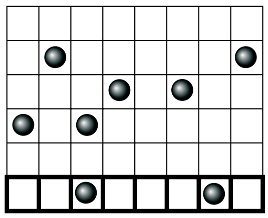
Egzamin z termodynamiki i fizyki statystycznej R - zadania

Zadanie 1 Adsorbcja gazu



Rozważmy następujący prosty model adsorbcji atomów gazu wypełniającego naczynie na znajdującej się w nim powierzchni adsorbującej. Podzielmy objętość naczynia na M komórek, a powierzchnię adsorbującą na N komórek, przy czym w każdej komórce może być nie więcej niż jeden atom. Całkowita liczba atomów w układzie wynosi N (dokładnie tyle, że mogłyby zająć wszystkie komorki powierzchni adsorbującej). Atom ma energię 0, jeśli jest swobodny (niezaadsorbowany) oraz energię $-\epsilon$, jeśli zostanie zaadsorbowany; a zatem energia układu z n zaadsorbowanymi atomami wynosi $-\epsilon n$ (energię kinetyczną atomów zaniedbujemy). Wielkości M, N i ϵ są stałe, zaś n - zmienna. Załóż, że liczby M, N, n oraz $N-n$ są bardzo duże. **Korzystając z rozkładu mikrokanonicznego:**

1. Znajdź entropię tego ukłądu jako funkcję n. Następnie przejdź z otrzymanym wynikiem do granicy termodynamicznej.
2. Znajdź równanie wiążące n z temperaturą układu. Uwaga - nie musisz rozwiązywać tego równania i znajdować $n = n(T)$.
3. Znajdź n dla $T = 0$. Zinterpretuj otrzymany wynik.
4. Znajdź granicę n/N dla $T \to \infty$. Zinterpretuj otrzymany wynik.

Przydatne rozwinięcie: $\log N! = N \log N - N + \dots$

Rozwiązanie

(1) Entropia w rozkładzie mikrokanonicznym jest równa: $S = k \log \Omega(E)$, gdzie E jest energią układu. Aby znaleźć liczbę mikrostanów (Ω) zauważmy, że energia układu jest równa $E = -\epsilon n$, gdzie n jest liczbą zaadsorbowanych atomów. Potrzebujemy zatem znaleźć liczbę mikrostanów układu realizujących makrostan scharakteryzowany liczbą n. W tym celu zauważmy, że najpierw możemy wybrać n zaadsorbowanych atomów spośród wszystkich N atomów, a następnie określamy komórki, w których przebywaja pozostałe $(N-n)$ atomów, dostajemy więc:

$$\Omega = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \cdot \frac{M!}{(M-N+n)!\,(N-n)!}. \tag{1}$$

Skorzystamy teraz z przybliżenie Stirlinga ($\log x! \cong x \log x - x$), aby uzyskać wzór na entropię w granicy termodynamicznej, a mianowicie:

$$S = kN\left[2\left(\frac{n}{N}-1\right)\log\left(1-\frac{n}{N}\right) - \frac{n}{N}\log\frac{n}{N} + \frac{M}{N}\log\frac{M}{N} - \left(\frac{M}{N}+\frac{n}{N}-1\right)\log\left(\frac{M}{N}+\frac{n}{N}-1\right)\right]. \tag{2}$$

(2) Równanie wiążące temperaturę T z liczbą n znajdziemy wychodząc z zależności:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{1}{\epsilon}\cdot\frac{\partial S}{\partial n} = -\frac{k}{\epsilon}\log\frac{(N-n)^2}{n\,(M-N+n)}. \tag{3}$$

(3) Gdy $T \to 0$ to jak widzimy z powyższego równania wynika, iż $\log\frac{(N-n)^2}{n(M-N+n)} \to -\infty$. Zatem mamy odpowiedź: $n \to N$, gdyż wielkość w liczniku pod logarytmem musi zmierzać do 0. Interpretacja jest taka, że w temperaturze zera bezwzględnego wszystkie atomy zostają zaadsorbowane.

(4) Aby znaleźć granicę gdy $T \to \infty$ przekształćmy równanie (4) do postaci:

$$\exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) = \frac{(N-n)^2}{n\,(M-N+n)}. \tag{4}$$

W odpowiedniej granicy otrzymujemy równanie $\frac{(N-n)^2}{n(M-N+n)} = 1$, które ma rozwiązanie: $\frac{n}{N} = \frac{N}{M+N}$. Interpretacja jest taka, że w granicy $T \to \infty$ atomy przestają „czuć" skończoną różnicę energii pomiędzy stanem swobodnym i stanem zaadsorbowanym (ponieważ ich energia rośnie nieograniczenie). Szukana gęstość $\frac{n}{N}$ atomów na podłożu powinna być zatem taka jak w przypadku bez adsorbcji i równa gęstości atomów nad powierzchnią. Właśnie taki wynik otrzymaliśmy.

Zadanie 2 Śniadanie w klasztorze Hutong

Jeden z chińskich mistrzów zen, Zhaozhou Congshen, wspomina w swoich pismach, że w klasztorze Hutong, aby zachęcić mnichów do medytacji, rozdawano im podczas śniadania dwa razy mniej par pałeczek niż było jedzących. Mnisi zasiadali do śniadania przy okragłym stole, każdy z nich miał jedną pałeczkę z lewej i jedną z prawej strony swojego talerza. Każdy z N mnichów mógł albo medytować (stan "-1") lub jeść (stan "+1"). Aby jeść, potrzebował jednak dwóch pałeczek, więc jego lewy i prawy sąsiad nie mogli jeść w tym samym czasie. Congshen często zastanawiał się jaka jest całkowita liczba możliwych konfiguracji takiej grupy N mnichów.

1. Wykaż, że pytanie to sprowadza się do następującego problemu: rozważamy N miejsc na okręgu, z każdym z nich związana jest zmienna spinowa $s_i \in \{-1, +1\}$. Całkowita liczba konfiguracji wynosi 2^N. Nas jednak interesuje liczba $\mathcal{N}_N$ stanów, w których nie można znaleźć dwóch spinów $+1$ obok siebie.

2. Oblicz bezpośrednim rachunkiem $\mathcal{N}_N$ for $N = 2, 3, 4, 5$.

3. Sprawdź, czy obliczone wartości $\mathcal{N}_N$ spełniają zależność $\mathcal{N}_N = \mathcal{N}_{N-1} + \mathcal{N}_{N-2}$, która definiuje ciąg Fibonacciego. "Standardowy" ciąg Fibonacciego spełnia tę relację i ma warunki początkowe $\mathcal{N}_0 = \mathcal{N}_1 = 1$. W naszym przypadku warunki początkowe będą inne.

4. Oznaczmy przez $\mathcal{N}_N(s)$ liczbę spełniających warunki zadania konfiguracji, w których $s_N = s, s \in \{-1, +1\}$. Oczywiście $\mathcal{N}_N = \mathcal{N}_N(+1) + \mathcal{N}_N(-1)$. Wyznacz $\mathcal{N}_N(+1)$ jako funkcję $\mathcal{N}_{N-1}$ i $\mathcal{N}_{N-1}(+1)$ oraz analogicznie dla $\mathcal{N}_N(-1)$ i korzystając z tych relacji pokaż, że $\mathcal{N}_N$ spełnia relację rekurencyjną Fibonacciego.

5. Pokaż, że problem sprowadza się do zliczenia stanów o minimalnej energii w jednowymiarowym modelu Isinga zdefiniowanym przez hamiltonian

   $$H(\{s_i\}) = \sum_{i=1}^{N}\left[-J s_i s_{i+1} - \frac{h}{2}(s_i + s_{i+1})\right],$$

   z periodycznymi warunkami brzegowymi ($s_{i+N} = s_i$) oraz z $J = -1; \quad h = -2$. Oblicz odpowiednią energię stanu podstawowego $E_0(N)$.

6. Zakładając, że można obliczyć sumę statystyczną

   $$Z_N(\beta) = \sum_{\{s_i\}} \mathrm{e}^{-\beta H(\{s_i\})}$$

   pokaż, że

   $$\mathcal{N}_N = \lim_{\beta\to\infty} \mathrm{e}^{\beta E_0(N)} \mathrm{Z}_N(\beta)$$

7. Biorąc pod uwagę następujące wyrażenie na sumę statystyczną jednowymiarowego modelu Isinga,

   $$Z_N(\beta) = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

   gdzie

   $$\lambda_\pm = \mathrm{e}^{\beta J}\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\mathrm{e}^{2\beta J}\sinh^2(\beta h) + \mathrm{e}^{-2\beta J}}$$

   wylicz ostatecznie $\mathcal{N}_N$.

Uwaga: poszczególne podpunkty możesz rozwiązywać niezależnie od siebie.

Rozwiązanie

1. Oznaczmy przez $i \in \{1, \ldots, N\}$ mnicha, a przez $s_i = \pm 1$ jego stan. Jeśli $s_i = +1$, to koniecznie $s_{i-1} = s_{i+1} = -1$ (z periodycznymi warunkami brzegowymi: $s_{i+N} = s_i$). Zatem nie można mieć dwóch najbliższych sąsiadujących mnichów w stanie $s = +1$

2. Dla $N = 2$ mamy trzy stany $(-1,-1), (-1,+1), (+1,-1)$. Dla $N = 3$ mamy stany $s_i = 0$, dla wszystkich i; $s_{i_0} = +1, s_i = -1\,(i \neq i_0)$, dla $i_0 \in \{1,2,3\}$, a zatem $\mathcal{N}_3 = 4$. Dla $N = 4$ mamy $s_i = -1, \forall i$ (jeden stan); $s_{i_0} = +1, s_i = -1\ (i \neq i_0\ )$ (4 stany), $s_{i_0} = s_{i_0+2} = +1, s_i = -1\,(i \neq i_0, i_0+2)$ (2 stany) w sumie 7. Dla $N = 5$ łatwo zauważymy, że mamy 1 stan bez jedzącego mnicha; 5 stanów z 1 jedzącym mnichem i 5 stanów z dwoma jedzącymi mnichami, co daje łącznie 11 stanów.

3. Sprawdźmy:

N	$\mathcal{N}_{N-2}$	$\mathcal{N}_{N-1}$	$\mathcal{N}_N$
4	3	4	$7 = 3+4$
5	4	7	$11 = 4+7$

4. Zawsze możliwe jest dodanie $(N+1)$-tego spinu -1 do konfiguracji N spinów. Nie oznacza to jednak, że $\mathcal{N}_{N+1}(-1) = \mathcal{N}_N$, ponieważ istnieją dodatkowe konfiguracje: te, w których $(N+1)$-ty spin rozdziela dwa spiny $+1$. Liczba takich konfiguracji to $\mathcal{N}_{N-1}(+1)$. Otrzymujemy zatem

$$\mathcal{N}_{N+1}(-1) = \mathcal{N}_N + \mathcal{N}_{N-1}(+1)$$

Z drugiej strony, możemy dodać spin $+1$ na końcu tylko wtedy, gdy jego sąsiedzi są w stanie -1, co daje

$$\mathcal{N}_{N+1}(+1) = \mathcal{N}_{N-1}(-1)$$

Otrzymujemy zatem

$$\mathcal{N}_{N+1} = \mathcal{N}_N + \mathcal{N}_{N-1}$$

5. Rozważmy wkład do energii modelu Isinga o danych wartościach J i h pary sąsiednich spinów (s, s'). Mamy

$$\delta H\,(s, s') = -Jss' - \frac{h}{2}\,(s + s')\,.$$

Otrzymujemy następującą tabelę:

s/s'	$+1$	-1
$+1$	$-J-h$	J
-1	J	$-J+h$

Przyjmując $J = -1$ i $h = -2$ otrzymujemy

s/s'	$+1$	-1
$+1$	3	-1
-1	-1	-1

Widzimy, że w tych warunkach wszystkie stany, z wyjątkiem $(+) = (+1,+1)$, mają tę samą wartość energii, poza tym wartość $(+)$ jest większa od pozostałych. Wystarczy zatem oszacować liczbę stanów o minimalnej energii dla tego hamiltonianu. Odpowiednia energia wynosi oczywiście $E_0(N) = -N$

6. W granicy $\beta \to \infty$ suma statystyczna jest zdominowana przez stany o minimalnej energii, z których każdy wnosi czynnik Boltzmanna $\mathrm{e}^{-\beta E_0(N)}$. W ten sposób otrzymujemy wynik.

7. Mamy

$$\begin{aligned}\lambda_\pm &= \mathrm{e}^{\beta J}\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\mathrm{e}^{2\beta J}\sinh^2(\beta h) + \mathrm{e}^{-2\beta J}} \\ &= \mathrm{e}^{-\beta}\cosh(2\beta) \pm \sqrt{\mathrm{e}^{-2\beta}\sinh^2(2\beta) + \mathrm{e}^{2\beta}}\end{aligned}$$

Dla $\beta \to \infty$ mamy

$$\lambda_\pm \to \mathrm{e}^\beta\,\frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = \mathrm{e}^\beta \lambda^0_\pm$$

a zatem

$$\mathcal{N}_N = \lim_{\beta\to\infty} \mathrm{e}^{\beta E_0(N)}\left(\lambda_+^N + \lambda_-^N\right) = \left(\lambda_+^0\right)^N + \left(\lambda_-^0\right)^N$$

Zauważmy, że choć relacja rekurencyjna jest analogiczna do tej, która definiuje liczby Fibonacciego, to jednak warunek początkowy $\mathcal{N}_0 = 2$ i $\mathcal{N}_1 = 1$ (który można obliczyć na podstawie wyników dla $N = 2$ i 3, odwracając rekurencję) różni się od warunku Fibonacciego, a sam ciąg nazywany jest liczbami Lucasa.

Zadanie 3 Topnienie kryształu

Drgania sieci krystalicznej mogą doprowadzić do zburzenia porządku. Załóżmy model Debye'a dla trójwymiarowej sieci krystalicznej, w którym drgania są układem oscylatorów o różnych częstościach

$$H = \sum_{k<k_D} \hbar\omega_k (a^\dagger(\vec{k})a(\vec{k}) + a(\vec{k})a^\dagger(\vec{k}))/2,\ [a(\vec{k}), a^\dagger(\vec{q})] = \delta_{\vec{k},\vec{q}},\ [a(\vec{k}), a(\vec{q})] = 0$$

dla $\omega_k = ck$ przy prędkości dźwięku c, $k = |\vec{k}|$. Zakładamy periodyczne warunki brzegowe, tj $\vec{k} = 2\pi(n_x/L_x, n_y/L_y, n_z/L_z)$ w objętości $V = L_xL_yL_z$. Znaleźć średni kwadrat wychylenia u dowolnego węzła $\langle u^2\rangle$, w granicy niskich i wysokich temperatur. Założyć dużą liczbę węzłów sieci N równą liczbie modów $k < k_D$, gdzie $\omega_D = ck_D$ jest częstością Debye'a. Wychylenie pojedynczego węzła można wyrazić przez mody własne $u = \sum_{k<k_D} \alpha(a(\vec{k}) + a^\dagger(-\vec{k}))/\omega_k^{1/2}\sqrt{N}$ z ustalonym α (stała opisująca oddziaływania węzłów).

Przydatny wzór: $\int_0^\infty dx x(e^x - 1)^{-1} = \Gamma(2)\zeta(2) = \pi^2/6$

Rozwiązanie

Wyznaczamy k_D z warunku $4\pi k_D^3/3 = (2\pi)^3 N/V$.

$$\langle u^2\rangle = \sum_{k<k_D} \alpha^2(\bar{n}_k + 1/2)/\omega$$

dla średniego obsadzenia modu k, tj. $\bar{n} = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ i

$$(2\pi)^{-3}(V/N)(4\pi/3)\int_0^{k_D} dkk(\bar{n} + 1/2)/c$$

Niskie temperatury, $k_D \to \infty$

$$(2\pi)^{-3}\alpha^2(V/N)(4\pi/3)\int_0^\infty dkk\bar{n}/c + \kappa^2(2\pi)^{-3}(V/N)(4\pi/3)\int_0^{k_D} dkk/2c$$

Wtedy w pierwszej części robimy podstawienie $x = \hbar ck\beta$ co daje

$$(2\pi c)^{-3}\beta^{-2}\alpha^2(V/N)(4\pi/3)\int_0^\infty dxx(e^x - 1)^{-1}$$

a w drugiej

$$(2\pi)^{-3}(V/N)(4\pi/3)k_D^2/4c = (2\pi)^{-1}\alpha^2(V/N)^{1/3}(4\pi/3)^{1/3}/4c$$

Wniosek: w niskich temperaturach dla dużych $(V/N)^{1/3} \gg c\beta$ dominuje wyraz termiczny a w przeciwnym razie fluktuacje próżni.

Wysokie temperatury, rozwijamy $N \simeq 1/\hbar\beta ck$ co daje

$$(2\pi)^{-3}\alpha^2(V/N)(4\pi/3)\int_0^{k_D} dk/c^2\hbar\beta + \alpha^2(2\pi)^{-3}(V/N)(4\pi/3)\int_0^{k_D} dkk/2c$$

Tym razem przeważają flukutacje termiczne

$$(2\pi)^{-3}\alpha^2(V/N)(4\pi/3)k_D/c^2\hbar\beta = (2\pi)^{-2}\alpha^2(V/N)^{2/3}(4\pi/3)^{2/3}/4c^3\beta$$

Zadanie 4 Kondensat w dwuwymiarowym pudle

Rozważ doskonały gaz bozonów w skończonym, **dwuwymiarowym** kwadratowym pudełku o powierzchni $A = L^2$.

1. przyjmując periodyczne warunki brzegowe, znajdź energie modów i gęstość stanów.
2. wyraź liczbę atomów w stanach wzbudzonych N_{ex}, a także w stanie podstawowym N_0 przez $z = e^{\beta\mu}$, temperaturę T oraz A przechodząc od sum po pędach do całek. Następnie uzasadnij, że w tym układzie kondensacja zachodzi tylko dla $T \to 0$ (prosimy nie uzywać w tym przypadku argumentu "było na ćwiczeniach").

3. Pokaż, że jeśli powierzchnia układu i średnia liczba cząstek jest ustalona, pojawia się makroskopowe obsadzenie stanu podstawowego (zarówno N_0 jak i N_{ex} są rzędu N) już dla skończonej temperatury $T \propto \frac{1}{l^2 \log N}$, gdzie l to średnia odległość pomiędzy cząstkami (widać, że w granicy termodynamicznej wynik zbiega do zera zgodnie z poprzednim punktem).

Rozwiązanie

1. $\epsilon = \frac{\pi^2\hbar^2}{mA}(n_x^2 + n_y^2)$, $d\epsilon = p\,dp$
2. liczymy z definicji

$$N_{ex} = \frac{A}{h^2}\int \frac{2\pi p\,dp}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1} = \frac{A}{\lambda^2}\int \frac{dx}{z^{-1}e^{x} - 1} = -\frac{A}{\lambda^2}\log(1-z)$$

   oraz $N_0 = \frac{z}{1-z}$. Krytyczna temperatura wyjdzie gdy $z \to 1$, ale logarytm rozbiega więc $N_{ex}\lambda_c^2/A \to \infty$ czyli potrzebujemy $T \to 0$.

3. tu są możliwe dwie drogi: (1) zauważyć że w skończonym pudle jest przerwa energetyczna $\delta\epsilon = 3\pi^2\hbar^2/mA$, czyli całkujemy nie od zera tylko od $y = \beta\delta\epsilon$; wtedy

$$N_{ex} = \frac{A}{\lambda^2}\left(y - \log(e^y - z)\right)$$

   i dla małego y rozwijamy otrzymując $N_{ex}\lambda_c^{/}A \approx \log\beta\delta\epsilon$, co przy stałym A/N tłumaczy się na żądaną zależność. (2) żądając, żeby zarówno N_0 jak i N_{ex} były rzędu N dostajemy warunek $1 - z \sim 1/N$, co w ten sam sposób rozwijając daje ten sam warunek co powyżej