

Uitwerking tentamen Statistische en Thermische Fysica I
Donderdag 4 juni 2009

OPGAVE 1: Weetjes

- a) De bijdrage $k_B \ln(1/N!)$ die voorkomt in de entropie, de canonieke potentiaal en de groot-canonieke potentiaal is afkomstig van de voorfactor $1/N!$ in de toestandssom (partitiefunctie). Met deze factor wordt zeker gesteld dat alle configuraties met precies dezelfde combinaties van coördinaten en impulsen waarin verder uitsluitend de 'rugnummers' van de deeltjes gepermuteerd zijn, samen als één configuratie worden geteld.
- b) E en N zijn zogenaamde extensieve variabelen, die zelf bij gelijkblijvend karakter van een systeem evenredig schalen met de grootte van het systeem. Deze zijn dus evenredig met het aantal deeltjes N of het gemiddeld aantal deeltjes $\langle N \rangle$. De amplitudes van de fluctuaties in deze grootheden nemen ook toe als we het systeem uitbreiden, maar dit gebeurt evenredig met de wortel uit de systeemgrootte, dus met \sqrt{N} of met $\sqrt{\langle N \rangle}$. De intensieve grootheden, d.w.z. de grootheden waarvan de gemiddelde waarde voor grote N niet afhangt van N , zoals $\varepsilon = E/N$ en $n = N/V$ schalen dan juist evenredig met $1/\sqrt{N}$ of $1/\sqrt{\langle N \rangle}$.
- c) Centrale Limietstelling: als X het gemiddelde is van N onafhankelijke random variabelen x_1, x_2, \dots en $a^2 = (\Delta x_1^2 + \dots + \Delta x_N^2)/N$ de gemiddelde kwadratische ('mean square') variatie, dan geldt voor grote N voor de waarschijnlijkheidsverdeling van X :

$$P_X(x) = \sqrt{\frac{N}{2\pi a^2}} e^{-Nx^2/2a^2}. \quad (\text{hierbij hebben we voor het gemak aangenomen dat het}$$

gemiddelde voor elk van de variabelen in de oorsprong ligt).

De betekenis hiervan is tweeledig:

- Onafhankelijk van de vormen van de kansverdelingen van de N onafhankelijke random variabelen neemt de verdeling van het gemiddelde X voor grote N altijd de vorm aan van Gauss-functie.

- De breedte van de Gauss-functie, ΔX , wordt gegeven door a/\sqrt{N} , waarmee de Gauss-functie dus steeds scherper wordt, naarmate N groter wordt.

- d) De Maxwell-Boltzmann verdeling van waarschijnlijkheden voor klassieke deeltjes om zich met snelheid \vec{v} op positie \vec{r} te bevinden in een externe potentiaal $U(\vec{r})$ bedraagt:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = C \exp\left[-\beta\left(\frac{1}{2}mv^2 + U(\vec{r})\right)\right]$$

- e) Het Equipartitiethorema stelt dat elke bijdrage aan de Hamiltoniaan die kwadratisch is in een van de coördinaten of in een van de impulscomponenten leidt tot een bijdrage aan de thermische energie van het door die Hamiltoniaan beschreven systeem van $\frac{1}{2}k_B T$. Op basis hiervan zien we meteen dat de thermische energie van één klassieke, één-dimensionale harmonische oscillator $k_B T$ bedraagt, omdat de Hamiltoniaan van dit systeem, $H(x, p) = \frac{1}{2}kx^2 + p^2/2m$, twee kwadratische bijdragen bevat, waarvan de eerste via de positie en de tweede via de impuls.

OPGAVE 2: Fermigas onder druk

a) De mogelijke waarden van k_x , k_y en k_z worden zoals gebruikelijk bepaald door de eis dat $k = n \cdot 2\pi / \text{lengte}$, waarbij de afmeting van het systeem in de x - en y -richtingen L is en in de z -richting z_0 . Dus $k_x = n_x \cdot 2\pi / L$, $k_y = n_y \cdot 2\pi / L$ en $k_z = n_z \cdot 2\pi / z_0$.

b) Ons uitgangspunt is de dichtheid van k -punten, die we m.b.v. het resultaat van (a) kunnen schrijven als $1 / [(2\pi L)^2 (2\pi z_0)]$. Om naar de toestandsdichtheid als functie van de energie te komen, bepalen we eerste het totale aantal toestanden M met energieën tot aan een energie ε , overeenkomstig met golfgetallen tot aan een waarde k .

$$M(k) = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi k^3}{(2\pi/L)^2 (2\pi/z_0)}; \text{ dus } M(\varepsilon) = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi (2m\varepsilon/\hbar^2)^{3/2}}{(2\pi/L)^2 (2\pi/z_0)}.$$

In de laatste stap hebben we gebruik gemaakt van $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$. De factor 2 waarmee beide uitdrukkingen beginnen is ingevoerd omdat elke combinatie van k_x , k_y en k_z door 2 deeltjes kan worden ingenomen met verschillende spins. $M(\varepsilon)$ is het totaal aantal toestanden met een energie tot aan ε . De toestandsdichtheid vinden we door deze te differentiëren naar de energie:

$$D(\varepsilon) = \frac{dM(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{L^2 z_0}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

c) Bij dit onderdeel is het belangrijk om te herkennen dat F_{FD} bij $T = 0$ K een zeer simpele vorm aanneemt:

$$F_{FD}(\varepsilon) = 1, \quad \varepsilon \leq \varepsilon_F$$

$$F_{FD}(\varepsilon) = 0, \quad \varepsilon > \varepsilon_F$$

De hierin optredende Fermi-energie ε_F moeten we dan nog nader bepalen. De consequentie van deze vorm van F_{FD} is dat bij deze temperatuur het aantal deeltjes gegeven wordt door de eenvoudiger uitdrukking

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon. \text{ Invullen van het resultaat van (b) leidt tot}$$

$$N = \frac{L^2 z_0}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}. \text{ Dit resultaat kunnen we nu lezen als een voorschrift voor de}$$

waarde van de Fermi-energie bij een gegeven aantal deeltjes en hoogte van de zuiger:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{L^2 z_0} \right)^{2/3}.$$

d) We gebruiken hier dezelfde aanpak als bij (c) om de gemiddelde energie $\langle E \rangle$ als functie van de Fermi-energie ε_F en het aantal deeltjes N te bepalen, bij $T = 0$ K.

$$\langle E \rangle = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{L^2 z_0}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F.$$

e) We beginnen met $pV = \frac{2}{3} \langle E \rangle = \frac{2}{5} N \varepsilon_F$, waarbij het volume gelijk is aan $V = L^2 z_0$. De druk moet in evenwicht zijn met het gewicht van de zuiger, dus $p = Mg/L^2$. Hieruit vinden we

$$pV = (Mg/L^2) \cdot L^2 z_0 = Mg z_0 = \frac{2}{5} N \varepsilon_F = \frac{2}{5} N \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{L^2 z_0} \right)^{2/3}$$

Hieruit kunnen we de hoogte van de zuiger oplossen:

$$z_0 = N \left(\frac{\hbar^2}{5mMg} \right)^{3/5} \left(\frac{3\pi^2}{L^2} \right)^{2/5}.$$

Voor een klassiek, niet-kwantummechanisch ideaal gas is de hoogte van de zuiger bij $T = 0$ K natuurlijk gewoon nul! Immers, dan geldt $pV = Nk_B T = 0$. Het is domweg vanwege het Pauliprincipe dat de Fermi-deeltjes ook bij het absolute nulpunt ruimte in *moeten* nemen.

- f) In de evenwichtssituatie kan de druk niet van de temperatuur afhangen. Deze wordt immers direct bepaald door het gewicht van de zuiger: $p = Mg/L^2$. We maken opnieuw gebruik van $pV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$ en gebruiken hier de gegeven lage-temperatuurexpansie voor de gemiddelde energie:

$$pV = Mg z_0 = \frac{2}{3} \langle E \rangle = \frac{2}{5} N \varepsilon_F + N \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6 \varepsilon_F}.$$

Omdat $\varepsilon_F \propto z_0^{-2/3}$, kunnen we deze vergelijking omschrijven naar een vergelijking van de vorm $a = b z_0^{-5/3} + c z_0^{-1/3} T^2$, waarbij a , b en c positieve constanten zijn. We zien dat als de temperatuur stijgt, de tweede term van het rechterlid van de vergelijking toe zou nemen, bij gelijkblijvende hoogte van de zuiger. Om dit te compenseren moet z_0 toenemen. De zuiger beweegt dus omhoog. Er is geen maximale hoogte; bij elke hoogte z_0 is een bijbehorende temperatuur te vinden. Uiteraard geldt de precieze vorm die we hier hebben afgeleid uitsluitend in de limiet van lage temperaturen.

- g) In de limiet van hoge temperaturen worden ook de hogere energieën ruim boven ε_F bezet. Omdat de toestandsdichtheid $D(\varepsilon)$ bij hogere energieën veel groter is dan bij ε_F (en daaronder), kunnen we ons in de integralen voor het aantal deeltjes N en de gemiddelde energie $\langle E \rangle$ beperken tot een benadering, waarin uitsluitend de hogere energieën correct worden behandeld. We kunnen dan de Fermi-Dirac bezettingsgraad $F_{FD} = 1/(e^{(\varepsilon-\mu)/\tau} + 1)$ benaderen door de klassieke (Maxwell-Boltzmann) uitdrukking $F_{MB} = 1/e^{(\varepsilon-\mu)/\tau}$. De integralen voor N en $\langle E \rangle$ krijgen daardoor de vorm van

$$N = \frac{L^2 z_0}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{(\mu-\varepsilon)/\tau} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{L^2 z_0}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\alpha} \int_0^\infty e^{\varepsilon/\tau} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$= \frac{L^2 z_0}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\alpha} \tau^{3/2} \int_0^\infty e^x x^{1/2} dx,$$

$$\langle E \rangle = \frac{L^2 z_0}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\alpha} \tau^{5/2} \int_0^\infty e^x x^{3/2} dx.$$

De 'liefhebber' herkent dat de integralen in de laatste twee uitdrukkingen gegeven worden door de z.g. Gamma-functie, namelijk $\Gamma(3/2)$ en $\Gamma(5/2)$. Als we de uitdrukkingen voor het aantal deeltjes en de gemiddelde energie combineren met $pV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$ vinden we uiteindelijk

$$pV = \frac{2}{3} \frac{L^2 z_0}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\alpha} \tau^{5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{2}{3} N \tau \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = N \tau = N k_B T.$$

Dit is het vertrouwde, klassieke resultaat voor een gewoon ideaal gas en de hoogte die we hieruit vinden is

$$z_0 = \frac{N k_B T}{Mg}.$$

OPGAVE 3: Adsorptie op een ondergedompeld oppervlak

a) We gebruiken het groot-canonicke ensemble omdat hier de temperatuur vastligt en het aantal deeltjes op het oppervlak wordt voorgeschreven via een groot reservoir. De oplossing speelt hier de rol van 'reservoir' en het 'systeem' is de verzameling van adsorptieposities op het ondergedompelde oppervlak. De temperatuur T , de affiniteit α (of de chemische potentiaal μ) en het aantal adsorptieposities M liggen hier vast. Vrij om zichzelf in te stellen zijn de geconjugeerde grootheden, namelijk de totale energie E en het aantal geadsorbeerde deeltjes N (en, voor de volledigheid, de zogenaamde vrije expansiecoëfficiënt, die in dit geval de vorm aanneemt van $\gamma = \partial S / \partial M$).

b) De groot-canonicke partitiefunctie voor één afzonderlijke adsorptiepositie is een eenvoudige som over de drie mogelijke situaties voor die positie, namelijk (1) leeg, (2) bezet met 1 deeltje en (3) bezet met 2 deeltjes:

$$\Lambda_1 = 1 + e^{-\alpha + \beta \varepsilon_1} + e^{-2\alpha + 2\beta \varepsilon_1}.$$

c) Als er M mogelijke adsorptieposities zijn, dan is de groot-canonicke partitiefunctie voor de complete verzameling van deze posities $\Lambda_M = \Lambda_1^M$. Het gemiddeld aantal geadsorbeerde deeltjes N vinden we dan door eerst de stap te maken naar de potentiaal $\psi = \ln \Lambda = M \ln \Lambda_1$ en daarvan de afgeleide te bepalen naar α :

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = M \frac{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_1} + 2e^{-2\alpha + 2\beta \varepsilon_1}}{1 + e^{-\alpha + \beta \varepsilon_1} + e^{-2\alpha + 2\beta \varepsilon_1}}.$$

We hadden dit ook op een eenvoudigere manier kunnen afleiden, door m.b.v. de uitdrukking voor Λ_1 te bepalen wat de waarschijnlijkheden zijn voor bezetting van één positie met 1 deeltje of met 2 deeltjes (zie opgave (d)) en de daaruit voortkomende gemiddelde bezettingsgraad te vermenigvuldigen met het aantal adsorptieposities M , uiteraard met het zelfde resultaat.

d) De waarschijnlijkheid dat een adsorptiepositie bezet is met twee deeltjes bedraagt

$$P_2 = \frac{e^{-2\alpha + 2\beta \varepsilon_1}}{1 + e^{-\alpha + \beta \varepsilon_1} + e^{-2\alpha + 2\beta \varepsilon_1}}. \text{ In de limiet van hoge temperatuur, } T \rightarrow \infty, \text{ ofwel } \beta \rightarrow 0,$$

vinden we $P_2 \rightarrow \frac{e^{-2\alpha}}{1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha}}$, terwijl bij lage temperatuur, $T \rightarrow 0$, ofwel $\beta \rightarrow \infty$ geldt dat $P_2 \rightarrow 1$.

e) Als met de toevoeging van een tweede deeltje aan een adsorptiepositie een extra energie gemoeid is van $\varepsilon_2 > 0$, dan worden de waarschijnlijkheden voor de drie mogelijke toestanden van een adsorptiepositie:

$$P_0 = \frac{1}{1 + e^{-\alpha + \beta \varepsilon_1} + e^{-2\alpha + \beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}}, \quad P_1 = \frac{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_1}}{1 + e^{-\alpha + \beta \varepsilon_1} + e^{-2\alpha + \beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}}, \quad P_2 = \frac{e^{-2\alpha + \beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}}{1 + e^{-\alpha + \beta \varepsilon_1} + e^{-2\alpha + \beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}}$$

Als $\epsilon_2 - \epsilon_1 > 0$, dan hangt de meest waarschijnlijke toestand nog steeds af van het aanbod van deeltjes uit de oplossing (via α) en van de temperatuur (via β). Als $-\alpha - \beta\epsilon_2 > 0$, m.a.w. als de concentratie van de deeltjes in de vloeistof voldoende hoog wordt gekozen, dan overheerst de dubbele bezetting t.o.v. de enkele bezetting en t.o.v. van de onbezette situatie. Als $-\alpha + \beta\epsilon_1 < 0$ overheerst juist de onbezette situatie: de meeste posities zijn dan leeg. Voor tussenliggende combinaties van α en β is de enkelvoudig bezette toestand dominant. De lage-temperatuurlimiet bevoordeelt de energetisch meest gunstige situatie, namelijk die van de enkelvoudig bezette toestand: voor $T \rightarrow 0$: $P_0 \rightarrow 0$, $P_1 \rightarrow 1$ en $P_2 \rightarrow 0$. In de hoge-temperatuurlimiet vallen de energetische factoren juist weg en worden de verhoudingen tussen de waarschijnlijkheden volledig door de affiniteit bepaald:

$$\text{voor } T \rightarrow \infty: P_0 \rightarrow \frac{1}{1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha}}, P_1 \rightarrow \frac{e^{-\alpha}}{1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha}} \text{ en } P_2 \rightarrow \frac{e^{-2\alpha}}{1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha}}.$$