F7070 — Statistická fyzika a termodynamika

# 4 – Popis systému

## Zadání

Uvažujme isolovaný systém $N$ neintaragujicích částic, přičemž každá z nich může dosáhnout dvou a pouze dvou hladin energie a to právě 0 nebo $\varepsilon$ (přičemž $\varepsilon > 0$). Celková energie systému je $E$ a $n_{0,1}$ jsou obsazovací čísla.

1. Najděte entropii systému
2. Najděte pravděpodobné hodnoty $n_0$ a $n_1$; dále střední odchylku — $\overline{\Delta n^2} = \left\langle (n - \langle n \rangle)^2 \right\rangle$
3. Najděte závislost teploty systému $T$ na $E$ a ukažte, že může dosahovat i záporných hodnot
4. Co se stane, bude-li si systém se zápornou teplotou vyměňovat energii se systémem s kladnou teplotou?

## Řešení

### Entropie

Vyjádříme si partiční sumu pro systém, který má jen dvě možné hladiny energie.

$$Z = \sum_{i=1}^{n_{\max}} \mathrm{e}^{-\varepsilon_i/T} \tag{1}$$

$n_{\max} = 2$, $\varepsilon_1 = 0$ a $\varepsilon_2 = \varepsilon$. Tyto hodnoty dosadíme do (1) a sumu rozložíme na jednotlivé součty:

$$Z_1 = \mathrm{e}^{-\varepsilon_1/T} + \mathrm{e}^{-\varepsilon_2/T} \tag{2}$$

$$Z_1 = \mathrm{e}^{0} + \mathrm{e}^{-\varepsilon/T}$$

Pro celý systém tak bude $Z = Z_1^N$

$$Z = \left(1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/T}\right)^N \tag{3}$$

$$F = -T \ln Z = -T \ln Z_1^N = -TN \ln Z_1$$

$$F = -TN \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/T}\right) \tag{4}$$

Entropii $S$ spočteme jako záporně vzatou první derivaci $F$ podle $T$.

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$S = N \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/T}\right) + TN \cdot \frac{1}{1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/T}} \cdot \mathrm{e}^{-\varepsilon/T} \cdot \frac{\varepsilon}{T}$$

a po úpravě

$$\boxed{S = N \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/T}\right) + N\varepsilon \cdot \frac{1}{1 + \mathrm{e}^{\varepsilon/T}}} \tag{5}$$

## Pravděpodobné hodnoty $n_0$ a $n_1$ a střední odchylky

Spočteme pravděpodobnost stavů $P_0$ a $P_1$.

$$P_0 = \frac{e^{-\varepsilon_0/T}}{e^{-\varepsilon_0/T} + e^{-\varepsilon_1/T}}$$

$$P_0 = \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon/T}}$$

$$P_1 = \frac{e^{-\varepsilon_1/T}}{e^{-\varepsilon_0/T} + e^{-\varepsilon_1/T}}$$

$$P_1 = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon/T}}$$

Hodnata $n_0$ resp. $n_1$ je poté jen $P_0 \cdot N$, resp. $P_1 \cdot N$:

$$n_0 = \frac{N}{1 + e^{-\varepsilon/T}}$$

$$n_1 = \frac{N}{1 + e^{\varepsilon/T}}$$

Nejpravděpodobnější hodnoty by měly zároveň být i hodnotami středními.

$$\overline{n_0} = \frac{N}{1 + e^{-\varepsilon/T}}$$

$$\overline{n_1} = \frac{N}{1 + e^{\varepsilon/T}}$$

Střední kvadratickou fluktuaci vypočteme podle vztahu:

$$\overline{\Delta n_i^2} = \overline{(n_i - \overline{n}_i)^2} = \overline{\left(n_i^2 - 2n_i\overline{n}_i + \overline{n}_i^2\right)} = \overline{n_i^2} - 2\overline{n}_i\overline{n}_i + \overline{n}_i^2$$

$$\overline{\Delta n_i^2} = \overline{n_i^2} - \overline{n}_i^2 \tag{6}$$

$$\overline{n_i^2} = \sum_r n_i^2 P_r$$

tedy

$$\overline{n_i^2} = \frac{\sum_r n_i^2 e^{-(n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \ldots)/T}}{\sum_r e^{-(n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \ldots)/T}}$$

přičemž:

$$\frac{1}{\sum_r e^{-(n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \ldots)/T}} = \frac{1}{Z}$$

Proto:

$$\overline{n_i^2} = \frac{1}{Z}\sum_r n_i^2 e^{-(n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \ldots)/T}$$

sumu navíc můžeme převyjádřit:

$$\sum_r n_i^2 e^{-(n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \ldots)/T} = \sum_r \left(-T\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\right)\left(-T\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\right) e^{-(n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \ldots)/T}$$

Dále $e^{-(n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \ldots)/T} = Z$ Získáme tedy:

$$\overline{n_i^2} = \frac{T^2}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon^2}$$

Provedeme tedy částečnou derivaci ($T^2$ nebudeme zatím uvažovat):

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right)$$

Získáme

$$
\begin{aligned}
&= -\frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i} + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon_i^2} \\
&= -\frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right)^2 + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon_i^2}
\end{aligned}
$$

Nyní "vrátíme" ono $T^2$:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\frac{T^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right) = -\frac{T^2}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right)^2 + \frac{T^2}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon_i^2}$$

$$\frac{T^2}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon^2} = T^2\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right) + \frac{T^2}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right)^2$$

$$-\frac{T}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i} = \overline{n}_i^2$$

$$\frac{T^2}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon^2} = T^2\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right) + \overline{n}_i^2$$

$$\frac{T^2}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \varepsilon^2} = -T\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\frac{T}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right) + \overline{n}_i^2$$

$$\overline{n_i^2} = -T\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\frac{T}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i}\right) + \overline{n}_i^2$$

$$\overline{n_i^2} = -T\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\overline{n}_i\right) + \overline{n}_i^2$$

A konečně tedy:

$$\overline{\Delta n_i^2} = \overline{n_i^2} - \overline{n}_i^2$$

$$\overline{\Delta n_i^2} = -T\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\overline{n}_i\right) + \overline{n}_i^2 - \overline{n}_i^2$$

$$\overline{\Delta n_i^2} = -T\frac{\partial \overline{n}_i}{\partial \varepsilon_i}$$

Dosadíme za $\overline{n}_i = \frac{N\exp(-\varepsilon_i/T)}{\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}+\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/T}}$ pro $i = 0$ a $1$

**Případ** $i = 0 \Rightarrow \overline{n}_0$

$$\overline{\Delta n_0^2} = -T\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\frac{N\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}}{\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}+\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/T}}\right)$$

$$\overline{\Delta n_0^2} = \frac{N\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}\cdot\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/T}}{\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}+\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/T}}$$

$$\overline{\Delta n_0^2} = \frac{N\mathrm{e}^{-\varepsilon/T}}{\left(1+\mathrm{e}^{-\varepsilon/T}\right)^2}$$

Obdobným postupem získáme:

**Případ** $i = 1 \Rightarrow \overline{n}_1$

$$\overline{\Delta n_1^2} = -T\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}\left(\frac{N\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}}{\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/T}+\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}}\right)$$

$$\overline{\Delta n_1^2} = \frac{N\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}\cdot\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/T}}{\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/T}+\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/T}}$$

$$\overline{\Delta n_1^2} = \frac{N\mathrm{e}^{-\varepsilon/T}}{\left(1+\mathrm{e}^{-\varepsilon/T}\right)^2}$$

## Energie jako funkce teploty

Celkovou energii stanovíme jako

$$E = \sum_i \varepsilon_i \overline{n_i}$$

$$E = \varepsilon_0 \overline{n}_0 + \varepsilon_1 \overline{n}_1$$

Tedy jak se ukázalo na straně 2, tak

$$E = \varepsilon_0 \frac{N}{1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/T}} + \varepsilon_1 \frac{N}{1 + \mathrm{e}^{\varepsilon/T}}$$

$$E = \varepsilon_1 \frac{N}{1 + \mathrm{e}^{\varepsilon/T}}$$

Vyjádřením teploty získáme

$$T = \frac{\varepsilon}{\ln\left(\frac{\varepsilon \cdot N}{E} - 1\right)}$$

Negativní teplota je jev, kdy při zvyšování energie dochází ke snižování entropie systému. Toto se děje v systémech s omezeným počtem energiových hladin s inverzní populací $(n_0 < n_1)$ — přivádění energie do systému má za následek, že se obsazují vyšší energiové hladiny a snížení entropie.

Aby byla teplota negativní, je třeba, aby

$$\ln\left(\frac{\varepsilon \cdot N}{E} - 1\right) < 0$$

Z průběhu funkce $\ln$ plyne, že

$$\left(\frac{\varepsilon \cdot N}{E} - 1\right) \in (0, 1)$$

$$\left(\frac{\varepsilon \cdot N}{E}\right) \in (1, 2)$$

$$E < \varepsilon \cdot N < 2E$$

## Toky energie

Nejvíce pravděpodobné rozdělení energie mezi dvěma systémy $A$ a $A'$ určíme, pokud budeme maximalizovat pravděpodobnost výskytu stavu s energií $E$

$$\ln P(E) \propto \ln \Gamma_A(E) + \ln \Gamma_{A'}(E')$$
$$S_A(E) + S_{A'}(E^{(0)} - E) = S^{(0)}(E)$$

Pro minimalizaci položíme derivaci $S^{(0)}(E) = 0$

$$0 = \frac{\partial S_A}{\partial E} + \frac{\partial S_{A'}}{\partial E}$$
$$0 = \frac{\partial S_A}{\partial E} + \frac{\partial S_{A'}}{\partial E'}\frac{\partial E'}{\partial E}$$
$$0 = \frac{\partial S_A}{\partial E} - \frac{\partial S_{A'}}{\partial E'}$$
$$\beta_A(A) = \frac{\partial S_A(E)}{\partial E} = \frac{\partial S_{A'}(E')}{\partial E'} = \beta_{A'}(E')$$

Musí platit, že entropie s přidanou energií $\delta E$ musí být vyšší, než entropie v předešlém stavu energie systému

$$S^{(0)}(E + \delta E) > S^{(0)}(E)$$

Dále jeden ze systémů má jinou teplotu a tedy se liší i inverzní teploty:

$$\beta_A(1/T) \neq \beta_{A'}(1/T')$$

Zderivujeme

$$\frac{\partial S^{(0)}}{\partial E}\delta E > 0$$
$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial E} - \frac{\partial S_{A'}}{\partial E'}\right)\delta E > 0$$
$$(\beta_A - \beta_{A'})\,\delta E > 0$$

Odtud plyne, že pokud je $\beta_A > \beta_{A'}$, pak je i $\delta(E) > 0$ a naopak; pokud je $\beta_A < \beta_{A'}$, pak je i $\delta(E) < 0$

Směr proudění energie je vždy ze systému s nižší inverzní teplotou $\beta$ do systému druhého, tj. s vyšší inverzní teplotou.