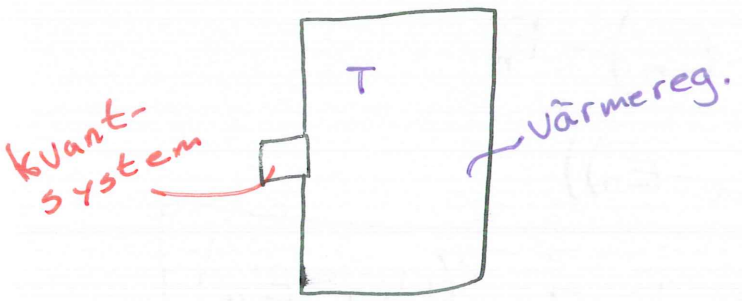
FÖRELÄSNING 10

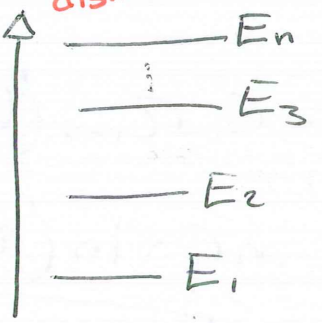
Boltzmannfaktorn

$$\boxed{P_n \sim e^{\frac{E_n}{kT}}}$$

Ett litet system i kontakt med värmebad.



Lilla systemet har diskreta energinivåer



Vad är sannolikheten $P(E_n)$ att tillstånd med energin är besatt?

Totala inre energin är då:

$$U_{tot} = U_{rest} + E_n = \text{konstant}$$

Totala antalet tillstånd:

$$\Omega_{tot} = \Omega_{res} \cdot \Omega_{kvant}$$

dvs: $\Omega_{tot}(U_{res}; E_n) = \Omega_{res}(U_{res}) \cdot \Omega_{kvant}(E_n)$

Men $\Omega(E_n) = 1$

$$\Rightarrow \boxed{\Omega_{tot} = \Omega_{res}(U_{tot} - E_n)}$$

Ju större Ω_{tot} desto större sannolikhet att just E_n är besatt.

Dvs sannolikheten att E_n är besatt:

$$P(E_n) \sim \Omega_{res}(U_{tot} - E_n)$$

$$P(E_n) = C\,\Omega_{res}(U_{tot} - E_n) = P_n$$

$$\ln P_n = \ln C + \ln(\Omega(U_{tot} - E_n))$$

Definition: $\boxed{f(U_{tot} - E_n) \equiv \ln \Omega_{res}(U_{tot} - E_n)}$

$U_{tot} \gg E_n$

$$f(U_{tot} - E_n) = f(U_{tot}) - E_n \frac{df}{dU_{res}}\Big|_{U_{tot}} + \frac{1}{2} E_n^2 \cdot \frac{\delta^2 f}{\delta U_{res}^2}$$

$$= \ln \Omega_{res}(U_{tot}) - E_n \frac{\delta \ln \Omega(U_{tot})}{\delta U_{res}} \ldots$$

$$S_{tot} = k \ln \Omega(U_{tot})$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\delta S}{\delta U_{res}} = k \frac{\delta \ln \Omega(U_{tot})}{\delta U_{res}}$$

$$\ln(P_n) = \ln C + \underbrace{\ln \Omega_{res}(U_{tot})}_{\text{konst}} - \frac{E_n}{kT} = \ln C' - \frac{E_n}{kT}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_n = C' \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}}$$

Total sannolikhet $= 1 = \sum_n c' e^{-\frac{E_n}{kt}}$

$$\Rightarrow C' = \frac{1}{\sum_n e^{E_n/kT}}$$ } tillståndssomma Z (Zustandssumme)

$$\Rightarrow \boxed{P_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}}$$ Boltzmannfaktorn

Beteckna $\beta = \frac{1}{kT}$, $\boxed{P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}}$

Vad är medelenergin?

$$\bar{E} = \sum_n E_n \cdot P_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

Derivera: $\frac{1}{Z} \sum_n -\frac{\delta}{\delta\beta} e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\delta}{\delta\beta} \sum_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta\beta}$

Dvs: $\boxed{\bar{E} = \frac{1}{Z} \cdot \frac{\delta Z}{\delta\beta}}$

Allmänt om medelvärden

$\overline{M} = \sum_n M_n \cdot P_n$ där M t.ex. kan vara magnetiseringen.

I fallet med paramagnetism

Två energitillstånd med

energier: $E_1 = -\mu B$ $E_2 = +\mu B$

magnetis.: $M_1 = \mu$ ↑ $M_2 = -\mu$ ↓

Vi får direkt:

$$P(E_1) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{-\mu B}{kT}} = \frac{1}{Z} e^{\frac{\mu B}{kT}}$$

$$P(E_2) = \quad -\,''\,- \quad = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mu B}{kT}}$$

Med tillståndssumman:

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

dvs. $\overline{n} = N_\uparrow = N P(E_1) = N \dfrac{e^{\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}$

Medelenergi

$$\bar{E} = E_1 \cdot P_1(E_1) + E_2 P(E_2) = \ldots = \boxed{-\mu B \tanh \frac{\mu B}{kT}}$$

Dvs. totala medelenergin om N elektroner/atomer

$$\boxed{U = -\mu B N \tanh \frac{\mu B}{kT}}$$

Magnetiseringen

$$M = N\bar{M} = N \cdot \left(M_1 P(E_1) + M_2 P(E_2) \right) = \ldots =$$

$$\boxed{M = N \mu \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right)}$$

Exempel

Beräkna spridningen av energin, standardavvikelsen! (jmf. uppg. 4)

$$\sigma_E^2 = \overline{(E - \bar{E})^2}$$

Lösning

$$\boxed{\sigma_E^2 = \overline{E^2} + \overline{E}^2 - 2\overline{E}\,\overline{E} = \overline{E^2} - \overline{E}^2}$$

FATTA DETTA NU

Det viktigaste du kan kunna för all din framtid

(Alternativt

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$)

Vi har att $\overline{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\delta Z}{\delta \beta}$ (1)

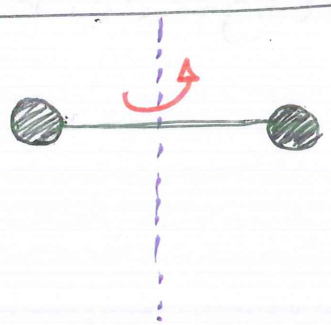
$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad \frac{\delta Z}{\delta \beta} = \sum_n -E_n e^{-\beta E_n}$$

$$\frac{\delta^2 Z}{\delta \beta^2} = \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n}$$

Blablabla, läs boken.

$$\Rightarrow \boxed{\sigma_E^2 = kT^2 \cdot C}$$

6.3 Rotation för tvåatomiga molekyler



Energin hos en roterande kropp: $E = \frac{I^2}{2J} = \left(\frac{H_0^2}{2 I_{xx}} \right)$

I rörelsemängd: $\bar{I} = \bar{r} \times \bar{p}$

J tröghetsmoment: $J_z = \iiint m \rho(r) r \, dr \, d\theta \, d\phi$

kvantmekaniken blir

$$I^2 \longrightarrow \hbar^2 I(I+1) \quad \text{med} \quad I = 0, 1, 2, \ldots$$

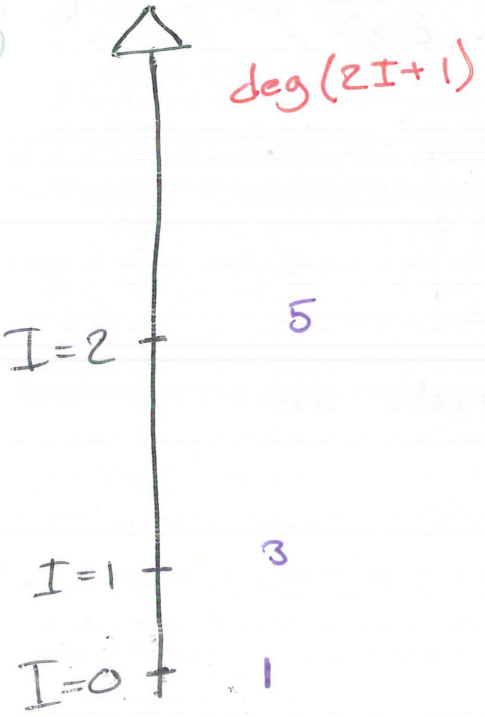
FORMELSAMLING:

$$\boxed{E = \frac{\hbar^2}{2J} I(I+1) = \varepsilon I(I+1)}$$

dvs $(2I+1)$ st. värden på I_z.

$$E_n = \varepsilon n(n+1) \quad (n=1)$$

med deg. $2n+1$



$$\boxed{P(E_n) = P_n = \frac{1}{Z_{rot}} e^{-\beta E_n} (2n+1)}$$

$$\Rightarrow \boxed{Z_{rot} = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-\beta \varepsilon n(n+1)}}$$

Vi vill beräkna tillskottet till inre energin från rotationsfrihetsgraderna.

$$U_{rot} = N\overline{E}_{rot} \quad \text{där}$$

$$\overline{E}_{rot} = -\frac{1}{Z_{rot}}\frac{\delta Z_{rot}}{\delta \beta}$$

Ersätt summan med integral

$$Z_{rot} = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)e^{-\beta\varepsilon n(n+1)} \approx \int_0^{\infty}(2x+1)e^{-\beta\varepsilon x(x+1)}dx =$$

$$= \left[e^{-\beta\varepsilon x(x+1)}\right]_0^{\infty} = \boxed{\frac{1}{\beta\varepsilon}}$$

$$\overline{E}_{rot} = -\frac{1}{Z_{rot}}\cdot\frac{\delta Z_{rot}}{\delta\beta} = -\beta\varepsilon\left(-\frac{1}{\varepsilon\beta^2}\right) = \frac{1}{\beta} = kT$$

$$\Rightarrow \boxed{U_{rot} = N\cdot\overline{E}_{rot} = NkT}$$

För translationsrörelsen hade vi:

$$\boxed{U = \frac{2}{3}NkT}$$