Nekonkavnost entropije

Aleksandar Popadić

1 Uvod

Obstoj nekonkavne entropije kot funkcije energije sta že leta 1968 predlagala Lyden-Bell in Wood [1]. Takrat je veljalo prepričanje, da je entropija vedno konkavna funkcija energije. Od takrat do danes je bilo obravnavanih veliko primerov sistemov z nekonkavno entropijo. Kljub temu pa mnogo učbenikov še vedno trdi, da je entropija vedno konkavna funkcija energije. Poleg tega v učbenikih pogosto trdijo, da sta mikrokanoničen in kanoničen ansambel enakovredna. Kot bomo videli, za sisteme z nekonkavno entropijo to ne drži. Konkavnost entropije je odvisna od dosega interakcij v sistemu. Sistemi z interakcijami kratkega dosega imajo konkavno entropijo, ker so taki sistemi aditivni. Sisteme z interakcijami kratkega dosega lahko namreč v termodinamični limiti razdelimo na manjše neinteragirajoče dele [2]. Pri sistemih z interakcijami dolgega dosega pa tega ne moremo narediti.

V tej nalogi si bomo ogledali dva primera sistemov z nekonkavno entropijo. Najprej si bomo ogledali preprost šolski primer pripravljen prav z namenom demonstriranja nekonkavne entropije in posledic, ki sledijo. Na koncu pa si bomo pogledali na še malo bolj realen primer sistema z nekonkavno entropijo.

2 Dvo-nivojski model

Za demonstracijo sistema z nekonkavno entropijo smo si izbrali spinski model paramagneta. Najprej si bomo ogledali preprost primer modela z N delci s polovičnim spinom σ_i in konkavno entropijo. Kasneje bomo ta model razširili v sistem z nekonkavno entropijo. Razširjeni sistem bo sila podoben osnovnemu in rezultate, ki jih bomo dobili za osnovni model, bomo kar se da reciklirali pri obravnavi razširjenega modela.

2.1 Osnovni model

V spinskem modelu paramagneta predpostavimo, da spini ne interagirajo med seboj. Energijo sistema lahko potem zapišemo

$$U = \mu H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i, \tag{1}$$

kjer je μ magnetni moment spinov in H magnetno polje. Ker nas zanima zgolj kvalitativno obnašanje izberemo $\mu H = 1$, spini σ_i pa imajo lahko vrednost 1 (spin obrnjen gor) ali -1 (spin obrnjen dol). Energijo lahko potem zapišemo

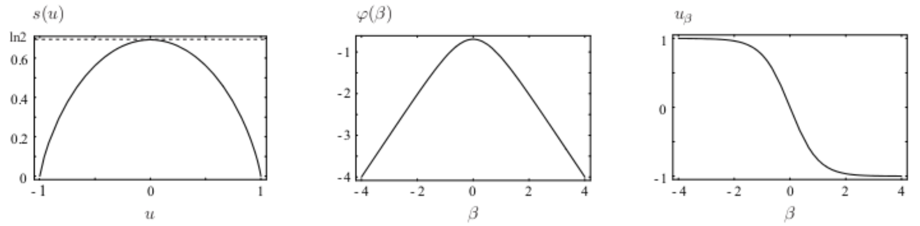

Figure 1: Termodinamične lastnosti osnovnega spinskega modela. (levo) Mikrokanonična entropijska funkcija. (sredina) Kanonična funkcija proste energije. (desno) Kanonična ravnovesna povprečna energija [1].

kot razliko spinov obrnjenih gor $N_\uparrow$ in spinov obrnjenih dol $N_\downarrow$. Oziroma, če zvezo obrnemo okoli, lahko zapišemo

$$\begin{aligned} N_\uparrow &= \frac{N+U}{2}, \\ N_\downarrow &= \frac{N-U}{2}. \end{aligned} \tag{2}$$

Število mikrostanj Ω za makrostanje z $N_\uparrow$ spini obrnjenimi gor je število kombinacij na katere lahko izmed N spinov izberemo $N_\uparrow$ spinov

$$\Omega(N_\uparrow) = \binom{N}{N_\uparrow} = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!}. \tag{3}$$

Od tod lahko zapišemo entropijo $S = k \ln \Omega$, kjer spet izberemo $k = 1$. Pri zapisu entropije v termodinamični limiti si pomagamo Stirlingovim približkom

$$\ln N! \approx N \ln N - N \tag{4}$$

in dobimo

$$\begin{aligned} S(N_\uparrow) = N \ln N - N - N_\uparrow \ln N_\uparrow + N_\uparrow - N_\downarrow \ln N_\downarrow + N_\downarrow = \\ -N_\uparrow \ln \frac{N_\uparrow}{N} - N_\downarrow \ln \frac{N_\downarrow}{N}. \end{aligned} \tag{5}$$

Od tod lahko zapišemo povprečno entropijo na spin

$$\begin{aligned} s(u) = \frac{S}{N} &= -\frac{1+u}{2} \ln \frac{1+u}{2} - \frac{1-u}{2} \ln \frac{1-u}{2} \\ &= -\frac{1}{2} \ln \frac{1-u^2}{4} - \frac{u}{2} \ln \frac{1+u}{1-u}, \end{aligned} \tag{6}$$

kjer je $u = U/N$ povprečna energija na spin. Odvisnost povprečne entropije na spin od povprečne energije na spin je prikazana na sliki 1.

Naprej se lotimo računanja povprečne proste energije $\varphi(\beta) = -1/N \ln Z(\beta)$, kjer je β inverzna temperatura in $Z(\beta)$ particijska funkcija. Zaradi enostavnosti se naša definicija proste energije razlikuje od standardne definicije proste energije za faktor β. Particijska funkcija za naš model je

$$\begin{aligned} Z(\beta) = \sum_{\{\sigma_1,\ldots\}=\pm 1} e^{-\beta U} = \sum_{\{\sigma_1,\ldots\}=\pm 1} e^{-\beta N_\uparrow} e^{\beta N_\downarrow} = \sum_{N_\uparrow} \binom{N}{N_\uparrow} e^{-\beta N_\uparrow} e^{\beta N_\downarrow} = \\ (e^{-\beta} + e^{\beta})^N = (2\cosh \beta)^N. \end{aligned} \tag{7}$$

Od tod lahko zapišemo prosto energijo, ki je prikazana na grafu 1

$$\varphi(\beta) = -\ln(2\cosh\beta). \tag{8}$$

Enak rezultat dobimo z Legendrovo transformacijo entropije,

$$\varphi(\beta) = \beta u_\beta - s(u_\beta), \tag{9}$$

kjer u_β določimo implicitno iz

$$\beta = \frac{\partial s}{\partial u} = -\frac{1}{2}\ln\frac{1+u}{1-u}. \tag{10}$$

Iz zgornje enačbe izrazimo u in dobimo

$$u_\beta = -\tanh\beta, \tag{11}$$

kar vstavimo v zadnji izraz enačbe (6) in dobimo

$$\varphi(\beta) = \ln\frac{\sqrt{1-\tanh^2\beta}}{2} = -\ln(2\cosh\beta). \tag{12}$$

Zgornji izraz se res ujema z izrazom v enačbi (8).

Zanimiva količina je še povprečna ravnovesna energija kanoničnega ansambla

$$u_\beta = \frac{\partial\varphi}{\partial\beta} = -\tanh\beta, \tag{13}$$

ki je prikazana na sliki 1.

Če na prosti energiji ponovno opravimo Legendrovo transformacijo

$$s(u) = \beta_u u - \varphi(\beta_u) \tag{14}$$

dobimo ponovno entropijo zapisano v enačbi (6). β_u podobno kot u_β določimo implicitno iz enačbe $u = \partial\varphi/\partial\beta$, kar je enako enačbam (11) in (13), tako da je β_u določen z enačbo (10).

2.2 Razširjeni model

Model sedaj razširimo tako, da k obstoječim N spinom σ_i dodamo še N spinov σ_i'. Slednjih N spinov je omejenih z vezjo tako, da so bodisi vsi obrnjeni navzgor bodisi navzdol. S tem v naš model vpeljemo interakcijo dolgega dosega, saj vez vpliva na vseh N novih spinov. Predstavljamo si lahko, da med temi spini deluje neskončno močna feromagnetna interakcija, ki vse spine sili v isto orientacijo.

Najprej se lotimo računanja entropije novega sistema. Sistem je sestavljen iz dveh blokov. Za blok spinov σ_i smo entropijo že izračunali v (6). Blok spinov σ_i' pa ima samo dve makrostanji in za vsakega izmed teh makrostanj samo eno mikrostanje. Poleg tega tudi vsako makrostanje celega sistema vsebuje samo eno stanje bloka spinov σ_i'. Velja namreč, da je energija celega sistema, ko so vsi spini σ_i' obrnjeni gor $u' = (u-1)/2 \in [-1,0]$ in $u' = (u+1)/2 \in [0,1]$, ko so vsi spini σ_i' obrnjeni dol. K entropiji celega sistema torej prispevajo samo spini σ_i in je enaka

$$s'(u') = \frac{1}{2}\begin{cases} s(2u'+1) & u \in [-1,0] \\ s(2u'-1) & u \in [0,1] \end{cases}, \tag{15}$$

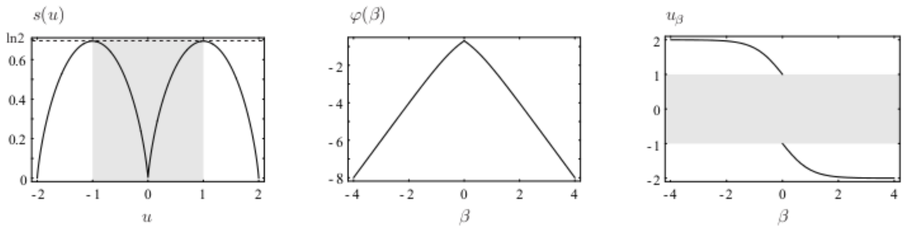

Figure 2: Termodinamične lastnosti razširjenega spinskega modela. (levo) Mikrokanonična entropijska funkcija. (sredina) Kanonična funkcija proste energije. (desno) Kanonična ravnovesna povprečna energija. S sivino je prikazano območje, ki s kanoničnim ansamblom ni dosegljivo v mikrokanoničnem ansamblui [1].

kjer smo energijo u bloka spinov σ_i izrazili z energijo celega sistema u'. Polovica je prisotna, ker je sistem dvakrat večji in je povprečna entropija na delec pol manjša. Entropija za naš nov sistem je podobna entropiji osnovnega modela in je prikazana na sliki 2. Z grafa se vidi, da ima entropija zdaj dva vrha in je nekonkavna.

Tako kot prej si poglejmo še prosto energijo. Spet sistem razdelimo na dva bloka in za particijsko funkcijo zapišemo

$$\begin{gathered} Z'(\beta) = \sum_{\{\sigma_1,\ldots\}=\pm 1} \sum_{\sigma'_1=\ldots=\pm 1} e^{-\beta U} e^{-\beta N \sigma'} = \\ (2\cosh\beta)^N (e^{\beta N} + e^{-\beta N}) \xrightarrow{N\to\infty} (2\cosh\beta)^N e^{|\beta| N}. \end{gathered} \tag{16}$$

Na koncu smo upoštevali, da je v termodinamični limiti ena orientacija spinov σ'_i veliko bolj verjetna od druge. Za prosto energijo potem dobimo

$$\varphi'(\beta) = \frac{1}{2}(\varphi(\beta) - |\beta|). \tag{17}$$

Prosta energija za razširjeni sistem je prikazana na sliki 2. V tem primeru proste energije ne moremo dobiti z Legendrovo transformacijo entropije. Če pogledamo graf entropije na sliki 2 opazimo, da funkcija (10) ni bijektivna. Problem je v tem, da imamo za isto temperaturo β lahko dve ravnovesni energiji u_β. Namesto Legendrove transformacije zato uporabimo Legendre-Fenchelovo transformacijo

$$\varphi(\beta) = \min_{u_\beta} \{\beta u_\beta - s(u_\beta)\}. \tag{18}$$

Pri tem si pomagamo z grafom entropije na sliki 2, kjer opazimo, da je za pozitivne temperature ($\beta > 0$) ravnovesna energija u_β manjša od 0. Potem lahko za $\beta > 0$ zapišemo

$$\varphi'(\beta) = \beta u'_\beta - s' = \beta \frac{u'_\beta - 1}{2} - \frac{s}{2} = \frac{\varphi(\beta) - \beta}{2}. \tag{19}$$

Podobno naredimo še za negativne temperature in prodemo do istega izraza kot v enačbi (17).

Povprečna ravnovesna energija kanoničnega ansambla je tokrat

$$u'_\beta = \frac{\partial \varphi'}{\partial \beta} = \frac{1}{2}(\varphi(\beta) - \operatorname{sign}\beta) \tag{20}$$

in je prikazana na sliki 2. Z grafa razberemo, da pri temperaturi 0 pride do faznega prehoda. Takrat blok spinov σ'_i obrne orientacijo in je zato prisoten skok v energiji. V termodinamični limiti kanonični ansambel ne vidi stanj z energijo med $-1/2$ in $1/2$. Ta stanja pa so zastopana v mikrokanoničnem ansamblu. Mikrokaninični in kanonični ansambel sta torej neenakovredna.

Neenakovrednost mikrokanoničnega in kanoničnega ansambla lahko demonstriramo tudi z Legendre-Fenchelovo transformacijo proste energije.

$$s'(u') = \min_\beta\{\beta_{u'}u' - \varphi'(\beta_{u'})\}. \tag{21}$$

Problem se pojavi pri energijah med $-1/2$ in $1/2$. Tam ne moremo uporabiti predpisa $u' = \partial\varphi'/\partial\beta$. Pomagamo si z grafom proste energije na sliki 2, od koder razberemo, da je entropija $\ln(2)/2$. Za energije izven omenjenega intervala pa lahko uporabimo navadno Legendrovo transformacijo. Za pozitivne temperature $\beta > 0$ lahko zapišemo

$$\begin{aligned} s'(u') = \beta_{u'}u' - \varphi'(\beta_{u'}) = \beta_u \frac{u-1}{2} - \frac{\varphi(\beta_{u'}) - \beta_{u'}}{2} = \\ \frac{\beta_{u'}u - \varphi(\beta_{u'})}{2} = \frac{s(2u'+1)}{2}. \end{aligned} \tag{22}$$

Podobno naredimo še za negativne temperature in dobimo polni rezultat je pa

$$s'(u') = \frac{1}{2}\begin{cases} s(2u'+1) & u' \in \left[-1, -\frac{1}{2}\right] \\ \ln 2 & u \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right] \\ s(2u'-1) & u' \in \left[\frac{1}{2}, 1\right] \end{cases}. \tag{23}$$

Opazimo, da se ta entropija ne ujema z entropijo v enačbi (15). Stanja z energijo med $-1/2$ in $1/2$ so skrita. Spet smo ugotovili, da mikrokanoničen in kanoničen ansambel nista enakovredna.

3 Negativna specifična toplota

V tem razdelku si bomo pogledali malo bolj realen primer sistema z nekonkavno entropijo. Preden pa se lotimo obravnave sistema bomo definirali mikrokanonično specifično toploto [3]. Kanonično specifično toploto lahko zapišemo

$$c_k = \frac{\partial u}{\partial T} = -\beta^2 \frac{\partial u}{\partial \beta}. \tag{24}$$

Spomnimo se relacije $\beta = \partial s/\partial u$ in jo vstavimo v zgornjo enačbo. Izraz, ki ga dobimo imenujemo mikrokanonična specifična toplota

$$c_m = -\frac{(\partial s/\partial u)^2}{\partial^2 s/\partial u^2}. \tag{25}$$

V zgornjem izrazu prepoznamo, da negativna mikrokanonična specifična toplota implicira nekonkavno entropijo. Ne velja pa obratno. Negativna mikrokanonična specifična toplota je zadosten pogoj za nekonkavno entropijo ni pa potreben pogoj. V našem spinskem modelu specifična toplota ni bila negativna pa smo vseeno imeli nekonkavno entropijo. Do nekonkavnosti entropije je namreč prišlo v točki faznega prehoda prvega reda.

Spomnimo se tudi, da v primeru nekonkavne entropije $\beta = \partial s/\partial u$ ni bijektivna funkcija. Takrat mikrokanonična in kanonična specifična toplota nista enakovredni.

V nadaljevanju omenimo sistem z negativno specifično toploto.

3.1 Gravitacijski sistem

Kot primer sistema z negativno specifično toploto vzemimo sistem v katerem delci interagirajo z gravitacijskim potencialom. Ta interakcija je dolgega dosega in po virialnem teoremu velja [4]

$$2\langle E_c \rangle + \langle E_{pot} \rangle = 0, \tag{26}$$

kjer je E_c vsa kinetična energija v sistemu in E_{pot} potencialna energija. Za povprečno energijo potem ugotovimo

$$E = \langle E_c \rangle + \langle E_{pot} \rangle = -\langle E_c \rangle. \tag{27}$$

Kinetična energija pa je sorazmerna temperaturi, tako da lahko zapišemo

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \propto \frac{\partial E}{\partial E_c} < 0. \tag{28}$$

Specifična toplota takšnega sistema je torej negativna in posledično je tudi entropija takega sistema nekonkavna.

Literatura

[1] H. Touchette, “A simple spin model with nonequivalent microcanonical and canonical ensembles”, (2005), arXiv:`cond-mat/0504020v1 [cond-mat.stat-mech]`.

[2] H. Touchette, “Simple spin models with non-concave entropies”, Am. J. Phys **76**, 26 (2007).

[3] H. Touchette, “Equivalence and nonequivalence of the microcanonical and canonical ensembles: a large deviations study”, PhD thesis (McGill University, Montreal, Québec, Canada, 2003).

[4] T. Dauxois, S. Ruffo, E. Arimondo in M. Wilkens, “Dynamics and thermodynamics of systems with long range interactions: an introduction”, (2002), arXiv:`cond-mat/0208455v1 [cond-mat.stat-mech]`.