Inleiding tot de Statistische Mechanica

Jacques Tempere

Universiteit Antwerpen
Faculteit Wetenschappen
Departement Fysica

Inhoudsopgave

Inleiding **iv**

1 Micro en macro toestanden **1**
1.1 Kop of munt ? 1
1.2 Van munten naar atomen 3

2 Verdelingsfunctie en toestandssom **8**
2.1 De Boltzmann verdelingsfunctie 8
2.2 Boltzmann Entropie 11
2.2.1 Entropie als wanorde 12
2.2.2 Verderlingsfunctie linken met thermodynamica 13
2.3 Toestandssom 15
2.4 Ontaarding 17
2.5 Statistische gemiddeldes 18
2.6 Veeldeeltjes-toestandssom 18
2.7 Tsallis entropie 19
2.7.1 Boltzmann en extensieve thermodynamica 19
2.7.2 Tsallis en niet-extensieve thermodynamica 21

3 Twee simpele voorbeelden **23**
3.1 Paramagneten 23
3.2 De harmonische oscillator 27

4 Ensembles **29**
4.1 Identisch vs. onderscheidbaar 29
4.2 Microtoestanden tellen 31
4.2.1 Het microcanonisch ensemble 31
4.2.2 De centrale rol van de entropie 32
4.3 De bibliotheek van Gibbs 34
4.4 Ergodiciteit en uitmiddeling 38
4.5 Kansrekenen met ensembles 39

5 De Gibbs verdeling **44**
5.1 Gibbs canonische verdeling 44
5.2 Canonische toestandssom en entropie 46
5.3 De link tussen fluctuaties en respons 48
5.4 De chemische potentiaal 49
5.5 De grootcanonische verdeling 51
5.6 Legendretransformaties 54

6 Ideale gassen **58**
6.1 Veeldeeltjes-en ééndeeltjesspectrum 58
6.2 Atomen in een gesloten doos 60
6.3 Het monoatomair ideaal gas 62
6.4 Het diatomair ideaal gas 63
6.4.1 Rotatie 64
6.4.2 Vibratie 65

7 Kwantumstatistiek **67**
7.1 Van klassiek naar kwantum 67
7.2 De Fermi-Dirac verdeling voor fermionen 70
7.3 De Bose-Einstein verdeling voor bosonen 70

8 Ideale kwantumgassen **72**
8.1 Het elektronengas 72
8.2 Licht in een doosje 77
8.3 Bose-Einstein condensatie 80

Appendix 1 - (Vrije) Energiën **86**

Appendix 2 - De bibliotheek van Babel **88**

Nawoord **100**

Voorwoord

Deze cursus vormt een inleiding op de statistische fysica. Je leert er hoe je vanuit een microscopisch model voor atomen of deeltjes de thermodynamica van een groot aantal zulke deeltjes kan voorspellen. Deze cursus veronderstelt voorkennis van combinatierekenen (cf. UA cursus Kantheorie en Statistiek), elementaire kwantummechanica (cf. UA cursus Theoretische Fysica III), en klassieke thermodynamica (cf. UA cursus Algemene Fysica II).

Inleiding

'All epistemologic value of the theory of probability is based on this: that large scale random phenomena in their collective action create strict, non random regularity.' (Andrei Kolmogov)

In principe kunnen we het gedrag van een mechanisch systeem volledig bepalen door de bewegingsvergelijkingen van dit systeem op te stellen en op te lossen. Als we de beginsnelheid van een kanonskogel kennen alsook de krachten die er op inwerken, dan kunnen we de baan van die kanonskogel nauwkeurig bepalen. Maar als we te maken hebben met een systeem dat een heel groot aantal vrijheidsgraden heeft dan wordt het al vlug onmogelijk om op een exacte manier te werk te gaan, zelfs al gehoorzaamt het systeem aan de Newtoniaanse mechanica. Eén enkele kanonskogel gaat nog, maar 10^{23} kleine kogeltjes die dooreen rammelen in een doos is een heel andere zaak. Immers, bij elke vrijheidsgraad hoort een bewegingsvergelijking, en het wordt in de praktijk ondoenbaar om een heel groot (10^{23}) aantal gekoppelde differentiaalvergelijkingen op te lossen.

En zelfs al zouden we die differentiaalvergelijkingen wel kunnen oplossen in algemene vorm (zoals voor niet-interagerende deeltjes) dan nog zou het onmogelijk zijn om de juiste beginvoorwaarden te vinden. Hiertoe zouden we de posities en impulsen van 10^{23} deeltjes moeten neerschrijven, en meer papier nodig hebben dan op deze planeet voorradig is.

Op het eerste zicht lijkt het alsof met een toenemend aantal deeltjes in het systeem ook de complexiteit van het globaal gedrag moet toenemen, en dat we alle hoop op eenvoudige regels voor macroscopische systemen moeten opgeven. Toch is dit niet zo. Er ontstaat ook op macroscopisch niveau regelmaat die in wetten kan gegoten worden, de wetten van de thermodynamica.

Een voornaam doel van de statistische fysica is om de brug te slaan tussen de microscopische wereld van atomen of deeltjes, en de (thermodynamische) wetten die het globaal gedrag van de grote verzameling deeltjes beschrijven. Aan de ene oever hebben we de oplossingen van Schrödingervergelijkingen of Euler-Lagrange vergelijkingen, en bepaalde microscopische modellen die als

hypothese worden vooropgesteld. Aan de andere oever hebben we waarneembaar macroscopisch gedrag, zoals de soortelijke warmte, de druk-volume adiabaat, enzovoort.

Het werktuig om van de ene oever naar de andere te gaan is de statistiek. In hoofdstuk 1 wordt, aan de hand van de postulaten van de statistische fysica, getoond hoe regelmaat kan opduiken uit willekeur. In hoofdstuk 2 worden de basistechnieken om van microscopische naar macroscopische wereld over te stappen uit de doeken gedaan. Hoofdstuk 3 illustreert dit met twee toepassingen. In hoofdstuk 4 wordt de methode der ensembles ingevoerd. Deze methode is nodig om verzamelingen van ononderscheidbare deeltjes, zoals identieke atomen in een ideaal gas, te beschrijven, wat in hoofdstuk 5 wordt gedaan. Maak je die gassen heel koud of heel dicht, dan komt de kwantumstatistiek uit hoofdstuk 6 op de proppen. Deze is nodig om ideale kwantumgassen te begrijpen in hoofdstuk 7.

De statische fysica die in deze cursus wordt ingeleid, is grotendeels het geesteskind van Boltzmann, Ehrenfest en Gibbs. Boltzmann introduceerde de statistische fysica in zijn kinetische gastheorie, op een tijdstip dat het wetenschappelijke establishment verankerd was in het Newtoniaans wereldbeeld. Hierin zijn exacte banen en exacte beschrijvingen belangrijk, en er werd met veel scepticisme neergekeken op Boltzmann's statistische behandeling. Boltzmann pleegde zelfmoord in 1906. Zijn leerling Paul Ehrenfest zette zijn werk voort, maar werd gek en stierf in een mentaal hospitaal in 1933. Nu is het uw beurt om statistische fysica te bestuderen.

Hoofdstuk 1

Microscopische en macroscopische toestanden

1.1 Kop of munt ?

Zoals bij elk onderwerp is het belangrijk om de basisbegrippen duidelijk te begrijpen, en simpele illustraties zijn daarbij een grote hulp. Vooraleer de atomen en de energieniveaus in hun volle glorie aan bod komen, gaan we ons daarom verdiepen in de statistiek van het werpen van muntstukken. Als we een muntstuk opwerpen, kunnen we kop 'K' of munt 'M' bekomen. Als we een muntstuk viermaal werpen, zijn er $2^4 = 16$ mogelijke resultaten waaronder KMMK, MKMK, KKKM,... In de taal van de statistische mechanica wordt elk van de specifieke configuraties (KMMK, MKMK, KKKM,...) een *microscopische toestand* (of microtoestand) genoemd. In ons munten-voorbeeld vertelt de microscopische toestand welke munt in welke toestand (K of M) is. We maken een eerste postulaat:

Postulaat 1: Voor een systeem in evenwicht zijn alle microscopische toestanden even waarschijnlijk.

Voor het werpen van munten betekent dit postulaat dat er bijvoorbeeld evenveel kans is om vier maal kop te gooien als om de specifieke serie MKMK te werpen. Elke microscopische toestand heeft hetzelfde statistisch gewicht. Elke keer dat we de munt opwerpen is er een 50% kans om kop (of munt) te gooien. Intuïtief weet je echter nog iets meer over de uitkomst. Je verwacht dat je ongeveer evenveel kop als munt zal gooien, dat er ongeveer evenveel K's als M's in het rijtje zullen zijn. Het aantal keer kop en het aantal keer munt is de *macroscopische toestand* (of macrotoestand) in het voorbeeld van munten werpen. Deze toestand vertelt dus hoeveel keer kop of munt gegooid werd,

zonder dat de specifieke volgorde van belang is. Over de macroscopische toestand kunnen we ook een postulaat formuleren:

Postulaat 2: De waargenomen macroscopische toestand is de toestand met het meeste aantal microtoestanden.

De intuïtie dat er ongeveer even vaak kop als munt zal gegooid worden, is correct vanuit het standpunt van de statistische fysica omdat deze macroscopische toestand meer microscopische toestanden heeft.

Macroscopische toestand	Microscopische toestanden
$4 \times$ kop, $0 \times$ munt	KKKK
$3 \times$ kop, $1 \times$ munt	MKKK,KMKK,KKMK,KKKM
$2 \times$ kop, $2 \times$ munt	MMKK,MKMK,MKKM,KMKM,KKMM,KMMK
$1 \times$ kop, $3 \times$ munt	MMMK,MMKM,MKMM,KMMM
$0 \times$ kop, $4 \times$ munt	MMMM

Uit bovenstaande tabel blijkt inderdaad dat de macroscopische toestand met $2 \times$ kop en $2 \times$ munt maar liefst 6 microtoestanden heeft, meer dan de andere vier macrotoestanden. In dit voorbeeld is het duidelijk dat de meest waarschijnlijke uitkomst tweemaal munt en tweemaal kop is. Maar de andere toestanden zijn niet zo onwaarschijnlijk, driemaal munt en eenmaal kop heeft al een 25% kans. In fysische systemen zal het aantal te specifieren kwantumgetallen voor de microscopische toestand natuurlijk veel groter zijn dan vier! Doen we 10 worpen met het muntstuk, dan is de kans dat een kwart van de worpen K geeft en driekwart M al veel minder. Doen we 10^{23} worpen met het muntstuk, dan is de kans van een kwart K's en driekwart M's een fantastisch klein getal. Met andere woorden, de waarschijnlijkheidsverdeling over de macroscopische toestanden zal heel scherp gepiekt zijn.

Op die manier kunnen we dus toch een nauwkeurige uitspraak maken over de macroscopische toestand, ondanks de probabilistische behandeling van de microscopische toestanden omdat we de exacte berekingen niet kunnen maken of de exacte lijst kwantumgetallen voor alle atomen niet kunnen bijhouden. Hierin ligt het succes van de statistische mechanica om de brug te slaan tussen de microscopische behandeling en macroscopische grootheden van een fysisch veeldeeltjessysteem.

Het preciese aantal microscopische toestanden dat bij een macroscopische toestand hoort kan in het geval van het muntwerpen exact worden uitgerekend. Alle micropische toestanden bij eenzelfde macroscopische toestand zijn immers herhalingspermutaties van elkaar. Het aantal manieren om in N

worpen n maal munt te gooien is

$$\Omega_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \tag{1.1}$$

Wanneer we te maken krijgen met grote getallen voor N of n, is de formule van Stirling nuttig:

$$\ln n! \approx n \ln(n) - n. \tag{1.2}$$

Als we de formule van Stirling toepassen op (1.1), dan vinden we

$$\begin{aligned} \ln \Omega_n &= \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! \\ &= N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \end{aligned} \tag{1.3}$$

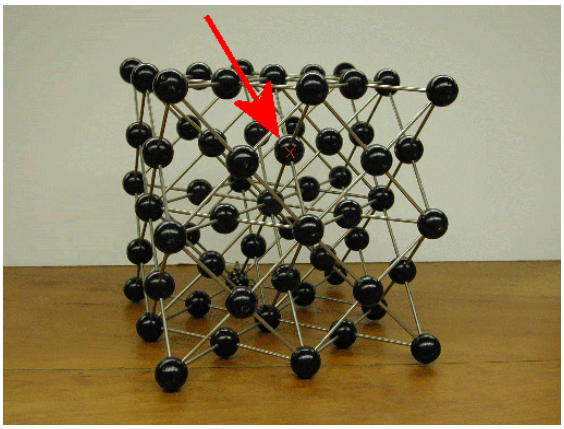
Als N constant is (dus voor een gegeven aantal worpen) wordt het aantal microscopische toestanden maximaal voor

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega_n}{dn} = 0 \quad &\Leftrightarrow \quad \frac{d}{dn} \ln \Omega_n = 0 \text{ (want } \Omega_n > 0) \\ &\Leftrightarrow \quad -\ln n + \ln(N-n) = 0 \\ &\Leftrightarrow \quad \ln\left(\frac{N-n}{n}\right) = 0 \\ &\Leftrightarrow \quad n = N/2 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Dus de waargenomen macroscopische toestand is die met evenveel kop als munt. Hoe scherp is de piek van de waarschijnlijkheidsverdeling voor de macroscopische toestanden rond $n = N/2$? Een beetje rekenwerk toont dat de breedte van deze piek schaalt zoals $N^{1/2}$. Aangezien het totaal aantal worpen schaalt als N, schaalt de relatieve breedte van de piek als $N^{-1/2}$. We zullen voor systemen met veel deeltjes daarom vaak de veronderstelling maken dat de fluctuaties van het meest waarschijnlijke resultaat verwaarloosbaar klein zijn.

1.2 Van munten naar atomen

Verrijkt door de ervaring met munten kunnen we nu fysisch meer relevante situaties bespreken. We beginnen met de statistiek van onderscheidbare deeltjes, dit zijn deeltjes die we individueel kunnen labelen en identificeren. Zo kan je bevoorbeeld het onderscheid maken tussen atomen van verschillende elementen, bijvoorbeeld helium en neon. Als je een helium atoom en een neon atoom in een doos plaatst, en je maakt een wandelingetje rond de campus, dan kan je bij je terugkomst in het laboratorium nog steeds de atomen van



Figuur 1.1: Een kristalrooster en atoom "x"

elkaar onderscheiden. Je kan ook het onderscheid maken tussen verschillende atomen van eenzelfde element, zolang deze atomen gelocaliseerd zijn in de ruimte en van elkaar gescheiden, zoals in een kristalrooster[1]. We kunnen de atomen in een kristal onderscheiden doordat ze gelokaliseerd blijven rond hun roosterpositie. Je kan een atoom kiezen (zoals het atoom aangeduid door de pijl in figuur (1.1)), een wandeling rond de campus gaan maken, en het gekozen atoom onderscheiden van de anderen omdat het nog altijd op dezelfde positie is.

Elk deeltje kan kwantummechanisch beschreven worden door een stel gepaste kwantumgetallen, en met deze kwantumgetallen komt een gegeven energieniveau overeen. De verschillende energieniveau's die het deeltje kan bezetten, kunnen gevonden worden door de Schrödingervergelijking voor het deeltje op te lossen. Hierbij gaan we het probleem van interacties voorlopig uit de weg. In het geval dat er geen ontaarding is, stelt elk energieniveau een aparte kwantumtoestand voor met evenveel statistisch gewicht als de andere kwantumtoestanden. We veronderstellen dat het systeem *geïsoleerd is van de buitenwereld,* zodat er geen energie of deeltjes met de buitenwereld kunnen uitgewisseld worden. Het aantal deeltjes, N, en de totale energie, U, die we aan het systeem toekennen, zijn dan constant.

[1]Een semantische waarschuwing – in principe zijn identieke deeltjes (zoals bvb. alle elektronen) identiek en dus niet te onderscheiden. Toch is het in de praktijk mogelijk om een elektron 'a' in doos A in Amerika en een elektron 'b' in doos B in Belgie als aparte, onderscheidbare deeltjes te behandelen. Zolang de overlap van de golffuncties klein is, hoef je je geen zorgen te maken over de amplitude dat elektron 'b' in doos 'A' en elektron 'a' in doos 'B' is. Je kan werken alsof elektron 'a' in doos 'A' onderscheidbaar is van elektron 'b' in doos 'B'.

De totale energie U wordt verdeeld over de N verschillende deeltjes. Opdat de energie zich over de deeltjes kan herverdelen dient er strikt gesproken interactie te zijn tussen de deeltjes. Immers, alleen als er interactie is kan energie getransfereerd worden van een deeltje naar een ander. We veronderstellen dat die interactie net sterk genoeg is opdat overdracht van energie mogelijk is, maar niet sterk genoeg om ons ervan te weerhouden de deeltjes individueel te behandelen. Het aantal deeltjes in niveau i met energie ε_i noteren we als n_i. Aangezien we een vast aantal deeltjes hebben, geldt

$$N = \sum_i n_i. \tag{1.5}$$

Voor de munten zou deze vergelijking zeggen dat als er n keer kop gegooid werd, er $N - n$ keer munt moet zijn. Bovendien hebben we een extra voorwaarde die er niet was bij het muntenvoorbeeld. De totale energie moet ook constant zijn, dus

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i \tag{1.6}$$

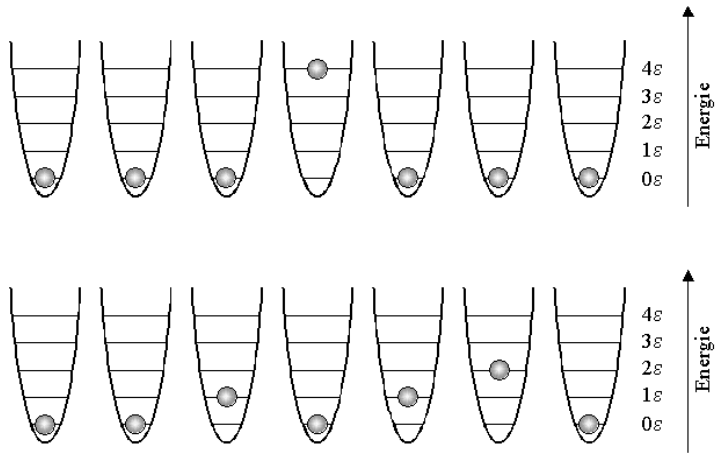
Er zijn dus $\{n_1, n_2, ..., n_i, ...\}$ deeltjes in elk van de energieniveau's $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_i, ...\}$. De lijst bezettingen $\{n_1, n_2, ..., n_i, ...\}$ is de *statistische verdeling. Het vinden van de statistische verdeling van een systeem is een centraal probleem van de statistische mechanica.*

De statistische verdeling verschaft informatie over hoeveel deeltjes er in elke energietoestand zijn, en vormt nu de macroscopische toestand uit postulaat 2. Immers, weten hoeveel deeltjes er zijn met een bepaalde energie is analoog aan weten hoeveel maal kop en munt er werd gegooid. Voor atomen zijn er veel meer mogelijke (kwantum)toestanden dan kop of munt, maar het idee blijft hetzelfde. De lange lijst met alle energietoestanden van atoom 1 tot en met atoom N is nu de microscopische toestand. De microtoestand bevat veel meer informatie, namelijk welk atoom in welke energietoestand zit, terwijl de macroscopische toestand hier alleen maar vertelt hoeveel atomen er in de energietoestanden zitten. Vergelijk dit met het muntenvoorbeeld, waar de microscopische toestand zegt welke munt in welke toestand K of M is, terwijl de macroscopische toestand alleen maar vertelt hoeveel er munt zijn en hoeveel er kop zijn.

Het aantal microscopische toestanden bij een gegeven macroscopische toestand $\{n_1, n_2, ..., n_i, ...\}$ is gegeven door

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! ... n_i! ...} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}. \tag{1.7}$$

Deze uitdrukking lijkt heel sterk op de uitdrukking voor de munten (1.1), ook hier zijn herhalingspermutaties aan het werk. Een simpel voorbeeld om deze



Figuur 1.2: Het bovenste paneel toont één van zeven microscopische toestanden in dezelfde macroscopische toestand. Het onderste paneel toont één van 105 microscopische toestanden in een veel waarschijnlijker macroscopische toestand.

uitdrukking te illustreren is een verzameling van 7 harmonische oscillatoren (of zeven onderscheidbare deeltjes in een parabolische potentiaalput). De energieniveaus liggen op $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, ...$ We geven het systeem een totale energie van 4ε. Figuur (1.2) illustreert twee mogelijke microtoestanden (er zijn er veel meer mogelijk).

Het bovenste paneel van figuur (1.2) toont een mogelijke microtoestand die overeenkomt met de macroscopische toestand

$$\{n_0, n_1, n_2, n_3, n_4\} = \{6, 0, 0, 0, 1\}$$

waarbij er één deeltje energie 4ε heeft en alle andere 0ε. Deze macroscopische toestand kan slechts op zeven manieren (microscopische toestanden) gerealiseerd worden, want elk van de zeven verschillende deeltjes kan de energietoestand 4ε bezetten.

Het onderste paneel komt overeen met een macroscopische toestand

$$\{n_0, n_1, n_2, n_3, n_4\} = \{4, 2, 1, 0, 0\}.$$

Toepassen van uitdrukking (1.7) leert dat er 105 microscopische toestanden zijn die met deze macroscopische toestand overeenkomen. Merk op dat voor de meer waarschijnlijke macroscopische toestand (met 105 microscopische toestanden) de bezettingswaarschijnlijkheid van een energieniveau exponentieel lijkt af te nemen met de energie. Deze vaststelling (de *Boltzmann verdeling*) zullen we in het volgende hoofdstuk verder onderbouwen. Het vormt

een van de hoekstenen van de statistische mechanica voor onderscheidbare deeltjes.

Hoofdstuk 2

Verdelingsfunctie en toestandssom

2.1 De Boltzmann verdelingsfunctie

Voor een systeem met N deeltjes vonden we in het vorige hoofdstuk dat de macroscopische toestand die n_i deeltjes bevat in energieniveau ε_i, overeenkomt met Ω microscopische toestanden

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!}. \tag{2.1}$$

Voor een *geïsoleerd* systeem is bovendien het aantal deeltjes N en de totale energie U constant, zodat de n_i's moeten voldoen aan de volgende randvoorwaarden

$$N = \sum_i n_i \text{ en } U = \sum_i n_i \varepsilon_i. \tag{2.2}$$

De waargenomen macroscopische toestand komt, volgens postulaat 2 van het vorige hoofdstuk, overeen met de verdeling $\{n_1, n_2, ..., n_i, ...\}$ met het meest aantal microscopische toestanden. Het maximum van Ω komt overeen met het maximum van $\ln \Omega$, zodat we de formule van Stirling kunnen gebruiken,

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln N! - \sum_i \ln n_i! \\ &= N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \\ &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i. \end{aligned} \tag{2.3}$$

De laatste gelijkheid volgt uit de eerste randvoorwaarde. De n_i's voor de optimale verdeling moeten voldoen aan

$$\begin{aligned} d(\ln \Omega) &= 0 \\ &\Leftrightarrow \sum_i \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i} dn_i = 0 \\ &\Leftrightarrow \sum_i (1 + \ln n_i) dn_i = 0. \end{aligned} \tag{2.4}$$

En aangezien uit de eerste randvoorwaarde ook geldt dat $\sum_i dn_i = 0$, vinden we dat

$$\sum_i (\ln n_i) dn_i = 0 \tag{2.5}$$

moet voldaan zijn. De twee randvoorwaarden leggen bovendien op dat

$$\sum_i dn_i = 0, \tag{2.6}$$

$$\sum_i \varepsilon_i dn_i = 0. \tag{2.7}$$

We gebruiken Lagrange's methode van de onbepaalde vermenigvuldiger om de randvoorwaarden in rekening te brengen. Dit komt er op neer dat we (2.6) en (2.7) vermenigvuldigen met 'Lagrange vermenigvuldigers' α en β, en dan (2.5)-(2.7) optellen om te komen tot

$$\sum_i (\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dn_i = 0. \tag{2.8}$$

Hoe kan vergelijking (2.8) voldaan worden ? Aangezien we twee onbekenden α en β hebben kunnen we alvast twee termen (bvb. die met dn_1 en die met dn_2) elimineren door hetvolgende stelsel vergelijkingen op te lossen:

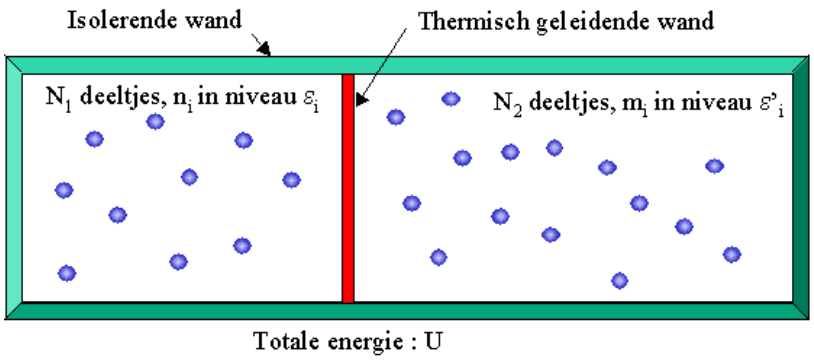
$$\begin{cases} \ln n_1 + \alpha + \beta \varepsilon_1 = 0 \\ \ln n_2 + \alpha + \beta \varepsilon_2 = 0 \end{cases}, \tag{2.9}$$

maar dit laat de andere termen in de som vrij. Bovendien is er geen reden om juist de termen met dn_1 en dn_2 te kiezen, alle termen zijn evenwaardig. Het resultaat is dat de enige manier om aan (2.8) te voldoen voor willekeurige dn_i's, er in bestaat om op te leggen dat

$$\forall i : \ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0, \tag{2.10}$$

waaruit volgt dat

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_i) = A \exp(-\beta \varepsilon_i). \tag{2.11}$$



Figuur 2.1: Twee systemen, gescheiden door een wand die wel energie-uitwisseling maar geen deeltjes-uitwisseling toelaat.

Dit lijkt al op de Boltzmann verdeling, maar $A = e^{-\alpha}$ en β moeten nog bepaald worden. A volgt triviaal uit β via

$$N = A \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i). \tag{2.12}$$

Om β te vinden tonen we eerst aan dat dit een functie van de temperatuur moet zijn.

Beschouw hiertoe twee systemen, gescheiden door een thermisch geleidende muur, zoals getoond in figuur (2.1). Het aantal deeltjes in beide dozen is N_1 en N_2, en deze aantallen zijn constant. De deeltjes in de linkerdoos hebben een energiespectrum $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_i, ...\}$ met bezettingen n_i, en de deeltjes in de rechterdoos hebben een energiespectrum $\{\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, ..., \varepsilon'_i, ...\}$ dat niet noodzakelijk hetzelfde moet zijn, met bezettingen m_i. Aangezien warmte kan vloeien van de ene doos naar de andere, is alleen de totale energie van beide dozen $U = U_1 + U_2$ constant. De totale waarschijnlijkheid is het product van de partiële waarschijnlijkheden, zodat het aantal microtoestanden overeenkomend met een gegeven macrotoestand $\{...n_i..., ...m_i...\}$ van de twee systemen samen gegeven wordt door

$$\Omega = \frac{N_1!}{\prod_i n_i!} \times \frac{N_2!}{\prod_i m_i!}. \tag{2.13}$$

Opnieuw zoeken we de optimale verdeling, onder de randvoorwaarden

$$\sum_i n_i = N_1, \quad \sum_i m_i = N_2 \text{ en } \sum_i (n_i \varepsilon_i + m_i \varepsilon'_i) = U, \tag{2.14}$$

en we vinden

$$d(\ln \Omega) = \sum_i (\ln n_i) dn_i + \sum_i (\ln m_i) dm_i = 0 \tag{2.15}$$

met

$$\alpha_1 \sum_i dn_i = 0, \tag{2.16}$$

$$\alpha_2 \sum_i dm_i = 0, \tag{2.17}$$

$$\beta \sum_i (\varepsilon_i dn_i + \varepsilon'_i dm_i) = 0. \tag{2.18}$$

Samenvoegen van deze resultaten geeft

$$\sum_i (\ln n_i + \alpha_1 + \beta\varepsilon_i) dn_i + \sum_i (\ln m_i + \alpha_2 + \beta\varepsilon'_i) dm_i = 0. \tag{2.19}$$

Aangezien de bezettingen onafhankelijk gevarieerd kunnen worden, moeten de sommen over de dn_i's en dm_i's onafhankelijk nul zijn en dus is

$$n_i = A_1 \exp(-\beta\varepsilon_i), \tag{2.20}$$

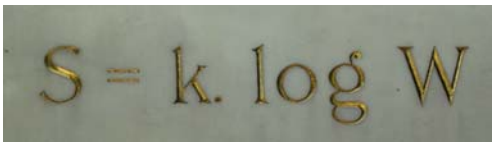
$$m_i = A_2 \exp(-\beta\varepsilon'_i). \tag{2.21}$$

Het belangrijke punt is nu dat β hetzelfde is voor beide systemen, en onafhankelijk is van N_1,N_2,$\varepsilon_i, \varepsilon'_i$. Dit impliceert dat β een functie is van de temperatuur $\beta(T)$, omdat we weten uit de thermodynamica dat deze parameter dezelfde is voor twee systemen die in thermisch contact met elkaar zijn en in evenwicht zijn. De nulde wet van de thermodynamica leert ons immers dat voor twee systemen in thermisch contact energie zal stromen van de ene naar de andere tot ze in evenwicht zijn, waarbij ze dezelfde temperatuur zullen hebben.

2.2 Boltzmann Entropie

Dus nu weten we dat β een functie van de temperatuur is, maar welke functie juist ? Om dit te vinden postuleert Boltzmann dat de entropie S van een systeem gerelateerd is aan het aantal microscopische toestanden via devolgende formule:

Postulaat 3: Formule van Boltzmann



Deze formule $S = k_B \ln \Omega$ is zo bijzonder dat het als opschrift voor Boltzmann's graf gebruikt is. De foto, waar het symbool W gebruikt werd in plaats van de notatie Ω die we in deze cursusnota's gebruiken, is van de grafsteen van Boltzmann in Wenen. k, of k_B staat voor een constante die de juiste eenheden van entropie draagt. Deze Boltzmann constante is $k_B = 1.38065 \times 10^{-23}$ J/K.

2.2.1 Entropie als wanorde

Met deze formule verbindt Boltzmann de thermodynamische grootheid entropie met de wanorde van de microscopische toestanden. Wanorde is een begrip dat in de informatietheorie werd gedefinieerd door Shannon[1] als 'negatieve informatie'. Shannon associeert met een bepaalde kansverdeling p_i (van bijvoorbeeld enen en nullen in een binair bestand) een wanorde

$$\text{wanorde} = -k \sum_i p_i \ln(p_i), \tag{2.22}$$

met k een constante. Als er zekerheid is, dan is de kansverdeling zodanig dat één p_i'tje gelijk is aan 1 en al de anderen naar nul gaan. Maar dan is steeds $p_i \ln p_i = 0$ en is de wanorde dus ook nul. Als we de formule van Stirling, uitdrukking (2.3), toepassen op $S = k_B \ln \Omega$, dan vinden we deze Shannon uitdrukking terug:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B N \ln N - k_B \sum_i n_i \ln(n_i) \tag{2.23}$$

$$= -k_B \sum_i n_i \ln\left(\frac{n_i}{N}\right) \text{ want } N = \textstyle\sum_i n_i \tag{2.24}$$

$$= -k \sum_i p_i \ln(p_i) \text{ met } p_i = n_i/N \text{ en } k = N k_B \tag{2.25}$$

Dus, eisen dat de gerealiseerde macroscopische toestand het grootst aantal microscopische toestanden heeft komt er op neer dat je eist dat *de wanorde geassocieerd aan het systeem maximaal is.*

In omgekeerde richting kunnen we uit de definitie (2.25) samen met het eerste postulaat, de Boltzmann entropie terugvinden. Immers, hebben we Ω microtoestanden die allemaal even waarschijnlijk zijn, dan is de kans dat microtoestand i gerealiseerd is juist $1/\Omega$. Met andere woorden, als het eerste postulaat geldt is $p_i = 1/\Omega$ voor alle i. Hieruit volgt

$$S \propto -\sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = \ln \Omega. \tag{2.26}$$

[1] Zie bijvoorbeeld C. E. Shannon and W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication* (University of Illinois Press, 1949).

De definitie (2.25) is fundamenteler dan (**??**), omdat het ook zal gelden als er geen evenwichtsverdeling is (we kunnen deze definitie ook gebruiken wanneer niet alle microtoestanden even waarschijnlijk zijn).

Het postulaat van Boltzmann valt niet rigoureus te bewijzen, het blijft een bijzonder succesvolle aanname. Het postulaat (2.25) is weliswaar algemener, maar het blijft evengoed een aanname. Recent werd ook duidelijk dat er andere definities van entropie mogelijk zijn. Dit geeft aanleiding tot andere verdelingsfuncties. Hoewel de link met de thermodynamica ingewikkelder wordt, bleek dat deze andere entropieën en verdelingsfuncties relevant zijn in bijvoorbeeld de analyse van de financiële markten, in risicoanalyse en in allerlei andere fenomenen waarbij uitermate onwaarschijnlijke gebeurtenissen vaken voorkomen dan men uit een Gaussische kansverdeling zou afleiden. Deze veralgemeningen van de statistische fysica vormen een onderzoeksdomein op zichzelf. In de laatste subsectie van dit hoofdstuk gaan we even de belangrijkste veralgeming bekijken, namelijk de Tsallis entropie.

2.2.2 Verderlingsfunctie linken met thermodynamica

Als we de akte van geloof voor het postulaat van Boltzmann hebben onderschreven, kunnen we via de link met de thermodynamica de exacte uitdrukking voor β als functie van de temperatuur afleiden. De eerste wet van de thermodynamica zegt dat de verandering in interne energie van een systeem, dU, bestaat uit de arbeid uitgevoerd op het systeem, dW, en de warmte in het systeem ingebracht, dQ :

$$dU = dQ + dW. \tag{2.27}$$

Voor een reversibele verandering is $dQ = TdS$ met T de temperatuur en S de entropie. Anderzijds is

$$\begin{aligned} dU &= d\left(\sum_i n_i \varepsilon_i\right) \\ &= \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i. \end{aligned} \tag{2.28}$$

De tweede term in (2.28) is de toename in energie te wijten aan het herverdelen van deeltjes over de ongewijzigde energieniveaus ε_i. Dit is het veranderen van de verdeling van de deeltjes over de energieniveaus. Dit verandert duidelijk het aantal microscopische toestanden en dus de entropie. De tweede term is daarom gerelateerd aan dS, en dus ook aan de term voor de warmte-invoer in (2.27).

De eerste term in (2.28) behoudt de bezetting van de energieniveaus (en dus het aantal microscopische toestanden) maar verandert de ligging van de energieniveaus. De energieniveaus in een ééndimensionele doos met lengte L zijn $\varepsilon_j = j\pi/L$, en als we het 'volume' L veranderen van deze ééndimensionale doos veranderen we ε_j. De eerste term in (2.28) heeft dus niets te maken met de verandering in entropie maar wel met de arbeid.

Met andere woorden, de warmte-term in (2.27) heeft te maken met een herverdeling van deeltjes over de energieniveaus terwijl de arbeid-term in (2.27) een (wan)orde-behoudende verandering is. Gelijkstellen van de tweede term in (2.27) en (2.28) geeft

$$TdS = \sum_i \varepsilon_i dn_i. \tag{2.29}$$

Substitueren we hierin de formule van Boltzmann, dan komt er

$$\begin{aligned} Td(k_B \log \Omega) &= \sum_i \varepsilon_i dn_i \\ &\Leftrightarrow \quad k_B T \; d(\ln \Omega) = \sum_i \varepsilon_i dn_i. \end{aligned} \tag{2.30}$$

Aangezien $d(\ln \Omega) = -\sum_i \ln(n_i) dn_i$ vinden we

$$-k_B T \sum_i \ln(n_i) dn_i = \sum_i \varepsilon_i dn_i. \tag{2.31}$$

Aan de hand van (2.10) komt er

$$k_B T \sum_i (\alpha + \beta \varepsilon_i) \, dn_i = \sum_i \varepsilon_i dn_i. \tag{2.32}$$

De term met α geeft nul aangezien $dN = \sum_i dn_i = 0$, zodat

$$\begin{aligned} k_B T \beta \sum_i \varepsilon_i dn_i &= \sum_i \varepsilon_i dn_i \\ &\Leftrightarrow \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \end{aligned} \tag{2.33}$$

Dit is het resultaat dat we zochten. β is inderdaad slechts een functie van de temperatuur. Postuleren we $S = k_B \ln \Omega$ zoals Boltzmann, dan vinden we $\beta = 1/(k_B T)$. Andersom kunnen we vertrekken van $\beta = 1/(k_B T)$, en dan daaruit $S = k_B \ln \Omega$ afleiden.

2.3 Toestandssom

Nu we een uitdrukking voor β hebben gevonden, kunnen we die invullen in de verdelingsfunctie (2.11) en bekomen we de *Boltzmann verdeling*:

$$n_i = A \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)]. \tag{2.34}$$

Uitdrukkingen (2.2) worden dan

$$N = A \sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)], \tag{2.35}$$

$$U = A \sum_i \varepsilon_i \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)]. \tag{2.36}$$

De entropie is

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \left[N \ln N - \sum_i n_i \ln(n_i) \right] \tag{2.37}$$

$$= k_B \left\{ N \ln N - \sum_i n_i \left(\ln A - \frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right) \right\} \tag{2.38}$$

$$= k_B \left\{ N(\ln N - \ln A) + \sum_i n_i \frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right\} \tag{2.39}$$

Hierin is $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$ en

$$\ln N = \ln \left(\sum_i n_i \right) = \ln A + \ln \left\{ \sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)] \right\}, \tag{2.40}$$

zodat

$$S = k_B N \ln \left\{ \sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)] \right\} + \frac{U}{T}. \tag{2.41}$$

De eerste term in het rechterlid heeft te maken met de vrije energie. Immers

$$F = U - TS$$

$$= -N k_B T \times \ln \left\{ \sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)] \right\} \tag{2.42}$$

In bovenstaande uitdrukkingen voor interne energie, entropie, vrije energie komt overal $\sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)]$ voor. Deze 'som over toestanden' duiden we aan met de letter $\mathcal{Z}$ van het Duitse '$\mathcal{Z}$ustandssumme':

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)]. \tag{2.43}$$

Dit is de *toestandssom* of 'partitiefunctie'. Strikt gesproken is uitdrukking (2.43) de ééndeeltjestoestandssom (vandaar de onderindex $_1$), omdat het onafhankelijk is van het totaal aantal deeltjes. Het belang van de toestandssom is hetvolgende: *als we de toestandssom van een systeem kennen, dan kennen we ook alle thermodynamische functies van het systeem.* Deze samenvatting van de thermodynamische grootheden in een functie lijkt straffe kost, maar aangezien we bij de berekening van de toestandssom alle kwantumenergieniveaus moeten gebruiken, is het misschien niet zo verbazend.

Uit uitdrukking (2.35) vinden we

$$A = N/\mathcal{Z}_1. \tag{2.44}$$

Aan de hand van uitdrukking (2.42) vinden we

$$F = -Nk_BT \times \ln \mathcal{Z}_1. \tag{2.45}$$

Hieruit volgt een belangrijke uitdrukking voor de toestandssom

$$\mathcal{Z}_1 = \exp\left\{-\frac{F}{Nk_BT}\right\}. \tag{2.46}$$

Aan de hand van (2.36) en

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial T} &= \frac{d}{dT} \ln \left\{ \sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_BT)] \right\} \\ &= \frac{\sum_i \varepsilon_i \exp[-\varepsilon_i/(k_BT)]}{\sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_BT)]} \frac{1}{k_BT^2} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_1} \frac{U/A}{k_BT^2} \end{aligned} \tag{2.47}$$

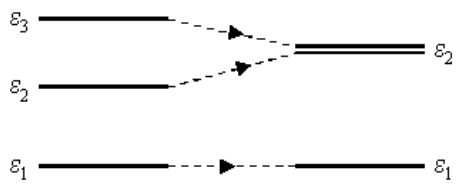
vinden we

$$U = Nk_BT^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial T}, \tag{2.48}$$

en ten slotte

$$S = Nk_B \ln \mathcal{Z}_1 + Nk_BT \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial T}. \tag{2.49}$$

Dit toont al aan dat we vrije energie, entropie en interne energie kennen als we de toestandssom kennen. Verdere thermodynamische grootheden, zoals de soortelijke warmte, kunnen op analoge manier worden afgeleid uit de toestandssom.



Figuur 2.2: Links: drie niet-ontaarde niveaus; rechts: twee kwantumtoestanden hebben nu dezelfde energie.

2.4 Ontaarding

Tot nu toe hebben we ons beperkt tot onderscheidbare deeltjes in geïsoleerde systemen met niet-ontaarde energieniveaus. Wat gebeurt er als we ontaarding toelaten, dus als er energieniveaus samenvallen, en er met een enkel energieniveau meerdere onderling onafhankelijke toestanden kunnen overeenkomen?

Figuur (2.2) toont aan de linkerkant drie niet-ontaarde energieniveaus, waarvoor de toestandssom gegeven wordt door

$$\mathcal{Z}_1 = \exp\left[-\varepsilon_1/(k_B T)\right] + \exp\left[-\varepsilon_2/(k_B T)\right] + \exp\left[-\varepsilon_3/(k_B T)\right]. \tag{2.50}$$

Als twee van de energieniveaus dicht bij elkaar komen (zoals in figuur (2.2)), lijkt het erop of er maar twee energieniveaus zijn maar er zijn nog steeds drie toestanden. Het bovenste niveau, ε_2 aan de rechterkant, moet tweemaal worden meegeteld. Immers, het zijn de (microscopische) kwantumtoestanden die allemaal hetzelfde statistisch gewicht krijgen in postulaat 1, niet de energieniveaus. Dus, de partitiefunctie zal in dit geval gelijk zijn aan

$$\mathcal{Z}_1 = \exp\left[-\varepsilon_1/(k_B T)\right] + 2\exp\left[-\varepsilon_2/(k_B T)\right]. \tag{2.51}$$

In het algemeen, als de energieniveaus $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, ..., \varepsilon_i, ...\}$ ontaardingen $\{g_1, g_2, ..., g_i, ...\}$ hebben, is de toestandssom

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_i g_i \exp\left[-\varepsilon_i/(k_B T)\right]. \tag{2.52}$$

en de verdelingsfunctie

$$n_i = A g_i \exp\left[-\varepsilon_i/(k_B T)\right], \tag{2.53}$$

met nog steeds $A = N/\mathcal{Z}_1$.

2.5 Statistische gemiddeldes

De uitdrukking voor de interne energie heeft de vorm van een statistische verwachtingswaarde. De kansverdeling om een deeltje te vinden in niveau i is

$$P_i = \frac{\exp[-\varepsilon_i/(k_B T)]}{\sum_i \exp[-\varepsilon_i/(k_B T)]}. \tag{2.54}$$

Als met niveau i een grootheid A_i is geassocieerd, dan is de statistische verwachtingswaarde

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i. \tag{2.55}$$

Bijvoorbeeld, de energie geassocieerd met niveau i is ε_i. De interne energie per deeltje heeft dan de vorm van de verwachtingswaarde voor de energie:

$$U/N = \sum_i \varepsilon_i P_i. \tag{2.56}$$

Dit kunnen we gebruiken om de verwachtingswaarde van andere grootheden mee uit te rekenen. Stel bijvoorbeeld dat de magnetisatie van niveau i gegeven is door M_i. Dan kunnen we de gemiddelde magnetisatie per deeltje uitrekenen als

$$\langle M \rangle = \sum_i M_i P_i. \tag{2.57}$$

en de totale magnetisatie schrijven als $M = N \langle M \rangle$. De Boltzmann verdeling, en de verdelingen die we verderop in de cursus gaan gebruiken, kunnen op die manier gebruikt worden om statistische verwachtingswaarden uit te rekenen.

2.6 Veeldeeltjes-toestandssom

Tot nu toe hebben we ééndeeltjestoestandssommen onder de loep genomen, en hieruit de thermodynamische grootheden zoals de vrije energie uitgerekend. Het is echter ook mogelijk om een toestandssom voor het ganse systeem te definiëren, $\mathcal{Z}_N$ (voor N deeltjes). Interacties tussen deeltjes maken de berekening veel moeilijker, en zijn het onderwerp van meer gespecialiseerde cursussen. Voor niet-interagerende *onderscheidbare* deeltjes, of zwak-interagerende *onderscheidbare* deeltjes, kunnen we veronderstellen dat het energieniveau dat door een deeltje bezet is onafhankelijk is van de andere deeltjes. De ganse verzameling van N deeltjes is dan in een energietoestand E_m,

$$E_m = \varepsilon_i^{\text{deeltje 1}} + \varepsilon_j^{\text{deeltje 2}} + \varepsilon_k^{\text{deeltje 3}} + ... \tag{2.58}$$

met ontaarding

$$g_m = g_i \times g_j \times g_k \times ... \tag{2.59}$$

De toestandssom van het systeem is dan

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_N &= \sum_m g_m \exp\left[-\varepsilon_m/(k_B T)\right] && (2.60)\\
&= \sum_{i,j,k,...} (g_i \times g_j \times g_k \times ...) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + ...}{k_B T}\right) && (2.61)\\
&= \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/(k_B T)} \times \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/(k_B T)} \times ... && (2.62)\\
&= (\mathcal{Z}_1)^N && (2.63)
\end{aligned}$$

De thermodynamische grootheden (2.42),(2.36),(2.41) kunnen dan geschreven worden als

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \ln(\mathcal{Z}_N), && (2.64)\\
U &= k_B T^2 \frac{\partial \ln(\mathcal{Z}_N)}{\partial T}, && (2.65)\\
S &= k_B \ln(\mathcal{Z}_N) + k_B T \frac{\partial \ln(\mathcal{Z}_N)}{\partial T}. && (2.66)
\end{aligned}$$

In dit hoofdstuk hebben we gezien hoe een brug kan geslagen worden tussen de microscopische theorie (de Schrodingervergelijking die de energieniveaus geeft) en de thermodynamica van het resulterende systeem. Dit gaan we op enkele voorbeelden toepassen in de volgende hoofdstukken.

2.7 Tsallis entropie

2.7.1 Boltzmann en extensieve thermodynamica

We hebben het postulaat van Boltzmann gebruikt om de entropie te linken aan de microscopische verdeling, en een brug te bouwen tussen de thermodynamica en de verdelingsfunctie:

$$S = k_B \log \Omega = N k_B \sum_j p_j \log p_j \tag{2.67}$$

waarbij $p_j = n_j/N$ de kans is dat een atoom in niveau j is, en n_j is de bezetting van niveau j. De tweede gelijkheid volgt uit het feit dat het aantal microtoestanden gelijk is aan $\Omega = N!/\prod_j (n_j!)$.

We kunnen deze brug gebruiken in twee richtingen:

- gegeven een uitdrukking voor p_j, kunnen we de thermodynamische grootheden berekenen, zoals de entropie zelf, en de vrije energie, etc.

- gegeven **behouden thermodynamische grootheden** als de interne energie $U = \sum_j \varepsilon_j n_j$ en het totaal aantal deeltjes $N = \sum_j n_j$ kunnen we een formule voor p_j afleiden door de entropie maximaal te maken, onder de bindingsvoorwaarde van de behouden grootheden. Door de magie van de Lagrange-vermenigvuldigers vindt je dan de Boltzmann uitdrukking voor de verdelingsfunctie $p_j = e^{-\varepsilon_j/(k_B T)}/\mathcal{Z}$ met $\mathcal{Z}$ de toestandssom. De Lagrange-vermenigvuldigers zelf geven je voor elke behouden grootheid ook een **intensieve** grootheid die bij deze behouden grootheid hoort. In de cursus hebben we de Lagrangevermenigvuldiger voor behoud van energie gelinkt aan de temperatuur. Analoog heb je het koppel 'aantal deeltjes'$\longleftrightarrow$'chemische potentiaal' en 'volume'$\longleftrightarrow$'druk', en zo kom je tot $dS = (1/T)dU + (p/T)dV + (\mu/T)dN$.

Waarom heeft Boltzmann gekozen voor het logaritme (k_B, of Nk_B is slechts een constante om de eenheden juist te krijgen)? De reden is dat het logaritme de functie is die produkten omzet in sommen. Even verduidelijken: kies twee systemen A en B, en beschouw het systeem dat gegeven wordt door de unie van de twee systemen, $A \cup B$. Elke microtoestand die compatibel is met de macroscopische toestand van A kan gecombineerd worden met elke microtoestand die compatibel is met de macroscopische toestand van B. Dus is het totaal aantal microtoestanden van het geheel $\Omega_{A\cup B}$ (compatibel met de macroscopische toestand van A en van B) gelijk is aan het produkt van het aantal microtoestanden van de delen: $\Omega_{AUB} = \Omega_A \times \Omega_B$.

De formule van Boltzmann maakt dit equivalent met $S_{A\cup B} = S_A + S_B$. De entropie van de unie van twee systemen is de som van de entropie van de deelsystemen. Een grootheid die zich zo gedraagt noemt men **extensief**. Het is een standaard aanname van de statistische mechanica dat grootheden als de energie, het aantal deeltjes, en de entropie extensieve grootheden zijn, en dus groeien evenredig met de grootte van het systeem. In het algemeen wordt dit gerechtvaardigd doordat de dracht van de interactiepotentiaal tussen de atomen kort is, veel kleiner dan de grofkorrelige schaal waarop we de statistiek bedrijven. Breng één kubieke centimeter lucht en een tweede kubieke centimeter lucht samen, en de energie en entropie van het geheel zijn de som van de energieën en entropieën van de aparte kubieke centimeters lucht.

Maar stel dat je met lange dracht interacties te maken hebt, waarbij de meest prominente natuurlijk gravitatie en elektrostatische krachten zijn. Dan is dit niet meer zo. De totale interactie-energie van een kubiek centimetertje

ionen schaalt zoals het aantal deeltjes N_{dracht} binnen de dracht van de potentiaal in het kwadraat, want elk koppel deeltjes dat in elkaars potentiaal ligt draagt bij aan de totale interactie-energie. En het aantal mogelijke koppeltjes schaalt zoals N^2_{dracht}. Breng een kubiek centimetertje elektronengas en een kubiek centimetertje protonengas bijeen, en de totale energie is niet meer de som van de twee aparte. Dit geval noemt **niet-extensieve thermodynamica** en het maakt het leven van de statistische mechanicus veel moeilijker.

2.7.2 Tsallis en niet-extensieve thermodynamica

Het is duidelijk dat het postulaat van Boltzmann extensieve thermodynamica oplevert, en je het niet kunt gebruiken in het niet-extensieve geval. Constantino Tsallis kwam op het idee van een nieuwe formule, die aanleiding geeft tot niet-extensieve thermodynamica:

$$S^{(q)} = Nk_B \frac{1}{1-q}\left(1 - \sum_j p_j^q\right)$$

Opnieuw is de Nk_B maar een factor die ervoor zorgt dat je eenheden goed zijn (en dat je in Joules/Kelvin werkt). Het is eigenlijk niet één formule, maar oneindig veel mogelijke definities: elke andere waarde van $q \in \mathbb{R}$ geeft je een andere definitie. Opmerkelijk is dat je in de limiet $q \to 1$ opnieuw de Boltzmann formule krijgt. Wanneer je nu uitrekent wat de entropie is van de unie van een systeem A en een systeem B, dan komt er

$$S_{A\cup B} = S_A^{(q)} + S_B^{(q)} + (1-q)S_A^{(q)}S_B^{(q)}. \tag{2.68}$$

De totale entropie is niet meer de som van de aparte delen, en komt nog een kruisterm bij. Dat lijkt veelbelovend om niet-extensieve systemen mee te bekijken; de link met gravitatie of elektrostatisch is hiermee natuurlijk nog niet gelegd. Maar hiermee is het al wel mogelijk om de gevolgen van niet-extensiviteit te bestuderen. Je ziet ook dat de parameter q, of beter $1-q$ een maat is voor hoe ver weg je van het extensieve geval bent.

Om dit te doen gaat men opnieuw vertrekken van (onder voorwaarden) behouden thermodynamische grootheden, zoals energie, aantal deeltjes, volumes, enz. Dan zoekt men de verdeling p_j waarvoor de entropie maximaal is, gegeven de bindinsvoorwaarden (i.e. gegeven dat de verwachtingswaarde voor de energie, het aantal deeltjes gelijk is aan de vooropgestelde vaste waarde), net zoals in het Boltzmann geval. Het opmerkelijke aan de Tsallis entropie is dat de verdeling geen exponentiële functie van de energie meer is, maar een

machtwet van de energie! Voor een exponentiële functie neemt de kans op een uitzonderlijk hoge energie veel sneller af dan bij een machtwet. Nu heeft men nogal wat fenomenen ontdekt in de natuur (en in de economie) waarbij uitzonderlijke gebeurtenissen toch vaker voorkomen dan wat je uit een exponentiële wet voorspelt: de verdelingsfunctie heeft "dikke staarten"zoals men dat noemt.

Een voorbeeld hiervan is de waarde van een aandeel op de beurs. De waarde verspringt, maar je verwacht dat de grootte van de sprongen aan een exponentiële verdeling voldoet (zodat grote verschuivingen exponentiëel onwaarschijnlijker zijn dan kleine). Dit blijkt niet het geval; er is een machtswet verdeling en heel onwaarschijnlijke gebeurtenissen (beurscrash) komt vaker voorspeld door de exponentiële. In sommige andere fysische experimenten merkt men dat er meer 'outliers' zijn (datapunten ver verwijderd van de verwachtingswaarde) dan een normaalverdeling voorspelt. Het optreden van machtswet verdelingen in de natuur heeft de interesse in de niet-extensieve thermodynamica sterk doen toenemen de laatste jaren.

Hoofdstuk 3

Twee simpele voorbeelden

De resultaten die tot nu toe bekomen werden, zijn tamelijk abstract. Daarom zullen we nu twee eenvoudige maar fysisch relevante toepassingen uitwerken.

3.1 Paramagneten

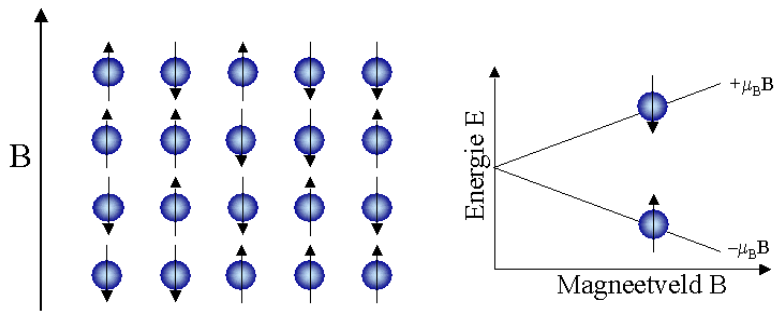
Een paramagnetisch kristal (zoals palladium, chroom of gadolinium sulfaat) bestaat uit gelokaliseerde atomen met een draaimoment verschillend van nul. De atomen zijn gelokaliseerd, en dus onderscheidbaar, zodat we de resultaten van de vorige hoofdstukken kunnen toepassen. We beperken ons in dit voorbeeld tot deeltjes met een draaimoment $J = S = 1/2$. Dit betekent dat de atomen ofwel in een 'spin op' of in een 'spin neer' toestand zijn wat het magnetisch moment betreft. In een magnetisch veld met fluxdichtheid B hebben de spin-op atomen een energie $+\mu_B B$, en de spin-neer atomen een energie $-\mu_B B$, waar $\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24}$ J/Tesla het Bohr-magneton is. Het paramagnetisch kristal wordt getoond in figuur (3.1).

Wat is de eendeeltjes-toestandssom ? Voor deze deeltjes is het gemakkelijk, er zijn maar twee energieniveaus (dit lijkt op ons muntenvoorbeeld met twee toestanden: kop of munt). Er zijn dus maar twee termen in de eendeeltjes-toestandssom:

$$\mathcal{Z}_1 = \exp\left[-\mu_B B/(k_B T)\right] + \exp\left[+\mu_B B/(k_B T)\right] \tag{3.1}$$

$$= 2\cosh[\mu_B B/(k_B T)]. \tag{3.2}$$

De toestandssom is gekend, dus ook alle thermodynamische grootheden !



Figuur 3.1: Een paramagneet is een rooster van atomen met netto draaimoment, in dit voorbeeld $J = S = 1/2$. In het magneetveld hebben de $J_z = +1/2$ en $-1/2$ verschillende energie. Merk op dat het magnetisch moment opgewekt door de spin antiparallel is aan de spin zelf. De pijltjes in deze figuur komen overeen met de zin van het magnetisch moment.

Laten we beginnen met de interne energie U. Dit is, volgens formule (2.36)

$$U = Nk_BT^2\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial T} \tag{3.3}$$

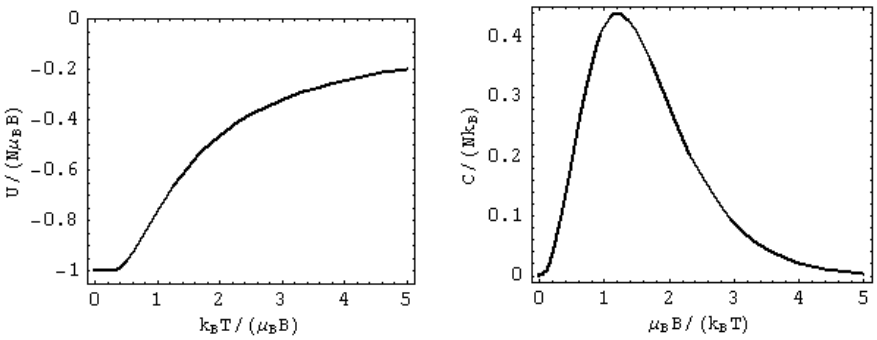
$$= Nk_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln(2) + \ln\cosh\left(\frac{\mu_B B}{k_BT}\right)\right] \tag{3.4}$$

$$= -N\mu_B B\tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_BT}\right). \tag{3.5}$$

Dit is de interne energie te wijten aan de aanwezigheid van het magneetveld. Het kristal heeft natuurlijk nog andere vormen van interne energie, bijvoorbeeld die te wijten aan de roostertrillingen. Hier rekenen we slechts de bijdrage uit die veroorzaakt wordt door het plaatsen van het kristal in een magneetveld. Bij heel lage temperatuur ($T \to 0$) is de interne energie $U \approx -N\mu_B B$ een constante. Dit is wat we verwachten: het veld splitst de energieniveaus op, maar bij lage temperatuur moet elk atoom in de grondtoestand (met energie $-\mu_B B$) zijn. Bij hoge temperatuur worden de twee niveaus ongeveer evenveel bevolkt aangezien de energie-opsplitsing klein is in vergelijking met k_BT. Het resultaat bij tussenliggende temperaturen wordt getoond in figuur (3.2).

De soortelijke warmte van het paramagnetisch kristal kan gevonden worden door de interne energie af te leiden naar de temperatuur:

$$C = \frac{dU}{dT} = -N\mu_B B\left(\frac{-\mu_B B}{k_BT^2}\right)\frac{1}{\cosh^2\left[\mu_B B/(k_BT)\right]} \tag{3.6}$$



Figuur 3.2: Interne energie en soortelijke warmte van een spin-1/2 paramagneet als functie van de temperatuur.

Als we de notatie $b = 2\mu_B B/k_B$ invoeren (als herschaald magnetisch veld, in temperatuurseenheden), dan komt er

$$C = Nk_B \left(\frac{b}{2T}\right)^2 \frac{4}{\{\exp\left[b/(2T)\right] + \exp\left[-b/(2T)\right]\}^2} \tag{3.7}$$

De hoge-en lage temperatuurslimieten zijn

$$C = \begin{cases} \dfrac{Nk_B}{4}\left(\dfrac{b}{T}\right)^2 & \text{voor } T \to \infty \\ \dfrac{Nk_B}{4}\left(\dfrac{b}{T}\right)^2 \exp\left(-b/T\right) & \text{voor } T \to 0 \end{cases} \tag{3.8}$$

Het verloop van de soortelijke warmte als functie van de temperatuur is getoond in figuur (3.2). Merk op dat de theorie een piek voorspelt in de soortelijke warmte voor magneetvelden in de buurt van $b/2$. Deze piek wordt de *Schottky anomalie* genoemd en kan worden waargenomen in experimenten met paramagneten. Bij welke temperaturen zullen we die piek waarnemen ? Permanente magneten gebruikt in het laboratorium hebben typische fluxdichtheden van $B = 1$ Tesla. Aangezien k_B en μ_B ongeveer van dezelfde grootte-orde zijn (in SI eenheden) zal de Schottky anomalie optreden rond $T = 1$ K.

Naast de soortelijke warmte is er nog een andere meetbare grootheid die van belang is in paramagneten, namelijk de magnetisatie $\mathbf{M}$. Er is een elegante manier om de magnetisatie te berekenen aan de hand van de vrije energie F. De thermodynamica leert ons dat de vrije energie van een magnetisch systeem gegeven is door

$$F = -\mathbf{M}\cdot d\mathbf{B} - SdT, \tag{3.9}$$

waarbij **B** de magnetische fluxdichtheid is en **M** het magnetisch moment. Aangezien de magnetisatie parallel is aan het magneetveld mogen we het scalair product vervangen door MdB en komt er

$$\begin{aligned} M &= -\left.\frac{\partial F}{\partial B}\right|_T \\ &= Nk_BT\left.\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial B}\right|_T . \end{aligned} \tag{3.10}$$

Invullen van (3.2) geeft

$$M = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right). \tag{3.11}$$

Voor zwakke magneetvelden vinden we hiermee de *wet van Curie* voor paramagneten terug:

$$M = \frac{N\mu_B^2 B}{k_B T}. \tag{3.12}$$

Voor sterke magneetvelden zal de magnetisatie echter satureren, aangezien $\lim_{x\to\infty}\tanh(x) = 1$. Als alle spins al gelijkgericht zijn, dan kan de magnetisatie niet meer toenemen. De wet van Curie, en de veralgemening ervan, is een toestandsvergelijking (zoals de ideale gaswet $pV = Nk_BT$) die de thermodynamische variabelen M, B en T met elkaar verbindt. Via de vrije energie kan je vaak gemakkelijk de toestandsvergelijking van een systeem vinden.

De magnetisatie kunnen we ook uitrekenen als statistische verwachtingswaarde. De Boltzmann-verdeling voor de twee niveaus (spin op en spin neer is) leidt tot

$$\begin{aligned} P_\uparrow &= \frac{\exp\left[-\mu_B B/(k_BT)\right]}{\exp\left[-\mu_B B/(k_BT)\right] + \exp\left[+\mu_B B/(k_BT)\right]} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_1}\exp\left[-\mu_B B/(k_BT)\right], \end{aligned} \tag{3.13}$$

$$\begin{aligned} P_\downarrow &= \frac{\exp\left[+\mu_B B/(k_BT)\right]}{\exp\left[-\mu_B B/(k_BT)\right] + \exp\left[+\mu_B B/(k_BT)\right]} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_1}\exp\left[+\mu_B B/(k_BT)\right]. \end{aligned} \tag{3.14}$$

Dit zijn de kansen dat een deeltje spin op of spin neer heeft respectievelijk. De magnetisatie van de spin-op toestand is $M_\uparrow = -\mu_B$, en dat van de spin-neer

toestand is $M_\downarrow = \mu_B$. De gemiddelde magnetisatie per deeltje is dan

$$\begin{aligned}\langle M\rangle &= M_\downarrow P_\downarrow + M_\uparrow P_\uparrow \\ &= \frac{\mu_B \exp\left[\mu_B B/(k_B T)\right] - \mu_B \exp\left[-\mu_B B/(k_B T)\right]}{\exp\left[-\mu_B B/(k_B T)\right] + \exp\left[\mu_B B/(k_B T)\right]} \\ &= \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right), \end{aligned} \tag{3.15}$$

en de totale magnetisatie is N maal dit resultaat, in overeenstemming met (3.11).

3.2 De harmonische oscillator

Een tweede eenvoudig voorbeeld is de harmonische oscillator. Het paramagnetisch systeem is relatief eenvoudig, omdat het een eindig aantal (2 voor spin-1/2) energieniveaus per atoom bezit en er dus een eindig aantal termen in de eendeeltjes-toestandssom zijn. Nu bestuderen we een lineaire keten van gelokaliseerde atomen die rondom hun evenwichtspositie kunnen trillen. Elk atoom is gekoppeld aan zijn naaste buren door een harmonische potentiaal (dus door een veer met gegeven krachtsconstante). In drie dimensies is dit het Einstein model voor een kristal.

In tegenstelling tot de paramagneet hebben we nu oneindig veel energieniveaus waarin een atoom zich kan bevinden. Inderdaad, als je de Schrödingervergelijking voor een harmonische oscillator oplost, dan vind je dat het energiespectrum bestaat uit een reeks equidistante energieniveaus: het n-de energieniveau is

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega. \tag{3.16}$$

Hierin is $\hbar = 1.0545716 \times 10^{-34}$ J.s de constante van Planck gedeeld door 2π, en is ω de trillingsfrequentie van de harmonische oscillator. Het kwantumgetal n dat de energieniveaus indiceert is een natuurlijk getal. De statistische mechanica laat ons toe om de brug te slaan tussen deze oplossingen voor de Schrödingervergelijking voor een atoom en de thermodynamica van de lineaire keten, via de toestandssom:

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-(n + 1/2)\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]. \tag{3.17}$$

Dit is een geometrische reeks die sommeert tot

$$\mathcal{Z}_1 = \frac{\exp\left[-\hbar\omega/(2k_B T)\right]}{1 - \exp\left[-\hbar\omega/(k_B T)\right]}. \tag{3.18}$$

Opnieuw kunnen we hiermee zonder veel moeite de interne energie en de soortelijke warmte berekenen:

$$\begin{aligned} U &= N k_B T^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_1}{\partial T} \\ &= N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{\exp\left[\hbar\omega/(k_B T)\right] - 1}, \end{aligned} \tag{3.19}$$

en

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left[\hbar\omega/(k_B T)\right]}{\left\{\exp\left[\hbar\omega/(k_B T)\right] - 1\right\}^2}. \tag{3.20}$$

Als je dit voor een driedimensioneel rooster uitwerkt, dan vind je de wet van Einstein voor de soortelijke warmte terug. Deze twee voorbeelden illustreren hoe je vertrekkend van het kwantummechanisch resultaat voor een atoom, de thermodynamische grootheden relevant voor het experiment kunt uitrekenen. Dit soort berekeningen laten je dus toe om je eigen microscopisch model voor een fenomeen te verbinden met experimenteel meetbare grootheden.

Hoofdstuk 4

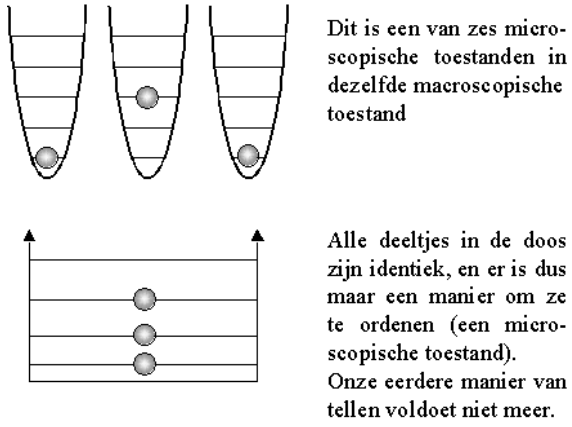
Ensembles

4.1 Identisch vs. onderscheidbaar

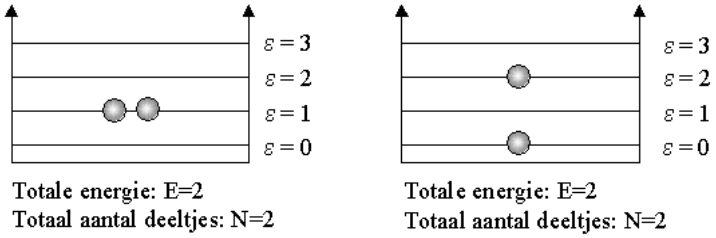
Tot nu toe hebben we met onderscheidbare deeltjes gewerkt, bijvoorbeeld verschillende soorten atomen of atomen die gelokaliseerd zijn in een rooster zoals het paramagnisch kristal uit hoofdstuk 3. Hierbij kunnen we een gekozen atoom herkennen (onderscheiden van de anderen) nadat we een wandelingetje rond de campus hebben gemaakt. Maar wat gebeurt er als we een verzameling atomen allemaal in dezelfde potentiaal zetten, en niet in aparte potentialen op aparte roosterpunten ? Deze situatie treedt bijvoorbeeld op in een gas van identische deeltjes: de verschillende toestanden worden nu ononderscheidbaar.

Dit wordt geïllustreerd in figuur (4.1). In het bovenste paneel zijn identische atomen, bijvoorbeeld drie aluminium atomen, in verschillende potentiaalputten geplaatst. Als we het atoom in het het midden verwisselen met het atoom in de rechterput, dan kunnen we het verschil zien. Maar als alle atomen in dezelfde potentiaal worden geplaatst, dan merken we uit de bezettingen van de energieniveau's geen verschil meer als twee atomen worden omgewisseld. Verwissel stiekem twee atomen, en we zien nog steeds een doos waarin drie energieniveau's bezet zijn, zoals tevoren.

Dit fenomeen van ononderscheidbaarheid is heel belangrijk, want het verandert de statistiek. We kunnen nu geen gebruik meer maken van het aantal 'microtoestanden in een macrotoestand' op dezelfde manier als in de vorige hoofdstukken. Als de deeltjes onderscheidbaar zijn, zoals in het bovenste paneel van figuur (4.1), dan zijn er $3! = 6$ manieren om dezelfde macroscopische toestand te bekomen. Maar als de toestanden ononderscheidbaar zijn, zoals onderaan figuur (4.1), dan is er maar 1 manier. Deze factor $N!$ komen we in het volgende hoofdstuk opnieuw tegen wanneer we de toestandssom van N



Figuur 4.1: Ononderscheidbare deeltjes: er is nog maar een microscopische toestand voor een gegeven bezetting van niveaus.



Figuur 4.2: De toestanden links en rechts hebben evenveel energie en evenveel ononderscheidbare deeltjes.Ze behoren nu tot dezelfde macroscopische toestand.

deeltjes willen relateren aan de toestandssom voor 1 deeltje.

Aangezien we de macroscopische toestand in de vorige hoofdstukken hebben gedefiniëerd door de bezettingen, en we nu alleen nog maar op bezettingen kunnen afgaan, is er maar 1 microscopische toestand meer voor elke macroscopische toestand die we onder de loep nemen... Het lijkt erop dat we ons moeten beraden over de definitie van macroscopische toestand in dit geval.

Inderdaad, beschouw de twee 'macroscopische toestanden' in figuur (4.2). Ze hebben dezelfde totale energie, maar worden beschreven door verschillende veeldeeltjes-golffuncties. Maar als deze twee veeldeeltjes-golffunctie dezelfde energie hebben, dan betekent dat dat zelfs een infinitesimale verstoring de ene toestand kan omzetten in de andere[1]. Na verloop van tijd kan je dan

[1] Dit argument vind je in meer detail in R.P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Addison Wesley, 1990).

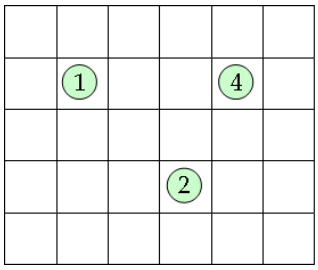
niet zeggen in welk van de twee toestanden, of in welke superpositie ervan, het fysisch systeem zich bevindt. De twee toestanden worden daarom niet meer als aparte macroscopische toestanden beschouwd. Waar we tot nu toe voor onderscheidbare deeltjes de macroscopische toestanden karakteriseerden door bezettingen van energieniveaus, kunnen we voor het systeem van figuur (4.2) slechts de totale energie en het totaal aantal deeltjes gebruiken om macroscopische toestanden te onderscheiden.

Samengevat: voor de Boltzmannstatistiek is de macroscopische toestand het aantal atomen in elke gegeven kwantumtoestand, en de microscopische toestand is de rangschikking van die atomen in het kristalrooster. Voor gassen kan je de atomen niet meer onderscheiden aan de hand van hun positie op een rooster, en is je macroscopische toestand slechts beschreven door een *totale energie* en een *totaal aantal deeltjes*.

4.2 Microtoestanden tellen

4.2.1 Het microcanonisch ensemble

In vergelijking met de Demon van Laplace (zie appendix 2) zijn wij heel onvolmaakte schepsels. De Demon kan elke microscopische toestand in ogenschouw nemen, wij niet. Het enige dat wij kunnen waarnemen is een aantal macroscopische variabelen zoals het totaal volume V, de totale energie E of het totaal aantal atomen N. Beschouw een simpel universum dat bestaat uit 30 cellen waarin we atomen kunnen plaatsen; atomen met energie $\varepsilon_n = n \in \mathbb{N}$. Een mens kan ontwaren dat bijvoorbeeld er drie atomen zijn, en een totale energie van 7 eenheden, en een volume van 30 vakjes, terwijl de Demon onderstaande prent ziet:



Een universum bestaande uit 30 mogelijke posities, en atomen die energie $1, 2, 3, 4, ...$ kunnen hebben. Het getalletje in het atoom geeft aan in welke energietoestand het zich bevindt. Hier zijn er 3 atomen, en is de totale energie 1+2+4=7.

Er zijn natuurlijk heel veel verschillende microscopische toestanden die met de voorwaarden $N = 3$,$E = 7$,$V = 30$ overeenkomen. Het zijn er 194880, namelijk

- Het aantal manieren om drie deeltjes in 30 cellen te plaatsen is: $30 \times 29 \times 28$, maal
- het aantal manieren om $E = 7$ over drie deeltjes te verdelen, is: 8 (namelijk {007},{016},{025},{034},{115},{124},{133},{223})

We kunnen al die microscopische toestanden die voldoen aan de macroscopische voorwaarden in een grote verzameling steken, het **ensemble**. We weten niet welk element van het ensemble op dit moment echt gerealiseerd is (het tweede postulaat beweert zelfs dat alle elementen van het ensemble even waarschijnlijk zijn). Door deze onwetenheid moeten we dan maar uitmiddelen over alle elementen – dit zullen we verderop rechtvaardigen aan de hand van ergodiciteit. De voorwaarde van gegeven energie en aantal deeltjes voor het ganse systeem zal er altijd zijn, maar we kunnen ook bijkomende voorwaarden eisen, bijvoorbeeld als we het systeem in onderdelen opsplitsen. Naargelang deze bijkomende voorwaarden op welke microtoestanden we in de grote verzameling plaatsen onderscheiden we verschillende soorten ensembles – dat doen we in de volgende sectie (5.3) van dit hoofdstuk.

4.2.2 De centrale rol van de entropie

Aan de hand van het postulaat van Boltzman kunnen we nu de entropie berekenen voor het systeem met $N = 3$, $E = 7$, en $V = 30$ vakjes, want we kennen het aantal microtoestanden. Er zijn immers $30 \times 29 \times 28$ manieren om de drie deeltjes te plaatsen, en 8 manieren om de zeven energie-units er over te verdelen, namelijk {007},{016},{025},{034},{115},{124},{133},{223}. Dus is[2]

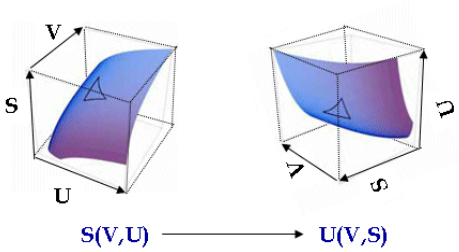
$$\Omega(V = 30, E = 7, N = 3) = 194880. \tag{4.1}$$

We vinden

$$S(V = 30, E = 7, N = 3) = k_B \ln(\Omega) = 12.1801\ k_B \tag{4.2}$$

Het aantal microtoestanden is gevoelig aan de macroscopische variabelen. Doen we bijvoorbeeld een vakje erbij, dan is $V = 31$ en is het aantal microtoestanden gegeven door $\Omega = 31 \times 30 \times 29 \times 8 = 215760$, waardoor de

[2] ok hier geef ik toe dat ik wat kort door de bocht ga met de juiste combinatoriek, zeker gezien de deeltjes identiek zijn én meerdere in dezelfde energietoestand kunnen zitten, maar het is niet het eindgetalletje dat telt, maar het idee.



Figuur 4.3: Entropie is een functie van V, U (en N, hier niet getoond); we kunnen echter ook met U werken. De drie curvetjes zijn de lijnen van constante S, U, en V.

entropie gelijk wordt aan $S = 12.2819k_B$. De entropie is dus toegenomen met

$$\Delta V = 1 \rightarrow \Delta S = 0.1018\ k_B \tag{4.3}$$

We kunnen ook het volume laten wat het was ($V = 30$) maar energie doen toenemen. Doen we er een eenheidje van energie bij $E = 8$, dan zijn er nu tien manieren om de energie over de deeltjes te verdelen ({008},{017},{026},{035}, {044},{116},{125},{134},{224},{233}) in plaats van de acht voordien. Dus is het aantal microtoestanden gegeven door

$$\Omega(V = 30, E = 8, N = 3) = 243600 \tag{4.4}$$

en is de entropie $S = 12.4033k_B$. We vinden dus

$$\Delta E = 1 \rightarrow \Delta S = 0.2232\ k_B \tag{4.5}$$

Ten slotte kunnen we het aantal deeltjes veranderen. Gaan we naar vier deeltjes, dan is $\Omega(V = 30, E = 7, N = 4) = 7234920$ en

$$\Delta N = 1 \rightarrow \Delta S = 3.6143\ k_B \tag{4.6}$$

We kunnen dus de verandering in entropie schrijven als

$$\frac{\Delta S}{k_B} = \alpha \Delta V + \beta \Delta U + \gamma \Delta N \tag{4.7}$$

De coefficienten $\alpha, \beta\, \gamma$ hangen natuurlijk zelf af van V, U, N. Voor ons geval zijn ze $\alpha = 0.1018$, $\beta = 0.2232$ en $\gamma = 3.6143$. We kunnen bovenstaande formule ook omdraaienen we bekomen

$$\Delta U = \frac{1}{\beta k_B} \Delta S - \frac{\alpha}{\beta} \Delta V - \frac{\gamma}{\beta} \Delta N \tag{4.8}$$

Dit is niets anders dan de eerste hoofdwet van de thermodynamica:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{4.9}$$

(de extra term met μ, de chemische potentiaal, wordt verderop in detail besproken). We kunnen nu aan de hand van ensemble-theorie de **temperatuur**, de **druk** en μ definiëren:

$$T = \left.\frac{dU}{dS}\right|_{V,N} = \frac{1}{\beta k_B} \text{ (in ons vb.=4.48/}k_B\text{)} \tag{4.10}$$

$$p = -\left.\frac{dU}{dV}\right|_{S,N} = \frac{\alpha}{\beta} \text{ (in ons vb.=0.4561)} \tag{4.11}$$

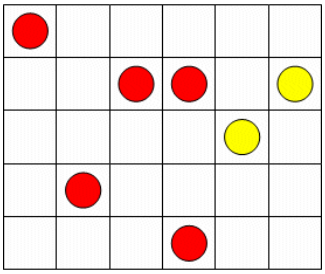
$$\mu = \left.\frac{dU}{dN}\right|_{V,S} = -\frac{\gamma}{\beta} \text{ (in ons vb.= } -16.91\text{)} \tag{4.12}$$

In ons simpel voorbeeld kunnen we het aantal microtoestanden rechtstreeks tellen door wat combinatierekening toe te passen. Maar in het algemeen is dit onbegonnen werk. De relaties en definities die we hier afleidden blijven wel geldig. Om de entropie zelf uit te rekenen gaan we opnieuw werken met toestandsommen. Vooraleer we daaraan beginnen, struinen we nog een beetje rond in de bibliotheek van Gibbs.

4.3 De bibliotheek van Gibbs

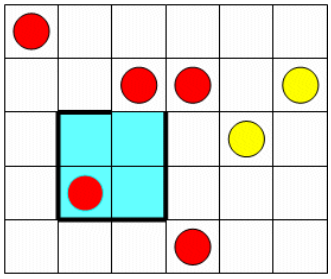
'A mathematician may say anything he pleases, but a physicist must be at least partially sane.' (Josiah Willard Gibbs)

Beschouw een universum dat bestaat uit dertig cellen, gevuld met atomen die in een energietoestand 1 (donker,rood) of 0.5 (licht,geel) kunnen zijn:



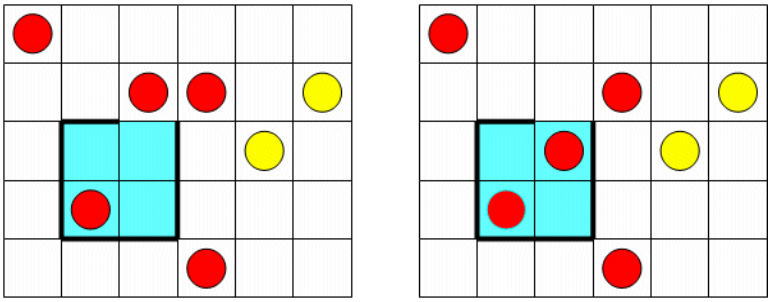
Een universum met 30 cellen en twee soorten (energietoestanden) voor de atomen. Dit is universum nr. 7726973615196 uit een bibliotheek van 617673396283946 exemplaren. De donkere (rode) bolletjes hebben energie 1 en de lichte (gele) hebben energie 0.5.

We delen dit 'Democritus' universum op in objecten die ons interesseren, bvb. een pot soep versus de rest van het heelal. Het object dat we willen onderzoeker wordt het **subsysteem** genoemd (soepsysteem in ons voorbeeld), en de rest, het **reservoir**. Typisch is het subsysteem veel kleiner dan het reservoir, maar nog altijd macroscopisch. De pot soep die we bestuderen bevat veel deeltjes, maar is niet het universum. Nu zijn er opnieuw macroscopische variabelen die ons interesseren: wij vermetele mensen kunnen de energie E_s en het aantal deeltjes N_s in het subsysteem apart opschrijven. In onderstaand prentje bevat het subsysteem 1 deeltje en heeft 1 eenheid van energie; het subsysteem is aangeven als de cellen met ingekleurde achtergrond:



Een subsysteem is aangeduid in universum nr. 7726973615196.

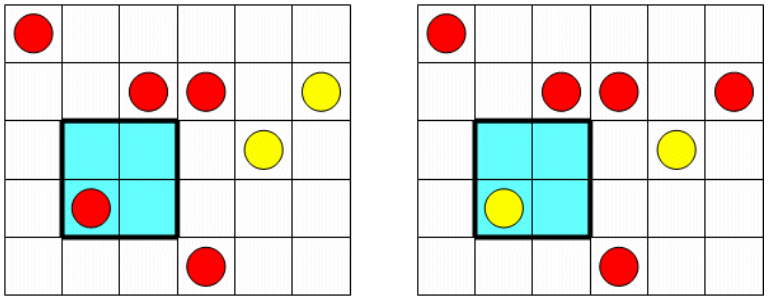
Die macroscopische observatie is dan $N = 7$, $E = 6$ met voor het subsysteem $N_s = 1$, $E_s = 1$. Gibbs beschouwt eerst een **open subsysteem**, zoals in bovenstaand prentje. Uit het doosje kunnen atomen en energie ontsnappen; de atomen kunnen vrijelijk in en uit het subsysteem bewegen. Dan bouwt Gibbs een bijgebouwtje aan de Bibliotheek van Democritus (zie appendix 2). Uit de 617673396283946 mogelijke universa (waarbij we hier geen tijdsdimensie beschouwen, en alle voorwaarden loslaten), plukt hij er die boeken uit die precies $N = 7$ en $E = 6$ hebben. Deze macroscopische voorwaarden kunnen op ontzaglijk veel manieren (42'751'800 om precies te zijn) worden verwezenlijkt, maar dit onzaglijk aantal valt toch in het niets vergeleken met het astronomisch aantal mogelijke universa. Gibbs zal dus wel wat werk hebben om zijn bijgebouw te vullen. We noemen dat bijgebouw niet bibliotheek van Gibbs, maar we noemen het '**het grootcanonisch ensemble**'.



Universa 7726973615196 en 7726975740960 behoren allebei tot hetzelfde grootcanonisch ensemble, maar niet tot hetzelfde canonisch ensemble.

Natuurlijk kan je ook het deksel op je soepsysteem dichtschroeven. Dan kunnen er geen deeltjes uit, maar je kan het nog wel opwarmen, en dus energie uitwisselen tussen het subsysteem en de buitenwereld. Zo'n subsystemen noemen we een **gesloten subsysteem**. Nu liggen niet alleen N en E vast, maar ook N_s, het aantal deeltjes in het subsysteem. Gibbs deelt zijn bibliotheek in in verschillende leeszalen. Elke leeszaal bevat alle boeken waarbij het subsysteem een bepaald aantal atomen bevat. We hebben de leeszaal $N_s = 1$, de leeszaal $N_s = 2$, etc. Opnieuw kan dit op een heel groot aantal manieren verwezenlijkt worden. De leeszaal met $N_s = 1$ bevat toch nog steeds 19339320 volumes van de 42751800 volumes in de bibliotheek van Gibbs voor $N = 7, E = 6$, en is hiermee de grootste van de vijf leeszalen.

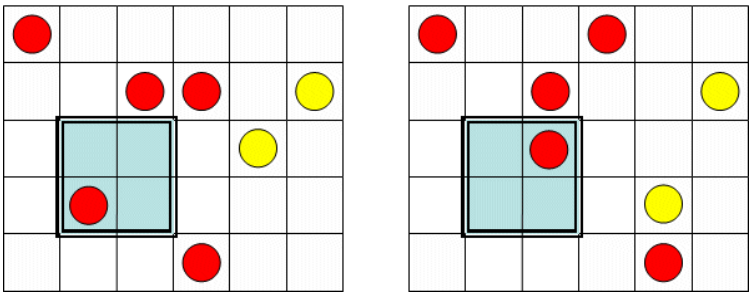
We noemen zo een leeszaal een '**canonisch ensemble**' . De twee universa in het prentje hierboven behoren wél tot hetzelfde grootcanonisch ensemble, maar niet tot hetzelfde canonisch ensemble. In het prentje hieronder staan twee boeken uit dezelfde leeszaal, i.e. twee microscopische systemen die behoren tot hetzelfde canonisch ensemble.



Universa 7726973615196 en 15352571080500 behoren allebei tot hetzelfde canonisch ensemble, maar niet tot hetzelfde microcanonisch ensemble.

Nu kan je ook je soep in een thermosfles gieten en die thermosfles sluiten. Dan kunnen er geen deeltjes uit én kan er geen energie uitgewisseld worden met de buitenwereld. Zo'n subsystemen noemen we een **geïsoleerd subsysteem**. Je kan je terecht afvragen of dit geen idealisatie is, want zelfs de duurste thermosfles zal toch nog een beetje energie-uitwisseling toelaten. Bovendien is de vraag of het ganse universum een geïsoleerd systeem is, nog niet opgelost.

Voor het geval met een geïsoleerd subsysteem liggen niet alleen N, E, N_s vast, maar ook E_s. Gibbs gebruikt dit om zijn leeszalen in te delen in boekenkasten; elke kast bevat alle volumes uit de leeszaal die een bepaald energie E_s hebben voor het subsysteem. In de leeszaal met N_s hebben we een boekenkast met $E_s = 0.5$ en een boekenkast met $E_s = 1$. Zo'n boekenkast noemen we een '**microcanonisch ensemble**'. De boekenkast met $E_s = 1$ bevat nog steeds zo'n 13813800 volumes, 't zal geen ikea zijn.



Universa 7726973615196 en 9602694585330 behoren allebei tot hetzelfde microcanonisch ensemble.

Voor elke microscopische realisatie (voor elk boek uit de bibliotheek van Gibbs) kunnen we uit het microscopisch beeld wel de eigenschappen van berekenen die het subsysteem zou hebben. Het zou een moeilijke taak zijn, maar de grootste moeilijkheid is dat we niet weten welk boek nu het juiste is. Als we werken met een open subsysteem, bevindt het juiste boek zich ergens in de ganse bibliotheek van Gibbs (het grootcanonisch ensemble). Weten we hoeveel deeltjes er in het gesloten subsysteem zijn, dan kunnen we onze zoektocht beperken tot één leeszaal of een canonisch ensemble. Weten we bovendien dat het om een geïsoleerd subsysteem gaat met gegeven energie, dan moeten we een boekenkast (microcanonisch ensemble) doorpluizen.

4.4 Ergodiciteit en uitmiddeling

Nu is het onbegonnen werk om een bepaald boek te zoeken. Daarom stelt Gibbs voor om te werken met 'het gemiddelde boek'. We maken bijvoorbeeld voor een geïsoleerd systeem dus de uitmiddeling over alle boeken in een boekenkast. Nu heeft de gemiddelde Belg 1.9999 armen, 1.6 kinderen, en 0.78 gsm's – wat aantoont dat we wel een beetje voorzichtig moeten zijn met deze methode, vooral wanneer de kwantisatie van een grootheid belangrijk wordt (het aantal armen, kinderen en gsm's is gekwantiseerd en klein). Maar wanneer we werken met grote systemen dan blijkt die uitmiddeling wel goed.

Een ander argument dat pleit voor de uitmiddeling over het ensemble is **ergodiciteit**. Al de boeken in de bibliotheek van Gibbs beschrijven systemen (subsysteem+reservoir) met dezelfde energie. Perturbatierekening leert ons dat in principe een infinitesimale storing volstaat om een systeem om te zetten in een ander dat dezelfde energie heeft. Als we de tijd terug in rekening brengen, dan is elk boek dat we in de Bibliotheek van Gibbs beschouwd hebben een snapshot. Naarmate de tijd loopt gaat het systeem van een microscopische verwezenlijking naar een andere, van een boek naar een ander, maar steeds blijft het binnen de bibliotheek van Gibbs. Straffer, als het een gesloten subsysteem bevat, blijft het systeem beschreven door een boek in dezelfde leeszaal. Als het subsysteem geïsoleerd is, dan zal op opeenvolgende tijdstippen het systeem zich bevinden in een toestand die overeenkomt met ander boek uit dezelfde kast.

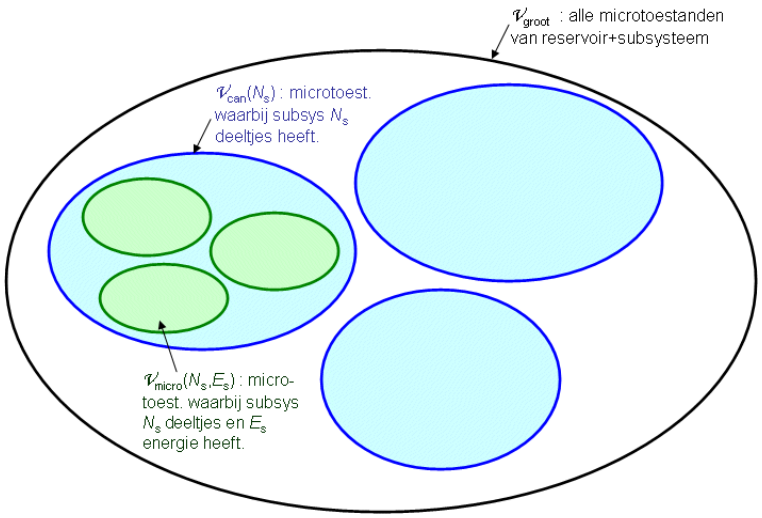
Ergodiciteit is de eigenschap dat, naarmate de tijd verloopt, het systeem wel in alle toestanden zal geweest zijn die mogelijk zijn.

- Voor een open systeem betekent dat, dat in verloop van de tijd het systeem in alle toestanden uit het grootcanonisch ensemble komt (de ganse bibliotheek).
- Voor een gesloten systeem doorloopt het systeem alle toestanden beschreven in het canonisch ensemble (een leeszaal).
- Voor een geïsoleerd systeem doorloopt het systeem het microcanonische ensemble (een kast).

Als aan ergodiciteit voldaan is, dan is het best wel OK om uit te middelen over alle toestanden in het gepaste ensemble. Je kan toch niet zeggen in welke microscopische toestand het systeem is, en bovendien verspringt het constant van de ene naar de andere toestand uit het ensemble.

4.5 Kansrekenen met ensembles

Nu we ensembles gedefinieerd hebben als verzamelingen microtoestanden, kunnen we aan de hand hiervan kansen uitrekenen, bijvoorbeeld de kans dat een gesloten subsysteem energie $E_s = 3$ heeft, of de kans dan een gesloten subsysteem $N_s = 4$ deeltjes en energie $E_s = 5$ heeft. Laten we hiertoe eerst de ensembles eens ordenen:



Stap 1: Het verhaal uit de voorgaande secties kunnen we in formele definities uit verzamelingenleer gieten. Microcanonisch ensembles voor een geïsoleerd subsysteem worden gedefinieerd als

$$\mathcal{V}_{micro}(E_s, N_s) = \left\{ \begin{array}{c} \text{microtoest } m_j \\ \text{van subsys+reservoir} \end{array} \middle| U(m_j) = E_s \text{ en } N(m_j) = N_s \right\} \tag{4.13}$$

Hierin geeft $N(m_j)$ voor microtoestand m_j weer hoeveel deeltjes er in het subsysteem zijn, en geeft $U(m_j)$ de energie van het subsysteem weer voor microtoestand m_j. De m_j's zijn de universa zoals in de vorige secties. We kunnen analoog canonische ensembles definiëren als de verzamelingen

$$\mathcal{V}_{can}(N_s) = \left\{ \begin{array}{c} \text{microtoest } m_j \\ \text{van subsys+reservoir} \end{array} \middle| N(m_j) = N_s \right\} \tag{4.14}$$

Het grootcanonisch ensemble is de volledige verzameling

$$\mathcal{V}_{groot} = \{\text{microtoest } m_j \text{ van subsys+reservoir}\} \tag{4.15}$$

Zoals in de figuur aangegeven is er een ordening in de ensembles,

$$\forall E_s, N_s : \mathcal{V}_{micro}(E_s, N_s) \subseteq \mathcal{V}_{can}(N_s) \subseteq \mathcal{V}_{groot}$$

De verschillende microcanonische ensembles zijn disjunct, en de verschillende canonische ensembles zijn disjunct:

$$\forall N_s \ , \forall N_s' \neq N_s : \mathcal{V}_{can}(N_s) \cap \mathcal{V}_{can}(N_s') = \varnothing \tag{4.16}$$

$$\forall \{E_s, N_s\} \ , \forall \{E_s', N_s'\} \neq \{E_s, N_s\} : \mathcal{V}_{micro}(E_s, N_s) \cap \mathcal{V}_{micro}(E_s', N_s') = \varnothing \tag{4.17}$$

De canonische ensembles partitioneren het grootcanonisch ensemble, en de microcanonische ensembles met een gegeven N_s partitioneren het canonisch ensemble met die N_s, want

$$\forall N_s : \mathcal{V}_{can}(N_s) = \bigcup_{E_s} \mathcal{V}_{micro}(E_s, N_s) \tag{4.18}$$

$$\mathcal{V}_{groot} = \bigcup_{N_s} \mathcal{V}_{can}(N_s) = \bigcup_{N_s} \bigcup_{E_s} \mathcal{V}_{micro}(E_s, N_s) \tag{4.19}$$

Zo, nu hebben we met verzamelingleer uitgedrukt wat we daarvoor met boekenkasten en leeszalen intuïtief hebben verduidelijkt.

Stap 2: Wanneer we een open subsysteem hebben + ergodiciteit, dan wil dat zeggen dat de elementen van $\mathcal{V}_{groot}$ goed worden gesampled naarmate de tijd loopt. We kunnen uitmiddelen over deze verzameling, en verwachtingswaarden uitrekenen via deze uitmiddeling. Wanneer we een gesloten subsysteem met N_s deeltjes hebben + ergodiciteit, dan wil dat zeggen dat de elementen van $\mathcal{V}_{can}(N_s)$ goed worden gesampled naarmate de tijd loopt. Ten slotte, wanneer we een geïsoleerd subsysteem hebben met N_s deeltjes en energie E_s, + ergodiciteit, dan betekent dit dat de elementen van $\mathcal{V}_{micro}(E_s, N_s)$ goed worden gesampled naarmate de tijd loopt.

Stap 3: De volgende stap is het tellen van elementen in de verzamelingen: als we met $\#\mathcal{V}$ het aantal elementen in een verzameling $\mathcal{V}$ aanduiden, dan noteren we

$$\#\mathcal{V}_{micro}(E_s, N_s) = \Omega_{micro}(E_s, N_s) \tag{4.20}$$

$$\#\mathcal{V}_{can}(N_s) = \Omega_{can}(N_s) \tag{4.21}$$

$$\#\mathcal{V}_{groot} = \Omega_{groot} \tag{4.22}$$

We gebruiken het symbool Ω omdat we dan gemakkelijk de link leggen met het Boltzmann postulaat.

Stap 4: Nu kunnen we aan de kansrekening werken. Een eerste voorbeeld: gegeven een open subsysteem, wat is de kans $P(N_s)$ dat dit subsysteem precies N_s deeltjes zal hebben? We kunnen deze kans uitdrukken als

het aantal geschikte microtoestanden, $\Omega_{can}(N_s)$ (dit is hoeveel microtoest. er N_s deeltjes hebben in het subsysteem), gedeeld door het totaal aantal microtoestanden Ω_{groot} (immers:open subsys). Dus:

$$P(N_s) = \frac{\Omega_{can}(N_s)}{\Omega_{groot}} \tag{4.23}$$

Analoog is de kans dat het open subsysteem N_s deeltjes én energie E_s heeft,

$$P(E_s \& N_s) = \frac{\Omega_{micro}(E_s, N_s)}{\Omega_{groot}} \tag{4.24}$$

Nu stellen we een ingewikkelder vraag: we werken met een gesloten subsysteem dat N_s deeltjes heeft; wat is de kans dat dit gesloten subsysteem energie E_s heeft? Het aantal geschikte toestanden is het aantal microtoestanden waarin $U(m_j) = E_s$ en $N(m_j) = N_s$, dus dit aantal is opnieuw $\Omega_{micro}(E_s, N_s)$. Maar het totaal aantal toestanden is nu $\Omega_{can}(N_s)$, want we werken met een gesloten subsysteem zodat enkel de microtoestanden die in $\mathcal{V}_{can}(N_s)$ zitten gesampled worden. Eigenlijk werken we met een voorwaardelijke kans: gegeven dat er N_s deeltjes in het subsysteem zijn, wat is de kans dat het energie E_s heeft? Dit is dus

$$P(E_s|N_s) = \frac{\Omega_{micro}(E_s, N_s)}{\Omega_{can}(N_s)} \tag{4.25}$$

Merk op dat de formule van Bayes voor voorwaardelijke kansen hier perfect werkt:

$$\begin{aligned} P(E_s \& N_s) &= P(E_s|N_s)P(N_s) \qquad (4.26) \\ \Leftrightarrow \quad & \frac{\Omega_{micro}(E_s, N_s)}{\Omega_{groot}} = \frac{\Omega_{micro}(E_s, N_s)}{\Omega_{can}(N_s)} \frac{\Omega_{can}(N_s)}{\Omega_{groot}} \rightarrow \text{OK} \end{aligned}$$

Canonische verwachtingswaarde: Elke microtoestand (in de gesampelde verzameling) is even waarschijnlijk, dat is ons uitgangspunt. Dit wil zeggen dat in een open subsysteem de kans dat microtoestand m_j verwezenlijkt wordt gelijk moet zijn aan $1/\Omega_{groot}$. In een gesloten subsysteem met N_s deeltjes is dit $1/\Omega_{can}$, want er zijn maar Ω_{can} microtoestanden. Stel dat we een fysische grootheid $A(m_j)$ hebben die we kunnen uitrekenen voor een bepaalde microtoestand m_j, bijvoorbeeld de x-component van de som van de snelheden van alle deeljtes, om maar iets niet-triviaal te noemen. Wat is de statistische verwachtingswaarde hiervan in het canonisch ensemble, i.e. voor een gesloten subsysteem met N_s deeltjes? Dit is

$$\langle A \rangle_{can} = \frac{1}{\Omega_{can}} \sum_{m_j \in \mathcal{V}_{can}(N_s)} A(m_j) \tag{4.27}$$

de uitmiddeling over alle elementen van $\mathcal{V}_{can}(N_s)$, waarbij elk element een kans $1/\Omega_{can}$ heeft. Dat is in het algemeen een moeilijke berekening. Maar voor sommige A's vereenvoudigt het. Stel dat $A(m_j)$ enkel afhangt van E_s, de energie die het subsysteem heeft in toestand m_j. Dan kunnen we gebruik maken van de partitionering 4.18: we splitsen eerst de som over de canonische verzameling op als volgt:

$$\langle A \rangle_{can} = \frac{1}{\Omega_{can}} \sum_{E_s} \sum_{m_j \in \mathcal{V}_{micro}(N_s, E_s)} A(m_j) \tag{4.28}$$

En gebruiken dan dat **als**

$$\forall m_j \in \mathcal{V}_{micro}(N_s, E_s) : A(m_j) = A(E_s) \tag{4.29}$$

dan geldt dat

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \langle A \rangle_{can} &= \frac{1}{\Omega_{can}} \sum_{E_s} A(E_s) \sum_{m_j \in \mathcal{V}_{micro}(N_s, E_s)} 1 \\
\Leftrightarrow \quad \langle A \rangle_{can} &= \sum_{E_s} A(E_s) \frac{\Omega_{micro}(E_s, N_s)}{\Omega_{can}} \\
\Leftrightarrow \quad \langle A \rangle_{can} &= \sum_{E_s} A(E_s) P(E_s | N_s) \qquad (4.30)
\end{aligned}$$

We kunnen de canonische verwachtingswaarde dan uitrekenen als we de voorwaardelijke kansverdeling $P(E_s|N_s)$ kennen.

GROOTCANONISCHE VERWACHTINGSWAARDE: Zo'n truukje kunnen we ook toepassen voor open subsystemen. Immers, we zoeken dan de statistische verwachtingswaarde over de grootcanonische verzameling:

$$\langle A \rangle_{groot} = \frac{1}{\Omega_{can}} \sum_{m_j \in \mathcal{V}_{groot}} A(m_j) \tag{4.31}$$

Nu zien we dat **als**

$$\forall m_j \in \mathcal{V}_{micro}(N_s, E_s) : A(m_j) = A(E_s, N_s) \tag{4.32}$$

dan geldt dat

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \langle A \rangle_{groot} &= \frac{1}{\Omega_{groot}} \sum_{E_s} \sum_{N_s} \left(\sum_{m_j \in \mathcal{V}_{micro}(N_s, E_s)} \right) A(E_s, N_s) \\
\Leftrightarrow \quad \langle A \rangle_{groot} &= \sum_{E_s} \sum_{N_s} A(E_s, N_s) \frac{\Omega_{micro}(E_s, N_s)}{\Omega_{groot}} \\
\Leftrightarrow \quad \langle A \rangle_{groot} &= \sum_{E_s} \sum_{N_s} A(E_s, N_s) P(E_s \& N_s) \qquad (4.33)
\end{aligned}$$

Dus, om grootcanonische verwachtingswaarden uit te rekenen moeten we de gezamelijke kansverdeling $P(E_s \& N_s)$ kennen.

De moeilijkheid: De grote moeilijkheid zit 'em nu in het tellen van microtoestanden, het bepalen van de getallen $\Omega_{micro}(E_s, N_s)$, $\Omega_{can}(N_s)$, Ω_{groot}. Enkel in simpele gevallen, zoals het voorbeeld uit secties 4.2 en 4.3 kunnen we de toestanden uittellen, in het algemeen lukt dat niet. Maar net als de wanhoop het diepst is, komt het postulaat van Boltzmann ter redding: we kunnen het verband tussen de Ω's en de entropie gebruiken! Dit doen we in het volgende hoofdstuk; we vinden er niet alleen uitdrukkingen voor $P(E_s|N_s)$ en $P(E_s \& N_s)$ maar we rekenen er ook een aantal statistische verwachtingswaarden mee, zoals de energie, de standaarddeviatie op de energie en het aantal deeltjes. Het zal ons ook toelaten om opnieuw toestandssommen te definieren, geschikt voor het canonisch en grootcanonisch ensemble, om de brug te slaan tussen de microscopische wereld van kwantumgetallen en energieniveaus, en de macroscopische wereld van thermodynamica.

Hoofdstuk 5

De Gibbs verdeling

5.1 Gibbs canonische verdeling

Beschouwen we eerst het canonisch ensemble. We hebben dus een subsysteem plus reservoir met totale energie E. De energie van het subsysteem, E_s, is niet vast, want het subsysteem kan energie uitwisselen met het reservoir. Het reservoir heeft dan energie $E_{\mathrm{R}} = E - E_s$. De vraag die Gibbs zich stelt is: wat is de waarschijnlijkheid P om het subsysteem te vinden in de een toestand met energie E_s ?

Postulaat 1 zegt dat 'voor een systeem in evenwicht alle microscopische toestanden even waarschijnlijk zijn'. Hier betekent dit dat elk element van het gepaste ensemble even waarschijnlijk is. Dit kunnen we gebruiken om de vraag op te lossen. De waarschijnlijkheid om een subsysteem te vinden in een of andere microscopische toestand met energie E_s zal evenredig zijn aan het aantal microscopische manieren waarop het reservoir energie $E - E_s$ kan hebben. Om dit aantal manieren te bepalen, gebruiken we opnieuw Boltzmanns relatie tussen entropie en aantal microscopische toestanden,

$$S_{\mathrm{R}} = k_B \ln \Omega_{\mathrm{R}} \text{ of } \Omega_{\mathrm{R}} = \exp(S_{\mathrm{R}}/k_B) \tag{5.1}$$

Hierin is S_{R} de entropie van het reservoir, en is Ω_{R} het aantal microscopische manieren dat het reservoir een totale energie $E - E_s$ kan hebben. Samenvattend, de waarschijnlijkheid dat het subsysteem in een of andere toestand is met totale energie E_s is evenredig met $\exp(S_{\mathrm{R}}/k_B)$.

Stel dat we een kleine hoeveelheid energie ΔE transfereren van het reservoir naar het subsysteem. Het reservoir is veel groter dan het subsysteem, en zal dus slechts tot op eerste orde worden verstoord door deze actie. De entropie van het reservoir wordt na de transfer

$$S_{\mathrm{R}} = S_{\mathrm{R}}^0 - \frac{\partial S}{\partial E}\Delta E. \tag{5.2}$$

Aangezien $\partial S/\partial E = 1/T$ is dit

$$S_{\mathrm{R}} = S_{\mathrm{R}}^0 - \frac{\Delta E}{T}.$$

De waarschijnlijkheid P om het subsysteem dan te vinden in een toestand waarbij energie ΔE aan het subsysteem werd getransfereerd is dan

$$P \propto \exp\left(\frac{S_{\mathrm{R}}}{k_B}\right) = \exp\left(\frac{S_{\mathrm{R}}^0}{k_B} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right). \tag{5.3}$$

Aangezien S_{R}^0 een constante is, is

$$P \propto A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \tag{5.4}$$

Voor een subsysteem met energie E_s kunnen we dan zeggen dat de relatieve waarschijnlijkheid om het subsysteem in deze toestand te vinden gegeven is door

$$P(E_s|N_s) \propto A \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right). \tag{5.5}$$

De absolute waarschijnlijkheid wordt gevonden na normering:

$$P(E_s|N_s) = \frac{\exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)}{\sum_{E_s} \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)}. \tag{5.6}$$

Dit is de Gibbs verdelingsfunctie of canonische verdelingsfunctie, die de waarschijnlijkheid bepaalt om een subsysteem (met vast aantal deeltjes) te vinden in een toestand met energie E_s. *Opgepast voor ontaarding!* Wanneer er meerdere microtoestanden zijn die aanleiding geven tot dezelfde energie E_s (en dit is meestal het geval) dan moet je de ontaardingsgraad nog expliciet meetellen zoals in hoofdstuk 2 aangegeven. Als de ontaardingsgraad $g(E_s)$ is, dan is dus de juiste uitdrukking

$$P(E_s|N_s) = \frac{g(E_s) \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)}{\sum_{E_s} g(E_s) \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)} \tag{5.7}$$

Ook heb je gewoonlijk een continuum aan toestanden, zodat je enkel kan zoeken naar de voorwaardelijke kans dat de energie in een interval E_s, $E_s + dE_s$ ligt; dit is dan gegeven door

$$P(E_s|N_s) = \frac{g(E_s) \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) dE_s}{\int g(E_s) \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) dE_s}$$

In het continuumgeval wordt de ontaardingsgraad gegeven door aantal toestanden met energie tussen $E_s, E_s + dE_s$; dit noemen we de **toestandsdichtheid** $g(E_s)$. In het volgende hoofdstuk komen we hier in detail op terug. In dit hoofdstuk houden we de zaken nog wat simpel, en gaan we overal $\sum_{E_s}$ schrijven, zelfs al bedoelen we daar soms $\int dE_s g(E_s)$ mee.

5.2 Canonische toestandssom en entropie

De noemer van (5.6) noemt men de canonische toestandssom, $\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}$:

$$\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} = \sum_{E_s} \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right). \tag{5.8}$$

Merk op dat dit sterk lijkt op het eerder gevonden resultaat voor de ééndeeltjestoestandssom. *Een verschil is dat we hier moeten sommeren over alle energietoestanden die het subsysteem kan aannemen, en niet over het ééndeeltjesspectrum.* Het tweede verschil is dat het niet de toestandssom van een enkel deeltje voorstelt, maar de toestandssom van een subsysteem. De gemiddelde interne energie van het subsysteem (cf. uitdrukking (4.30) uit het vorige hoofdstuk) is

$$\begin{aligned} U &= \sum_{E_s} E_s P(E_s|N_s) && (5.9)\\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}} \sum_{E_s} E_s \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) && (5.10)\\ &= k_B T^2 \frac{\partial \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}}{\partial T} && (5.11) \end{aligned}$$

Dit kan ook geschreven worden als

$$U = -k_B T \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} + T \frac{\partial [k_B T \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}]}{\partial T} \tag{5.12}$$

Het verband tussen de interne energie en de vrije energie kan geschreven worden als

$$\begin{aligned} U &= F + TS && (5.13)\\ &= F - T\frac{\partial F}{\partial T}. && (5.14) \end{aligned}$$

Uit de vergelijking van uitdrukking (5.12) en (5.13) zien we dat de vrije energie gegeven wordt door

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}. \tag{5.15}$$

en

$$S = \frac{\partial[k_B T \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}]}{\partial T} \tag{5.16}$$

$$= k_B \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} + k_B T \frac{\partial[\ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}]}{\partial T} \tag{5.17}$$

Opnieuw lijkt dit sterk op de formules die we bekwamen voor onderscheidbare deeltjes, maar het verschil is dat we hier moeten sommeren over de energietoestanden van het subsysteem dat we onder de loep nemen[1].

Een andere manier om tot deze entropie te komen is via de definitie van wanorde, uitdrukking (2.22). De waarschijnlijkheidsverdeling over energietoestanden, $P(E_s)$, heeft een geassocieerde entropie

$$S = -k_B \sum_{E_s} P(E_s|N_s) \ln [P(E_s|N_s)] \tag{5.18}$$

$$= -k_B \sum_{E_s} \frac{\exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)}{\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}} \left\{ \ln \left[\exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)\right] - k_B \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} \right\} \tag{5.19}$$

$$= \frac{-k_B}{\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}} \sum_{E_s} \left[-\frac{E_s}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right)\right] + k_B \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} \tag{5.20}$$

In de eerste term herkennen we U, en er komt

$$S = k_B \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} + \frac{U}{T} \tag{5.21}$$

$$= k_B \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} + k_B T \frac{\partial[\ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}]}{\partial T} \tag{5.22}$$

Bovendien vinden we, aangezien $F = U - TS$, ook opnieuw $F = -k_B T \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}$.

Vergelijk de formules die we net bekwamen voor F,U en S met de formules die we in hoofdstuk 2 hebben afgeleid, (2.64), (2.65) en (2.66) respectievelijk. Waar voorheen $\mathcal{Z}_N = [\mathcal{Z}_1]^N$ stond, staat er nu $\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})}$. Er lijkt helemaal geen verschil te zijn ! Is er dan toch geen invloed van de identieke aard van de deeltjes ? Natuurlijk wel, want zoals we zullen zien in het volgende hoofdstuk is $\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} = [\mathcal{Z}_1]^N / N!$ voor ononderscheidbare deeltjes, terwijl we voorheen $\mathcal{Z}_N = [\mathcal{Z}_1]^N$ moesten gebruiken voor onderscheidbare deeltjes. De identieke aard van de deeltjes zal zorgen voor een factor $N!$ bij de toestandssom.

[1] Aan de hand van de argumenten in Landau&Lifshitz, Statistical Physics (Pergamon press, 1994), p. 160-162 kan je zelfs aantonen dat $\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} = (\mathcal{Z}_N)/N!$ waarbij $\mathcal{Z}_N$ ons vorig resultaat was...

5.3 De link tussen fluctuaties en respons

De soortelijke warmte kunnen we aan de hand van de Gibbsverdeling ook berekenen,

$$\begin{aligned} C_V &= \left.\frac{dU}{dT}\right|_V = \frac{d}{dT}\left(\sum_{E_s} E_s P(E_s|N_s)\right) \\ &= \frac{d}{d\beta}\left(\sum_{E_s} E_s P(E_s|N_s)\right)\frac{d\beta}{dT} \\ &= -\frac{1}{k_B T^2}\frac{d}{d\beta}\left(\sum_{E_s} E_s P(E_s|N_s)\right) \end{aligned} \tag{5.23}$$

Nu is

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta}\left(\sum_{E_s} E_s P(E_s)\right) &= \frac{d}{d\beta}\left(\frac{\sum_{E_s} E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_{E_s} e^{-\beta E_s}}\right) \\ &= \left(\frac{\sum_{E_s} E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_{E_s} e^{-\beta E_s 2}}\right)^2 - \frac{\sum_{E_s} E_s^2 e^{-\beta E_s}}{\sum_{E_s} e^{-\beta E_s}} \end{aligned} \tag{5.24}$$

De eerste term is niets anders dan de verwachtingswaarde van E_s in het kwadraat, $\langle E_s\rangle^2$. De tweede term is de verwachtingswaarde van E_s^2, ofte $\langle E_s^2\rangle$. We vinden

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2}\left(\langle E_s^2\rangle - \langle E_s\rangle^2\right) \tag{5.25}$$

De term tussen haakjes is niets anders dan de variantie van de energieverdeling, het kwadraat van de standaarddeviatie σ_E van de fluctuerende energie van het subsysteem bij constante temperatuur.

$$C_V = \frac{\sigma_E^2}{k_B T^2}. \tag{5.26}$$

Voor het canonisch ensemble heeft het subsysteem per definitie geen constante energie, maar een energieverdeling $P(E_s)$ berekend door Gibbs. Het gemiddelde hiervan gebruiken we als de interne energie, en gewoonlijk is de standaarddeviatie hierop erg klein (maar niet nul). Bovenstaande formule is heel opmerkelijk! Het legt een verband tussen

- enerzijds een macroscopisch waarneembare susceptibiliteit (C_V, de verandering of 'respons' van de energie als aan de temperatuur wordt gemorreld) en

- anderzijds een microscopische fluctuatie (σ_E, de energiefluctuaties in het systeem).

In het algemeen blijkt dat fluctuaties in een grootheid aan de respons van die grootheid kunnen gelinkt worden. Vervang in voorgaande zin 'grootheid' door 'energie' en je hebt het specifiek geval dat we net bekeken hebben. Zulke relaties zijn erg nuttig, bijvoorbeeld om susceptibiliteiten zoals C_V te halen uit numerieke simulaties. In zo'n numerieke simulatie is de standaarddeviatie over het algemeen gemakkelijk te berekenen, en via het fluctuatie-respons theorema kan je dan C_V vinden zonder dat je de simulatie opnieuw moet laten lopen bij een iets andere temperatuur.

In het volgende hoofdstuk zullen we zien dat voor een monoatomair gas $U = (3/2)Nk_BT$ en $C_V = (3/2)Nk_B$. In het algemeen zal C_V evenredig zijn met N. Hiermee kunnen we de fluctuatie van de energie in het gesloten subsysteem bepalen:

$$\sigma_E = \sqrt{N}\frac{k_BT}{(3/2)} \tag{5.27}$$

Dus, de standaarddeviatie op de energie groeit als $\sqrt{N}$ terwijl de energie zelf groeit als N. De 'signaal-ruis verhuiding' gaat dus als $1/\sqrt{N}$. Waar zijn we dit nog tegengekomen? Blader eens terug naar sectie 1.1.... Voor N van de orde 10^{23} is de energie zo goed als een constante en de fluctuatie op de energie te verwaarlozen.

5.4 De chemische potentiaal

In de vorige secties hebben we een kansverdeling gevonden voor de energie van een gesloten subsysteem. Hoe zit het met een open subsysteem, met andere woorden voor een subsysteem dat deeltjes kan uitwisselen met het reservoir ? Om dezelfde redenering te volgen als voor de Gibbs verdelingsfunctie, moeten we weten hoe de entropie van het reservoir en het subsysteem veranderen als er ook deeltjes worden uitgewisseld.

Vaak hebt u de interne energie gezien als combinatie van warmte en arbeid, waarbij het verband wordt uitgedrukt via toestandsfuncties met de entropie S en het volume V, i.e.

$$U = U(S, V). \tag{5.28}$$

De meest gebruikelijke uitdrukking voor dit verband is de eerste wet van de thermodynamica,

$$dU = TdS - pdV. \tag{5.29}$$

Deze uitdrukking is echter slechts geldig als we het thermodynamisch systeem definiëren met een constante hoeveelheid materie. Maar het kan ook voorkomen dat de hoeveelheid materie van een bepaalde stof (ingrediënt i van het mengsel) niet constant blijft, bijvoorbeeld doordat chemische reacties plaatsvinden. Dit zal duidelijk de interne energie beïnvloeden, en we kunnen dus de uitdrukking (5.28) herschrijven als

$$U = U(S, V, N_i), \tag{5.30}$$

waarbij N_i het aantal deeltjes is van stof i. Dit verband kan ook in differentiaalvorm geschreven worden,

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N_i} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N_i} dV + \sum_i \left.\frac{\partial U}{\partial N_i}\right|_{S,V,N_{j\neq i}} dN_i. \tag{5.31}$$

Als we slechts 1 soort stof hebben, dan komt dit mooi overeen met wat we in sectie 5.2.2. van dit hoofstuk zijn tegengekomen. Vergelijken we dit met (5.29), dan kunnen we dit schrijven als

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \tag{5.32}$$

waarbij de zogenaamde '**chemische potentiaal**' gegeven is door

$$\mu_i = \left.\frac{\partial U}{\partial N_i}\right|_{S,V,N_{j\neq i}}. \tag{5.33}$$

Met andere woorden, de chemische potentiaal μ_i is de verandering in interne energie van het systeem als een deeltje van stof i wordt toegevoegd terwijl de entropie, het volume, en de aantallen van de andere deeltjes constant blijven. Dezelfde procedure kan gebruikt worden voor de andere standaard thermodynamische potentialen zoals de enthalpie $H = U + pV$, de (Helmholtz) vrije energie $F = U - TS$, en de Gibbs vrije energie $G = U - TS + pV$:

$$\mu_i = \left.\frac{\partial H}{\partial N_i}\right|_{S,P,N_{j\neq i}} = \left.\frac{\partial F}{\partial N_i}\right|_{T,V,N_{j\neq i}} = \left.\frac{\partial G}{\partial N_i}\right|_{T,P,N_{j\neq i}}. \tag{5.34}$$

Dus de chemische potentiaal beschrijft hoe de verschillende thermodynamische potentialen veranderen als er een deeltje wordt toegevoegd aan het systeem. Dit is een belangrijk resultaat voor thermodynamica, want het laat een duidelijke definitie van evenwicht toe, in het bijzonder voor chemische reacties. Namelijk, als er een evenwicht is tussen bijvoorbeeld twee fases α en β van een materiaal, dan verwachten we dat er een balancering is van energie om een deeltje van de α-fase naar de β-fase te brengen en vice versa, zodat het evenwicht bepaald wordt door $\mu_\alpha = \mu_\beta$.

5.5 De grootcanonische verdeling

In het grootcanonisch ensemble zoeken we de kansverdeling om een subsysteem te vinden met energie E_s en aantal deeltjes N_s, als de totale energie van het subsysteem+reservoir gegeven is door E en het totaal aantal deeltjes ervan door N. De energie van het reservoir moet dus $E - E_s$ zijn, en de het aantal deeltjes in het reservoir $N - N_s$.

De waarschijnlijkheid om het subsysteem in een gegeven toestand met energie E_s en aantal deeltjes N_s te vinden is evenredig met het aantal microscopische manieren waarop het reservoir een energie $E - E_s$ en een aantal deeltjes $N - N_s$ kan hebben. Dit aantal microscopische manieren kan opnieuw dank zij Boltzmann's postulaat worden gelinkt aan de entropie S_{R} van het reservoir: de waarschijnlijkheid P om het subsysteem te vinden in een toestand met energie E_s en aantal deeltjes N_s, is evenredig met $\exp(S_{\mathrm{R}}/k_B)$.

Nu kunnen we zowel een kleine hoeveelheid energie ΔE als een beetje materie ΔN transfereren van het reservoir naar het subsysteem. Aan de hand van uitdrukking (5.32) vinden we dan voor de verandering van entropie van het reservoir

$$\Delta S_{\mathrm{R}} = \frac{1}{T}\left(\Delta U + p\Delta V - \mu\Delta N\right). \tag{5.35}$$

Aangezien we het volume van het subsysteem niet hebben veranderd, is $\Delta V = 0$ en komt er voor de nieuwe entropie van het reservoir

$$S_{\mathrm{R}} = S_{\mathrm{R}}^0 - \frac{1}{T}\left(\Delta U - \mu\Delta N\right). \tag{5.36}$$

De waarschijnlijkheidsverdeling is dan evenredig aan

$$P \propto \exp\left[\frac{S_{\mathrm{R}}^0}{k_B} - \frac{1}{k_B T}\left(\Delta U - \mu\Delta N\right)\right], \tag{5.37}$$

wat we als relatieve waarschijnlijkheidsverdeling kunnen herschrijven als

$$P(E_s \& N_s) \propto A \exp\left[-\frac{E_s - \mu N_s}{k_B T}\right]. \tag{5.38}$$

Normering ten slotte geeft ons de Gibbs verdeling voor een variabel aantal deeltjes, of de grootcanonische verdeling

$$P(E_s \& N_s) = \frac{\exp\left[-(E_s - \mu N_s)/(k_B T)\right]}{\sum_{N_s}\sum_{E_s}\exp\left[-(E_s - \mu N_s)/(k_B T)\right]}. \tag{5.39}$$

Ook hier moeten we dezelfde waarschuwingsbel luiden: je moet ontaardingsgraad (of toestandsdichtheid) in deze sommen meenemen in het algemene

geval. De noemen noemt men de grootcanonische toestandssom, en noteren we Ξ :

$$\Xi = \sum_{N_s} \sum_{E_s} \exp\left[-\frac{E_s - \mu N_s}{k_B T}\right]. \tag{5.40}$$

Dit is een som over de energieniveau's die het subsysteem kan innemen, en over het aantal deeltjes in het subsysteem. In het algemeenste geval zijn de energiën die het subsysteem kan hebben afhankelijk van het aantal deeltjes erin, $E_s(N_s)$, maar gewoonlijk kunnen we de twee sommaties apart doen en omwisselen. De grootcanonische toestandssom is een functie van de temperatuur en de chemische potentiaal.

Leiden we de grootcanonische toestandssom af naar de chemische potentiaal, dan komt er

$$\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_s} \sum_{E_s} \exp\left[-E_s/(k_B T)\right] \frac{d}{d\mu} \exp\left[+\mu N_s/(k_B T)\right] \tag{5.41}$$

$$= \frac{1}{k_B T} \frac{1}{\Xi} \sum_{N_s} \sum_{E_s} N_s \exp\left[-(E_s - \mu N_s)/(k_B T)\right] \tag{5.42}$$

Hieruit kunnen we het gemiddeld aantal deeltjes bepalen:

$$N = \sum_{N_s} \sum_{E_s} N_s P(E_s \& N_s) \tag{5.43}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_{N_s} \sum_{E_s} N_s \exp\left[-(E_s - \mu N_s)/k_B T\right] \tag{5.44}$$

$$= k_B T \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu}. \tag{5.45}$$

Leiden we de grootcanonische toestandssom af naar de temperatuur, dan komt er

$$\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial T} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_s} \sum_{E_s} \frac{E_s - \mu N_s}{k_B T^2} \exp\left[-(E_s - \mu N_s)/(k_B T)\right]. \tag{5.46}$$

Aangezien de gemiddelde energie van het subsysteem volgens uitdrukking (4.33) uit het vorige hoofdstuk gelijk is aan

$$U = \sum_{N_s} \sum_{E_s} E_s P(E_s \& N_s) \tag{5.47}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_{N_s} \sum_{E_s} E_s \exp\left[-(E_s - \mu N_s)/k_B T\right], \tag{5.48}$$

komt er voor de interne energie in het grootcanonisch ensemble

$$\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial T} = \frac{U - \mu N}{k_B T^2} \tag{5.49}$$

ofte

$$\begin{aligned} U &= \mu N + k_B T^2 \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial T} \\ &= k_B T \left[\mu \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} + T \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial T} \right] \end{aligned} \tag{5.50}$$

Vanzelfsprekend kan je ook de fluctuatie in aantal deeltjes en de fluctuatie in de energie uitrekenen, aangezien je over de kansverdeling $P(E_s \& N_s)$ beschikt. De uitdrukking voor de interne energie verschilt van onze eerdere resultaten, door een extra term μN die bij de $k_B T^2 \partial \log(\text{toestandssom})/\partial T$ wordt opgeteld. Maar dit is enkel een legendretransformatie:

$$k_B T^2 \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial T} = U(S, V, N) - \mu N = U(S, V, \mu) \tag{5.51}$$

Immers,

$$\begin{aligned} d\left[U(S, V, N) - \mu N\right] &= TdS - pdV + \mu dN - d(\mu N) \\ &= TdS - pdV - Nd\mu \end{aligned} \tag{5.52}$$

Net zoals we tussen U en F versassen door een term TS (waardoor de S-afhankelijkheid in $U(S, V, N)$ verandert in een T-afhankelijkheid in $F(T, V, N)$), hebben we hier de N-afhankelijkheid vervangen door een μ afhankelijkheid. *Logisch ook, want Ξ hangt niet meer af van N, het hangt wél af van μ.*

Gaat dit ook op voor de vrije energie? Met andere woorden, is

$$F(T, V, \mu) = -k_B T \ln(\Xi) \tag{5.53}$$

We kunnen dit nagaan door te zien of we de juiste interne energie bekomen, namelijk

$$\begin{aligned} U(T, V, \mu) &= F(T, V, \mu) - T.S \\ &= F(T, V, \mu) - T. \left. \frac{\partial F(T, V, \mu)}{\partial T} \right|_{V,\mu} \end{aligned} \tag{5.54}$$

Vullen we dan (5.53) in, dan komt er

$$\begin{aligned} U(T, V, \mu) &= -k_B T \ln(\Xi) - T \left\{ -k_B \ln(\Xi) - k_B T \left. \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial T} \right|_{V,\mu} \right\} \\ &= k_B T^2 \left. \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial T} \right|_{V,\mu} \end{aligned} \tag{5.55}$$

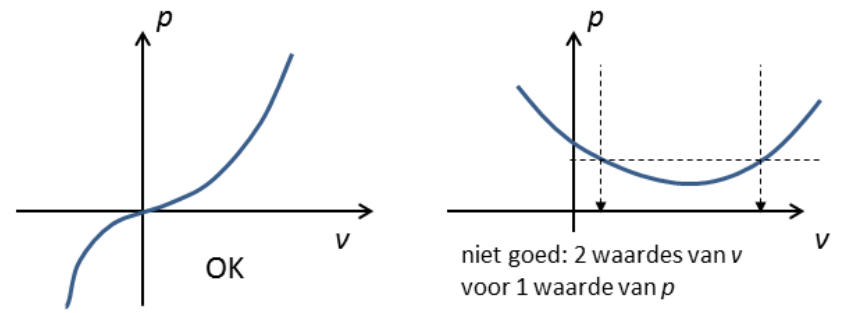
wat inderdaad overeenkomt met de eerder gevonden uitdrukking. Merk op dat ook hier we de vrije energie vinden die afhankelijk is van μ. Om de vrije energie te vinden die afhankelijk is van N, hadden we de partiële afgeleide van $\ln(\Xi)$ moeten berekenen bij constante N en dat is een heel andere uitdrukking (V blijft constant betekent dat de E_s energieniveau's niet veranderen, dat is voldaan).

5.6 Legendretransformaties

In de vorige sectie hebben we gezien dat we de (vrije/interne) energie kunnen uitdrukken als functie van de chemische potentiaal of van het aantal deeltjes. Werken we in het grootcanonisch ensemble, dan is ons systeem open, en verbonden met een reservoir van deeltjes, waarvan de chemische potentiaal constant is. Het is dan nuttig om te werken met functies zoals $F(T, V, \mu)$, waarbij we variaties van temperatuur en volume kunnen onderzoeken terwijl de chemische potentiaal vastligt. Anderzijds, als we eisen dat het aantal deeltjes constant is, is de functie $F(T, V, N)$ de aangewezen thermodynamische potentiaal. De overgang van de ene naar de andere, $F(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \mu N$ is een voorbeeld van **Legendretransformatie**.

Een ander voorbeeld dat we zijn tegengekomen is de overgang van interne energie naar vrije energie. Dit is een overgang van de ene afhankele variabele (entropie) naar een andere (temperatuur), die voor veel fysisch relevante gevallen bruikbaarder is als parameter om het systeem te beschrijven. Entropie en temperatuur hangen samen, in dat de ene de afgeleide is van een thermodynamische functie van de andere. De overgang tussen de twee is opnieuw een 'Legendre-transformatie'. Gezien het belang ervan in de thermodynamica gaan we dit concept wat beter uitspitten in de laatste sectie van dit hoofdstuk – al staat dit een beetje los van de rest van het hoofdstuk.

1) Beschouw v en p, twee variabelen die enkelwaardige functies van elkaar zijn. Dit wil zeggen dat er een bi-jectie bestaat die met elke waarde van v een enkele waarde van p overeenkomt en vice-versa. Nog anders geformuleerd: er bestaat een één-op-één verband tussen v en p. Entropie en temperatuur zijn een voorbeeld van zo'n twee variabelen in de thermodynamica; entropie is in de praktijk een monotoon stijgende functie van de temperatuur. De volgende figuur illustreert een goed één-op-één verband in de grafiek links, terwijl de grafiek links overeenkomt met een $p(v)$ die niet geschikt is, want er komen twee waardes van v overeen met één p. De bedoeling van onze eis is dat we de functie van $p(v)$ zonder ambiguïteit kunnen inverteren tot $v(p)$.



2) Nu, gegeven zo'n één-op-één gerelateerde variabelen $v(p)$ en $p(v)$, is het steeds mogelijk om een koppel functies $\mathcal{L}(v)$ en $\mathcal{H}(p)$ te construeren, waarbij we $\mathcal{L}(v)$ kiezen zodanig dat

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v} = p, \tag{5.56}$$

en waarbij, gegeven zo'n $\mathcal{L}(v)$ we daaruit altijd een symmetrisch verwante functie $\mathcal{H}(p)$ kunnen brouwen waarvoor geldt:

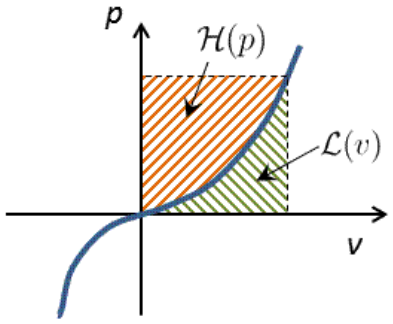
$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = v. \tag{5.57}$$

3) Waarom is dit altijd mogelijk? Wel, uit $\partial\mathcal{L}/\partial v = p(v)$ volgt via integratie dat

$$\mathcal{L}(v) = \int_0^v p(v')dv' \tag{5.58}$$

Dus, $\mathcal{L}(v)$ is de oppervlakte onder de grafiek in onderstaande figuur, het gebied gearceerd met streepjes van linksboven naar rechtsonder.Tegelijk moet de functie $\mathcal{H}(p)$ overeenkomen met de oppervlakte links van de curve in onderstaande figuur, aangeduid met arcering van linksonder naar rechtsboven, want als we $\partial\mathcal{H}/\partial p = v(p)$ integreren dan komt er

$$\mathcal{H}(p) = \int_0^p v(p')dp' \tag{5.59}$$



Nu is het duidelijk dat de som van de twee gearceerde oppervlakken het rechthoekje $p.v$ is. Dus moet $\mathcal{H}(p) + \mathcal{L}(v) = pv$, of nog

$$\mathcal{H}(p) = pv - \mathcal{L}(v) \tag{5.60}$$

Het verband tussen de twee functies is niets anders dan het produkt van de variabelen. Vergelijk dit met $U(S)$ en $-F(T)$, en $U(S) = TS + F(T)$, op de keuzes van het teken na hebben we hier hetzelfde.

4). De Legendre transformatie werkt dus als volgt:

- start met de functie $\mathcal{L}(v)$
- de afgeleide van $\mathcal{L}$ definieert p, via $p = \partial\mathcal{L}/\partial v$.
- construeer $\mathcal{H}(p) = pv - \mathcal{L}(v)$, en overal waar je v ziet, vervang het door zijn waarde $v(p)$ bij p. Zo bekom je een functie die p als input heeft: $\mathcal{H}(p) = pv(p) - \mathcal{L}(v(p))$.

Op die manier heb je inderdaad een functie $\mathcal{H}(p)$ geconstrueerd, de Legendre getransformeerde van $\mathcal{L}(v)$, waarvoor geldt dat $\partial\mathcal{H}/\partial p = v(p)$. Immers,

$$\begin{aligned} d\mathcal{H} &= d\left[pv - \mathcal{L}(v)\right] \\ &= (pdv + vdp) - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial v}dv \\ &= pdv + vdp - pdv \\ &= vdp \end{aligned}$$

waaruit inderdaad $\partial\mathcal{H}/\partial p = v(p)$.

Bijvoorbeeld, we hebben $U(S)$ een functie van de entropie. Dat werkt moeilijk, we zijn constante entropie niet gewoon in een dagdagelijks systeem. We kennen wel de afgeleide $T = \partial U/\partial S$. De variabele T is één-op-één gerelateerd aan S. We kunnen de Legendre transformatie dus toepassen. We

creëren een functie $-F(T)$ die gegeven is door $-F(T) = TS - U(S)$. Daarvoor geldt dan $-\partial F/\partial T = S$. Het voordeel van de functie F is dat we systemen intuïtief liever bestuderen als functie van de temperatuur dan van de entropie, en dan moeten we dus met F werken.

PS. Misschien vroeg je je af, bij het lezen van deze sectie, of we de notatie $v, p, \mathcal{L}, \mathcal{H}$ niet toevallig gekozen hebben. Dat klopt: Lagrangriaan en Hamiltoniaan zijn ook verbonden door een Legendretransformatie, het concept komt vaker voor dan enkel in de thermodynamica!

Hoofdstuk 6

Ideale gassen

6.1 Veeldeeltjes-en ééndeeltjesspectrum

We keren terug naar de probleem gesteld in het begin van hoofdstuk 4: hoe vinden we de thermodynamica van een gas van ononderscheidbare deeltjes in een opsluitingspotentiaal. Stel dat dit gas afgesloten is van zijn omgeving – we werken dus met een gesloten subsysteem. Het canonisch ensemble zal hier van toepassing zijn. Het centrale vraagstuk is dan om de canonische toestandssom te bepalen,

$$\mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} = \sum_{E_s} \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right). \tag{6.1}$$

De toestanden $\{E_s\}$ waarover we moeten sommeren zijn de mogelijke energietoestanden van het subsysteem. We kunnen gewoonlijk wel de Schrödingervergelijking oplossen voor één enkel deeltje in de opsluitingspotentiaal en hieruit het ééndeeltjes-energiespectrum ε_n vinden. Als de interacties tussen de deeltjes zwak genoeg zijn om te verwaarlozen, dan kunnen we de totale energie van het subsysteem met N deeltjes schrijven als

$$E_s = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{n(j)} \tag{6.2}$$

waarbij $n(j)$ het energieniveau is waarop deeltje j zich bevindt. Hierin zit wel de veronderstelling dat het ééndeeltjes-energiespectrum voor elk deeltje hetzelfde is.

Elke microscopische toestand van het subsysteem is gedefinieerd door een stel van N waarden $\{\varepsilon_{n_1}, ..., \varepsilon_{n_N}\}$, dit zijn de N waarden van de energieniveaus waarop de N deeltjes van het subsysteem zich bevinden. We kunnen

dan $\exp\left[-E_s/(k_BT)\right]$ schrijven als een produkt van N factoren $\exp\left[-\varepsilon_n/(k_BT)\right]$ en onafhankelijk sommeren over alle mogelijke ééndeeltjestoestanden van elke molecule:

$$\sum_{E_s} \exp\left(-\frac{E_s}{k_BT}\right) \to \left[\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_BT}\right)\right]^N . \tag{6.3}$$

De verzameling mogelijke waarden ε_n is dezelfde voor elk deeltje in het gas, en dus is de som $\sum_n \exp\left[-\varepsilon_n/(k_BT)\right]$ ook dezelfde voor elk deeltje.

Maar we moeten hier nog een belangrijk punt in rekening brengen, namelijk de ononderscheidbaarheid van de deeltjes. Elk stel van N waarden van ε_n dat enkel verschilt in de verdeling van de identieke deeltjes over de niveaus, stelt dezelfde microscopische toestand voor. Bijvoorbeeld $\{\varepsilon_{\text{deeltje 1}} = 2,\ \varepsilon_{\text{deeltje 2}} = 5,\ \varepsilon_{\text{deeltje 3}} = 1\}$ en $\{\varepsilon_{\text{deeltje 1}} = 5,\ \varepsilon_{\text{deeltje 2}} = 1,\ \varepsilon_{\text{deeltje 3}} = 2\}$ stellen dezelfde microscopische toestand voor aangezien de deeltjes identiek zijn. We moeten daarom de uitdrukking rechts van de pijl in (6.3) nog delen door het aantal permutaties van de N deeltjes:

$$\mathcal{Z}^{(\text{can})} = \sum_{E_s} \exp\left(-\frac{E_s}{k_BT}\right) = \frac{1}{N!}\left[\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_BT}\right)\right]^N \tag{6.4}$$

Hierbij is het belangrijk dat er niet meer dan één deeltje op hetzelfde niveau is, anders is de factor $N!$ fout. Voor een typisch gas bij typische temperaturen en drukken (in huis,tuin, en verbrandingsmotor omstandigheden) mogen we veronderstellen dat deze N waarden allemaal verschillend zijn. Inderdaad, neem een molair stikstof. Dit neemt bij standaard temperatuur en druk 22.4 liter in beslag. In zo'n volume zijn er 10^{30} energieniveaus die een energie minder dan $3k_BT/2$ hebben. Er zijn in een molair van de orde van 10^{23} deeltjes. Dus er zijn veel meer energieniveaus voorhanden dan deeltjes die we erin moeten huisvesten. Met andere woorden, er zijn een enorm aantal dicht bijeen gepakte energieniveaus die extreem dun bevolkt zijn. Wanneer deze voorwaarde niet meer geldt, en er meerdere deeltjes per energieniveau kunnen zijn, moeten we rekening houden met de kwantumstatistiek. Hierop komen we in een later hoofdstuk terug.

De factor tussen vierkante haakjes in (6.4) hadden we in hoofdstuk 2 de ééndeeltjes-toestandssom genoemd. Nu vinden we dus het verband tussen de canonische toestandssom en de ééndeeltjes-toestandssom

$$\mathcal{Z}^{(\text{can})} = \frac{\left[\mathcal{Z}_1\right]^N}{N!}, \tag{6.5}$$

zoals geadverteerd in het vorige hoofdstuk. Merk op dat voor onderscheidbare deeltjes er komt dat $\mathcal{Z}^{(\text{can})} = \left[\mathcal{Z}_1\right]^N$. De indentieke aard van de deeltjes

(zonder dat we kwantumstatistiek in rekening brachten) levert een permutatiefactor $N!$ op. We kunnen nu rustig opnieuw microscopische resultaten linken aan thermodynamica, ook voor gassen van ononderscheidbare deeltjes.

6.2 Atomen in een gesloten doos

We beginnen aan de microscopische oever van het probleem, om dan via de brug van de statistische fysica naar de andere oever, de thermodynamica, over te stappen. N ononderscheidbare atomen met massa m worden in een kubische doos met ribbe a opgesloten. Voor een enkel atoom in de doos wordt het energiespectrum gevonden door de Schrödingervergelijking op te lossen. Er komt:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ma^2}\left[n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right], \tag{6.6}$$

waarbij de drie kwantumgetallen n_x, n_y en n_z natuurlijke getallen zijn die de ééndeeltjes-toestand indexeren, en h de constante van Planck is. De ééndeeltjes-toestandssom is dan

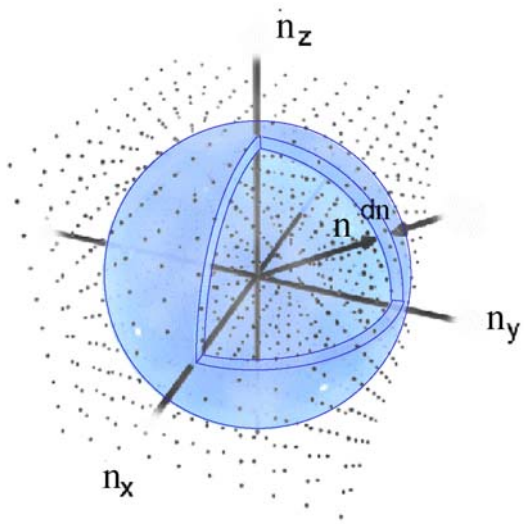
$$\mathcal{Z}_1 = \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{ma^2}\frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{k_B T}\right). \tag{6.7}$$

Voor een gas bij kamertemperatuur zullen de kwantumgetallen n_x, n_y en n_z die meespelen in de som bijzonder groot zijn, en we kunnen dan de sommatie in een integratie omzetten door een *toestandsdichtheid* in te voeren. Het aantal ééndeeltjes-toestanden met energie tussen 0 en ε noemen we $G(\varepsilon)$. Dit aantal is gelijk aan het aantal punten (gedefinieerd door n_x,n_y,n_z) in de positieve octant van een bol met straal $n = \sqrt{8ma^2\varepsilon/h^2}$ in de $\{n_x, n_y, n_z\}$-ruimte. Dit wordt geïllustreerd in figuur (6.1). De punten met minder energie dan ε liggen in de blauwe bol.

Als deze straal n groot is ten opzichte van 1, dan is het aantal punten in de octant benaderend gegeven door een achtste van het volume van de bol:

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \times \left(\frac{8ma^2\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2} \tag{6.8}$$

De toestandsdichtheid vertelt dan hoeveel ééndeeltjes-toestanden er zijn met energie tussen ε en $\varepsilon + d\varepsilon$. Dit is dé cruciale grootheid in het omzetten van



Figuur 6.1: De ééndeeltjes-toestanden kunnen worden voorgesteld als punten in een ruimte van de kwantumgetallen n_x, n_y, n_z.

sommen over toestanden naar integralen over de energie. We vinden

$$g(\varepsilon) = \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon} \tag{6.9}$$

$$= \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \times \frac{(8m)^{3/2} a^3}{h^3} \frac{d(\varepsilon^{3/2})}{d\varepsilon} \tag{6.10}$$

$$= \frac{4\pi m V}{h^3} \sqrt{2m\varepsilon} \tag{6.11}$$

In deze laatste uitdrukking hebben we het volume $V = a^3$ ingevoerd. Een sommatie over de toestanden kan dan worden omgezet in een integraal over de energie

$$\sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty} d\varepsilon \; g(\varepsilon). \tag{6.12}$$

De ééndeeltjes-toestandssom wordt dan

$$\mathcal{Z}_1 = \int_0^{\infty} d\varepsilon \; g(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \tag{6.13}$$

$$= \frac{4\pi m V}{h^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \; \sqrt{2m\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \tag{6.14}$$

Dit is niets anders dan de gamma functie

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt, \tag{6.15}$$

nadat we $t = \varepsilon/(k_B T)$ substitueren. Er komt

$$\mathcal{Z}_1 = \frac{2\pi(2m)^{3/2}V}{h^3}(k_B T)^{3/2}\Gamma(3/2). \tag{6.16}$$

Aangezien $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ komt er

$$\mathcal{Z}_1 = V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{6.17}$$

Hiermee hebben we de brug gebouwd om van de oplossing van de Schrödingervergelijking voor een atoom in een doos over te stappen naar de thermodynamica van een gas dergelijke atomen.

6.3 Het monoatomair ideaal gas

De vrije energie van het gas wordt gegeven door het logaritme van de toestandssom, via

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln \mathcal{Z}^{(\mathrm{can})} && (6.18)\\ &= -k_B T \left(N \ln \mathcal{Z}_1 - \ln N!\right) && (6.19) \end{aligned}$$

Invullen van (6.17) geeft

$$F = -k_B T \left[N \ln V + \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) - \ln N!\right]. \tag{6.20}$$

De vrije energie is een thermodynamische potentiaal die functie is van temperatuur en volume. Hieruit kunnen we de welbekende toestandsvergelijking vinden van het ideaal gas. Immers

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV \\ &\Rightarrow\ p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T && (6.21) \end{aligned}$$

en dus

$$\begin{aligned} p &= k_B T \frac{\partial}{\partial V}\left[N \ln V\right] = \frac{k_B T N}{V} && (6.22)\\ &\Leftrightarrow\ pV = N k_B T. && (6.23) \end{aligned}$$

Deze belangrijke vergelijking voor het ideaal gas hebben we bereikt vanuit de toestandssom berekend met microscopische ingrediënten. Hoewel je deze formule al kent uit voorgaande cursussen, kan je nu voor je eigen microscopisch model een nieuwe toestandsvergelijking vinden die misschien een exotisch fenomeen verklaart.

De entropie van het gas is

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V \tag{6.24}$$

$$\Longrightarrow \quad S = Nk_B\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln T - \ln N + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k_B}{h^2}\right) + \frac{5}{2}\right]. \tag{6.25}$$

Dit is de Sackur-Tetrode vergelijking. De soortelijke warmte van het ideaal monoatomair gas kan ermee worden uitgerekend:

$$C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = \frac{3}{2}Nk_B \tag{6.26}$$

Bij een adiabatische expansie vergroten we het volume van de gesloten doos zonder dat hierbij de entropie van het gas verandert. Vóór expansie heeft het gas volume en temperatuur V_1, T_1, na expansie is dit V_2, T_2. Aangezien de entropie voor en na hetzelfde moet blijven, vinden we uit voorgaande uitdrukking

$$\ln V_1 + \frac{3}{2}\ln T_1 = \ln V_2 + \frac{3}{2}\ln T_2, \tag{6.27}$$

ofwel

$$VT^{3/2} = \text{constant}. \tag{6.28}$$

Combineren we dit met de toestandsvergelijking, dan vinden we $pV^{5/3} =$ constant, de formule voor een adiabaat. Weerom zien we dat *al* de thermodynamica van het systeem vervat zit in de toestandssom.

6.4 Het diatomair ideaal gas

Om de thermodynamica een gas van atomen bij kamertemperatuur te beschrijven, is alleen de translatie-vrijheidsgraad van belang. Maar vele gassen bestaan niet uit enkele atomen, maar uit moleculen. Deze moleculen kunnen ook nog trillen of roteren. De simpelste moleculen bestaan uit twee atomen, zoals N_2 of O_2, de belangrijkste componenten van onze atmosfeer. De Schrödingervergelijking voor zo'n molecuul in een doos bevat niet slechts de $\hat{p}^2/(2m)$ term voor kinetische energie maar ook een term die de rigide rotatie van het molecuul beschrijft en eentje die de harmonische oscillatie ervan

beschrijft. Oplossen van de Schrödingervergelijking geeft een energiespectrum dat de som is van de individuele componenten

$$\varepsilon_{\text{totaal}} = \varepsilon_{\text{translatie}} + \varepsilon_{\text{vibratie}} + \varepsilon_{\text{rotatie}}. \tag{6.29}$$

De exponentiële functie kan gefactoriseerd worden,

$$\begin{aligned} & \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{totaal}}}{k_B T}\right) \\ = \; & \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{translatie}}}{k_B T}\right) \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{vibratie}}}{k_B T}\right) \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{rotatie}}}{k_B T}\right), \end{aligned} \tag{6.30}$$

wat impliceert dat de ééndeeltjes-toestandssom ook als product kan geschreven worden

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_1 &= \mathcal{Z}_{\text{translatie}} \times \mathcal{Z}_{\text{vibratie}} \times \mathcal{Z}_{\text{rotatie}} \\ &= V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \times \mathcal{Z}_{\text{vibratie}} \times \mathcal{Z}_{\text{rotatie}} \end{aligned} \tag{6.31}$$

6.4.1 Rotatie

De kwantummechanische rigide rotor heeft als eigenfuncties de eigenfuncties van de draaimoment-operator $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. Het rotatie-energiespectrum van een molecuul is gekarakteriseerd door de draaimoment-eigenwaarde J (een natuurlijk getal):

$$\varepsilon_{\text{rotatie}}(J) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1),$$

waarbij I het inertiemoment van het molecuul is. Dit kan geschreven worden als $I = \sum mr^2$ waarbij r de afstand is van het atoom tot de rotatie-as is, en waarbij de som loopt over de atomen in het molecuul. Elk van deze energieniveaus is ontaard: er zijn $2J+1$ toestanden voor elke J waarde (deze toestanden worden geïndexeerd door de eigenwaarde van de $\hat{J}_z$ operator, $m_J = -J, ..., J$). De rotationele toestandssom is dan

$$\mathcal{Z}_{\text{rotatie}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2 I k_B T}\right]. \tag{6.32}$$

Het energieverschil tussen het $J = 0$ en de $J = 1$ niveau is $\Delta\varepsilon = \hbar^2/I$. Bij conventie definieert men een rotationele temperatuur $T_{\text{rot}} = \hbar^2/(2Ik_B)$. Dit is de typische temperatuur nodig om een redelijke fractie van de moleculen te doen roteren (in de eerste rotationele toestand te brengen). Voor temperaturen die veel lager zijn, zullen de moleculen niet roteren. Hoe groot

is deze temperatuur ? Nemen we een stikstofmolecule. De massa is 2×14 atomaire massa's, en afstand tussen de atomen is $d = 0.11$ nm. Met het inertiemoment $I = 2m(d/2)^2$ vinden we dan $T_{\rm rot} = 2.8$ K. Een dergelijke berekening voor het lichtste molecule, waterstof H_2 geeft $T_{\rm rot} = 82$ K. Deze waarden zijn een pak kleiner dan kamertemperatuur (300 K). Bij kamertemperatuur zullen de moleculen in het gas dus roteren, en liggen de rotationele niveaus bovendien dicht bijeen ten opzichte van 300 K. We kunnen de sommatie in de rotationele toestandssom dus vervangen door een integraal, met $x^2 = J(J+1) \approx J^2$ zodat bij kamertemperatuur

$$\mathcal{Z}_{\rm rotatie} \approx \int_0^\infty 2x \exp\left(-\frac{T_{\rm rot}}{T}x^2\right) dx = \frac{T}{T_{\rm rot}} \tag{6.33}$$

De interne energie en soortelijke warmte geassocieerd met rotatie is dan bij kamertemperatuur

$$U_{\rm rotatie} = Nk_BT^2 \frac{\partial \ln (T/T_{\rm rot})}{\partial T} \to Nk_BT \text{ voor } T \gg T_{\rm rot} \tag{6.34}$$

$$\Rightarrow \quad C_V = \frac{dU}{dT} = Nk_B \tag{6.35}$$

Dus bij kamertemperatuur hebben we al $(3/2)Nk_B$ soortelijke warmte van de translatie-vrijheidgraad, en nog eens een extra Nk_B van de rotatie.

6.4.2 Vibratie

Het energiespectrum van een harmonische oscillator is

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\nu, \tag{6.36}$$

met ν de oscillatiefrequentie van het molecuul. We hebben de eendeeltjestoestandssom voor een oscillator reeds uitgerekend in hoofdstuk 3:

$$\mathcal{Z}_{\rm vibratie} = \frac{\exp\left[-\hbar\nu/(2k_BT)\right]}{1 - \exp\left[-\hbar\nu/(2k_BT)\right]}. \tag{6.37}$$

En de soortelijke warme is (cf. (3.20)),

$$C = Nk_B \left(\frac{T_{\rm vib}}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(T_{\rm vib}/T\right)}{\left[\exp\left(T_{\rm vib}/T\right) - 1\right]^2}, \tag{6.38}$$

waar we nu de karakteristieke temperatuur $T_{\rm vib} = \hbar\nu/k_B$ hebben ingevoerd. Deze vibrationele temperaturen zijn gewoonlijk groot in vergelijking met kamertemperatuur. Voor stikstofgas N_2 is $T_{\rm vib} = 3340$ K, voor waterstofgas

H_2 is $T_{\text{vib}} = 6210$ K. Deze moleculen zullen dus bij kamertemperaturen niet vibreren, of beter gezegd in de vibrationele grondtoestand zijn. Deze moleculen hebben bij kamertemperatuur dus een soortelijke warmte die dicht bij $(5/2)Nk_B$ is (translatie+rotatie), maar die nog niet de extra Nk_B van de vibrationele vrijheidsgraad bevat.

Onder deze omstandigheden geldt bij goede benadering

$$\mathcal{Z}_1 = V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \times \left(\frac{T}{T_{\text{rot}}}\right) \propto VT^{5/2}. \tag{6.39}$$

Het is dan niet moeilijk om aan te tonen dat voor adiabatische expansie van een diatomisch gas bij kamertemperatuur $VT^{5/2}$ en $PV^{7/5}$ constant zijn. Voor een monoatomisch gas waren de constanten $VT^{3/2}$ en $PV^{5/3}$.

Hoofdstuk 7

Kwantumstatistiek

7.1 Van klassiek naar kwantum

Voor de ideale gassen die we tot dusver hebben bestudeerd, werd verondersteld dat de bezetting van de energieniveaus heel klein is, dus dat er veel meer energieniveaus beschikbaar zijn dan er deeltjes te huisvesten zijn (zie discussie na uitdrukking (6.4)). Bij kamertemperatuur is dit een goede veronderstelling. Maar als gassen worden afgekoeld, zijn er minder energieniveaus onder de typische beschikbare energie $k_B T$. Als gassen worden bijeengedrukt, liggen de energieniveaus verder uiteen. Op het moment dat er aantal beschikbare energieniveaus van dezelfde orde wordt als het aantal deeltjes, gaat het verhaal van hoofdstuk 5 niet meer op.

De kwantummechanische aard van de deeltjes wordt dan belangrijk. In het geval van fermionen moeten de kwantummechanische golffuncties antisymmetrisch zijn bij verwisseling van twee deeltjes, bij bosonen moeten ze symmetrisch zijn. Een gevolg hiervan is dat als de deeltjes fermionen zijn, het *Pauli verbod* geldt*: er mag maximaal één deeltje per kwantumtoestand zijn.* Als de deeltjes bosonen zijn, geldt dit verbod niet.

Laten we voor een deeltje in een doos afschatten wat de voorwaarden zijn opdat de bezetting van de niveaus klein blijft, en het klassieke verhaal opgaat. In het voorgaande hoofdstuk hebben we het aantal toestanden berekend met energie kleiner dan ε, dit is

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \times \left(\frac{8ma^2\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2}$$

voor vrije deeltjes in een gesloten kubische doos met zijde a. De kinetische gastheorie leert ons dat de gemiddelde energie van de deeltjes van de orde

van k_BT zal zijn. Dus, voor een door met volume V bij temperatuur T is het aantal toestanden waarin we deeltjes huisvesten

$$N_{\text{toest}} = VT^{3/2} \times \frac{\pi}{6}\left(\frac{8mk_B}{h^2}\right)^{3/2} \tag{7.1}$$

Wanneer het aantal deeltjes in het gas N, vergelijkbaar wordt met het aantal toestanden N_{toest}, zal de kwantummechanische aard van de deeltjes belangrijk worden. We kunnen de overgang van klassiek naar kwantummechanisch bewerkstelligen door af te koelen, of door het gas samen te drukken tot $N_{\text{toest}} \approx N$. Als we kiezen om af te koelen, dan treedt de overgang van klassiek naar kwantummechanisch op bij een temperatuur T_{c} gegeven door $N = N_{\text{toest}}(T_{\text{c}})$ of

$$\begin{aligned} N &= V\frac{1}{6\pi^2}\left(\frac{2mk_BT_{\text{c}}}{\hbar^2}\right)^{3/2} \\ \Leftrightarrow\ k_BT_{\text{c}} &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(6\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3} \end{aligned} \tag{7.2}$$

Lucht heeft een dichtheid van de orde van $10^{25} - 10^{26}$ deeltjes per kubieke meter. De temperatuur waaronder de kwantummechanische aard van de deeltjes belangrijk wordt is dan van de orde van 10 millikelvin. Kamertemperatuur is ordegroottes meer dan 10 millikelvin, en dus is lucht te beschrijven met klassieke methodes. In een metaal is de typische dichtheid van elektronen 10^{29} deeltjes/m^3, en bovendien zijn elektronen veel lichter dan atomen. Bijgevolg is voor een elektronengas T_{c} typisch tienduizenden kelvin. Kamertemperatuur is veel kleiner, dus het elektronengas bij kamertemperatuur is een kwantumgas. Uitdrukking (7.2) kunnen we ook anders formuleren – aangezien $d = (6\pi^2N/V)^{-1/3}$ de typische afstand tussen de deeltjes is, kunnen we de overgang van klassiek naar kwantum karakteriseren door

$$\begin{aligned} \lambda_{dB} &= d \\ \text{met } \lambda_{dB} &= \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mk_BT}}. \end{aligned} \tag{7.3}$$

Hierin is λ_{dB} de zogenaamde 'de Broglie golflengte'. Dit is de kwantummechanische golflengte geassocieerd aan een deeltje met energie k_BT. Het is de maat voor de kwantummechanische onbepaaldheid van de plaats van het deeltje. Wanneer de afstand tussen de deeltjes kleiner of vergelijkbaar wordt met deze kwantummechanische onbepaaldheid op de plaats van het deeltje, dan moet de kwantummechanische aard van de deeltjes in rekening worden gebracht.

Merk op dat we aan de hand van λ_{dB} het resultaat voor de canonische toestandssom van het ideaal monoatomair gas kunnen vereenvoudigen. Via (6.17) en $V = L^3$ vinden we

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{can}} &= \frac{1}{N!}\left(L/\lambda_{dB}\right)^{3N} && (7.4) \\ \Rightarrow \quad F &\approx N k_B T \left[\log(\rho\lambda_{dB}^3) - 1\right] && (7.5) \end{aligned}$$

waarbij we voor de vrije energie de formule van Stirling hebben gebruikt en $\rho = N/V$. De factor $\rho\lambda_{dB}^3$ is niet anders dan het aantal deeltjes in een doosje ter grootte van de golflengte van de Broglie, en gewoonlijk is dit veel kleiner dan 1. De essentiële parameter voor het ideaal gas is net die $\rho\lambda_{dB}^3$, en dit wordt soms de 'gasparameter' genoemd.

Om deze kwantummechanische aard van de deeltjes in rekening te brengen, gaan we een conceptuele sprong maken. De subsystemen die we hebben onderzocht, waren ruimtelijk afgebakende gebieden waarin we atomen plaatsten. Het is niet noodzakelijk om een subsysteem op die manier te kiezen. We weten dat een doos met deeltjes bepaalde kwantumtoestanden en energieën heeft. Wat als we één van deze kwantumtoestanden kiezen als het subsysteem ? Al de andere kwantumtoestanden, met hun geassocieerde deeltjes en energieën, noemen we het reservoir. Niets verbiedt deze subtiele keuze van het subsysteem. Deeltjes en energie kunnen in dit subsysteem vloeien uit het reservoir (wanneer de kwantumtoestand bezet wordt), en ze kunnen eruit weggaan (wanneer de kwantumtoestand geledigd wordt). Bijgevolg zal het grootcanonisch ensemble een gepaste beschrijving geven.

De grootcanonische waarschijnlijkheidsverdeling $P(E_s, N_s)$, uitdrukking (5.39), zal dan toelaten om de gemiddelde bezetting van de kwantumniveaus te bepalen. Als de kwantumtoestand die het subsysteem vormt een energie ε heeft en $N_s = n$ deeltjes bevat, dan is de energie van het subsysteem duidelijk $E_s = n\varepsilon$. De gemiddelde bezetting $\bar{n}_\varepsilon$ is dan

$$\begin{aligned} \bar{n}_\varepsilon &= \sum_{N_s} N_s P\left[E_s(N_s), N_s\right] \\ \Rightarrow \quad \bar{n} &= \frac{\sum_n n \exp\left[-n\left(\varepsilon - \mu\right)/(k_B T)\right]}{\sum_n \exp\left[-n\left(\varepsilon - \mu\right)/(k_B T)\right]}. && (7.6) \end{aligned}$$

De som loopt hier over alle *toegelaten* waarden van n. Om de notaties te vergemakkelijken, noteren we

$$\bar{n}_\varepsilon = \frac{\sum_n n x^n}{\sum_n x^n}, \qquad (7.7)$$

met

$$x = \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right). \tag{7.8}$$

De noemer in $\bar{n}_\varepsilon$ is de grootcanonische toestandssom Ξ.

7.2 De Fermi-Dirac verdeling voor fermionen

Fermionen gehoorzamen aan het Pauli verbod, dat zegt dat het aantal deeltjes per energieniveau niet meer dan 1 kan zijn. Dit betekent dat n in bovenstaande sommaties alleen maar de waarden 0 en 1 kan aannemen. We vinden dus

$$\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} = \frac{\sum_{n=0}^{1} n x^n}{\sum_{n=0}^{1} x^n} = \frac{x}{1+x} = \frac{1}{x^{-1}+1}. \tag{7.9}$$

Vullen we x in:

$$\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} = \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)\right] + 1}. \tag{7.10}$$

Dit is de beroemde Fermi-Dirac verdeling voor fermionen. Als er ontaarding optreedt, en het energieniveau is bevat g_ε aparte kwantumtoestanden, dan moet voor elke toestand apart de bezetting gesommeerd worden, en komen we tot

$$\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} = g_\varepsilon \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)\right] + 1}. \tag{7.11}$$

Merk op dat als de gemiddelde bezetting van de niveaus klein wordt, $\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} \ll 1$, opnieuw het klassieke resultaat van Gibbs te voorschijn moet komen. Inderdaad, $\bar{n}_\varepsilon$ kan alleen maar veel kleiner zijn dan 1, als de exponent veel groter is dan 1. In dat geval wordt

$$\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} \to g_\varepsilon \exp\left[-(\varepsilon - \mu)/(k_B T)\right] = A \exp\left[-\varepsilon/(k_B T)\right]. \tag{7.12}$$

De chemische potentiaal wordt vastgelegd door het aantal fermionen vast te leggen. Dit wil zeggen, we bepalen μ zodanig dat

$$N = \sum_\varepsilon \bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}}. \tag{7.13}$$

7.3 De Bose-Einstein verdeling voor bosonen

Voor bosonen is er geen limiet op het aantal deeltjes dat in een bepaalde kwantumtoestand kan zijn. De som over n loopt tot oneindig, en er komt

$$\bar{n}_\varepsilon^{\text{bose}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} \tag{7.14}$$

De noemer is een geometrische reeks, $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1/(1-x)$. De teller kan bekomen worden uit de noemer door eerst af te leiden naar x en daarna terug te vermenigvuldigen met x. dus is $\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = x/(1-x)^2$. We vinden

$$\bar{n}_\varepsilon^{\text{bose}} = \frac{(1-x)x}{(1-x)^2} = \frac{1}{x^{-1}-1}, \tag{7.15}$$

of

$$\bar{n}_\varepsilon^{\text{bose}} = \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]-1}. \tag{7.16}$$

Dit de Bose-Einstein verdeling voor bosonen. Als ontaarding optreedt, en het energieniveau ε bevat g_ε toestanden, dan komt er

$$\bar{n}_\varepsilon^{\text{bose}} = \frac{g_\varepsilon}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]-1}. \tag{7.17}$$

Opnieuw vinden we dat als de bezetting van de niveaus klein is, $\bar{n}_\varepsilon^{\text{bose}} \ll 1$, de verdeling evolueert naar de klassieke verdeling $\bar{n}_\varepsilon^{\text{bose}} \to A \exp\left[-\varepsilon/(k_B T)\right]$. Opnieuw bepalen we de chemische potentiaal door het aantal bosonische deeltjes vast te leggen,

$$N = \sum_\varepsilon \bar{n}_\varepsilon^{\text{bose}}. \tag{7.18}$$

Voor sommige bosonische deeltjes ligt het aantal niet vast. Bijvoorbeeld fotonen en fononen (roostertrillingen) zijn bosonen die vrij gecreëerd en vernietigd kunnen worden. Hiervoor stellen we $\mu = 0$.

Hoofdstuk 8

Ideale kwantumgassen

8.1 Het elektronengas

Laten we eerst een voorbeeld uitwerken van een fermionisch gas. Elektronen in een metaal zijn duidelijk fermionen. Sommerfeld beschouwt in zijn theorie van metalen deze elektronen als vrije deeltjes. Dit is op het eerste zich opmerkelijk, want elektronen zijn negatief geladen en interageren via de Coulomb-wisselwerking. Toch argumenteert Sommerfeld dat we in metalen deze elektronen als niet-interagerende deeltjes mogen beschouwen, omdat de achtergrond van positieve metaal-ionen het geheel neutraliseert. Dit is natuurlijk slechts een eerste benadering voor de beschrijving van metalen, maar het bleek een erg succesvolle te zijn. Als voorbeeld onderzoeken we het elektronengas in aluminium.

Een blokje aluminium van een kubieke centimeter bestaat uit aluminium atomen die in dichtste stapeling opeengepakt gepakt zijn. De eenheidscel is vlakgecenterd kubisch, en er zijn 4 atomen per eenheidscel. Dit kan gemeten worden uit diffractiepartronen, waaruit ook volgt dat de zijde van een kubische eenheidscel 0.40495 nm meet. Elk aluminium atoom heeft drie valentie-elektronen, die niet meer gebonden zullen zijn aan de atomen, maar een elektronengas vormen omheen de Al^{3+} ionen. Er zijn dus 12 elektronen per eenheidscel. De elektronendichtheid is dan $12/(0.405\ \text{nm})^3$, zodat er 1.8×10^{23} elektronen in het blokje aluminium zijn. Bij kamertemperatuur zijn er in datzelfde blokje van 1 cm^3 echter maar van de orde van 10^{19} energieniveau's met energie kleiner dan $k_B T$! De elektronen vormen duidelijk een kwantumgas, en geen klassiek gas (vergelijk deze getallen met die voor stikstof in de lucht, in hoofdstuk 5). De kwantumstatistiek is van toepassing.

De energieniveaus voor deeltjes (hier elektronen) in een kubische doos

met ribbe a zijn:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m_e a^2}\left[n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right]. \tag{8.1}$$

De sommen over energieniveaus kunnen opnieuw in een integraal over de energie worden omgezet met behulp van de toestandsdichtheid die we in het vorige hoofdstuk (uitdrukking (6.11)) hebben uitgerekend,

$$\sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} \to \int_0^\infty d\varepsilon\; g(\varepsilon) = \int_0^\infty d\varepsilon\; \frac{4\pi m_e V}{h^3}\sqrt{2m_e\varepsilon}. \tag{8.2}$$

Het totaal aantal deeltjes en de totale energie bijvoorbeeld zijn

$$N = \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} \bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} = \int_0^\infty d\varepsilon\; \frac{4\pi m_e V}{h^3}\sqrt{2m_e\varepsilon}\,\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}}, \tag{8.3}$$

$$U = \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} \varepsilon\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} = \int_0^\infty d\varepsilon\; \frac{4\pi m_e V}{h^3}\sqrt{2m_e\varepsilon}\,\varepsilon\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}}. \tag{8.4}$$

Het verschil met de voorgaande berekeningen voor ideale gassen is dat nu de Fermi-Dirac verdeling optreedt in plaats van de Gibbs verdeling voor de bezetting van de energieniveaus. Bij temperatuur nul (of een temperatuur laag ten opzichte van de gemiddelde energie van de elektronen) wordt de Fermi-Dirac verdeling een stapfunctie:

$$\begin{aligned}\lim_{T\to 0}\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} &= \lim_{T\to 0}\frac{g_\varepsilon}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]+1}\\ &= g_\varepsilon \times \begin{cases} 1 \text{ voor } \varepsilon-\mu<0 \\ 0 \text{ voor } \varepsilon-\mu>0 \end{cases}.\end{aligned}$$

De exponentiële $\exp[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)]$ gaat naar $\exp(+\infty)$ of $\exp(-\infty)$ naargelang ε groter of kleiner is dan de chemische potentiaal μ. Een elektrongas dat een dergelijke Fermi-Dirac verdeling heeft noemt men een 'ontaard elektrongas', wat helemaal niet wil zeggen dat de elektronen allemaal dezelfde energie hebben! De Fermi-Dirac verdeling zal bij temperatuur $T \to 0$ de integraties in (8.3) en (8.4) afbreken bij $\varepsilon = \mu$:

$$N = \int_0^\mu d\varepsilon\; \frac{4\pi m_e V}{h^3}\sqrt{2m_e\varepsilon}\,g_\varepsilon, \tag{8.5}$$

$$U = \int_0^\mu d\varepsilon\; \frac{4\pi m_e V}{h^3}\sqrt{2m_e\varepsilon}\,\varepsilon g_\varepsilon. \tag{8.6}$$

Voor het elektrongas is de ontaarding $g_\varepsilon = 2$, want elk energieniveau kan zowel een spin-op als een spin-neer elektron huisvesten. Uit de vergelijking voor het aantal elektronen bepalen we de chemische potentiaal bij $T \to 0$:

$$N = \frac{8\pi m_e V}{h^3}\sqrt{2m_e}\int_0^\mu d\varepsilon\ \sqrt{\varepsilon} = \frac{4\pi V}{h^3}\frac{(2m_e\mu)^{3/2}}{3/2} \tag{8.7}$$

$$\Leftrightarrow\ \mu = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{8.8}$$

De Fermi-Dirac verdeling leert ons dat μ bij temperatuur nul de energie zal zijn van het hoogst bezette energieniveau. Immers, voor $\varepsilon > \mu$ is de bezetting $\bar{n}_\varepsilon^{\text{fermi}} = 0$. Bij temperatuur nul worden de energieniveaus (8.1) opgevuld van laag naar hoog, zoals de atomaire energieschillen worden opgevuld in de tabel van Mendeljev. Het hoogst gevulde energieniveau noemt men ook het Fermi-niveau E_F. Bij temperatuur nul is $\mu = E_F$. De vorm (8.8) suggereert ook het gebruik van een Fermi-golfvector $k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3}$, zodat $E_F = (\hbar k_F)^2/(2m_e)$.

Hoe groot is E_F voor het blokje aluminium ? Gebruik makend van de vrije elektronmassa (in plaats van de correctere bandmassa) $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg en de eerder gevonden elektrondichtheid $N/V = 1.8 \times 10^{29}$ m^{-3}, is

$$E_F(\text{Aluminium}) = 1.86 \times 10^{-18}\ \text{J}\ = 11.6\ \text{eV} \tag{8.9}$$

Dit is de typische energieschaal voor de elektronen in aluminium. Het komt overeen met een Fermi-temperatuur $T_F = E_F/k_B = 13500$ K ! Dit is veel groter dan kamertemperatuur. De eerder gemaakte veronderstelling dat we werken bij lage temperatuur (wat het elektrongas betreft) is dus gerechtvaardigd.

De interne energie van het elektrongas is dan

$$U = \frac{4\pi V(2m_e)^{3/2}}{h^3}\int_0^\mu d\varepsilon\ \varepsilon^{3/2} \tag{8.10}$$

$$= \frac{4\pi V(2m_e)^{3/2}}{h^3}\frac{\mu^{5/2}}{5/2} \tag{8.11}$$

$$= \frac{V(2m_e\mu)^{3/2}}{5\pi^2\hbar^3}\mu \tag{8.12}$$

Invullen van de eerder gevonden chemische potentiaal resulteert in

$$U = \frac{V}{5\pi^2}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)E_F \tag{8.13}$$

$$= \frac{3}{5}NE_F \tag{8.14}$$

De interne energie per elektron is dus $(3/5)E_F$.

We kunnen de druk van het elektrongas vinden door

$$p = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S \tag{8.15}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}\right] \tag{8.16}$$

$$= \frac{2}{3}\left[\frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}\right]\frac{1}{V} \tag{8.17}$$

We vinden de belangrijke relatie

$$pV = \frac{2}{3}U \tag{8.18}$$

of

$$p = \frac{2}{5}\frac{N}{V}E_F \tag{8.19}$$

Voor het blokje aluminium hebben we een elektrondruk 1.34×10^{11} Pa.

Om de soortelijke warmte te vinden van het elektrongas bij lage temperaturen, moeten de interne energie worden afgeleid naar de temperatuur. Dit kan niet berekend worden uit de $T = 0$ resultaten alleen – een expansie naar kleine temperaturen is nodig. Keer terug naar (8.4):

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{4\pi m_e V}{h^3}\sqrt{2m_e\varepsilon}\varepsilon\frac{2}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_BT)\right]+1} \tag{8.20}$$

$$= \int_0^\infty d\varepsilon \frac{f(\varepsilon)}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_BT)\right]+1} \tag{8.21}$$

met

$$f(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\left(2m_e\varepsilon\right)^{3/2} \tag{8.22}$$

Substitueer $z = (\varepsilon - \mu)/k_BT$ als integratievariabele:

$$U = k_BT\int_{-\mu/(k_BT)}^{\infty}\frac{f(\mu + zk_BT)}{e^z+1}dz \tag{8.23}$$

$$= k_BT\left[\int_0^{\mu/(k_BT)}\frac{f(\mu - zk_BT)}{e^{-z}+1}dz + \int_0^\infty\frac{f(\mu + zk_BT)}{e^z+1}dz\right]. \tag{8.24}$$

Herschrijf in de eerste integraal $1/(e^{-z}+1) = 1 - 1/(e^z+1)$, waarmee

$$\begin{aligned} U &= k_B T \left[\int_0^{\mu/(k_B T)} f(\mu - z k_B T) dz \right. \\ &\quad \left. - \int_0^{\mu/(k_B T)} \frac{f(\mu - z k_B T)}{e^z+1} dz + \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + z k_B T)}{e^z+1} dz \right]. \end{aligned} \tag{8.25}$$

In de tweede integraal veranderen we de bovengrens van $\mu/(k_B T) \to \infty$ want de temperatuur is klein en de integraal convergeert snel. Er komt

$$U = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + k_B T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + z k_B T) - f(\mu - z k_B T)}{e^z+1} dz. \tag{8.26}$$

De eerste integraal is niets anders dan de interne energie bij temperatuur nul. De tweede term kan worden geëxpandeerd naar de temperatuur:

$$f(\mu + z k_B T) - f(\mu - z k_B T) = 2 z k_B T \times f'(\mu) + \mathcal{O}(T^2). \tag{8.27}$$

Hierin is $f'(x) = df/dx$ en hebben we de expansie slechts tot op laagste orde behouden. De lage-temperatuur expansie van de interne energie is dan

$$U = U(T=0) + 2\,(k_B T)^2\, f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z dz}{e^z+1} + \mathcal{O}(T^3) \tag{8.28}$$

De overgebleven integraal vind je in integraaltabellen

$$\int_0^{\infty} \frac{z dz}{e^z+1} = \frac{\pi^2}{12} \tag{8.29}$$

Zodat de soortelijke warmte van het elektrongas gegeven is door

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T f'(\mu) \tag{8.30}$$

met $\mu = E_F$. Aangezien

$$f'(\mu) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2 m_e)^{3/2} \frac{3}{2} \mu^{1/2} \tag{8.31}$$

is

$$C = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \times \frac{V}{2\pi^2\hbar^3} (2m_e)^{3/2} \frac{3}{2} \times \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e}} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{8.32}$$

$$= \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{m_e}{\hbar^2} \times N k_B^2 T \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \tag{8.33}$$

De soortelijke warmte van het elektrongas is dus lineair in de temperatuur. Dit is experimenteel bevestigd: bij temperaturen koud genoeg opdat de roostertrillingen niet meer bijdragen aan de soortelijke warmte, gedraagt de soortelijke warmte van een blokje aluminium zich lineair met de temperatuur.

8.2 Licht in een doosje

Naast lucht in een doosje kunnen we nu ook licht in een doosje bestuderen. Lichtdeeltjes of fotonen zijn bosonen. Bosonen komen in twee variëteiten voor. Er zijn reële bosonische deeltjes, zoals atomen waarvoor het totaal aantal elektronen plus neutronen plus protonen even is, maar er zijn ook virtuele bosonische deeltjes, zoals het foton of het fonon. Deze virtuele deeltjes kunnen gecreëerd en vernietigd worden. In tegenstelling tot bosonische atomen in een gesloten doos, waarvan het aantal vastligt, zal het aantal fotonen in een doos (of 'elektromagnetische caviteit' niet vastliggen.

Dit lijkt op het eerste zicht een probleem, want we leggen de chemische potentiaal vast door het aantal deeltjes vast te leggen. Maar nu valt de voorwaarde $\sum_i dn_i = 0$ weg (n_i is de bezetting van niveau i). In het begin van de cursus hebben we gebruikt dat

$$\sum_i (\ln n_i + \alpha + \beta\varepsilon_i) dn_i = 0. \tag{8.34}$$

om te komen tot de verdeling

$$n_i = \exp\left(-\alpha - \beta\varepsilon_i\right). \tag{8.35}$$

Hierbij zien we dat het wegvallen van $\sum_i dn_i = 0$ ertoe leidt dat de Lagrange vermenigvuldiger α gelijk moet gesteld worden aan nul. In de grootcanonische verdeling kan dit bekomen worden door $\mu = 0$ te stellen. Dit is geen rigoureus argument, hiervoor kan je een van de handboeken opgesomd in het nawoord raadplegen.

De Schödingervergelijking voor een vrij deeltje in een kubische doos met ribbe L hebben we al verschillende malen gebruikt. De oplossingen zijn van de vorm

$$\Psi(x, y, z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \tag{8.36}$$

waarbij

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}, k_y = \frac{n_y \pi}{L} \text{ en } k_z = \frac{n_z \pi}{L} \tag{8.37}$$

met n_x, n_y, n_z natuurlijke getallen. Voor fotonen is de energiedispersie echter anders dan voor atomen, we hebben een energiespectrum gegeven door

$$\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck = c\hbar\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}.$$

Het totaal aantal fotonen en de totale elektromagnetische energie in de caviteit zijn

$$N = \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} \frac{2}{\exp\left[\varepsilon/\left(k_B T\right)\right] - 1}. \tag{8.38}$$

$$U = \sum_{n_x}\sum_{n_y}\sum_{n_z} \varepsilon \frac{2}{\exp\left[\varepsilon/\left(k_B T\right)\right] - 1} \tag{8.39}$$

De factor 2 komt hier te voorschijn omdat licht twee onafhankelijke polarisatietoestanden heeft. Dit speelt de rol van ontaarding.

Opnieuw willen we de som over alle toestanden (alle n_x, n_y, n_z waarden) vervangen door een integraal over de energie. We gaan hierbij te werk zoals in het vorige hoofdstuk. Het aantal toestanden met energie kleiner dan ε is gelijk aan het aantal toestanden met golfvector kleiner dan $\varepsilon/(\hbar c)$. Dit is het aantal toestanden in een kwadrant van een bol in de $\{n_x, n_y, n_z\}$-ruimte met straat $n = L\varepsilon/(\hbar c\pi)$, zoals in figuur (6.1) uit het vorige hoofdstuk. Dit is

$$G(\varepsilon) = \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} \times \left(\frac{L}{\pi}\frac{\varepsilon}{\hbar c}\right)^3. \tag{8.40}$$

Er komt dus voor de toestandsdichtheid

$$g(\varepsilon) = \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{V\varepsilon^2}{2\pi^2(\hbar c)^3},$$

waarbij V het volume is. Met deze toestandsdichtheid kunnen we het totaal aantal fotonen en de totale energie schrijven als

$$N = \int_0^\infty \frac{V\varepsilon^2}{2\pi^2(\hbar c)^3} \frac{2}{\exp\left[\hbar\varepsilon/\left(k_B T\right)\right] - 1} d\varepsilon, \tag{8.41}$$

$$U = \int_0^\infty \frac{V\varepsilon^3}{2\pi^2(\hbar c)^3} \frac{2}{\exp\left[\hbar\varepsilon/\left(k_B T\right)\right] - 1} d\varepsilon. \tag{8.42}$$

Het is gebruikelijk om dit te schrijven als spectrale dichtheden, dit is als integrale over de frequentie $\omega = \varepsilon/\hbar$. Er komt

$$N = \int_0^\infty n(\omega) d\omega \tag{8.43}$$

$$\text{met } n(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3} \frac{2}{\exp\left[\hbar\omega/\left(k_B T\right)\right] - 1} \tag{8.44}$$

en

$$U = \int_0^\infty U(\omega) d\omega \tag{8.45}$$

$$\text{met } U(\omega) = \frac{V\hbar\omega^3}{2\pi^2 c^3} \frac{2}{\exp\left[\hbar\omega/\left(k_B T\right)\right] - 1} \tag{8.46}$$

Dit is het Planck-spectrum voor zwarte stralers. De spectrale dichtheid aan energie is maximaal bij $\hbar\omega = 2.82\ k_B T$. Het aantal fotonen is maximaal bij $\hbar\omega = 1.59\ k_B T$. Hoewel we geen thermometer in de verre ruimte tussen de melkwegen kunnen plaatsen, kunnen astronomen men aan de hand van de uniforme achtergrondstaling (die een Planck-spectrum heeft in het microgolfgebied) achterhalen dat het daar een frisse 2.725° K is.

De totale elektromagnetische energie in een caviteit is dan

$$U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{\exp\left[\hbar\omega/\left(k_B T\right)\right] - 1} d\omega \tag{8.47}$$

$$= \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \tag{8.48}$$

De integraal is gelijk aan $\pi^4/15$ zodat

$$U = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3} V T^4. \tag{8.49}$$

Aangezien de interne energie evenredig is met T^4, zal de vrije energie dat ook zijn. De interne energie en de vrije energie zijn immers verbonden door

$$U = F - TS = F - T\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{8.50}$$

Voor $F \propto T^4$ vinden we $U = F - 4F = -3F$, of

$$F = -\frac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3} V T^4 \tag{8.51}$$

Hieruit volgt dat de stralingsdruk gelijk is aan

$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T = \frac{\pi^2 k_B^4}{45(\hbar c)^3} T^4 \tag{8.52}$$

waaruit volgt dat

$$pV = \frac{1}{3}U. \tag{8.53}$$

Waarom hebben we de druk niet berekend door de interne energie U af te leiden naar V ? Wel, omdat $p = -\partial U/\partial V|_S$. We zouden de afgeleide naar het volume moeten nemen bij constante entropie! En aangezien we een uitdrukking hebben voor U als functie van T,V en niet S, V weet je niet hoe S constant te houden. De stralingsdruk is heel zwak, maar kan worden waargenomen door de straling te laten vallen op een zijde van delicaat opgestelde folie van reflectief materiaal (gekend onder de naam stralingsmeter van Nichols). De stralingsdruk door de zon, op een zeildoek van een vierkante meter, hier op aarde, is van de orde 5×10^{-6} Pa, en geeft dus een kracht van 5×10^{-6} N. Toch kan een constante kracht die maar lang genoeg wordt toegepast leiden tot grote snelheden. Daarom onderzoekt NASA[1] als een van de propulsiemogelijkheden een 'zonnezeil' of 'lichtzeil'. Een ruimteprobe zou dit zeil ontplooien in de ruimte, en de kleine kracht van de stralingsdruk van de zon zou de probe na maanden versnelling tot grote snelheid kunnen brengen.

8.3 Bose-Einstein condensatie

Om dit hoofdstuk over kwantumstatistiek en ideale kwantumgassen af te sluiten, gaan we bosonische atomen in een doos onderzoeken. Beschouw een opsluitingspotentiaal met toestandsdichtheid $g(\varepsilon)$. Het totaal aantal bosonen en de totale energie worden gegeven door

$$N = \int_0^\infty g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)\right] - 1} d\varepsilon, \tag{8.54}$$

$$U = \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)\right] - 1} d\varepsilon. \tag{8.55}$$

Voor de fotonen, die virtuele bosonen zijn, hebben we $\mu = 0$ gesteld, maar in het geval van de reële bosonische atomen moeten we de chemische potentiaal

[1] http://solarsails.jpl.nasa.gov

bepalen aan de hand van het aantal atomen in de doos. De bezetting N_0 van de grondtoestand met energie ε_0 is

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left[\left(\varepsilon_0 - \mu\right)/(k_B T)\right] - 1} \tag{8.56}$$

Als de temperatuur naar nul gaat, zullen er veel deeltjes in de grondtoestand zijn. Voor fermionen belet het Pauli-principe ons om meer dan één deeltje in het laagste energieniveau te plaatsen, maar voor bosonen geldt dat verbod niet, en de bosonen kunnen allemaal in de minst energetische toestand terecht. Als het aantal deeltjes in de grondtoestand groot is, dan moet de noemer in (8.56) dus klein zijn. Dit betekent dat de exponentiële ongeveer gelijk is aan 1 en kan geëxpandeerd worden:

$$\begin{aligned} N_0 &\approx \frac{1}{1 + \left(\varepsilon_0 - \mu\right)/(k_B T) - 1} \\ &\Longleftrightarrow \mu \approx \varepsilon_0 - \frac{k_B T}{N_0}. \end{aligned} \tag{8.57}$$

Gebruiken we dit resultaat voor de chemische potentiaal in de uitdrukking voor de bezetting van een willekeurig energieniveau, dan komt er

$$\begin{aligned} n_\varepsilon &= \frac{1}{\exp\left[\left(\varepsilon - \varepsilon_0\right)/(k_B T)\right] \times \exp\left[1/N_0\right] - 1} \\ &\approx \frac{1}{\exp\left[\Delta\varepsilon/(k_B T)\right] - 1} \text{ met } \Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0. \end{aligned} \tag{8.58}$$

Aangezien we veronderstelden dat $N_0 \gg 1$, is $\exp\left[1/N_0\right] \approx 1$. We zien dus dat de chemische potentiaal μ kleiner is dan de grondtoestandsenergie ε_0, en dat naarmate de temperatuur daalt μ dichter en dichter bij ε_0 komt. Merk op dat nu in de uitdrukking voor de bezetting van de geëxciteerde toestanden (8.58) er helemaal geen chemische potentiaal of N_0 meer voorkomt ! Het aantal geëxciteerde toestanden ligt vast, en is gelijk aan

$$N_{\text{exc}} = \int_0^\infty g(\varepsilon') \frac{1}{\exp\left[\varepsilon'/(k_B T)\right] - 1} d\varepsilon', \tag{8.59}$$

waarbij we de energie meten vanaf de grondtoestand $\varepsilon' = \varepsilon - \varepsilon_0$. Dus: *bij temperaturen die laag genoeg zijn opdat er veel bosonische atomen in de grondtoestand zijn, is het aantal deeltjes dat je kan plaatsen in geëxciteerde toestanden bepaald door de temperatuur en de toestandsdichtheid, en niet door het totaal aantal deeltjes of de chemische potentiaal* !

Beschouwen we bosonische atomen in een doos - de toestandsdichtheid voor deeltjes in een kubische doos is :

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi m V}{h^3}\sqrt{2m\varepsilon} \tag{8.60}$$

en de grondtoestand zetten we bij $\varepsilon = 0$. Toepassen van (8.59) geeft:

$$\begin{aligned} N_{\text{exc}} &= \int_0^\infty \frac{mV}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m\varepsilon}\frac{1}{\exp\left[\varepsilon/(k_BT)\right]-1}d\varepsilon & (8.61)\\ &= \frac{(2m)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp\left[\varepsilon/(k_BT)\right]-1}d\varepsilon & (8.62)\\ &= \frac{(2mk_BT)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x-1}dx. & (8.63)\end{aligned}$$

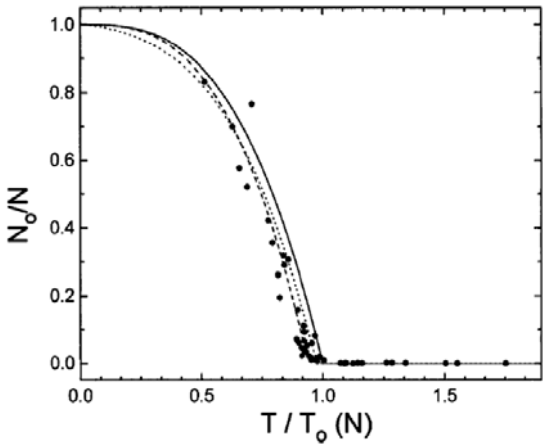
De integraal kan je vinden in tabellen of uitrekenen op de computer. Er komt

$$N_{\text{exc}} = 2.612\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V \tag{8.64}$$

Van zodra dit aantal kleiner wordt dan het totaal aantal atomen, $N > N_{\text{exc}}$, moeten de $N - N_{\text{exc}}$ extra atomen in de grondtoestand gaan. Dit is het fenomeen van Bose-Einstein condensatie: het feit dat beneden een bepaalde transitietemperatuur (groter dan nul) een macroscopisch aantal atomen de laagste energietoestand bezetten, zelfs als de geëxciteerde energietoestanden redelijk dunbevolkt zijn. Merk op dat als de integraal die we nog moeten uitrekenen divergeert $N_{\text{exc}} \to \infty$ en er altijd genoeg plaats zal zijn in de geëxciteerde toestanden zodat we niet verplicht worden de grondtoestand macroscopisch te bevolken. Of de integraal divergeert of niet, hangt af van $g(\varepsilon)$, de toestandsdichtheid. Voor een driedimensionale kubische doos convergeert de integraal, voor een tweedimensionale niet. Dus zal in twee dimensies de fase-overgang naar Bose-Einstein condensatie niet plaatsvinden. De transitietemperatuur kan je vinden door $N = N_{\text{exc}}$ te stellen in uitdrukking (8.64):

$$T_{\text{BEC}} = \frac{h^2}{2\pi m k_B}\left(2.612\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{8.65}$$

Voor vloeibaar helium is $T_{\text{BEC}} \approx 3$ K . Voor rubidium atomen in een gas met een dichtheid van 10^{12} atomen/cm^3 (typische dichtheden in een magnetische val) is T_{BEC} van de orde van nanokelvins. Merk op dat de toestandsdichtheid een belangrijke rol speelt bij het berekenen van N_{exc} en dus bij het



Figuur 8.1: Aantal deeltjes in het condensaat als functie van de temperatuur. De volle lijn is het resultaat uit deze cursus. De stippen zijn de experimentele resultaten (met ultrakoude gassen). De stippen-en streepjeslijnen zijn resultaten van theoriën die ook de interatomaire interacties in rekening brengen. Uit: J.Ensher et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 4984 (1996).

bepalen van de transitietemperatuur. Andere soorten opsluitingspotentialen veranderen het resultaat. Voor een tweedimensionale doos vind je zelfs dat $T_{\mathrm{BEC}} = 0$ K !

Onder de transitietemperatuur is het aantal atomen in de grondtoestand gegeven door $N - N_{\mathrm{exc}}$. Als we N uitdrukking met behulp van T_{BEC}, uitdrukking (8.65), dan komt er voor de fractie atomen in de grondtoestand

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_{\mathrm{BEC}}}\right)^{3/2} \quad \text{voor } T < T_{\mathrm{BEC}}. \tag{8.66}$$

Nu we weten dat voor $T < T_{\mathrm{BEC}}$ we $\mu = 0$ mogen stellen, kunnen we de interne energie in de Bose-Einstein gecondenseerde toestand uitrekenen. De bijdrage van het condensaat tot de totale energie is nul, want we hebben het nulpunt van de energie gelijk gekozen aan de grondtoestand. Dan is, met (8.60)

$$U = U_{\mathrm{exc}} = \frac{4\pi m V}{h^3}\sqrt{2m}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp\left[\varepsilon/(k_B T)\right] - 1} d\varepsilon \tag{8.67}$$

Met de substitutie $x = \varepsilon/(k_B T)$ vinden we weer

$$U_{\text{exc}} = \frac{4\pi m}{h^3}\sqrt{2m}V(k_B T)^{5/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1}dx \tag{8.68}$$

$$= \frac{3}{2}\sqrt{\pi}\frac{2\pi m}{h^3}\sqrt{2m}VT^{5/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1}dx \tag{8.69}$$

De integraal kunnen we opnieuw uitrekenen tot een getal, waarmee

$$U_{\text{exc}} = 2.012..\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V\ k_B T \tag{8.70}$$

Merk op dat wanneer het gas klassiek is, $U \propto T$. In het kwantumregime gaat U ofwel naar een constante voor fermionen (in het vb. uit dit hoofdstuk gaat het naar $\frac{5}{3}NE_F$), ofwel zakt U nog sneller naar nul voor bosonen (in ons geval gaat het als $T^{5/2}$ naar nul). De interne energie per geëxciteerd deeltje is

$$U_{\text{exc}} = 0.7704\ N_{\text{exc}} k_B T \tag{8.71}$$

De soortelijke warmte ten slotte is

$$C_V = \frac{dU_{\text{exc}}}{dT} = 5.031\ \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V\ k_B \tag{8.72}$$

$$= 1.926\ N_{\text{exc}} k_B \tag{8.73}$$

Merk op dat voor $T = T_{\text{BEC}}$ (wanneer $N_{\text{exc}} = N$) we niet meer het klassieke resultaat $C_V = 1.5\ Nk_B$ vinden. De soortelijke warmte is groter! Naarmate het gas terug naar het klassiek regime gaat, zal de soortelijke warmte terug moeten dalen naar dit klassiek resultaat. Er zal dus een piek in de soortelijke warmte zijn bij $T = T_{\text{BEC}}$. Zo'n piek is indicatief voor een **faseovergang** van de normale fase naar de Bose-Einstein gecondenseerde fase. Fase-overgangen zijn we nog niet tegengekomen in deze cursus, en dat is hoofdzakelijk omdat we geen interacties meegenomen hebben in onze bespreking. De enige fase-overgang die plaatsvindt zonder dat er interacties voor nodig zijn, is de Bose-Einstein condensatie. In vervolgcursussen over statistische fysica zullen jullie interacties meenemen en fase-overgangen grondiger bespreken.

Hoewel Bose-Einstein condensatie een rol speelt in de eigenschappen van vloeibaar helium, duurde het tot 1995 vooraleer deze toestand van de materie rechtstreeks werd waargenomen. Bose en Einstein voorspelden dit fenomeen reeds 1924. Om deze toestand waar te nemen in een atomair gas, werd een

ijl wolkje atomen ingevangen in een magnetische val, en afgekoeld tot op enkele miljoensten van een graad boven het absolute nulpunt. Bij de transitie ziet men dat er in het wolkje een 'kern' onstaat van hogere dichtheid. Deze piek in de dichtheid ontstaat wanneer alle atomen in dezelfde golffunctie terecht komen - de omvang van deze piek komt overeen met de grondtoestand van de magnetische val voor zwak interagerende atomen. Dat de atomen allemaal dezelfde kwantummechanische golffunctie hebben, werd bovendien aangetoond door twee Bose-Einstein condensaten op elkaar in te sturen: er ontstaat dan een interferentiepatroon van materiegolven, net zoals er bij overlap van twee laserbundels een interferentiepatroon kan ontstaan.

Appendix 1 - (Vrije) Energiën

Thermodynamische potentialen

In hoofdstuk 5 hebben we de entropie uit het aantal microscopische toestanden berekend en gevonden dat $E(S,V,N) = TS - pV - \mu N$. Hierbij zijn T, p, μ allen nog functies afhankelijk van S, V, N. Je kan met een Legendretransformatie de afhankelijke variabele omwisselen van S naar T, en/of van p naar V. Zo maak je in totaal vier verschillende thermodynamische potentialen:

	S	of	T
V	Interne Energie $U(S,V,N) = TS - pV + \mu N$ $dU = TdS - pdV + \mu dN$	$\xrightarrow{F = U - TS}$	Vrije Energie $F(T,V,N) = -pV + \mu N$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$
of	$\downarrow H = U + pV$		$\downarrow G = F + pV$
p	Enthalpie $H(S,p,N) = TS + \mu N$ $dH = TdS + Vdp + \mu dN$	$\xrightarrow{G = H - TS}$	Gibbs Vrije Energie $G(T,p,N) = \mu N$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

Fysici werken graag met objecten met een gegeven volume en temperatuur, chemici liever bij gegeven druk en temperatuur, en zo heeft elkeen zijn favoriete potentiaal. Ten slotte kan je nog de afhankelijke variabelen N en μ omwisselen. De vrije energie als functie van μ, gegeven door

$$F(T,V,\mu) = F(T,V,N) - \mu N = -SdT - pdV - Nd\mu = -pV$$

speelt een belangrijke rol in veel fysische toepassen. Bovendien vindt je deze potentiaal rechtstreeks via de grootcanonische toestandssom door $F(T,V,\mu) = -k_B T \log \Xi$. Daarom wordt deze potentiaal soms de 'grand potentiaal' of grootcanonische potentiaal genoemd, en met de letter Φ of Ω aangeduid. Wat verwarrend is, want sommige boeken gebruiken Φ dan weer voor de Gibbs vrije energie...

Bewijs dat U(S,V,N)=TS-pV+μN

Met het feit dat $dU = TdS - pdV + \mu dN$ was je misschien al vertrouwd. Maar het kan verbazender zijn dat $U(S,V,N) = TS - pV + \mu N$, waarbin T, p, μ in principe nog van S, V, N kunnen afhangen. Het bewijs hiervoor steunt op het theorema van Euler voor homogene functies van graad n. Een functie f is homogeen van graad n in variabelen x, y, z enkel en alleen indien

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z) \tag{8.74}$$

Het Euler theorema stelt dat voor zo'n homogene functie van graad n geldt dat

$$x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} = nf \tag{8.75}$$

Het bewijs hiervan is niet moeilijk; leid (8.74) af naar λ, en je vindt via de kettingregel

$$x\frac{\partial f}{\partial(x\lambda)} + y\frac{\partial f}{\partial(y\lambda)} + z\frac{\partial f}{\partial(\lambda z)} = n\lambda^{n-1} f(x, y, z). \tag{8.76}$$

Als je hierin $\lambda = 1$ stelt dan heb je het Euler theorema.

We weten dat U een functie is van S, V, N die allemaal extensieve variabelen zijn, en dat U zelf ook extensief is. Dit wil zeggen dat als je twee systemen met elks S, V, N aan entropie, volume en aantal deeltjes hebt, en je legt die samen, dan totale entropie, volume, een aantal deeltjes gegeven zijn door $2S, 2V$ en $2N$. De totale energie is tevens tweemaal $U(S, V, N)$. Met andere woorden:

$$U(2S, 2V, 2N) = 2U(S, V, N) \tag{8.77}$$

Dit veralgemeent natuurlijk van 2 naar n, zodat U een homogene functie van graad 1 is. Het Euler theorema leert ons dan dat

$$\begin{aligned} U(S,V,N) &= S\frac{\partial U}{\partial S} + V\frac{\partial U}{\partial V} + N\frac{\partial U}{\partial N} \\ &= TS - pV + \mu N. \end{aligned} \tag{8.78}$$

waarmee het gestelde bewezen is.

Appendix 2 - De bibliotheek van Babel

Een streepje literatuur en een streepje filosofie, best te lezen als intermezzo vlak voor of met hoofdstuk 4. 'Moeten we dat kennen voor 't examen'? Natuurlijk niet. Beschouw het als opmerkingen in de kantlijn. De literatuur verschaft metaforen die ankerpunten vormen voor nieuwe kennis. En de filosofie omlijnt de grenzen van onze aannames, die je als blinde rekenaar over het oog zou zien. Beide heb je nodig als academicus, beide zijn onlosmakelijk verbonden met wetenschap.

De Bibliotheek van Babel

Jorge Luis Borges (1899-1986) is een van de belangrijkste Zuid-Amerikaanse schrijvers. Hij was hoofdbibliothecaris in Buenos Aires in Argentinië maar leed aan een ziekte waardoor hij langzaam blind werd. Door het besef dat hij maar een beperkte tijd had vooraleer hij volledig blind zou zijn, was hij erg gahaast om zoveel mogelijk te lezen en in zich op te nemen. Ook heeft hij nooit een lang verhaal geschreven. Er zijn wel veel kortverhalen en essays van zijn hand. In zijn verhalen zit gewoonlijk een meesterlijk idee compact ingeblikt, op een paar bladzijden, daar waar een andere schrijver een turf van duizend bladzijden nodig zou hebben. Waarschijnlijk is zijn meest bekende kortverhaal *de Bibliotheek van Babel*, die soms bibliotheek van Borges wordt genoemd ter ere van de schrijver. Hieronder vind je de vertaling.

≪Het universum dat anderen 'de Bibliotheek' noemen bestaat uit een onbepaald en misschien oneindig aantal hexagonale galerijen, omringd door lage relingen en met immense luchtschachten ertussen. Vanuit elk van de hexagonen kan men, eindeloos, andere gaanderijen en de hogere en lagere verdiepen zien. De inrichting van de hexagonen is onveranderlijk. Er zijn twintig boekenschabben, vijf schabben per zijde van de hexagoon, en ze bedekken alle zijden behalve twee. Hun hoogte reikt van de vloer tot de zoldering en overtreft de hoogte van een normale boekenkast nauwelijks. Elk

van de vrije zijden van de hexagon opent naar een smalle hal die toegang verschaft tot een andere haxagonale galerij, identiek met de eerste en al de anderen.

Links en rechts in de hal zijn er twee kleine kamertjes, eentje waar je rechtstaand kan slapen en eentje waar je je behoeften kan doen. Door de hal passeert ook een spiraaltrap die abysmaal diep naar beneden leidt en zich verheft naar onzichtbare hoogtes. In de hal is er ook een spiegel, die getrouw alles dupliceert. Gewoonlijk leiden mensen uit deze spiegel af dat de Bibliotheek niet oneindig is (als het toch zou zijn, waarom deze illusoire verdubbeling?). Ik verkies om te dromen dat de gepolijste oppervlakten het oneindige voorstellen en beloven. Het licht wordt verschaft door een speciaal sferisch fruit dat Lamp wordt genoemd, en dat groeit in twee (transversale) plaatsen in elk hexagon. Het schijnsel dat ze verspreiden is onvoldoende en onvergankelijk.

Zoals alle mensen van de Bibliotheek heb ik gereisd in mijn jeugd. Ik heb gezworven op zoek naar een boek, misschien de cataloog der catalogen. Nu mijn ogen amper nog kunnen onderscheiden wat ik schrijf, maak ik me klaar om te sterven op slechts een paar mijlen van de hexagon waar ik geboren ben. Eens ik dood ben zal er geen gebrek zijn aan vrome handen om me over de reling heen te gooien; mijn graf zal de bodemloze lucht zijn; mijn lichaam zal eindeloos wegzinken en vervallen en oplossen in de wind opgewekt door de onophoudelijke val.

Ik beweer dat de Bibliotheek eindeloos is. De idealisten argumenteren dat de hexagonale kamers een noodzakelijke vorm van de absolute ruimte zijn of tenminste van onze intuïtie van de ruimte. Ze redeneren dat een driehoekige of vijfhoekige kamer ondenkbaar is. (De mystici zeggen dat ze in hun revelaties een cirkelvormige kamer zien die een groot cirkelvormig boek bevat waarvan de rug continu is en die de complete cirkel van de muren volgt; maar hun getuigenis is verdacht en hun woorden obscuur. Dit cyclisch boek zou God zijn.) Laat het voor me volstaan dat ik het klassieke dictum herhaal: '*De Bibliotheek is een sfeer waarvan het exacte centrum eender welke van de hexagonen is en waarvan de omtrek onbereikbaar is*'.

Er zijn vijf schabben voor elke zijde van de hexagon. Elk schab bevat vijfen-dertig boeken van uniform formaat; elk boek telt vierhonderd en tien pagina's; elke pagina veertig lijnen; elke lijn zo'n tachtig karakters zwart van kleur. Er zijn ook letters op de rug van elk boek; deze letters geven geen aanduiding over wat er op de pagina's te vinden is. Ik weet dat deze incoherentie eens mysterieus leek. Vooraleer ik de oplossing uiteenzet (en de ontdekking van deze oplossing is ondanks de tragische gevolgen ongetwijfeld het belangrijkste feit uit de geschiedenis), wil ik enkele axioma's ter herinnering brengen.

Ten eerste: de Bibliotheek bestaat *ab aeterno*. Deze waarheid, met als onmiddellijk corrolarium de toekomstige eeuwigheid van de wereld, kan door geen enkele redelijke geest betwist worden. De mens, onvolmaakte bibliothecaris, mag dan al het produkt zijn van pure kans of van kwaadwillge demiugen; het universum met zijn elegante verzameling schabben, met zijn raadselachtige boekvolumes, met zijn onuitputtelijke voorraad trappen en latrines voor de gezeten bibliothecaris, kan alleen maar het werk van een God zijn. Om de afstand tussen dit goddelijke en het menselijke te ontwaren volstaat het om deze groffe en grillige symbolen die mijn falende hand neerpent op de omslag van een boek te vergelijken met de organische letters in het boek: punctueel, delicaat, perfect zwart, onnavolgbaar symmetrisch.

Ten tweede: *er zijn precies dertig orthografische karakters*[2]. Deze ontdekking heeft het mogelijk gemaakt, driehonderd jaar geleden, om een algemene theorie van de Bibliotheek op te stellen en om op overtuigende wijze het probleem op te lossen dat geen enkele hypothese daarvoor had kunnen ontrafelen: de vormeloze en chaotische aard van bijna alle boeken. Eentje die mijn vader zag in een hexagon op circuit vijftien vierennegentig bestond uit de letters MCV, pervers herhaald van het begin tot het einde. Een ander boek (waarvan het bestaan betwist wordt in deze gebieden) bestaat uit de gewone soep van letters, maar op de voorlaatste pagina staat 'oh tijd jouw piramides'.

Zoveel is reeds geweten: voor elke lijn met een begrijpelijke zin, zijn er ettelijke stapels zinloze cacofoniën, verbale spaghettis en incoherenties. (Ik ken zelfs een vreemd gebied waarin de bibliothecarissen de ijdele en bijgelovige gewoonte om de betekenis van een boek te vinden, verwerpen. Ze stellen die betrachting gelijk met het zoeken naar de betekenis in dromen of van de chaotische lijnen van de hand... ze geven toe dat de uitvinders van deze taal de dertig natuurlijke symbolen imiteren en gebruiken, maar houden vol dat deze toepassing accidenteel is en dat de boeken op zich geen betekenis hebben. We zullen zien dat die zienswijze niet geheel fout is.)

Er werd lang geloofd dat deze ondoordringbare boeken geschreven zijn in een oude of verre taal. Het is waar dat de oudste mensen, de eerste bibliothecarissen, een taal gebruikten die erg verschilde van de taal die we nu spreken. Het is ook waar dat enkele mijlen verder naar rechts er een ander dialect is, en dat negentig verdiepen hoger de taal van de bewoners onbegrijpelijk is voor ons. Dit is allemaal waar, maar vierhonderd pagina's van opeenvolgende MCV's kan niet overeenkomen met enige bestaande taal,

[2] Het origineel manuscript bevat geen cijfers of hoofdletters. De leestekens zijn beperkt tot de komma, het punt en het vraagteken. Deze drie tekens, samen met de spatie en de zesentwintig letters van het alfabet vormen de dertig karakters die als voldoende beschouwd worden door de onbekende auteur.

hoezeer dialectisch of rudimentair het ook moge zijn. Sommigen insinueren dat elke letter de volgende kan beïnvloeden, en dat de waarde van MCV in de derde lijn van pagina 71 niet dezelfde is als die van de dezelfde serie letters op een andere plaats op een andere pagina, maar deze vage hypothese heeft niet standgehouden. Anderen vermoeden dat de boeken in geheimcode geschreven zijn, en deze theorie werd algemeen aanvaard, hoewel niet in de vorm waarin het door zijn bedenkers werd geformuleerd.

Vijfhonderd jaar geleden heeft een leider van een hoger hexagon[3] een boek gevonden dat even verwarrend was als de anderen, maar dat bijna tweehonderd paginas van homogene lijnen bevatte. Hij toonde deze ontdekking aan een rondtrekkende vertaler die hem vertelde dat de lijnen in het Portugees geschreven waren. Anderen beweerden dat het Yiddish was. Ongeveer een eeuw later werd de taal vastgesteld: een Samoyedisch Lithuaans dialect van Guarani, met klassieke Arabische inflecties. De inhoud was ook ontcijferd: enkele noties van combinatierekening, geïllustreerd met voorbeelden van variaties met onbeperkte herhalingen. Deze voorbeelden maakten het voor een geniale bibliothecaris mogelijk een doorbraak te forceren en de fundamentele wet van de Bibliotheek te ontdekken.

Deze illustere denker zag in dat de boeken in al hun diversiteit toch opgebouwd zijn uit dezelfde elementen: de spatie, de komma, het punt, het vraagteken, en de zesentwintig letters van het alfabet. Hij poneerde ook een feit dat reizigers hebben bevestigd: *in de onmetelijke Bibliotheek zijn er geen twee identische boeken.* Uit deze twee onweerlegbare premissen leidde hij af dat de Bibliotheek volledig is en dat in zijn schabben alle mogelijke combinaties gerepertorieerd worden van de dertig karakters. (Dit geeft een getal aan boeken dat, ondanks dat het onmetelijk groot is, toch eindig is.) In andere woorden, dat het werkelijk alles bevat dat kan verwoord worden, en dit in eender welke taal. Alles: een minutieus gedetailleerde beschrijving van de toekomst, de autobiografiën van de aartsengelen, een getrouwe cataloog van de Bibliotheek, duizenden en duizenden valse catalogen, de bewijsvoering voor de valsheid van deze catalogen, de bewijsvoering voor de valsheid van de juiste cataloog, het Gnostische evangelie van Basilides, de commentaar op dit evangelie, het ware verhaal van jouw dood, de vertaling van elk boek in elke taal, de interpolaties van elk boek in alle boeken.

Wanneer het nieuws bekend raakte dat de Bibliotheek alle boeken bevat, was de eerste reactie er een van uitbundig geluk. Alle mensen voelden zich meesters van een ongeschonden en geheime schat. Er was geen persoonlijk

[3] Voorheen was er een mens voor elke drie hexagonen. Zelfmoord en longziekten hebben die verhouding gedecimeerd. Ah, herinnering aan onuitspreekbare melancholie: soms heb ik voor vele nachten gereisd door corridors en langs gepolijste trappen zonder één enkele bibliothecaris tegen te komen.

probleem of wereldprobleem waarvoor geen eloquente oplossing neergeschreven was in een of andere hexagon. Het universum was gerechtvaardigd; het universum eigende zich de onbegrensde dimensies van de hoop toe.

In die tijd werd er veel gesproken over de Rechtvaardigingen: apologetische en profetische boeken die voor alle tijden de handeling van elke mens rechtvaardigen, en die wonderbaarlijke vooruitzichten op de toekomst van die mens bevatten. Duizenden begerigen verlieten hun geboortehexagonen en stormden de trappen omhoog, opgezweept door de ijdele hoop om hun Rechtvaardiging te vinden. Deze pelgrims vochten in de nauwe corridors, vervloekten elkaar, wurgden elkaar op de goddelijke trappen, smeten de bedrieglijke boeken over de relingen, en vonden hetzelfde lot in de handen van de oorspronkelijke bewoners van verre streken. Anderen werden gek... De Rechtvaardigingen bestaan (ik heb er twee gezien die verwijzen naar personen uit de toekomst, naar personen die misschien imaginair zijn), maar de zoekers vergaten dat de kans dat een mens zijn Rechtvaardiging vindt, of zelfs een bedrieglijke variatie daarop, volgens berekeningen nul is.

In die tijd hoopte men ook om ergens de verduidelijking te vinden voor de basismysteries van de mensheid, zoals de oorsprong van de Bibliotheek en de oorsprong van tijd. Het is waarschijnlijk dat deze diepe vragen in woorden kunnen beantwoord worden: als de taal van de filosofen niet volstaat, zal in de veelvormige Bibliotheek wel de nieuwe, nodige taal ervoor ontwikkeld zijn, met zijn eigen woordenschat en grammatica. Vier eeuwen lang hebben de mensen reeds de hexagonen doorzocht...

Er zijn officiële zoekers, de Inquisiteurs. Ik heb ze bezig gezien: ze komen altijd uitgeput terug van hun reizen; ze vertellen over een gebroken trap dat hen bijna hun leven gekost heeft; ze spreken met de bibliothecaris van galerijen en trappen; soms pakken ze het meest nabije boek vast en bladeren erdoor op zoek naar beruchte woorden. Het is duidelijk dat niemand verwacht iets te zullen vinden.

Zoals te verwachten, werd de buitensporige hoop gevolgd door een excessieve depressie. De zekerheid dat ergens een bepaald schab in een bepaalde hexagon de waardevolste boeken herbergt, en dat die boeken onbereikbaar zijn, leek bijna ondraaglijk. Een godslasterende secte suggereerde dat al de zoektochten moesten worden stopgezet, en dat al de mensen zelf letters en karakters dooreen moesten klutsen tot ze, door een onwaarschijnlijke gave van het toeval, deze canonische boeken zelf construeren. De autoriteiten werden verplicht om harde maatregelen te treffen. De secte verdween, maar in mijn kindertijd heb ik nog oude mannen gezien die voor lange periodes zich verborgen in de latrines met enkele metalen schijfjes in een verboden dobbelsteenhoed, en die zwakjes de goddelijke wanorde imiteerden.

Anderen daarentegen geloofden dat het van fundamenteel belang is om

de nutteloze werken te elimineren. Ze vielen hexagonen binnen en toonden geloofsbrieven die niet altijd vals waren, bladerden dan misnoegd door een volume en veroordeelden ganse schabben. Hun hygiënische, ascetische razernij veroorzaakte het zinloze verlies van miljoenen boeken. Hun naam wordt nu uitgespuwd, maar diegenen die de teloorgang van de 'schatten' door deze waanzin betreuren, verliezen twee belangrijke feiten uit het oog. Eén: de Bibliotheek is zo ontzaglijk groot dat elke vermindering door menselijke activiteiten verwaarloosbaar is. Het ander feit: elke kopie is uniek, onvervangbaar, maar (aangezien de bibliotheek volledig is) zijn er altijd verschillende hondderdduizenden imperfecte kopiën: werken die slechts in een komma of één letter verschillen. In tegenstelling tot de gangbare opinie, waag ik het om te veronderstellen dat de gevolgen van de verwoestingen van de Zuiveraars werden overdreven door de verschrikking die deze fanatici voortbrachten. Ze werden aangespoord door het waanidee om de boeken in het paarse hexagon te bereiken: boeken van een kleiner formaat dan gewoonlijk, almachtig, geïllustreerd, en magisch.

We kennen nog een ander bijgeloof uit die tijd: dat van de Man van het Boek. Op een schab in een hexagon (zo redeneert men) moet er een boek bestaan dat de formule of het compendium bevat voor al de rest: een of andere bibliothecaris moet het hebben doorgelezen en is nu zo machtig als een god. In de taal van deze zone zijn er nog steeds restanten van die vervlogen cultus te vinden. Velen zijn op zoek gegaan naar Hem. Een eeuw lang heeft men tevergeefs de meest gevarieerde gebieden doorzocht. Hoe zou iemand het vereerde en verhulde hexagon vinden dat Hem herbergt ? Iemand stelde een regressieve methode voor: om boek A te localiseren, raadpleeg je eerst boek B dat de locatie van boek A aangeeft; om dit boek B te vinden, consulteer je eerst boek C, en zo voort tot in het oneindige...

Ik heb jaren vergeefs verspeeld in avonturen als deze. Het lijkt me nochtans niet onredelijk dat er een totaalboek is ergens op een schab in het universum[4]; ik smeek de onbekende goden dat een mens, al is het maar één mens en duizenden jaren geleden, het heeft mogen onderzoeken en lezen! Als er voor mij geen eer en wijsheid en geluk weggelegd is, laat het er dan zijn voor een ander. Laat de hemel bestaan, al is mijn plaats in hel. Laat me razen en vernietigd zijn, maar laat voor één ogenblik in één wezen Uw Bibliotheek gerechtvaardigd worden.

De ongelovigen beweren dat chaos normaal is in de Bibliotheek en dat redelijke (en zelf nederige en pure) coherentie een bijna wonderlijke uitzon-

[4] Ik herhaal dat het volstaat dat een boek mogelijk is, opdat het ook zou bestaan. Alleen het onmogelijke is uitgesloten. Bijvoorbeeld: geen enkel boek kan een ladder zijn, hoewel er zeker boeken zijn die dit bespreken en negeren en deze mogelijkheid aantonen en andere boeken wiens structuur overeenkomt met die van een ladder.

dering is. Ze spreken (weet ik) over de 'koortsige Bibliotheek vol willekeurige boeken die constant dreigen om te veranderen in anderen, en beweren, ontkennen en alles verwarren als een waanzinnige goddelijkheid'. Deze woorden, die de wanorde niet alleen aanklagen maar ook loven, bewijzen de wansmaak en de wanhopige domheid van hun auteurs. In werkelijkheid bevat de Bibliotheek alle verbale structuren, alle variaties toegestaan door de verzameling van dertig karakters, maar geen enkel voorbeeld van absolute nonsens. Het helpt niet om te beweren dat het beste boek van de vele hexagonen onder mijn hoede '*de gekamde donderklap*' noemt, of een ander '*de pleisteren kramp*', of nog een ander '*Axaxaxas mlo*'. Deze woorden, op het eerste zich incoherent, kunnen ongetwijfeld in een of andere allegorische of cryptografische manier worden geïnterpreteerd. Die interpretatie kan in woorden worden uitgedrukt, en deze uitleg is dus, ex hypothesi, ergens aanwezig in de Bibliotheek. Ik kan geen combinatie van de karakters *dhcmrlchtdj* bedenken die de goddelijke Bibliotheek niet ergens heeft voorzien en die niet in één van zijn mysterieuze talen een verschrikkelijke betekenis draagt. Niemand kan ook maar een lettergreep articuleren die niet met tederheid en angst vervuld is, en die niet, in één van deze talen, de krachtige naam van een god is. Spreken is vervallen in tautologie.

Dit woordig en nutteloos epistel bestaat reeds in een van de dertig volumes van de vijf schabben in een van de ontelbare hexagonen, en zo ook de ontkrachting ervan. Een aantal mogelijke talen gebruikt hetzelfde vocabularium; in enkele ervan betekent het woord Bibliotheek een correcte definitie van een *oneindig en eeuwigdurende verzameling hexagonale galerijen*, maar een bibliotheek is Brood of Piramide of eender wat anders, en de zes woorden die het voor ons definiëren hebben er een andere betekenis. Jij die mij leest, ben Jij zeker dat jij mijn taal begrijpt?

De methodische taak van het schrijven heeft me even verstrooid van de huidige toestand van de mensheid. De zekerheid dat alles al geschreven is ontkent ons en verandert ons in spoken. Ik ken districten waar de jonge mensen zich ter aarde werpen voor de boeken en hun bladzijden kussen op barbaarse wijze, maar ze kunnen geen enkele letter meer lezen. Epidemies, godsdienstoorlogen, omzwervingen die onveranderlijk ontaarden in rooftochten, hebben de bevolking uitgedund. Ik geloof dat ik de zelfmoorden, die met de jaren meer en meer voorkomen, al vermeld heb. Misschien bedriegt mijn angst en leeftijd me, maar ik vermoed dat het menselijk ras, die unieke diersoort, op de rand van de uitroeiing staat. Maar de Bibliotheek blijft: verlicht, alleen, oneindig, perfect stil, voorzien van waardevolle boekvolumes, onbruikbaar, onkreukbaar, geheim.

In heb zojuist het woord oneindig neergeschreven. Ik heb dit adjectief niet gebezigd uit rhetorische gewoonte; volgens mij is het niet onlogisch te

veronderstellen dat de wereld oneindig is. Zij die van oordeel zijn dat het eindig is postuleren dat in afgelegen plaatsen de corridors en trappen en hexagonen kunnen stoppen, wat absurd is. Zij die denken dat de Bibliotheek geen grenzen heeft vergeten dat het mogelijk aantal boeken wél eindig is. Ik durf een oplossing voor te stellen voor dit oude probleem: *de Bibliotheek is onbegrensd en cyclisch.* Als een onsterfelijke reiziger de Bibliotheek in eender welke richting zou doorkruisen, zou die reizigers na vele eeuwen zien dat dezelfde volumes herhaald worden in dezelfde wanorde (hetwelke, op die manier herhaald, dus een orde zou voorstellen, de Orde). Mijn eenzaamheid wordt verzacht door deze elegante hoop.≫

David Hume & de Bibliotheek van Democritus

De Franse fysicus en wiskundige Pierre-Simon Laplace gaf ons, twee eeuwen geleden, een simpel en levendig beeld van determinisme. Dit beeld heeft de discussies over determinisme sindsdien sterk beïnvloedt:

> Een intelligentie die op eender welk moment al de krachten die de natuur doen bewegen zou kennen, en die de onderlinge plaats van al wat de natuur bevat zou kennen, en die groots genoeg zou zijn om deze data aan analyse te onderwerpen, zou in een enkele uitdrukking de beweging kunnen samenvatten van zowel de grootste hemellichamen als van de lichtste atomen. Voor zo'n intellect zou er niets onzeker zijn; en de toekomst net als het verleden zou het volledig in ogenschouw kunnen nemen. [Laplace 1814]

Geef aan deze alwetende intelligentie, beter bekend als de Demon van Laplace, een volledige snapshot van de toestand van het universum (klassiek betekent dit dat de exacte posities en impulsen van alle deeltjes eruit af te lezen zijn, kwantummechanisch dat je de exacte golffunctie van het ganse universum kent), dan zal de Demon door middel van de fysische wetten elke botsing en elke terugslag en elk traject kunnen uitrekenen voor het daaropvolgend ogenblik. Zo kan deze Demon zijn snapshot van het universum constant bijwerken. Een universum is *deterministisch* als er overgangsregels zijn (de wetten van de fysica) die *exact bepalen* welke toestand volgt op elke gegeven toestand. Als er hierin onzekerheid of nog wat onbepaalde mogelijkheden in zijn, dan is het universum niet deterministisch.

Natuurlijk zijn er teveel wollige begrippen in bovenstaande simpele beschrijving. Zoals: hoe exact moet de beschrijving van de toestand zijn ? Welke eigenschappen moeten er allemaal beschreven worden ? We kunnen deze vage factoren in de beschrijving verankeren door een heel simpel 'speelgoeduniversum' te beschouwen, een gedachtenexperiment, en met zo'n vereenvoudigd universum verder te redeneren.

De filosoof Willard Quine (1969) stelt in zijn bespreking van het determinisme voor dat we onze aandacht beperken tot wat hij 'Democritus universa' noemt, naar de Griekse atomist. Een Democritus universum bestaat uit een aantal atomen die bewegen in de ruimte. De atomen in dit universum zijn niet de ingewikkelde kwantummechanische veeldeeltjessystemen van de moderne fysica, maar zijn 'a-tomisch' in de letterlijke zin van het woord: ondeelbare partikels zonder interne structuur, een beetje zoals de deeltjes van Democritus. Ook de ruimte die door deze deeltjes bevolkt wordt moet vereenvoudigd worden, door het te discretiseren. Net zoals een digitale foto opgebouwd is uit pixels die op elk ogenblik slechts een beperkt aantal discrete waarden kunnen aannemen, gaan we de ruimte opdelen in 'voxels', volume pixels zoals ze in de taal van computergraphics worden genoemd. We hebben dus een universum dat bestaat uit een mogelijk oneindig aantal kubische voxels, die ofwel leeg zijn ofwel bezet worden door één atoom, gekozen uit een beperkt aantal elementen.

In dit simpel beeld is het duidelijk wat we bedoelen als we zeggen dat we aan de Demon van Laplace een compleet snapshot willen geven van het Democritus universum. Wat we hem moeten geven is een digitale 3D-voxel prent. De Demon weet je dan exact te vertellen wat de daaropvolgende 3D-voxel prent zal zijn. De ganse geschiedenis van ons eenvoudig modeluniversum is een film, opgebouwd uit een opeenvolging van zulke digitale 3D-beelden met voxels. Je kan het beschouwen als een 4D-prent van de vvoxels. We kunnen de tijd zo fijn opdelen als we willen, zolang we het Democritus universum maar opbouwen uit opeenvolgende frames.

Er zijn natuurlijk gigantisch veel mogelijke Democritus universa van zodra je meer dan een aantal voxels en meer dan een aantal tijdstippen hebt. De verzameling van alle mogelijke universa is de verzameling van alle mogelijke permutaties van mogelijke opvullingen van de voxels voor alle mogelijke tijden.

De Amerikaanse neodarwinist Dan Dennett (in *Freedom Evolves* (Penguin Books, NY, USA), 2003) linkt dit met het verhaal van Borges. Beeld je in dat al die verschillende Democritus universa die mogelijk zijn ergens in een bibliotheek staan opgeslagen, de bibliotheek van Democritus. Elk boek erin beschrijft een mogelijk Democritus universum. Dat zou dan wel een

gigantische bibliotheek moeten zijn, een concurrent voor die van Borges. Elke bladzijde in een boek uit de bibliotheek bepaalt dan een snapshot, een tijdsframe: het heeft een bepaald aantal karakters (de voxels) gevuld met letters of spaties (de atomen of vacuum). De Demon zal je de volgende pagina kunnen vertellen aan de hand van de vorige pagina.

Je kan het verhaal van Borges nalezen, met in je achterhoofd voor elk boek een Democritus universum, en dan heb je een idee waar de statistische fysica over handelt. En misschien een idee waarom Ehrenfest gek werd. We kunnen deelverzamelingen onderzoeken uit de bibliotheek van Democritus. Bijvoorbeeld al de universa die gehoorzamen aan de deterministische wetten die tot op heden gekend zijn. Dit komt in de Bibliotheek van Babel overeen met al de boeken die in het Nederlands grammaticaal correct geschreven zijn. Het zijn er, zoals de protagonist uit het verhaal van Borges je bevestigt, bitter weinig. Laten we dit deelverzameling A noemen van de bibliotheek.

Bovendien, voor elk boek dat vlotjes leest van kaft tot kaft, zijn er ontelbaar veel die beginnen met net dezelfde eerste honderd bladzijden, maar daarna vervallen in totale nonsens. Als je een boek vastneemt en je leest de eerste honderd bladzijden vlotjes, is er geen enkele *logische* garantie dat het boek voor de volgende honderd bladzijden nog leesbaar zal blijven. Dit is juist het punt van David Hume, de achttiende-eeuwse Engelse filosoof en vader van de inductieve methode. Hume[5] merkt op: 'that the sun will not rise tomorrow is [a proposition that] implies no more contradiction than the affirmation that it will rise'. Het betoog van Hume kan als volgt worden samengevat: onafgezien hoeveel feiten je verzamelt over het verleden van het universum waar je je in bevindt, je kan nooit logisch aantonen dat je in een universum bent uit deelverzameling A, want voor elk universum dat zich bevindt in deelverzameling A zijn er astronomisch veel universa die tot op vandaag identiek verlopen aan dat uit A, en vanaf dan verschillen op alle mogelijke wijze.

Zoals Hume opmerkte, *verwachten* we dat de fysica die tot nu toe geldt in ons universum ook morgen zal blijven gelden. Maar we kunnen niet door middel van logica bewijzen dat dit zo zal zijn. We hebben opmerkelijke successen geboekt in het ontdekken van regelmaat in het verleden van dit universum, en deze regelmaat is zodanig algemeen gebleken dat we die hebben kunnen codifiëren en in wetten gieten en in gedachten in de toekomst projecteren. Tot nu heeft dit mooi gewerkt maar er is geen garantie dat dit zo zal blijven. We mogen ons universum dan wel behandelen als eindige, onvolmaakte benadering van het werk van de Demon van Laplace, maar we kunnen niet bewijzen dat ons succes zal blijven duren.

[5] In "An Enquiry Concerning Human Understanding"

Ons succes is ook niet compleet: we zijn nog niet zo machtig als de Demon van Laplace, en we kunnen de kleine lettertjes niet ontwaren, een beetje zoals bij een verzekeringscontract. Wat we in het hoofdstuk over ensembles doen, is een deelverzameling A_a maken (die een deelverzameling van A is). Deze collectie bevat de boeken die compatibel zijn met onze macroscopische waarnemingen (waarbij we dus nog veel microscopische realisaties kunnen hebben). Zo'n collectie gaan we een ensemble noemen. En in plaats dat we dan met 1 boek werken, gaan we het 'gemiddelde boek' lezen en als bij wonder zal het geen nonsens zijn.

Friedrich Nietzsche en ergodiciteit

De rechtvaardiging om uit te middelen over alle boeken is ergodiciteit: de eigenschap dat naarmate de tijd loopt het systeem vroeg of laat willekeurig dicht elke microtoestand uit het ensemble zal benaderen. De beroemde Duitse filosoof Nietzsche was bezeten van ergodiciteit; hij maakte van 'eeuwige wederkeer' een centraal thema in zijn filosofie zoals uiteengezet in zijn opus magnus, "Also sprach Zarathustra". Als ergodiciteit geldt, dan betekent dit dat het systeem na een tijd in dezelfde toestand terugkomt. En dus betekent het dat het systeem nog oneindig vaak in die toestand zal zijn, en al oneindig vaak geweest is. Dat betekent dus, volgens Nietzsche, dat je je leven oneindig vaak opnieuw zal moeten leven, en al oneindig vaak geleefd hebt. Of, zoals hij het de dieren van het bos laat zeggen de kluizenaar Zarathustra: "O Zarathustra, gij die zijt en moet worden, aanschouw: gij zijt de profeet van de eeuwige wederkeer - dat is nu je lot. Ach, dat gij de eerste zijt om deze leer te onderwijzen - hoe kan dit magistrale lot niet je grootste gevaar en kwetsuur zijn! Zie, we weten wat gij onderwijst: dat alle dingen eeuwig wederkeren, en wijzelf erbij, en dat we al ontelbare malen bestaan hebben, en alles met ons". Nietzsche is gestorven in een psychiatrische instelling.

Zijn existentiële worstelingen worden door de psycholoog I.D. Yalom in zijn boek 'Tegen de zon in kijken' als volgt geanalyseerd:

≪Stel dat op een dag of nacht een demon achter je aan zou sluipen tot in je eenzaamste eenzaamheid en dat hij tegen je zou zeggen: 'Dit leven zoals je dat nu leidt en hebt geleid, zal je nog eens opnieuw moeten leiden en ontelbare keren opnieuw; en er zal niets nieuws in voorkomen, maar elke pijn en elke vreugde en elke gedachte en zucht en al het onuitsprekelijk kleine en grote in je leven zullen naar je terugkeren, in precies dezelfde volgorde, zelfs deze spin en het maanlicht tussen de bomen, en ook dit moment en ikzelf. De eeuwige zandloper van het bestaan wordt steeds opnieuw omgedraaid, en

jij net zo, stofje!' Zou je je dan niet op de grond werpen en met je tanden knarsen en de demon die aldus tot je had gesproken vervloeken? Of heb je nooit een geweldig moment beleefd waarop je tegen hem had gezegd: 'Je bent een god en ik heb nog nooit zoiets goddelijks vernomen.' Als die gedachte je in bezit zou nemen, zou die een ander mens van je maken of je misschien verpletteren.

Het idee dat we tot in lengte van dagen steeds opnieuw precies hetzelfde leven zouden moeten leiden dient vaak als gedachtenexperiment om eens goed na te denken over onze manier van leven. Net als Dickens' spook van de toekomst maakt het ons er bewuster van dat dit leven, het enige leven dat we hebben, ten volle moet worden geleefd. Op die manier functioneert Nietzsche als een gids die ons wegleidt van onze triviale zorgerlijkheden naar het vaste voornemen intensief te gaan leven. Een van Nietzsches favoriete uitdrukkingen is 'amor fati' (liefde voor het lot): met andere woorden: schep het lot waarvan je kunt houden.≫

Allemaal goed en wel, maar je voelt al aan dat er grenzen moeten zijn aan de geldigheid van ergodiciteit: als het universum een eindige levensduur heeft die te kort is om de hele bibliotheek van Democritus te doorlopen, zal dat universum niet ergodisch kunnen zijn. We kunnen ergodiciteit wel aannemen voor systemen die snel van toestand kunnen veranderen en die we bekijken op een lange tijdsschaal, maar het is zeker niet voldaan voor alle systemen. Ook naarmate een systeem kleiner wordt en uit minder deeltjes bestaat, is er meer kans dat het systeem niet ergodisch is.

Nawoord

In deze cursus hebben we alleen statische eigenschappen en thermodynamica bestudeerd, vertrekkend van de microscopische kennis over atomen. De statistische mechanica gaat verder, en laat toe om ook dynamische eigenschappen en systemen die niet in evenwicht zijn te beschrijven. Bovendien hebben we ook geen interacties tussen de deeltjes in rekening gebracht. De veeldeeltjesfysica die dit toelaat vormt een tak van de natuurkunde op zich. Zulke uitbreidingen vallen buiten het bestek van deze cursus; daarom is de titel van deze syllabus '*Inleiding* tot de Statistische Mechanica'. De hongerigen naar meer kennis en minder inleiding kunnen geestesvoedsel vinden in onderstaande lijst boeken.

Gevolgde handboeken:

- J.P. Sethna, "Entropy, Order Parameters, and Complexity" (Oxford Master Series, Oxford University Press, Oxford, UK), 2007.
- L.D. Landau en E.M. Lifshitz, "Statistical Physics, Part I" en 'Part II', in 'course of theoretical physics' (Pergamon Press Ltd., Oxford, UK), 1994.
- D.A. McQuarrie, "Statistical Mechanics" (University Science Books, Sausalito CA, USA), 2000.
- R. P. Feynman, 'Statistical Mechanics - a set of lectures', (Addison-Wesley, Reading MA, USA), 1990.
- R. H. Fowler, 'Statistical Mechanics: the theory of the properties of matter in equilibrium' (Cambridge University Press, Cambridge, UK), 1980.
- K. Huang, "Statistical Mechanics" (John Wiley&Sons Inc., New York, USA), 1963.

Aanvullende literatuur:

Enkele klassieke werken over statistische fysica werden heruitgegeven door Dover Publications Inc., New York, USA, in goedkope paperback edities:

- L. Boltzmann, "Lectures on Gas Theory" – het basiswerk van één van de peetvaders van de statistische fysica.
- R.C. Tolman, "The Principles of Statistical Mechanics" – algemeen standaardwerk.
- C. Kittel, "Elementary Statistical Physics" – met nadruk op stochastische processen.
- T.L. Hill, "Statistical Mechanics: Principles and Applications" – een ander algemeen standaardwerk.
- E. Schrödinger, "Statistical Thermodynamics" – basiswerk door een pionier van de kwantummechanica.