd, och energierna i dessa tillstånd (jfr t.ex. energin för en partikel i en tredimensionell kubisk låda). Om vi antar att vi vet  $\epsilon_p$  för alla  $p$  har vi därmed redan implicit tagit hänsyn till volymen hos systemet, och i de tillämpningar vi tar upp har volymen ingen annan effekt.

**Exempel 6.2** Betrakta ett system av  $N = 2$  oskiljbara partiklar som var och en kan befinna sig i tillstånden 1, 2, och 3. Bestäm den kanoniska ensemblen för systemet.

Vi har tre tillstånd, och därmed också tre besättningstal  $n_1$ ,  $n_2$ , och  $n_3$ , och eftersom  $n_1 + n_2 + n_3 = 2$  blir den kanoniska ensemblen

$$\mathcal{C} = \{(n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 0), (n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 0), (1, 0, 1), (0, 2, 0), (0, 1, 1), (0, 0, 2)\}$$

**Exempel 6.3** Antag för samma system som ovan att enpartikel-energierna i de olika tillstånden är  $\epsilon_1 = -\Delta$ ,  $\epsilon_2 = 0$ ,  $\epsilon_3 = \Delta$ . Bestäm den mikrokanoniska ensemblen svarande mot  $E = 0$ .

Förutom tvånget  $n_1 + n_2 + n_3 = 2$  måste vi nu också kräva  $\epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + \epsilon_3 n_3 = -\Delta n_1 + 0 \cdot n_2 + \Delta n_3 = 0$ . Detta ger den mikrokanoniska ensemblen:

$$\mathcal{M} = \{(0, 2, 0), (1, 0, 1)\}$$


---

## Bosoner och fermioner

Det är ett empiriskt faktum att alla partiklar vi observerar antingen är *bosoner* eller *fermioner*.

Identiska bosoner uppvisar *Bose-Einstein*-statistik

$$n_p \in \{0, 1, 2, \dots\} \quad (6.9)$$

dvs hur många bosoner som helst kan befinna sig i samma tillstånd.

Identiska fermioner uppvisar *Fermi-Dirac*-statistik

$$n_p \in \{0, 1\} \quad (6.10)$$

dvs maximalt två fermioner kan befinna sig i ett och samma tillstånd, vilket är ett sätt att uttrycka Paulis uteslutningsprincip. Ett något mer sofistikerat sätt att karakterisera bosoner och fermioner på är att säga att bosoner är partiklar vars flerpartikel-vågfunktioner är symmetriska, medan fermioners flerpartikel-vågfunktioner är antisymmetriska.

Huruvida frihetsgraderna i ett system är bosoner eller fermioner spelar stor roll för systemets termodynamik.

---

**Exempel 6.4** Bestäm den kanoniska ensemblen samt tillståndssumman för ett system av 3 st fria identiska fermioner, som var och en kan befinna sig i tillstånden 1, 2, 3, 4, med energierna  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ .

Ensemblen är

$$\{(n_1, n_2, n_3, n_4)\} = \{(1, 1, 1, 0), (1, 1, 0, 1), (1, 0, 1, 1), (0, 1, 1, 1)\}$$

och tillståndssumman blir alltså

$$Z = \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_p n_p \epsilon_p} = e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_4)} + e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_3 + \epsilon_4)} + e^{-\beta(\epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4)}.$$


---

Det är av intresse att veta medelvärdet av besättningstalet, dvs  $\overline{n_p}$ , för ett givet tillstånd  $p$ . För att bestämma detta väljer vi vårt system att ha alla partiklar i tillstånd  $p$ . Eftersom  $n_p$  tar olika värden i olika mikrotillstånd så är detta antal inte bevarat, och vi måste använda den stora kanoniska ensemblen för att beräkna  $\overline{n_p}$ . Den stora kanoniska tillståndssumman skriver vi som

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_p &= \sum_{n_p} e^{-\beta(n_p \epsilon_p - \mu n_p)} \\ &= \sum_{n_p} e^{-\beta n_p (\epsilon_p - \mu)} \end{aligned} \quad (6.11)$$

eftersom  $n_p$  är precis antalet partiklar i vårt system, och energin för var och en av partiklarna är energin  $\epsilon_p$  i tillståndet  $p$ . Elementen i den stora kanoniska ensemblen är givna av antalet partiklar i tillstånd  $p$ , och vi summerar över alla  $n_p = 0, 1, 2, \dots$

Om våra partiklar är fermioner så kan  $n_p$  endast ta värdena 0 och 1, dvs

$$\mathcal{Z}_p = 1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}.$$

Landaupotentialen ges av

$$\Xi_p = -kT \ln \mathcal{Z}_p = -kT \ln \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)} \right)$$

och vi beräknar  $\overline{n_p}$  som

$$\overline{n_p} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Xi_p = kT \frac{\beta e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}},$$

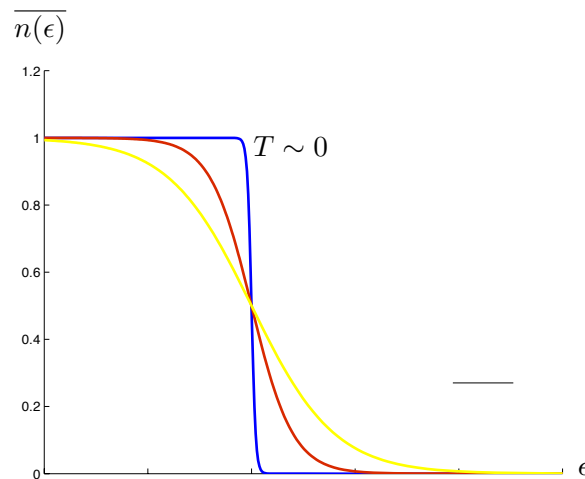
dvs

$$\boxed{\overline{n_p} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1}} \quad (6.12)$$

vilket kallas *Fermi-Dirac-fördelningen*. Om energinivåerna ligger tätt, så vi kan anta att energin  $\epsilon$  är en kontinuerlig variabel, skriver vi

$$\overline{n(\epsilon)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}. \quad (6.13)$$

Figuren nedan visar Fermi-Dirac-fördelningen för tre olika temperaturer. Då  $T \rightarrow 0$ , dvs  $\beta \rightarrow \infty$ , blir



FIGUR 10: Fermi-Dirac fördelningen för tre olika temperaturer. Den flackaste kurvan motsvarar högst temperatur, medan den brantaste kurvan motsvarar en mycket låg temperatur.

Fermi-Dirac fördelningen en stegfunktion

$$\overline{n(\epsilon)} = \begin{cases} 1 & \epsilon < \mu \\ 0 & \epsilon > \mu \end{cases}$$

Energien där fördelningen ändras diskontinuerligt, dvs  $\epsilon = \mu$ , kallas *Fermienergin*, och brukar betecknas  $\epsilon_F$  eller  $E_F$ . Fermienergin är den energi sådan att vid temperaturen  $T = 0$  så är alla tillstånd med energi lägre än Fermienergin tillsatta, medan alla tillstånd med högre energi är tomma.

Om våra partiklar istället är bosoner kan besättningstalet ta alla möjliga värden. Vi antar här att  $N$  är väldigt stort, och väljer vårt system att vara enpartikel-tillståndet  $p$ . Den stora kanoniska tillståndssumman blir

$$\mathcal{Z}_p = \sum_{n_p=0}^N e^{-\beta n_p(\epsilon_p - \mu)} \approx \sum_{n_p=0}^{\infty} \left( e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)} \right)^{n_p}.$$

Med  $N$  stort är approximationen ovan god, alternativt kan vi säga att vi studerar vårt system i den termodynamiska gränsen. Serien är geometrisk, och konvergerar endast om  $|e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}| < 1$ , så vi kräver att  $\epsilon_p > \mu$  för alla  $p$ . För många system så är den lägsta energinivån (dvs energin för grundtillståndet) 0, och vi kräver därför att  $\mu < 0$ . Om vi summerar ihop den geometriska serien får vi resultatet

$$\mathcal{Z}_p = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}} \quad (6.14)$$

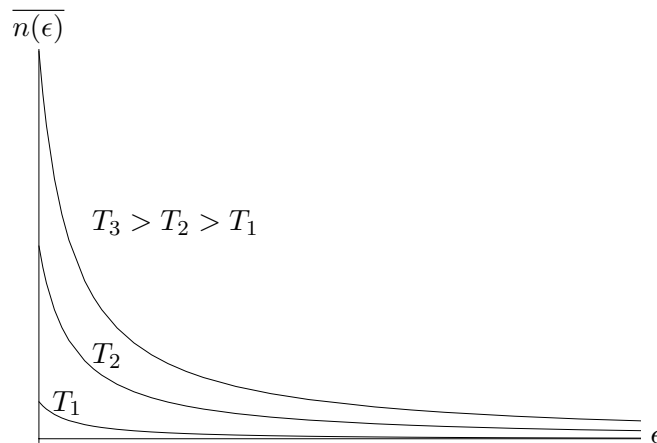
och vi beräknar på samma sätt som i Fermi-Dirac-fallet medelvärdet av besättningstalet. Resultatet blir här

$$\overline{n}_p = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \quad (6.15)$$

vilket kallas *Bose-Einstein-fördelningen*. Om vi antar att  $\epsilon$  är en kontinuerlig variabel skriver vi

$$\overline{n(\epsilon)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}. \quad (6.16)$$

Formellt liknar denna fördelning (6.12), men deras egenskaper skiljer sig drastiskt. Skillnaden i tecken i nämnaren ger att Bose-Einstein-fördelningen aldrig blir diskontinuerlig, för låga temperaturer blir fördelningen smalare och smalare, och centreras kring lägre energier. Fysikaliskt är skillnaden att varje energinivå kan ockuperas av ett godtyckligt antal bosoner, och den lägsta energinivån motsvarar helt enkelt fallet då alla partiklar i systemet har lägsta energin.



FIGUR 11: Bose-Einstein fördelningen för tre olika temperaturer

Vanligtvis kallas gränsen då temperaturen blir hög, eller alternativt, då  $\overline{n}_p \ll 1$  för alla  $p$ , för den klassiska gränsen<sup>10</sup>. Om  $\overline{n}_p \ll 1$  så gäller  $e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} \gg 1$ , och vi kan approximera både Fermi-Dirac-fördelningen och Bose-Einstein-fördelningen med

$$\overline{n}_p \approx e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)} \quad (6.17)$$

vilket kallas Maxwell-(Boltzmann)-fördelningen (inte att förväxla med hastighetsfördelningen för fria klassiska partiklar). Denna fördelning motsvarar åtskiljbara partiklar, så vi kallar detta fall för Maxwell-(Boltzmann)-statistik.

Sammanfattningsvis kan vi skriva fördelningsfunktionerna som

$$\overline{n(\epsilon)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + \gamma} \quad (6.18)$$

<sup>10</sup>Kvanteffekter framstår tydligast då många tillstånd har låg energi, dvs vid låga temperaturer. Vid tillräckligt höga temperaturer, då en stor andel partiklar har hög energi, blir kvanteffekterna i det här sammanhanget osynliga. Detta kan man förstå från korrespondensprincipen som säger att i gränsen då kvanttalen blir stora så återfår vi klassisk mekanik.

där

$$\gamma = \begin{cases} 1 & \text{Fermi-Dirac} \\ -1 & \text{Bose-Einstein} \\ 0 & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Vi kan använda fördelningarna ovan för att beräkna diverse storheter. T.ex. kan vi för ett öppet system beräkna

$$\bar{N} = \sum_p \bar{n}_p$$

eller för ett ej isolerat system

$$\bar{E} = \sum_p \bar{n}_p \epsilon_p.$$

Det är ofta svårt att beräkna serier likt dessa, och det är betydligt enklare om vi antar att  $\epsilon$  är en kontinuerlig variabel. Men, kom ihåg att uttrycken (6.13) och (6.16) ger medelvärdet av besättningstalet i *ett* tillstånd med energin  $\epsilon$ . Det kan finnas flera tillstånd med samma energi, dvs energin kan vara degenererad (se t.ex. partikel i tredimensionell låda). För att kunna använda fördelningarna  $\bar{n}(\epsilon)$  behöver vi därför också veta *tillståndstätheten*  $g(\epsilon)$ , dvs funktionen sådan att  $g(\epsilon)d\epsilon$  är antalet tillstånd (för en enskild partikel) i intervallet  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ . Vi har stött på denna funktion tidigare i avsnittet om mikrokanonisk ensemble. För att beräkna t.ex. medelvärdet på energin använder vi därför istället

$$\bar{E} = \int \epsilon \bar{n}(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$$

där integralen löper över alla tillåtna energier för en enskild partikel.

## 6.2 Ideala kvantgaser

Den mest uppenbara tillämpningen av det vi just lärt oss är på system av fria partiklar. Vi gjorde detta i grundkompendiet, först rent klassiskt, sedan utgående från kvantmekanik och i den mikrokanoniska ensemblen. I det senare fallet tog vi hänsyn till att partiklarna är oskiljbara endast genom att dela slutresultatet med  $N!$ , dvs antalet permutationer av de  $N$  partiklarna. Det kommer snart att bli uppenbart att detta inte ger exakt rätt svar, utan bara en (mer eller mindre bra, beroende på temperaturen) approximation. Här behandlar vi ideala gaser mer noggrant, där vi skiljer på om partiklarna är fermioner eller bosoner.

### Ideal Fermigas

Låt oss börja med en ideal gas av fermioner, dvs vad som brukar kallas ideal fermigas eller fri fermigas. Detta ger med stor noggrannhet egenskaperna hos ledningselektronerna i en metall, vilket kan vara något överraskande eftersom elektroner är elektriskt laddade och påverkar varandra med elektromagnetiska krafter. Vi studerar igen  $N$  kvantmekaniska partiklar i en kubisk låda med sidan  $L$ , dvs volymen är  $V = L^3$ . Diskussionen om enpartikel-tillstånd och motsvarande energier i avsnittet om mikrokanonisk ensemble gäller fortfarande, men vi tar nu dessutom hänsyn till att partiklarna är fermioner. Spinn-statistik-teoremet för partiklar som kan röra sig i tre (eller fler) dimensioner (se godtycklig bok i avancerad kvantmekanik) säger att fermioner har halvtaligt spinn medan bosoner har heltaligt spinn. Med andra ord, fermioner kan ha spinn  $1/2, 3/2$ , osv. och bosoner kan ha spinn  $0, 1$ , osv. Speciellt har elektronen spinn  $1/2$ .<sup>11</sup> En partikel med spinn  $j$  har  $2j + 1$  frihetsgrader (vågfunktionen är en vektor med  $2j + 1$  komponenter), dvs en elektrons vågfunktion har två komponenter och antalet tillstånd med given energi är därför dubbla antalet som räknades i grundkompendiet. Enkelt uttryckt, för varje trippel  $(n_x, n_y, n_z)$  har en elektron två tillstånd, ett med spinn upp och det andra med spinn ner. Vi antar i fortsättningen att vi studerar en gas av elektroner.

<sup>11</sup>Man stöter på partiklar sammansatta av mer fundamentala partiklar med många olika värden på spinnet, men de enda fermioniska elementarpartiklarna som har observerats har spinn  $1/2$ .

Antag först att  $T = 0$ , dvs vi betraktar grundtillståndet hos en fri fermigas där Fermi-Dirac fördelningen ges av

$$\overline{n(\epsilon)} = \begin{cases} 1 & \epsilon < \mu \\ 0 & \epsilon > \mu \end{cases}$$

Vi kan bestämma  $\mu$  vid  $T = 0$  (vilket är lika med Fermi-energin  $\epsilon_F$ ) genom att använda

$$N = \int_0^\infty \overline{n(\epsilon)} g(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon. \quad (6.19)$$

Vi har redan bestämt  $g(\epsilon)$  i grundkompendiet, men eftersom elektronen kan ha spinn upp eller ner måste vi multiplicera resultatet med 2, vilket ger

$$g(\epsilon) = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} = V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2}. \quad (6.20)$$

Insatt i (6.19) ger integralen

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Uttryckt i partikeltätheten  $\rho = N/V$  har vi visat

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}. \quad (6.21)$$

Definiera *Fermirörelsemängden*  $p_F$  via  $\epsilon_F = p_F^2/2m$ . Vid  $T = 0$  är alla tillstånd med rörelsemängd mindre än  $p_F$  tillsatta, och alla andra tillstånd är tomma. Ytan i rörelsemängdsrummet som separerar tillsatta och tomma tillstånd vid  $T = 0$  kallas *Fermiytan*. Vi har just visat att Fermiytan för en ideal gas är en sfär med radien  $p_F$ . Medelenergin för en partikel vid  $T = 0$  ges av

$$\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon \cdot g(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_F.$$

Eftersom energin inte fluktuerar vid  $T = 0$  är den totala energin för systemet en väldefinierad storhet, med värdet

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F = \frac{3}{5} N (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{2/3}. \quad (6.22)$$

Eftersom  $F = U - TS$  så ser vi att vid  $T = 0$  har vi  $F = U (= E)$ , och vi kan använda  $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$  och (6.22) för att bestämma trycket:

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} [\dots] V^{-2/3} = \frac{2}{3} [\dots] V^{-5/3} = \frac{2}{3V} E. \quad (6.23)$$

Om vi kombinerar (6.22) och (6.23) får vi

$$P = \frac{2}{5} \rho \epsilon_F. \quad (6.24)$$

Det faktum att trycket i en ideal fermigas är skilt från noll även vid temperaturen  $T = 0$  är en direkt konsekvens av Pauliprincipen, som hindrar fler än två (en för varje riktning på spinnet) elektroner att ha den lägsta energin. Trycket hos en fermigas vid noll temperatur kallas även *degenerationstryck*.

Med lite möda kan man nu beräkna övriga termodynamiska storheter för en ideal fermigas, och för höga temperaturer finner man allmänna gaslagen och andra kända uttryck. För  $0 < T \ll T_F$ , där Fermitemperaturen  $T_F$  är definierad av  $\epsilon_F = kT_F$ , finner man dock avvikelser från de klassiska resultaten. Värmekapaciteten ges t.ex. av

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F} \quad (6.25)$$



(se Gould & Tobochnik) vilket förklarar värmekapaciteten vid låga temperaturer för metaller, som är linjär i  $T$ .

Ett flertal fysikaliska fenomen är relaterade till degenerationstryck. Ett par av de mest spektakulära är trycket i elektrongasen hos vita dvärgar (en klass av väldigt kompakta stjärnor), och trycket i "neutrongasen" i neutronstjärnor. I båda fallen är det just ett degenerationstryck som hindrar stjärnan från att kollapsa under sin egen gravitation. (I mindre kompakta stjärnor som t.ex. solen är det däremot som du säkert vet trycket från förbränningen av bränslet tillräckligt för att hindra stjärnan från att kollapsa.)

## Ideal Bosegas och Bose-Einstein-kondensation

Antag nu att vi studerar en gas av  $N$  fria bosoner, säg med spinn 0. Bara en elementarpartikel har hittats med spinn noll<sup>12</sup> men det finns gott om sammansatta partiklar som har spinn 0. Ett exempel på en spinn 0-partikel är en <sup>4</sup>He-atom, och dessa spelar en roll i det som följer. Om vi betraktar ett slutet system så är  $N$  bevarat, och vi kan uttrycka detta i termer av Bose-Einstein-fördelningen:

$$N = \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1}. \quad (6.26)$$

Med samma motivation som i mikrokanoniska ensemblen ersätter vi de diskreta energinivåerna med en kontinuerlig variabel  $\epsilon$ , och tar hjälp av tillståndstätheten från mikrokanoniska ensemblen. Den lägsta energin för en partikel i kubisk låda är  $\frac{3\hbar^2}{8mL^2}$ , och för enkelhets skull normerar vi om energin så att den lägsta energin blir 0 (detta kan aldrig påverka fysiken, alla observerbara storheter är endast relaterade till skillnader mellan olika energier),  $\epsilon$  tar då alla reella värden mellan 0 och  $\infty$ . Uttrycket ovan för  $N$  tar formen

$$N = V \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} d\epsilon. \quad (6.27)$$

Kom ihåg från härledningen av Bose-Einstein-fördelningen att  $\mu < 0$  med nödvändighet. Eftersom integralen i (6.27) måste ha samma värde oberoende av temperaturen, eftersom  $N$  är givet, så drar vi slutsatsen att  $|\mu|$  minskar, dvs  $\mu$  ökar, då  $T$  minskar. Eftersom  $\mu < 0$  så är det möjligt att  $\mu \rightarrow 0$  för någon *kritisk temperatur*  $T_c$ . Denna temperatur bestäms av

$$N = V \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\epsilon/kT_c} - 1} d\epsilon \quad (6.28)$$

Integralen kan lösas (se Gould & Tobochnik) med resultatet

$$kT_c = 3.31 \frac{\hbar^2}{m} \rho^{2/3} \quad (6.29)$$

där  $\rho = N/V$ .

Det är dock lätt att inse att något inte är som det ska med (6.27). Faktorn  $\epsilon^{1/2}$  kommer från tillståndstätheten  $g(\epsilon)$  vilket innebär att  $g(0) = 0$ , men vi vet att det finns ett tillstånd med  $\epsilon = 0$ . När vi räknar  $N$  med uttrycket (6.27) så räknar vi alltså alla partiklar *utom* de som befinner sig i tillståndet med lägst energi. Detta är en direkt konsekvens av att vi approximerat de diskreta energinivåerna med ett kontinuum, vilket uppenbarligen inte är en bra approximation för väldigt låga energier. Om temperaturen är tillräckligt hög befinner sig väldigt få partiklar i grundtillståndet, och integralen ger nästan korrekt värde, men för mycket låga temperaturer kan det hända att vi får en väsentlig avvikelser från det korrekta svaret. Vi kan kompensera detta genom att, för hand, addera antalet partiklar i grundtillståndet, vilket ger

$$N = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + V \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} d\epsilon \quad (6.30)$$

<sup>12</sup>Higgspartikeln som upptäcktes 2012-07-04 antas tills vidare vara elementär, fast det är inte klart än!

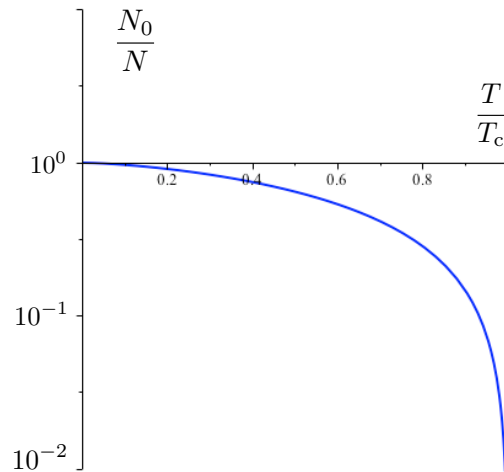
Då  $T < T_c$  är den kemiska potentialen 0, och integralen i (6.27) ger alltså antalet partiklar  $N_{\epsilon > 0}$  i tillstånd andra än grundtillståndet. Resultatet blir

$$N \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

vilket implicerar att antalet partiklar i grundtillståndet,  $N_0$ , ges av

$$N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]. \quad (6.31)$$

som vi visar i fig. 12. Det spektakulära med (6.31) är att även om  $0 < T < T_c$ , så befinner sig ett *mak-*



FIGUR 12: Approximativa ekvationen (6.31). Jfr. Wikipedia "Bose gas" med exakta lösningar.

*roskopiskt antal* partiklar i grundtillståndet, tillståndet med lägst energi. Effekten kallas *Bose-Einstein-kondensation*, dvs vad som händer är att för låga temperaturer ( $T < T_c$ ) så kondenserar en makroskopisk mängd av gasen ner till tillståndet med lägst energi. Bose-Einstein-kondensatet är en helt unik typ av aggregationsfas, t.ex. kan man kvantmekaniskt inte längre urskilja de individuella frihetsgraderna som kondenserade, utan hela ämnet är ett enda *rent* kvanttillstånd. Vad som brukar nämnas som första exemplet på Bose-Einstein-kondensation är fasövergången från vätska till supraflytande fas i  $^4\text{He}$  vid  $T_c = 2.17\text{K}$ . Med tanke på att Bose-Einstein-kondensation är något som förekommer i system av fria bosoner och vätskor är system av relativt starkt växelverkande partiklar, så kan det verka märkligt att just fasövergången från vätska till supraflytande fas är ett exempel på Bose-Einstein-kondensation. Faktum är att det är ett exempel på Bose-Einstein-kondensation, men det är inte  $^4\text{He}$  atomerna som kondenserar utan kollektiva excitationer hos vätskan, en typ av s.k. *kvasipartiklar*. Det första exemplet på ett direkt BE-kondensat observerades 1995 (se Nobelpris i fysik 2001). Systemet som användes var en gas av  $^{87}\text{Ru}$ -atomer, som kondenserar vid  $T \leq T_c = 170\text{nK}$ . Senare har även BE-kondensation observerats i system av  $^{23}\text{Na}$ -atomer, och även andra typer av system av kvasipartiklar.

Man kan naturligtvis beräkna termodynamiska egenskaper för den ideala Bosegasen, se Gould & Tobochnik.

## Fotongas och svartkroppsstrålning

En foton är en masslös boson. Den konventionella beskrivningen säger att fotoner är "kvanta" av det elektromagnetiska fältet, dvs kvantiserade elektromagnetiska vågor. Det följer att fotoner (i vakuum) inte växelverkar med varandra, och en gas av fotoner är därför en ideal Bosegas. Med en "svart kropp" menas ett system som absorberar alla fotoner som träffar systemet, för att sedan emittera all

absorberad energi via fotoner. Det emitterade foton-spektrat från en perfekt svart kropp är universellt, dvs beror inte på andra detaljer hos den svarta kroppen. Plancks strålningslag, som spelade en avgörande roll för utvecklingen av kvantmekanik, ger den utstrålade energin per volymenhet  $u$  från en svart kropp som funktion av fotonfrekvensen  $\nu$ :

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (6.32)$$

där  $c$  är ljushastigheten i vakuum. Den utstrålade energin per volymenhet i intervallet  $[\nu, \nu + d\nu]$  ges av  $u(\nu)d\nu$ .

Klassisk statistisk fysik förutsäger att  $u(\nu)$  divergerar då  $\nu \rightarrow \infty$ , vilket uppenbarligen inte kan vara sant, och Plancks härledning av strålningslagen (6.32) postulerade att den elektromagnetiska strålningen emitterades i kvanta<sup>13</sup>, vilket gav ett korrekt uttryck för svartkroppsspektrat. Vi försöker härleda Plancks strålningslag (6.32) från statistisk fysik. Vi betraktar därför ett system bestående av en gas av fotoner vid temperaturen  $T$  i volymen  $V$ . Antag för ett ögonblick att fotonerna i systemet kan ha frekvenserna  $\nu_1, \nu_2, \dots$ , dvs de kan befinna sig i tillstånd  $i$  med energierna  $\epsilon_i = h\nu_i$ ,  $i = 1, 2, \dots$ . Antalet fotoner i systemet är inte bevarat, så systemet är öppet och det är lämpligt att använda den stora kanoniska ensemblen. Eftersom fotonerna är bosoner finns inga begränsningar på besättningstalen, och eftersom antalet fotoner är obegränsat så är dessutom besättningstalen oberoende av varandra. Den stora tillståndssumman är

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu n_1 + \epsilon_2 - \mu n_2 + \dots)}$$

Vad är den kemiska potentialen för en gas av fotoner? Antalet fotoner är som sagt inte bevarat, och styrs inte heller av gasen själv utan snarare av omgivningen i form av volymen  $V$  och temperaturen  $T$ . Med andra ord kan vi sätta  $\mu = 0$ . Vi kan således skriva tillståndssumman som

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} \\ &= \left[ \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1\epsilon_1} \right] \left[ \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2\epsilon_2} \right] \dots \\ &= \prod_{p=1}^{\infty} \sum_{n_p=0}^{\infty} e^{-\beta n_p\epsilon_p} \\ &= \prod_{p=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_p}} \end{aligned} \quad (6.33)$$

Vi vill veta medelantalet fotoner i tillstånd  $p$ , men nu kan vi inte derivera med avseende på  $\mu$  när vi redan satt  $\mu = 0$ . Man kan antingen istället räkna ut medelenergin och använda att antalet fotoner i ett visst tillstånd har känd energi (se nedan) och därigenom räkna ut medelantalet fotoner, men vi kan också direkt plocka från tidigare uträkning att fotoner uppfyller Bose-Einstein-statistik, och en fotongas har kemisk potential  $\mu = 0$ , så medelvärdet på besättningstalet  $n_p$  ges av

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_p} - 1}$$

vilket här, dvs applicerat på fotoner, kallas *Planckfördelningen*. Antag att energinivåerna ligger tätt, och approximera  $\{\epsilon_p\}_p$  med en kontinuerlig variabel  $\epsilon$ . Vi behöver nu tillståndstätheten  $g(\epsilon)$  för foto-

<sup>13</sup>Plancks antagnaden var egentligen inte dessa, men är ekvivalenta med uttalandet här.

ner, vilken ges av<sup>14</sup>

$$g(\epsilon) = V \frac{\epsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \quad (6.34)$$

Sammantaget har vi följande uttryck för (medelvärde av) antalet fotoner med energi i intervallet  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ :

$$N(\epsilon)d\epsilon = g(\epsilon)\overline{n(\epsilon)}d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \quad (6.35)$$

Med substitutionen  $\epsilon = h\nu$  får vi

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

Om vi multiplicerar  $N(\nu)d\nu$  med  $h\nu = \epsilon_\nu$  får vi den *utstrålade energin* från alla fotoner i intervallet  $[\nu, \nu + d\nu]$ , och delar vi med  $V$  får vi energitätheten  $u(\nu)d\nu$ :

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1},$$

dvs precis Plancks strålningslag (6.32). Slå upp "Rayleigh-Jeans law" för en jämförelse med det klassiska resultatet (den "ultravioletta katastrofen").

Man använder de vanliga termodynamiska relationerna för att beräkna inre energin, fria energin, entropin och trycket för en fotongas (se övningsuppgifterna). Exempelvis ger detta energin:

$$U = \frac{4\sigma}{c} VT^4,$$

där  $\sigma$  är Stefan-Boltzmanns konstant. (Notera att detta inte riktigt är Stefan-Boltzmanns lag, däremot, den skiljer sig från denna med en faktor  $c/4$  som kommer från att "vända fotongasen ut och in", dvs. gå från fotongas i behållare till strålning från yta.) Läs gärna mer om värmestrålning i Cengel & Boles kap. 2 (Topic of Special Interest).

En uppgift nedan handlar om *Wiens förskjutningslag*, som säger hur maximum av energitätheten som funktion av våglängden flyttar sig med temperaturen, och hur man härleder Wiens lag från Plancks strålningslag. Det förklarar till exempel varför kolbitar glöder rött när de blir varma och hur man mäter temperaturer i stjärnor.

## 7 Tillämpningar

- Laser är en viktig tillämpning.
- Solceller. Plancks strålningslag kombinerat med konceptet termisk spänning som jag nämnde i del 1 visar att den maximala verkningsgraden hos en solcell är 34%:  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Shockley-Queisser\\_limit](https://en.wikipedia.org/wiki/Shockley-Queisser_limit)  
Tillståndsdensiteten  $\epsilon^{1/2}$  i halvledare blir  $\sqrt{\epsilon - \epsilon_g}$  där  $\epsilon_g$  är det så kallade bandgapet.  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_of\\_states#Parabolic\\_dispersion](https://en.wikipedia.org/wiki/Density_of_states#Parabolic_dispersion)  
Att tillståndsdensiteten ökar när man går in i "energibandet" ovanför  $\epsilon_g$  betyder att det blir mer absorption, så fotoner tar sig inte så djupt in i solcellen.  
En allmän introduktion är: <http://pveducation.org/>

---

<sup>14</sup>se Gould & Tobochnik för en härledning, men det är överkurs. Vi diskuterade  $g(E)$  i grundkompendiet för en massiv partikel. Skillnaden mellan massiv och masslös partikel (som vi har här) kan härledas till skillnaden i *dispersionsrelation*, dvs hur energin  $\epsilon$  beror på rörelsemängden  $\mathbf{p}$  (eller  $\mathbf{k}$ , vågvektorn). För fotoner gäller att  $\epsilon = ck$  där  $c$  är ljusets hastighet, medan för massiva icke-relativistiska partiklar gäller att  $\epsilon = (1/2)mv^2 = p^2/2m$ .

## 8 Resurser

Det finns många bra resurser som hjälpmedel för den här biten av kursen. Här är två:

- Mark Raizen, "Breaking Barriers with Maxwell's Demon", Entropi, Bose-Einstein-kondensat och säkerhetspolitik, [www.youtube.com/watch?v=1XbjiAwb7yM](http://www.youtube.com/watch?v=1XbjiAwb7yM)
- uppföljning: Testing the Maxwell-Boltzmann distribution using Brownian particles."Jianyong Mo, Akarsh Simha, Simon Kheifets and Mark G. Raizen. Optics Express 23, 2 (2015). DOI : 10.1364/OE.23.

Säg gärna till om du hittar något som du tycker är särskilt bra.

### Uppgifter

("A" för "avancerat", dvs. jämfört med kompendiet)

- A3.1** Behandla luften i atmosfären som en klassisk ideal gas med fix temperatur  $T$ . Bestäm sannolikheten  $p(z)dz$  att en molekyl i luften befinner sig inom intervallet  $[z, z + dz]$ , där  $z$  betecknar höjden över havet. Hur beror densiteten och trycket på  $z$ ?
- A3.2** Betrakta systemet av tre fria fermioner i exempel 6.4. Beräkna medelvärdet på antalet partiklar i tillstånd 1, alltså  $\overline{n_1}$ . Skissa en graf av  $\overline{n_1}$  som funktion av temperatur.
- A3.3** Ett system består av  $N = 3$  identiska fria bosoner. Var och en kan vara i tre möjliga tillstånd, med respektive energier  $0, \Delta, 2\Delta$  för någon konstant  $\Delta$ . Om systemet är i termisk kontakt, och jämvikt, med en reservoar med temperaturen  $T$ , bestäm medelenergin  $\overline{E}$ .
- A3.4** Beräkna  $\overline{E}$  och  $S$  för ett system av två fria harmoniska oscillatorer om dessa är
- a) fermioner
  - b) bosoner
- Skissa dessutom temperaturberoendet hos  $\overline{E}$  och  $S$ , och jämför beteendena då  $T \rightarrow 0$  och  $T \rightarrow \infty$ . (Ledning:  $Z_{\text{fermioner}} = \frac{1}{2}(Z_D - Z_{\text{samma}})$ , där  $Z_D = Z_1^2$  är tillståndssumman för åtskiljbara partiklar, som vi betraktat tidigare, och  $Z_{\text{samma}}$  är tillståndssumman om bägge partiklarna skulle vara i samma tillstånd.)
- A3.5\*** Bestäm medelenergin  $\overline{E}$  och värmekapaciteten för ett system av  $N$  fria fermioner, där varje fermion kan ha energierna  $\epsilon_n = n\Delta, n = 1, 2, 3, \dots$  för något  $\Delta$ .
- Ledning: Istället för att försöka lösa problemet för godtyckligt  $N$  direkt, lös det först för några låga värden på  $N$ .
- A3.6** (Tenta 2012-11-02) Antag att ett spinn i en dimension med magnetiskt moment  $\mu$  sitter i ett endimensionellt gitter och känner av dels ett "yttre" magnetfält  $B$  och dels ett "inre" magnetfält från spinnet till höger och spinnet till vänster genom ett totalt, s.k. "medelfält", med energi

$$\mu B_{\text{eff}} = 2Jm + \mu B$$

om spinnet är utmed fältet, och minus det om det är motvänt. Här är  $m$  den dimensionslösa magnetiseringen per spinn (dvs.  $m = M/\mu$ ) och  $J$  är en konstant med enheten energi som talar om hur starkt spinnen känner av varandra.

- a) Räkna ut tillståndssumman  $Z_1$ , och därigenom fria energin per spinn  $f = -kT \ln Z_1$ .
- b) Räkna ut magnetiseringen  $m$  per spinn från  $m = -\partial f / \partial B$ .
- c) Föregående uppgift producerar en ekvation för  $m$  som kan ha en nollskild ( $m \neq 0$ ) lösning även om  $B = 0$ . Över någon viss (s.k. kritisk) temperatur finns ingen sådan lösning. Vad betyder det fysikaliskt att det bara finns lösning för låga temperaturer?

**A3.7** Uppskatta degenerationsstrycket i en neutronstjärna där massdensiteten är runt  $10^{18} \text{kg/m}^3$ . (Överkurs: argumentera att en neutronstjärna där gasen är relativistisk är instabil. Läs om hypotetiska "kvarkstjärnor", och "elektrosvaga stjärnor". Tillståndsekvationen för neutronstjärnor borde egentligen ta med allmän relativitetsteori-effekter, men det är inte känt hur man gör det. Kan du?)

**A3.8** Tentauppgift 2014-10 om Wiens förskjutningslag. Siffror från exempel i Cengel & Boles.

**A3.9** Visa att för en svart kropp gäller

$$\begin{aligned} U &= \frac{4\sigma}{c} VT^4 \text{ (nästan Stefan-Boltzmanns lag, har extra faktor } 4/c) \\ F &= -\frac{4\sigma}{3c} VT^4 \\ S &= \frac{16\sigma}{3c} VT^3 \\ P &= \frac{4\sigma}{3c} T^4 = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \end{aligned}$$

där konstanten  $\sigma$  (Stefan-Boltzmanns konstant) skall bestämmas.

**A3.10\*\*** Extra-överkurs. I den hypotetiska *bosoniska strängteorin* försöker man kvantisera ett relativistiskt utsträckt objekt (en sträng) av längd  $\ell$ . Ett tillstånd  $(\mu, m)$  beskrivs av strängens "överton"  $m$  och dimension  $\mu = 1, \dots, d$ , där  $d$  är antalet rumtidsdimensioner. Tillståndssumman är:

$$Z(\ell) = c \cdot \prod_{\mu=1}^d \prod_{m=1}^{\infty} \sum_{n_{\mu m}=0}^{\infty} q^{m \cdot n_{\mu m}} \quad (8.1)$$

där  $c$  är normeringen,  $n_{\mu m}$  är besättningstalet för tillstånd  $(\mu, m)$ , och  $q = e^{-2\pi\ell}$ . a) Utifrån antalet polarisationstillstånd  $n_{\text{pol}}$  hos en foton i  $d = 3 + 1$ , gissa antalet tillstånd  $n_{\text{pol}}$  för godtyckligt  $d$ . b) Utför summorna och produkterna i  $Z(\ell)$  och uttryck den i Dedekinds  $\eta$ -funktion (slå upp den!). c) Om  $(Z(\ell))^{n_{\text{pol}}}$  uttryckt i  $\eta$  måste ha en potens av  $q$  som är heltalig, vad måste rumtidsdimensionen  $d$  vara?

## A Matematiskt bihang

### A.1 Mer om binomialfördelningen

Vi kontrollerar snabbt att fördelningen  $P_N(n)$  uppfyller villkoren för en sannolikhetsfördelning. Eftersom  $p, q > 0$  och  $\binom{N}{n} > 0$  då  $n \leq N$ , så följer att  $P_N(n) > 0$  för alla  $n < N$ . För att kontrollera att  $\sum_{n=0}^N P_N(n) = 1$  är det lämpligt att studera binomialutvecklingen av  $(p + q)^N$ :

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^N P_N(n),$$

men i en Bernoulliprocess måste  $p + q = 1$ , så  $(p + q)^N = 1$  och därmed har vi visat att alla sannolikheter adderar till 1.

Vi noterar följande "derivata-trick" (lite som i appendix A.2 i kompendiet för integraler):

$$\frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} p^{n-1} q^{N-n}.$$

Med andra ord gäller

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N = pN(p + q)^{N-1} = pN$$

där vi i sista steget har använt  $p + q = 1$ . Som förväntat får vi  $\bar{n} = 0$  om  $p = q = \frac{1}{2}$ , och  $\bar{n} = N$  om  $p = 1$ .

Derivatricket är en användbar metod. Det är intressant att bestämma variansen  $\sigma_n^2$  och standardavvikelsen  $\sigma_n$ . Vi vet att variansen ges av  $(\Delta n)^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2$ , så vi behöver beräkna  $\overline{n^2}$ .

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^N n^2 \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \Big|_{p+q=1},$$

dvs

$$\overline{n^2} = Np + N(N-1)p^2 = (Np)^2 + Np(1-p) = \bar{n}^2 + Npq. \quad (\text{A.1})$$

Vi har alltså

$$\sigma_n^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Npq, \quad \sigma_n = \sqrt{Npq}. \quad (\text{A.2})$$

Den relativa bredden på fördelningen av  $n$  blir

$$\frac{\sigma_n}{\bar{n}} = \left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}},$$

vilken minskar med antalet spinn  $N$ .

### Normalfördelningen som gräns av binomialfördelningen

Vi visar här att om vi tar gränsen  $N \rightarrow \infty$  av binomialfördelningen  $P_N(n)$ , så får vi en normalfördelning. Fakultetsfunktionen  $n!$  kan utvidgas till att vara definierad för alla positiva reella tal (m h a gammafunktionen som uppfyller  $\Gamma(n+1) = n!$  när  $n$  är ett positivt heltal), och det följer att även  $P_N(n)$  är en väldefinierad funktion för alla positiva reella tal. Vi har sett att den relativa bredden på binomialfördelningen minskar med  $N$ , och för stora värden på  $N$  kommer därför fördelningen att ha ett tydligt maximum i det mest sannolika värdet  $n^*$ , vilket sammanfaller med medelvärdet  $\bar{n} = Np$ . Låt oss därför finna ett approximativt uttryck för  $P_N(n)$  nära  $n^*$ .

Vi skulle kunna försöka att Taylorutveckla fördelningsfunktionen kring  $n^*$ , men om vi undersöker  $P_N(n)$  så ser vi att den varierar starkt kring  $n^*$  för stora  $N$ , så det är bättre att Taylorutveckla  $\ln(P_N(n))$ . Till andra ordningen har vi

$$\begin{aligned} \ln(P_N(n)) &\approx \ln(P_N(n^*)) + (n - n^*) \underbrace{\frac{d \ln(P_N(n))}{dn} \Big|_{n=n^*}}_{=0} \\ &\quad + \frac{1}{2} (n - n^*)^2 \underbrace{\frac{d^2 \ln(P_N(n))}{dn^2} \Big|_{n=n^*}}_{=-\beta < 0} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

där den linjära termen försvinner eftersom vi utvecklar kring ett extremvärde, och konstanten  $\beta$  är positiv eftersom extremvärdet är ett maximum. Vi behöver koefficienten  $\beta$ , och skriver därför ut uttrycket vi skall derivera.

$$\begin{aligned} \ln(P_N(n)) &= \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}\right) \\ &= \ln(N!) - \ln(n!) - \ln(N-n)! + \underbrace{\ln p^n}_{=n \ln p} + \underbrace{\ln q^{N-n}}_{=(N-n) \ln q} \end{aligned}$$

För att kunna arbeta med detta uttryck använder vi *Stirlings approximation* som vi skrev upp i kompendiet. En enkel beräkning visar att  $\frac{d}{dn}(\ln n - n) = \ln n$ , och insättning ovan ger

$$\frac{d}{dn} \ln(P_N(n)) \approx -\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln q \quad (\text{A.4})$$

Vi deriverar en gång till och evaluerar uttrycket i  $n = n^* = Np$ :

$$\left. \frac{d^2 \ln(P_N(n))}{dn} \right|_{n=Np} = -\frac{1}{Np} - \frac{1}{N(1-p)} = -\frac{1}{Npq}, \quad (\text{A.5})$$

dvs  $\beta = \frac{1}{Npq} = \frac{1}{\sigma_n^2}$ . Konstanten  $\ln(P_N(Np))$  beräknas på liknande vis, men där måste vi använda den noggrannare versionen av Stirlings approximation (se appendix i kompendiet). Resultatet är  $\ln(P_N(Np)) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_n^2}}$ , och om vi exponentierar (A.3) får vi slutligen

$$P_N(n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_n^2}} e^{-\frac{(n-n^*)^2}{2\sigma_n^2}}. \quad (\text{A.6})$$

Detta resultat är en konsekvens av ett mer allmänt resultat, *centrala gränsvärdesatsen*:

Sannolikhetsfördelningen för summan av  $N$  stokastiska variabler är i gränsen  $N \rightarrow \infty$  en normalfördelning, oberoende av de  $N$  enskilda variablernas fördelningar.

I fallet med binomialfördelningen så motsvarar  $P_N(n)$  sannolikhetsfördelningen för summan av  $N$  stokastiska variabler, t.ex. fria spinnvariabler. Centrala gränsvärdesatsen brukar bevisas i en grundkurs i matematisk statistik, men se även Gould & Tobochnik.

## A.2 Derivera parameter i integral

Vi vill beräkna integralen i (1.11) med ett trick. Vi tänker oss integralen

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(x-x_0)^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} \quad (\text{A.7})$$

som en funktion av parametern  $\alpha$ . Då kan vi derivera vänsterledet i (A.7) med avseende på  $\alpha$ , med resultatet

$$\frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(x-x_0)^2} dx = -2\alpha \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0)^2 e^{-\alpha^2(x-x_0)^2} dx,$$

dvs vi har visat att man kan få värdet på integralen genom att derivera en känd integral med avseende på parametern:

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0)^2 e^{-\alpha^2(x-x_0)^2} dx = -\frac{1}{2\alpha} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(x-x_0)^2} dx.$$

Om vi då stoppar in värdet på den kända integralen från (A.7) och multiplicerar med  $-1/(2\alpha)$  borde vi alltså få svaret på integralen vi är ute efter:

$$-\frac{1}{2\alpha} \frac{d}{d\alpha} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^3},$$

vilket är rätt svar på (1.11). (Man också kan visa det med t.ex. partiell integrering.)

## A.3 Bevis av $Z_N = Z_1^N$

Numrera de enskilda frihetsgraderna i systemet från 1 till  $N$  (vilket är möjligt då partiklarna är åtskiljbara). Då skriver vi den totala energin i mikrotillstånd  $n$  som

$$E_n = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(n)}$$



där  $\epsilon_i^{(n)}$  är partikel  $i$ :s energi i mikrotillståndet  $n$ . Vi kan då skriva tillståndssumman som

$$Z(\beta, V, N) = \sum_n e^{-\beta \sum_{i=1}^n \epsilon_i^{(n)}} = \sum_n e^{-\beta \epsilon_1^{(n)}} e^{-\beta \epsilon_2^{(n)}} \dots e^{-\beta \epsilon_N^{(n)}} = \sum_n \prod_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon_i^{(n)}}.$$

Det är lätt att se att vi kan byta ordning på summan och produkten om vi med summan till höger menar summan av alla enskilda tillstånd som en partikel kan vara i, dvs

$$Z(\beta, V, N) = \prod_{i=1}^N \sum_p e^{-\beta \epsilon_p^{(i)}}$$

där nu  $\epsilon_p^{(i)}$  står för partikel  $i$ :s energi i tillståndet  $p$ , och  $p$  är en parameter som beskriver de olika möjliga en-partikel tillstånden. Om alla partiklarna är identiska så är varje enskild faktor i produkten identisk, och lika med  $Z_1(\beta, V) = \sum_p e^{-\beta \epsilon_p^{(i)}}$ , och vi har därmed visat  $Z_N = Z_1^N$ .

#### A.4 Värmekapacitet som bredd

Kedjeregeln

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta}$$

ger följande:

$$C_V = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{1}{kT^2} \left[ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right].$$

Vi identifierar de två termerna i parentesen med  $\bar{E}^2$  respektive  $\bar{E}^2$  så enligt ekvation (1.2) har vi alltså visat ekvationen för värmekapaciteten i huvudtexten.

### Svar till Problem

**A1.1**  $P_3(2) = \frac{3}{8}$

**A1.2** Om avståndet är  $a = 0,5$  m så blir  $\bar{x} = Na(q - p)$  för man går  $Nap$  steg till vänster och  $Naq$  steg till höger. Variansen blir  $\sigma_x^2 = 4Na^2pq$ .

**A1.3** a)  $p = V_1/V = 1/3$ . b) Binomialfördelning för  $N_1 = N/3 = N_A/3$ . Medelvärdena är  $\bar{N}_1 = pN = (V_1/V)N = N/3$  och  $\bar{N}_2 = qN = (V_2/V)N = 2N/3$ . d) Relativa bredderna är mycket små,  $\frac{\sigma_1}{\bar{N}_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}}$ .

**A1.4**  $P(v_x \geq 0, v_y \geq 0, v_z \geq 0) = \frac{1}{8}$

**A1.5** a) 68% (det gröna området), b) Om  $\sigma$  har gått ned till  $1/5$ , borde de ha ringt ca 25 gånger fler, eftersom  $1/\sqrt{25} = 1/5$ . (Det här är en grov uppskattning.) c) Frågan menas ofta som "vad tycker alla i Sverige", så skulle man kunna ringa alla svenskar, skulle man få en "faktiskt" distribution. Den behöver ju inte se ut precis som normalfördelningen, bland annat för att det (förhoppningsvis) inte är slumpmässigt som folk sätter ett sådant betyg.

**A1.6** a) 68% igen. b)  $4 \cdot 10^{-25}$  kg = 244 u = 243 g/mol. c) De har bara oberoende lägen om de inte växelverkar.

**A1.7** a) 0. b)  $\sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \approx 220$  m/s. c)  $1,4 \cdot 10^{27}$  träffar.

**A2.1** a) 22 tillstånd. Approximationen  $\frac{1}{4}\pi 6^2 \approx 28$  är väl sådär, men blir bättre för större  $n$ . b) Det är 30 innanför  $n = 7$ , alltså 8 prickar till. (Är du osäker på om t.ex.  $(n_x = 5, n_y = 5)$  är innanför cirkeln  $n = 7$ , räkna ut  $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2} = \sqrt{50}$  som är mer än 7, alltså utanför.) Det ger en ändringskvot på  $g_0 \approx \Delta\Gamma/\Delta n = 8/1 = 8$ . Då är  $g = g_0/(2n\epsilon_0) = 8/(2 \cdot 6,5 \cdot \epsilon_0) \approx 0,62/\epsilon_0$ . Formeln i texten ger  $\pi/(4\epsilon_0) \approx 0,79/\epsilon_0$ , en hyfsad approximation.

**A2.2** 15 (åtskiljbara), resp. 4 (ej åtskiljbara)

**A2.3\*** 15 (åtskiljbara), resp. 4 (ej åtskiljbara)

**A2.4**  $\bar{E} = 3N_A \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \right)$ . För hög temperatur blir lutningen på grafen ungefär 25 J/(K·mol).

**A3.1** Antag luftmolekylerna alla har massan  $m$ . Då ges sannolikheten av  $p(z)dz = \frac{mg}{kT} e^{-mgz/kT}$ .

$$\mathbf{A3.2} \quad \bar{n}_1 = \frac{e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2+\epsilon_4)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3+\epsilon_4)}}{e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2+\epsilon_3)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2+\epsilon_4)} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3+\epsilon_4)} + e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3+\epsilon_4)}}$$

$$\mathbf{A3.3} \quad \bar{E} = \Delta \frac{e^{-\beta\Delta} + 4e^{-2\beta\Delta} + 6e^{-3\beta\Delta} + 8e^{-4\beta\Delta} + 5e^{-5\beta\Delta} + 6e^{-6\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta} + 2e^{-2\beta\Delta} + 2e^{-3\beta\Delta} + 2e^{-4\beta\Delta} + e^{-5\beta\Delta} + e^{-6\beta\Delta}}$$

$$\mathbf{A3.4} \quad \text{a) } \bar{E} = \hbar\omega \frac{1 + e^{\beta\hbar\omega} + 2e^{2\beta\hbar\omega}}{e^{2\beta\hbar\omega} - 1}, S = \frac{\hbar\omega}{T} \left[ \frac{1 + e^{\beta\hbar\omega} + 2e^{2\beta\hbar\omega}}{e^{2\beta\hbar\omega} - 1} + 1 \right] - k \ln \left( (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2 (e^{\beta\hbar\omega} + 1) \right)$$

$$\text{b) } \bar{E} = \hbar\omega \frac{2 + e^{\beta\hbar\omega} + e^{2\beta\hbar\omega}}{e^{2\beta\hbar\omega} - 1}, S = \frac{\hbar\omega}{T} \left[ \frac{2 + e^{\beta\hbar\omega} + e^{2\beta\hbar\omega}}{e^{2\beta\hbar\omega} - 1} + 2 \right] - k \ln \left( (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2 (e^{\beta\hbar\omega} + 1) \right)$$

**A3.5** och framåt: se lösningsmanual.