

1 Verantwoording

Deze samenvatting dient ter ondersteuning bij het vak Statistische Fysica. Afleidingen worden niet gegeven, wel enkele resultende formules. Bedenk dat hier, evenzeer als in elk natuurkunde vak, de formules afgeleid kunnen worden uit elkaar en uit idealiserende premissen, en dus niet het fundament zijn. Maar het bouwwerk is gebaseerd op elementaire begrippen. De beheersing van het vak begint met beheersing van die begrippen, gebaseerd op kennis van de definitie en op vertrouwdheid door ermee te werken. Het maken van opgaven is noodzakelijk niet alleen om iets met de stof te kunnen doen, maar ook om de concepten te doorgronden.

Het bestuderen van dit documentje kan niet komen in de plaats van het bestuderen van het boek, maar het kan wel helpen om te zien wat er van je verwacht wordt, en om te testen of je de stof beheerst.

2 Ensembles

We beschrijven systemen met veel deeltjes. De belangrijkste basis grootheden zijn energie (U), deeltjesaantal (N), volume (V). In enkele gevallen worden er ook externe krachtvelden meegenomen zoals magnetische of elektrische velden en de bijbehorende polarisaties.

De statistische fysica voor systemen in evenwichts is gebaseerd op ensembles: waarschijnlijkheidsverdelingen over (quantum) toestanden van een systeem (systeemtoestanden). De bekendste zijn het microkanoniek ensemble, het kanoniek ensemble en het grootkanoniek ensemble.

2.1 microkanoniek ensemble

Het microkanoniek ensemble beschrijft een systeem geïsoleerd van de buitenwereld. De energie is dus behouden. Hierin zijn alle toestanden met dezelfde energie U even waarschijnlijk. Het aantal van zulke toestanden wordt Ω genoemd, en de entropie is gelijk aan

$$S = k \log \Omega \quad (1)$$

De temperatuur is gedefinieerd als

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (2)$$

Alle thermodynamische grootheden worden berekend middels partiële afgeleiden van $S(U, N, V)$. Omdat de systeemtoestanden moeilijk af te tellen zijn wordt het microkanoniek ensemble zelden gebruikt voor echte berekeningen, maar des te meer voor redeneringen en afleidingen. Wanneer het systeem nog macroscopische variabelen heeft (e.g. positie zuiger, verdeling van deeltjes over subsystemen), nemen die de waarde aan waarvoor de entropie maximaal is.

2.2 kanoniek ensemble

Uit het microkanoniek ensemble wordt het kanoniek ensemble afgeleid voor een systeem dat energie uitwisselt met een warmtebad of kortweg bad. We beschouwen een systeem veel kleiner dan het bad, maar veel groter dan het kanaal waarlangs de uitwisseling plaats vindt. De energie van het systeem is nu vanzelfsprekend niet behouden. Het systeem neemt de temperatuur aan van het bad. De waarschijnlijkheid van een systeemtoestand j wordt hier gegeven door

$$P(j) = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_j)}{Z}, \quad (3)$$

waar $\beta = 1/(kT)$. De teller is de Boltzmann factor. De normalisatie constante Z wordt gedefinieerd door de eis dat de som van de waarschijnlijkheden van alle systeemtoestanden

gelijk is aan 1. Het blijkt dat

$$\log Z = -kTF . \quad (4)$$

en

$$U = - \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad (5)$$

Omdat in het kanoniek ensemble alle systeemtoestanden aan bod komen en niet slechts bij één energie is hiermee veel gemakkelijker te rekenen dan met het microkanoniek ensemble. De andere thermodynamische grootheden volgen als (partiele) afgeleiden van $F(T, N, V)$. De entropy volgt nu direct uit de definitie van de vrije energie

$$F = U - TS , \quad (6)$$

maar kan ook onafhankelijk worden gevonden uit de algemene definitie

$$S = -k \sum_j P(j) \log P(j) . \quad (7)$$

2.3 grootkanoniek ensemble

Verder is van het microkanoniek ensemble ook het grootkanoniek ensemble afgeleid, voor een systeem dat niet alleen energie, maar ook deeltjes uitwisselt met een bad. Voor het overige gelden dezelfde vooronderstellingen als bij het kanoniek ensemble . Nu wordt de waarschijnlijkheid van een toestand j met N deeltjes gevonden als

$$P(j, N) = \frac{\exp(-\beta \epsilon_j + \beta \mu N)}{Z} . \quad (8)$$

Hiervan wordt de teller de Gibbs factor genoemd. Hier is μ de chemische potentiaal en deze is gelijk aan die van het bad. Nu geldt

$$\log Z = kTPV . \quad (9)$$

en

$$N = \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (10)$$

In het grootkanoniek ensemble is het veel gemakkelijker dan in het kanoniek ensemble om de ononderscheidbaarheid van de deeltjes in rekening te brengen (zie verder). Wanneer er verschillende soorten deeltjes worden uitgewisseld moet μN worden vervangen door $\sum_s \mu_s N_s$, een som over elke soort.

2.4 De verschillen tussen de ensembles

Hoewel de verschillende ensembles gebaseerd zijn op onderscheiden fysische situaties, zijn de resultaten voor de thermodynamische functies hetzelfde. Dit is doordat in een groot systeem de grootheden zeer scherp verdeeld zijn. Niettemin kunnen de fluctuaties berekend worden, en blijkt dat de relatieve fluctuaties heel klein zijn, maar de absolute fluctuaties groot. De verbanden tussen de grootheden U, S, N, V, T, P, μ, F zijn dezelfde in de verschillende ensembles. Maar de fluctuaties zijn om evidente redenen verschillend: in het microkanoniek ensemble zijn er geen fluctuaties op de energie, maar in het kanoniek ensemble wel.

2.5 Spectra

Uit de definities van de ensembles is duidelijk dat in alle gevallen de verzameling van de energieën van alle systeemtoestanden een centrale rol speelt. Het grootste deel van de stof gaat over deeltjes waarvan de onderlinge wisselwerking kan worden verwaarloosd. In die gevallen kan het spectrum van het systeem worden gevonden uit het spectrum van een enkel deeltje. Het spectrum van een deeltje in een dichte of periodieke doos, of in een kwadratische potentiaal, en het spectrum van een spinnend deeltje met traagheids moment zijn standaard ingrediënten voor berekeningen.

3 Ononderscheidbare deeltjes

Omdat de deeltjes in de meeste gevallen ononderscheidbaar zijn, is een systeemtoestand overgespecificeerd door van elk deeltje aan te geven in welke ééndeeltjestoestand het zit. Want verwisseling van deeltjes verandert niet de echte systeemtoestand. Specificaties die onder verwisseling van deeltjes veranderen, resulteren in meervoudige tellingen van de overeenkomstige systeemtoestand. Dit kan in het kanoniek ensemble en het microkanoniek ensemble bij benadering in rekening worden gebracht door de totale toestandssom te delen door $N!$.

Een bijectieve specificatie van de systeemtoestanden is gegeven door de bezetting van elke ééndeeltjestoestand, oftewel het aantal deeltjes in elke ééndeeltjestoestand. Hierbij wordt het onderscheid tussen de deeltjes en daarmee de overtelling volledig vermeden. Nu is het echter lastig om te sommeren over alle systeemtoestanden met hetzelfde aantal deeltjes. Daarom worden dergelijke berekeningen meestal gedaan in het grootkanoniek ensemble. Hierin kan de toestandssom van het systeem geschreven worden als een product van de toestandssom voor elk van de ééndeeltjestoestanden. De toestandssom van een ééndeeltjestoestand is de som over alle mogelijke bezettingen van die ééndeeltjestoestand. Wanneer de fysische situatie overeenkomt met het kanoniek ensemble, d.w.z. een gegeven aantal deeltjes, wordt μ zo gekozen dat het gemiddeld deeltjes aantal van het grootkanoniek ensemble overeenkomt met het werkelijke aantal deeltjes.

Volgens de quantummechanica kunnen ononderscheidbare deeltjes van twee types zijn: fermionen en bosonen. De golf functie is antisymmetrisch voor verwisseling van twee identieke fermionen, en symmetrisch voor verwisseling van identieke bosonen. In de praktijk (van de statistische fysica) is het enige verschil dat niet meer dan 1 fermion in dezelfde ééndeeltjestoestand kan zitten, terwijl voor bosonen alle (niet-negatieve) bezettingen mogelijk zijn. Dit resulteert in de volgende gemiddelde bezettingsgetallen, ook wel distributie functies genoemd:

$$\bar{n}_f = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon - \beta\mu) + 1} \quad (11)$$

voor fermionen, en

$$\bar{n}_b = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon - \beta\mu) - 1} \quad (12)$$

voor bosonen.

In veel gevallen worden de sommaties over ééndeeltjestoestanden vervangen door integralen. Dit is geoorloofd wanneer het relatieve verschil van de Boltzmann factor of de bezettingsgraad voor naastliggende energieën klein is. De integrand is dan gelijk aan de summand vermenigvuldigd met het de toestandsdichtheid $g(\varepsilon)$: het aantal ééndeeltjestoestanden per energie-interval.

3.1 Fermionen

Omdat niet meer dan één fermion in dezelfde ééndeeltjestoestand kan verkeren, worden bij $T = 0$ alle toestanden onder een bepaalde drempel-energie bezet. Deze drempelwaarde wordt de fermi-

energie genoemd, en is gelijk aan de chemische potentiaal (bij $T = 0$). Voor een systeem met N deeltjes zijn er precies N toestanden met energie kleiner dan fermi-energie Omdat in veel toepassingen ook voor positieve temperaturen de fermi-energie veel groter is dan kT kunnen de thermodynamische grootheden worden ontwikkeld in machten van kT/ε_F : de Sommerfeld expansie.

3.2 Bose Einstein condensatie

Omdat de bose distributie functie divergeert voor energieën die naar μ naderen, zijn er specifiek voor bose systemen, gevallen waar niet ongestraft de som door een integraal kan worden vervangen. In de praktijk blijkt het voldoende om één toestand, de grondtoestand apart te nemen, terwijl voor de overige ééndeeltjestoestanden de integraal voldoet.

Bijvoorbeeld voor het deeltjes-aantal wordt dan de uitdrukking:

$$N = \overline{n_b}(\varepsilon_o, \beta, \mu) + \int_{\varepsilon_o}^{\infty} g(\varepsilon) \overline{n_b}(\varepsilon, \beta, \mu) d\varepsilon \quad (13)$$

In het algemeen is de eerste term, de bezettingsgraad van de grondtoestand, verwaarloosbaar in vergelijking met de integraal. Echter, in de gevallen waar de integraal begrensd is wanneer $\mu \rightarrow \varepsilon_o$, en het feitelijke deeltjesaantal groter is dan de bovengrens van de integraal, wordt de rest van N aangevuld door de eerste term: het Bose-condensaat. In die gevallen kan in de integraal μ worden vervangen door ε_o , en in alle andere gevallen kan de eerste term worden verwaarloosd.

3.3 Fotonen en Fononen

Een foton is een energie quantum van het electro-magnetische veld. Fotonen zijn deeltjes die vrijelijk gecreëerd en geabsorbeerd kunnen worden. Daardoor is hun chemische potentiaal gelijk aan nul. In een rechthoekige doos kunnen de trillingswijzen van die velden direct berekend worden. De trillingswijzen zijn geheel analoog aan de ééndeeltjestoestanden van de materie-deeltjes, en dan nemen de fotonen de rol van die deeltjes over. Hieruit volgt de verdelingsfunctie van fotonen over de energieën en dus over de frekwenties. Deze verdelingsfunctie wordt zwarte of Planckse straling genoemd, en hangt alleen van de temperatuur af. Er kan worden aangetoond dat de straling van een lichaam hetzelfde is als die zwarte straling vermenigvuldigd met de absorptie coefficient: de fractie van opvallende straling die geabsorbeerd zou worden.

Analoog is een fonon een energie quantum van de vibratie van materie. De behandeling van fononen is analoog aan die van fotonen, met enkele veranderingen: (i) Er zijn geen longitudinale fotonen, en dus maar twee foton modes per golf-getal, terwijl fononen in een vaste stof twee transversale en één longitudinale trillingswijzen kennen. (In een vloeistof of gas is er zelfs alleen maar een longitudinale mode.) (ii) Voor materie die bestaat uit een eindig aantal deeltjes zijn er ook maar een eindig aantal trillingswijzen. Debye heeft voorgesteld om de mode-dichtheid te berekenen alsof de materie een continuüm is, en daarvan alle modes onder een bepaalde frekwentie mee te nemen, zodat hun aantal correct is. (iii) De lichtsnelheid wordt vervangen door de geluidssnelheid die voor het gemak meestal onafhankelijk wordt gekozen van de trillingswijze.

4 Wisselwerkende deeltjes

Wanneer de deeltjes wisselwerken is het veel moeilijker om systemen exact door te rekenen. Daarom wordt er veel gebruik gemaakt van numerieke benaderingen of simulaties. Een veelgebruikte vereenvoudiging is de overgang van quantum- naar klassieke mechanica. In de klassieke

statistische mechanica zijn de posities en impulsen van deeltjes onafhankelijk, zodat de toestandssom (beter: toestandsintegraal) uiteenvalt als een product van een impuls en een positie integraal.

4.1 Zwak wisselwerkende gassen

Voor een (zwak) wisselwerkend gas zit alle niet-triviale effecten in de positie integraal. We veronderstellen dat er alleen paar-wisselwerking is, zodat de energie een som is van termen die steeds van twee posities afhangt. De toestands integrand kan worden ontwikkeld in machten van de functie $\exp[-\beta u(r_i, r_j)] - 1$, die klein is als de wisselwerking zwak is, of de temperatuur hoog. Elke term in de reeks kan worden geschreven als een integraal over polynomen van de expansie parameter.

De boekhouding van de reeksontwikkeling kan worden gedaan middels een set diagrammen of grafen. Hierin zijn de deeltjes de knopen, en de expansie parameters de verbindingen tussen de knopen. Op deze wijze kunnen systematisch de thermodynamische grootheden tot op een gegeven orde berekend worden, van naar keuze de dichtheid of de interactiesterkte.

4.2 Het Ising model

Het Ising model is bedacht als een model voor een ferromagneet, een systeem van spin-1/2 deeltjes op een rooster. De wisselwerking in het Heisenberg model van het type $\sigma_i^x \sigma_j^x + \sigma_i^y \sigma_j^y + \sigma_i^z \sigma_j^z$ wordt benaderd door alleen de z-component van de spin mee te nemen. Het grote voordeel is dat alle grootheden in de Hamiltoniaan nu commuteren, en dus simultaan gediagonaliseerd kunnen worden. Omdat nu de spins effectief maar één component hebben wordt het model ook gebruikt als het model van een gas of vloeistof, het zgn. roostergas. Hierin is de ruimte ingedeeld in hokjes die al of niet kunnen worden bezet door een deeltje.

In één dimensie kunnen de toestandssom en alle correlatie functies exact berekend worden. In twee dimensies kan ook de toestandssom exact berekend worden maar dit is een aanzienlijke taak, die pas 20 jaar na de conceptie van het model is volbracht. In twee en hogere dimensie heeft het model een fase overgang tussen een geordende (ferromagnetische) fase, en een ongeordende fase bij hoge temperatuur.

4.2.1 Gemiddelde veld theorie

De gemiddelde veld theorie is een veelvuldig gebruikte benadering voor systemen van wisselwerkende deeltjes. Hierbij concentreert men zich op één deeltje, en wordt de wisselwerking met de andere deeltjes vervangen door het thermisch gemiddelde daarvan. Met andere woorden, de wisselwerking met andere deeltjes is vervangen door de wisselwerking met een effectief veld. Voor een Ising model wordt $\sigma_o \sum_j \sigma_j$ vervangen door $\sigma_o \sum_j \bar{\sigma}_j$ (de sommatie is over de naburen van o). Echter de waarde van $\bar{\sigma}_j$ is natuurlijk niet a priori bekend. Door met deze veranderde Hamiltoniaan ook $\bar{\sigma}_o$ uit te rekenen, en te veronderstellen dat $\bar{\sigma}_j$ daaraan gelijk is verkrijgt men een consistentie vergelijking waaruit $\bar{\sigma}_o$ kan worden opgelost. De kracht van de gemiddelde veld benadering is dat collectieve effecten als fase-overgangen mogelijk zijn, en in het algemeen kwalitatief correct worden weergegeven. Deze benadering is breed toepasbaar, en kan op diverse wijzen gevarieerd en verbeterd worden.

4.2.2 Monte Carlo simulaties

Een veelgebruikt methode om systemen van wisselwerkende deeltjes te beschrijven is een poging om het ensemble van een eindig systeem met steekproeven te bemonsteren. De bedoeling is om een reeks van configuraties te genereren die dan voorkomen met de waarschijnlijkheid die door

het kanoniek ensemble wordt voorgeschreven. Dit doel wordt bereikt door een stochastisch proces te definiëren, waarbij uit een configuratie a een nieuwe b wordt gemaakt met een waarschijnlijkheidsverdeling die afhangt van de configuratie a , de overgangswaarschijnlijkheid, W . De tijdsafhankelijke waarschijnlijkheidsverdeling P van het hele systeem voldoet dan aan de vergelijking

$$P(a, t + 1) = P(a, t) + \sum_b P(b, t) W(b \rightarrow a) - \sum_b P(a, t) W(a \rightarrow b) \quad (14)$$

Het is nu zaak om W zodanig te kiezen dat P na enige tijd de kanonieke waarschijnlijkheidsverdeling P_k benadert. Daarvoor is het voldoende (kan bewezen worden) dat deze een stationaire oplossing is van (14). Dit betekent dat

$$\sum_b P_k(b) W(b \rightarrow a) = \sum_b P_k(a) W(a \rightarrow b) \quad (15)$$

Het blijkt eenvoudiger om aan die eis te voldoen door te eisen dat ook aan de vergelijking wordt voldaan als de sommatie aan beide zijden wordt weggelaten, m.a.w. niet alleen de som is hetzelfde maar de termen ook.

$$P_k(b) W(b \rightarrow a) = P_k(a) W(a \rightarrow b) \quad (16)$$

Een van de mogelijke W die aan (16) voldoet is als volgt:

$$W(a \rightarrow b) = \begin{cases} C(a, b) & \text{als } P_k(b) \geq P_k(a) \\ C(a, b) \frac{P_k(b)}{P_k(a)} & \text{als } P_k(b) \leq P_k(a) \end{cases} \quad (17)$$

Hierin is $C(a, b)$ symmetrisch voor de verwisseling van a en b . Het is eenvoudig na te gaan dat deze W aan (16) voldoet, en daarmee is P_k de stationaire oplossing van (14).

Nu moet voor elke configuratie a nog een keuze gemaakt worden in welke configuraties b het mag overgaan (i.e. de keuze van $C(a, b)$). Over het algemeen wordt gekozen voor minimale veranderingen zoals het omkeren van een enkele spin. In dat geval, en in een model met alleen wisselwerkingen over korte afstand kan $P_k(b)/P_k(a)$ snel en efficiënt berekend worden. Dit maakt het mogelijk om snel een lange reeks configuraties te genereren dit na enige tijd gekozen worden met een waarschijnlijkheid overeenkomstig het kanoniek ensemble .