College Statistische Fysica 1. Najaar 1998 en 1999

P.J.M. Bongaarts

(*opgaven.tex*)

12 december 1999

OPGAVEN MET UITWERKINGEN

Deze collectie opgaven met hun uitwerkingen is een aanvulling bij de in de syllabus van Denteneer gegeven opgaven. Het gaat daarbij in het bijzonder om opgaven die betrekking hebben op de grondbegrippen van de ensembletheorie, zoals die in mijn notitie *Grondbegrippen van de Statistische Fysica - Ensembles* zijn uiteengezet. Sommige opgaven zijn bewerkingen van opgaven uit de syllabus.

OPGAVE 99-01

(Bewerking van Opgave 1 uit de syllabus van Denteneer)

Voor een stochastische variabele X bezien we twee kansverdelingen:

1. een continue kansverdeling gegeven door de kansdichtheid

$$P_1(x) = C_1 e^{-\alpha(x-x_0)^2},$$

2. een discrete kansverdeling, gegeven door de 'kansdichtheid'

$$P_2(x) = C_2[\delta(x-x_1) + \delta(x-x_2)].$$

a. Bereken C_1 en C_2, met gebruikmaking van het feit dat kansverdelingen genormeerd zijn.

b. Bereken de gemiddelde waarde van X (notatie $\langle X \rangle$ of $\overline{X}$) voor beide verdelingen.

c. Bereken de standaardafwijking (of spreiding) $\Delta X = \left(\overline{(X-\overline{X})^2}\right)^{1/2}$ voor beide verdelingen.

Gebruik bij de berekeningen voor P_1 de Gaussische integralen gegeven in de notitie 'Hulpmateriaal bij het college Statistische Fysica 1'.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-01

a. Kansverdelingen zijn – per definitie – op één genormeerd. Dus voor $P_1(x)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P_1(x)\,dx = C_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x-x_0)^2} dx = 1.$$

Er geldt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x-x_0)^2} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy.$$

(De parameter α is natuurlijk positief verondersteld). Met de Gaussiche integraal uit het desbetreffende hoofdstuk in 'Hulpmateriaal ...' wordt dit $\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$, dus: *resultaat*: $C_1 = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$.

Voor P_2 :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P_2(x)\,dx = C_2 \int_{-\infty}^{+\infty} [\delta(x-x_0) + \delta(x-x_2)]dx = 1.$$

Met de basiseigenschap van de δ-functie krijgen we

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\delta(x-x_1) + \delta(x-x_2)]dx = 2.$$

(Merk op dat we de δ-functie gebruiken om een discrete kansverdeling als een 'kansdichtheid' te schrijven.) We krijgen dus: *resultaat*: $C_2 = \frac{1}{2}$.

b. Voor $P_1(x)$:

$$\begin{aligned}
\langle X\rangle_{P_1} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x P_1(x)\, dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x\, e^{-\alpha(x-x_0)^2}\, dx = \\
&= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (y + x_0)\, e^{-\alpha y^2}\, dy = \\
&= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y\, e^{-\alpha y^2}\, dy + \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2}\, dy.
\end{aligned}$$

De eerste term is 0 omdat de integrand een oneven functie van y is. Voor de tweede term gebruiken we dezelfde integraal als in a. We vinden daarmee: *resultaat*: $\langle X\rangle_{P_1} = x_0$. (niet verrassend!).

Voor P_2 :

$$\langle X\rangle_{P_2} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} (x\, \delta(x - x_1) + x\, \delta(x - x_2))dx.$$

We gebruiken de basiseigenschap van de δ-functie

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)\, \delta(x - x_0) dx = g(x_0),$$

dus

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x\delta(x - x_1)dx = x_1, \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} x\delta(x - x_2)dx = x_2.$$

Daarmee het *resultaat*: $\langle X\rangle_{P_2} = \frac{1}{2}(x_1 + x_2)$. (Ook niet verrassend!)

c. We hebben algemeen $\Delta X = \left(\overline{(X - \overline{X})^2}\right)^{1/2}$.

Voor P_1 :

$$\begin{aligned}
(\Delta X)^2_{P_1} &= \int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_0)^2 P_1(x)\, dx = \\
&= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_0)^2\, e^{-\alpha(x-x_0)^2}\, dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-y^2}\, dy.
\end{aligned}$$

Met een tweede Gaussische integraal, uit het desbetreffende hoofdstuk van 'Hulpmateriaal ...',

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-\alpha y^2}\, dy = \frac{\pi^{1/2}}{2\alpha^{3/2}},$$

vinden we

$$(\Delta X)^2_{P_1} = \frac{1}{2\alpha},$$

en dus het *resultaat*: $(\Delta X)_{P_1} = \frac{1}{(2\alpha)^{1/2}}$.

Voor P_2 is het handig om een bekende uitdrukking voor $(\Delta X)^2$ te gebruiken:

$$\begin{aligned}(\Delta X)^2 &= \overline{(X-\overline{X})^2} = \overline{X^2 - 2X\overline{X} + (\overline{X})^2} = \\ &= \overline{X^2} - 2\overline{X}\,\overline{X} + (\overline{X})^2 = \overline{X^2} - (\overline{X})^2,\end{aligned}$$

dus $(\Delta X)^2 = \overline{X^2} - (\overline{X})^2$.
Daarmee

$$\begin{aligned}(\overline{X^2})_{P_2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P_2(x)dx = \\ &= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} (x^2\delta(x-x_1) + x^2\delta)x-x_2))dx = \frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2),\end{aligned}$$

waarbij weer de basiseigenschap van de δ-functie gebruikt is. We hebben ook

$$(\overline{X})^2_{P_2} = \frac{1}{2}(x_1 + x_2)^2.$$

Samen

$$\begin{aligned}(\Delta X)^2_{P_2} &= \frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2) - \frac{1}{4}(x_1 + x_2)^2 = \\ &= \frac{1}{4}x_1^2 + \frac{1}{4}x_2^2 - \frac{1}{2}x_1 x_2 = \frac{1}{4}(x_1 - x_2)^2,\end{aligned}$$

en daarmee het *resultaat*: $(\Delta X)_{P_2} = \frac{1}{2}|x_1 - x_2|$.

OPGAVE 99-02

(Bewerking van Opgave 2 uit de syllabus van Denteneer)

In een vat met volume V bevinden zich N moleculen. Bezie een deel van het vat met volume v. We veronderstellen dat de kans dat een molecuul zich in dit deel bevindt gelijk is aan $q = v/V$ en verder dat deze kansen voor de verschillende moleculen onafhankelijk van elkaar zijn.

a. Het totaal aantal moleculen n in in het deelvat is een stochastische variabele. Beargumenteer dat de kans dat er zich precies n moleculen in het deelvat bevinden gelijk is aan

$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\, q^n (1-q)^{N-n}.$$

b. Definiëer de genererende functie $G(x)$ als

$$G(x) = \sum_{n=0}^{N} f(n)x^n.$$

Druk het gemiddelde $\overline{n}$ en de standaardafwijking Δn uit in de afgeleiden van deze functie, genomen in een geschikt gekozen waarde van x. Bereken deze afgeleiden, met gebruik van de algemene binomiaal-uitdrukking voor $(a+b)^N$, en bereken daarmee tenslotte $\overline{n}$ en Δn.

c. Bezie de limiet $N, V \to \infty$, met $\frac{N}{V}$ en v constant. Laat met behulp van het limietgedrag van de genererende functie $G(x)$ zien dat de kansverdeling $f(n)$ naar de Poissonverdeling met het zelfde gemiddelde gaat, d.w.z. dat geldt

$$f(n) \approx \frac{e^{-\overline{n}}(\overline{n})^n}{n!}.$$

Druk daartoe eerst $f(n)$ uit in een afgeleide van $G(x)$, genomen in een geschikte waarde van x, een andere dan in b.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-02

a. Nummer de deeltjes van 1 tot en met N. Kies een greep van n deeltjes, d.w.z. selecteer een n-tal deeltjes, genummerd $i_1, \ldots, i_n$ uit het totale aantal. De kans dat dit n-tal zich in het deelvolume V bevindt en de overige $(N-n)$-deeltjes niet, is gelijk aan $q^n(1-q)^{N-n}$ – vanwege de onafhankelijkheid van de deeltjes. Hoeveel van dergelijke grepen zijn er? Voor i_1 hebben we N mogelijkheden, voor i_2 nog $N-n$, voor i_3 nog $N-2$, etc., tenslotte voor i_n nog $N-n+1$ mogelijkheden. Dit geeft in eerste instantie $N(N-1)\ldots(N-n+1) = N!/(N-n)!$ manieren om n deeltjes te kiezen. Een permutatie van de gekozen n-tallen geeft echter de zelfde greep. We moeten daarom nog delen door het aantal permutaties van n deeltjes, dus door $n!$. We vinden op deze wijze voor de kans dat er precies n deeltjes te vinden zijn in het deelvolume, met dus de overige $N-n$ niet,

$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\, q^n(1-q)^{N-n},$$

ook te schrijven als

$$f(n) = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} q^n(1-q)^{N-n}.$$

b. Genererende functie:

$$G(x) = \sum_{n=0}^{N} f(n)\, x^n.$$

Eerste afgeleide daarvan:

$$G^{(1)}(x) = \sum_{n=0}^{N} n f(n) x^{n-1}.$$

Tweede afgeleide:

$$G^{(2)}(x) = \sum_{n=0}^{N} n(n-1) f(n) x^{n-2}.$$

Neem de waarde van G in $x = 1$:

$$G(1) = \sum_{n=0}^{N} f(n).$$

Dit is de normering van f. De afgeleiden in $x = 1$ geven

$$\begin{aligned}
G^{(1)}(1) &= \sum_{n=0}^{N} n f(n) = \overline{n} \\
G^{(2)}(1) &= \sum_{n=0}^{N} n(n-1) f(n) = \\
&= \sum_{n=0}^{N} n^2 f(n) \; - \; \sum_{n=0}^{N} n f(n) = \overline{n^2} - \overline{n}.
\end{aligned}$$

Hiermee

$$\begin{aligned}
&\overline{n} = G^{(1)}(1) \\
&\overline{n^2} = G^{(2)}(1) + G^{(1)}(1) \\
&(\Delta n)^2 = \overline{(n-\overline{n})^2} = \overline{n^2} - (\overline{n})^2 = G^{(2)}(1) + G^{(1)}(1) - (G^{(1)}(1))^2.
\end{aligned}$$

dus resultaat:

$$\begin{aligned}
&\overline{n} = G^{(1)}(1) \\
&\Delta n = \left(G^{(2)}(1) + G^{(1)}(1) - (G^{(1)}(1))^2 \right)^{1/2}.
\end{aligned}$$

Vervolgens berekenen we deze afgeleiden. Met behulp van de *binomiaal formule*

$$(a+b)^N = \sum_{n=0}^{N} \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array} \right) a^n b^{N-n}$$

schrijven we

$$\begin{aligned}
G(x) &= \sum_{n=0}^{N} f(n) x^n = \sum_{n=0}^{N} \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array} \right) q^n (1-q)^{N-n} x^n = \\
&= \sum_{n=0}^{N} \left(\begin{array}{c} N \\ n \end{array} \right) (qx)^n (1-q)^{N-n} = (qx + 1 - q)^N.
\end{aligned}$$

Differentiëren geeft

$$\begin{aligned}
&G^{(1)}(x) = N(qx + 1 - q)^{N-1} q \\
&\Rightarrow \; G^{(1)}(1) = Nq \\
&G^{(2)}(x) = N(N-1)(qx + 1 - q)^{N-2} q^2 \\
&\Rightarrow \; G^{(2)}(1) = N(N-1) q^2.
\end{aligned}$$

Dit geeft het uiteindelijke resultaat

$$\begin{aligned}\overline{n} &= Nq \\ \Delta n &= (Nq(1-q))^{1/2}\end{aligned}$$

c. We drukken eerst de $f(n)$ uit in de afgeleiden van $G(x)$, genomen in $x = 0$:

$$G^{(0)}(x) = G(x) = \sum_{k=0}^{N} f(k) x^k,$$

dus $G^{(0)}(0) = f(0)$,

$$G^{(1)}(x) = \frac{d}{dx} G(x) = \sum_{k=0}^{N} k f(k) x^{k-1} = \sum_{k=1}^{N} k f(k) x^{k-1},$$

dus $G^{(1)}(0) = f(1)$,

$$G^{(2)}(x) = \frac{d^2}{dx^2} G(x) = \sum_{k=1}^{N} k(k-1) f(k) x^{k-2} = \sum_{k=2}^{N} k(k-1) f(k) x^{k-2},$$

dus $G^{(2)}(0) = 2 \cdot 1 \cdot f(2)$.

Algemener voor $n = 0, 1, \ldots, N$:

$$G^{(n)}(x) = \frac{d^n}{dx^n} G(x) = \sum_{k=n}^{N} k(k-1)\ldots(k-n+1) f(k) x^{k-n},$$

dus $G^{(n)}(0) = n! f(n)$. Dit geeft het resultaat

$$f(n) = \frac{G^{(n)}(0)}{n!}.$$

We hebben in b berekend

$$G(x) = (qx + 1 - q)^N = (1 + q(x-1))^N.$$

Neem nu de limiet $N, V \to \infty$, met V en V/N constant. Dit betekent dat $\overline{n} = Nq$ constant blijft. We hebben daarom

$$\begin{aligned} G(x) &= (qx + 1 - q)^N = (1 + q(x-1))^N = \\ &= \left(1 + qN \frac{(x-1)}{N}\right)^N = \left(1 + \overline{n} \frac{(x-1)}{N}\right)^N \to e^{\overline{n}(1-x)}. \end{aligned}$$

Dus $G_\infty(x) = e^{\overline{n}(1-x)}$.

Definiëer

$$f_\infty(n) = \frac{1}{n!} G_\infty^{(n)}(0) = \left((\overline{n})^n \frac{e^{\overline{n}(1-x)}}{n!} \right)_{x=0} = \frac{e^{-\overline{n}} (\overline{n})^n}{n!}.$$

Dit is een *Poisson-verdeling* met gemiddelde $\overline{n}$; de functie $G_\infty(x)$ is de genererende functie van deze kansverdeling.

Op deze manier hebben we laten zien dat in deze speciale limiet $q \to 0$, $N \to \infty$, met qN constant en gelijk aan $\overline{n}$, de verdeling van a naar een Poisson-verdeling met het zelfde gemiddelde gaat.

OPGAVE 99-05

(Bewerking van Opgave 5 uit de syllabus van Denteneer)

a. Laat zien, met behulp van een herschalingsargument, dat het volume $V_n(R)$ van een bol in de n-dimensionale ruimte gelijk is aan

$$V_n(R) = c_n\, R^n,$$

met c_n een constante, gelijk aan het volume van de n-dimensionale bol met straal $R = 1$.

b. Laat zien dat het oppervlak $O_n(R)$ van een n-dimensionale bol gelijk is aan

$$O_n(R) = \frac{d}{dR} V_n(O) = n c_n R^{n-1}.$$

c. Bereken de integraal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx$$

door deze te kwadrateren en vervolgens op poolcoordinaten over te gaan.

d. Bereken met behulp van het resultaat van c de n-dimensionale integraal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum_{j=1}^{n} x_j^2}\, dx_1 \ldots dx_n.$$

e. Laat zien dat men deze integraal ook kan schrijven als

$$n c_n \int_0^{+\infty} e^{-R^2}\, R^{n-1} dR.$$

f. Combineer tenslotte de resultaten van d en e tot het eindresultaat

$$V_n(R) = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)}\, R^n,$$

met de Gamma-functie Γ gedefinieerd als

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

UITWERKING VAN OPGAVE 99-05

a. Het volume $V_n(R)$ van een bol met straal R in de n-dimensionale ruimte is gelijk aan de integraal

$$V_n(R) = \int_{0 \le \sum_{j=1}^n x_j^2 \le R^2} dx_1 \ldots dx_n.$$

Ga over op nieuwe integratievariabelen $x'_j = R^{-1} x_j$, voor $j = 1, \ldots, n$. Dit geeft

$$\begin{aligned} V_n(R) &= \int_{0 \le \sum_{j=1}^n R^2 x_j'^2 \le R^2} dx'_1 \ldots dx'_n = \\ &= R^n \int_{0 \le \sum_{j=1}^n x_j'^2 \le 1} dx'_1 \ldots dx'_n = R^n V_n(1) = c_n. \end{aligned}$$

b. Bezie eerst het volume van een schil tussen twee bollen in de n-dimensionale ruimte, met stralen R en $R + \Delta R$. Dit is natuurlijk gelijk aan het verschil tussen de volumes van de bollen met stralen R en $+\Delta R$,

$$V_n(R + \Delta R) - V_n(R) = \int_{R^2 \le \sum_{j=1}^n x_j^2 \le (R+\Delta R)^2} dx_1 \ldots dx_n.$$

Voor $\Delta R \to 0$ nadert de rechterkant naar $O_n(R)\,\Delta R$. We nemen daarom links en rechts de limiet $\lim_{\Delta R \to 0} \frac{1}{\Delta R} \cdots$.
Links geeft dit

$$\begin{aligned} &\lim_{\Delta R \to 0} \frac{1}{\Delta R} (V_n(R + \Delta R) - V_n(R)) = \\ &= \frac{d}{dR} V_n(R) = \frac{d}{dR}\Big(c_n R^n\Big) = n c_n R^{n-1}. \end{aligned}$$

Rechts geeft dit

$$\lim_{\Delta R \to 0} \frac{1}{\Delta R} \int_{R^2 \le \sum_{j=1}^n x_j^2 \le (R+\Delta R)^2} dx_1 \ldots dx_n = O_n(R).$$

We vinden dus als resultaat

$$O_n(R) = \frac{d}{dR} V_n(R) = n\, c_n R^{n-1}.$$

c. Er geldt

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy.$$

Met poolcoördinaten, gedefiniëerd door $x = r\cos\phi$ en $y = r\sin\phi$, met daarbij $dxdy = rdrd\phi$, krijgen we

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} dr \left(r\, e^{-r^2}\right) =$$

$$= 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = \pi \int_0^{\infty} e^{-u} du = -\pi \left[e^{-u}\right]_0^{\infty} = \pi.$$

Het resultaat is dus

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

d. De integraal wordt

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum_{j=1}^n x_j^2} dx_1 \ldots dx_n = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right)^n = \pi^{n/2}.$$

e. We hebben

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum_{j=1}^n x_j^2} dx_1 \ldots dx_n =$$

$$= \sum_{s=1,2,\ldots} \int_{R_s^2 \le \sum_{j=1}^n x_j^2 \le R_{s+1}^2} e^{-\sum_{j=1}^n x_j^2} dx_1 \ldots dx_n,$$

voor iedere rij $0 = R_1 < R_2 < R_3 < \ldots$. Door de punten R_s steeds dichter bij elkaar te nemen krijgt men in benadering de som

$$\sum_{s=1,2,\ldots} \Delta R_s\, O_n(R_s)\, e^{-R_s^2},$$

hetgeen als limiet een integraal geeft, n.l.

$$\int_0^{+\infty} O_n(R)\, e^{-R^2} dR = n\, c_n \int_0^{\infty} e^{-R^2} R^{n-1} dR.$$

f. Het resultaat van d is

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum_{j=1}^n x_j^2} dx_1 \ldots dx_n = \pi^{n/2}.$$

Het resultaat van e is

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum_{j=1}^n x_j^2} dx_1 \ldots dx_n = n\, c_n \int_0^{\infty} e^{-R^2} R^{n-1} dR.$$

Samen krijgen we

$$c_n = \frac{\pi^{n/2}}{n \int_0^\infty e^{-R^2} R^{n-1} dR}.$$

Er geldt, met $t = R^2$, dus met $dt = 2RdR$,

$$n \int_0^\infty e^{-R^2} R^{n-1} dR = \frac{n}{2} \int_0^\infty e^{-t} t^{\frac{n}{2}-1} dt.$$

Met $dt^{\frac{n}{2}} = \frac{n}{2} t^{\frac{n}{2}-1} dt$, of $t^{\frac{n}{2}-1} dt = \frac{2}{3} dt^{\frac{n}{2}}$, wordt dit

$$\int_0^\infty e^{-t} dt^{\frac{n}{2}} = \left[e^{-t} t^{\frac{n}{2}}\right]_0^\infty - \int_0^\infty t^{\frac{n}{2}} de^{-t} =$$
$$= \int_0^\infty e^{-t} t^{\frac{n}{2}} dt = \int_0^\infty e^{-t} t^{(\frac{n}{2}+1)-1} dt = \Gamma(\frac{n}{2}+1).$$

Dit geeft

$$c_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)},$$

en dus het uiteindelijke resultaat

$$V_n(R) = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} R^n.$$

OPGAVE 99-51

We bezien een klassiek-mechanisch systeem van N deeltjes in een vat met eindig volume. De Hamiltoniaan $H(\vec{r}, \vec{p})$ heeft de waarde 0 als minimum; de faseruimte geven we aan als Γ. Stel dat f een functie op Γ is van de vorm $f(H(\vec{r}, \vec{p}))$.

Bewijs dat voor energiewaarden $E_a < E_b$ geldt

$$\int_{E_a \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E_b} f(H(\vec{r}, \vec{p}))\, d\vec{r} d\vec{p} = \int_{E_a}^{E_b} f(E)\Omega(E) dE,$$

met daarin $\Omega(E)$ de functie die we eerder hebben gedefiniëerd als afgeleide naar E van

$$\Sigma(E) = \int_{0 \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E} d\vec{r} d\vec{p}.$$

Merk op dat we hier voor de eenvoud de afhankelijkheid van het volume V hebben weggelaten.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-51

We geven twee bewijzen:

BEWIJS (1)

Dit bewijs gebruikt het intuïtieve idee van integreren over dunne energieschillen in de faseruimte.

Begin met de integraal

$$\int_{E_a \,\leq\, H(\vec{r},\vec{p}) \,\leq\, E_b} f(H(\vec{r},\vec{p}))\, d\vec{r}d\vec{p}.$$

Verdeel, door middel van tussenpunten E_j, het interval $[E_a, E_b]$ in subintervallen $[E_j, E_{j+1}]$. Daarmee kunnen we schrijven

$$\int_{E_a \,\leq\, H(\vec{r},\vec{p}) \,\leq\, E_b} f(H(\vec{r},\vec{p}))\, d\vec{r}d\vec{p} = \sum_j \int_{E_j \,\leq\, H(\vec{r},\vec{p}) \,\leq\, E_{j+1}} f(H(\vec{r},\vec{p}))\, d\vec{r}d\vec{p}.$$

We laten het aantal subintervallen toenemen, de lengte $(\Delta E)_j = E_{j+1} - E_j$ van ieder interval wordt steeds kleiner en de bijbehorende integraal gaat over een steeds dunnere energieschil. In de limiet mogen we in die integraal de functie f constant nemen, dus $f(H(\vec{r},\vec{p}))$ door $f(E_j)$ vervangen. We krijgen daarmee

$$\sum_j f(E_j) \int_{E_j \,\leq\, H(\vec{r},\vec{p}) \,\leq\, E_{j+1}} f(H(\vec{r},\vec{p}))\, d\vec{r}d\vec{p}.$$

Verder mogen we ook de integralen zelf vervangen door termen $\Omega(E_j)(\Delta E)_j$. Dit geeft

$$\sum_j f(E_j)\, \Omega(E_j)(\Delta E)_j\,,$$

en dit wordt natuurlijk in de limiet de integraal

$$\int_{E_a}^{E_b} f(E)\Omega(E)dE.$$

hetgeen te bewijzen was.

BEWIJS (2)

Het tweede bewijs is mathematisch iets precieser en is een generalisatie van de in mijn notitie gegeven redenering voor het geval $f(E) \equiv 1$. Definiëer de functie

$$\hat{\Sigma}(E) = \int_{0 \,\leq\, H(\vec{r},\vec{p}) \,\leq\, E} f(H(\vec{r},\vec{p}))d\vec{r}d\vec{p}.$$

De afgeleide naar E van deze functie is de limiet voor Δ naar 0 van

$$\frac{1}{\Delta}\left(\int_{0\,\leq\, H(\vec{r},\vec{p})\,\leq\, E+\Delta} f(H(\vec{r},\vec{p}))d\vec{r}d\vec{p} - \int_{0\,\leq\, H(\vec{r},\vec{p})\,\leq\, E} f(H(\vec{r},\vec{p}))d\vec{r}d\vec{p}\right)$$

hetgeen hetzelfde is als

$$\lim_{\Delta\to 0}\frac{1}{\Delta}\int_{E\,\leq\, H(\vec{r},\vec{p})\,\leq\, E+\Delta} f(H(\vec{r},\vec{p}))d\vec{r}d\vec{p}$$

en ook gelijk is aan

$$f(E)\lim_{\Delta\to 0}\frac{1}{\Delta}\int_{E\,\leq\, H(\vec{r},\vec{p})\,\leq\, E+\Delta} d\vec{r}d\vec{p} = f(E)\frac{d\Sigma(E)}{dE} = f(E)\Omega(E).$$

Daarmee kunnen we schrijven

$$\int_{E_a}^{E_b} f(E)\Omega(E)dE = \int_{E_a}^{E_b}\frac{d}{dE}\left(\hat{\Sigma}(E)\right)dE =$$

$$= \hat{\Sigma}(E_a) - \hat{\Sigma}(E_b) = \int_{E_a\,\leq\, H(\vec{r},\vec{p})\,\leq\, E_b} f(H(\vec{r},\vec{p}))d\vec{r}d\vec{p},$$

hetgeen te bewijzen was.

OPGAVE 99-03

(Bewerking van Vraagstuk 3 uit de syllabus van Denteneer)

Bezie een systeem dat zich in N verschillende discrete toestanden kan bevinden. Stel dat ρ_j de kans is om de j^{de} toestand te vinden.

a. Aan welke condities moeten de N getallen ρ_j voldoen?

b. De entropie van het systeem is gedefinieerd als $S := -k_B\sum_{j=1}^{N}\rho_j\ln\rho_j$, met k_B de constante van Boltzmann. Laat zien dat S als functie van alle mogelijke kansverdelingen $\{\rho_j\}$, een extremum heeft indien alle ρ_j gelijk zijn aan dezelfde constante. Wat is de waarde van S in dit extremum?

c. Stel nu dat er een kansvariable is, de energie, die voor iedere toestand een waarde E_j heeft. Hoe is de verdeling ρ_j die S extremaal maakt indien men de conditie oplegt dat het gemiddelde van deze kansvariabele gelijk is aan een geven vaste waarde E?

d. Aan welke ensembles uit de klassieke statistische fysica doen de in b en c gevonden kansverdelingen denken?

Gebruik voor het beantwoorden van de vragen b en c de in Appendix B van de syllabus beschreven methode van de multiplicatoren van Lagrange.

HULPMATERIAAL BIJ 99-03:

LAGRANGE MULTIPLICATOREN

Met de methode van Lagrange multiplicatoren kan men extrema van functies bepalen, bij gegeven nevenvoorwaarden. (Zie ook Appendix B van de syllabus van Denteneer).

Bezie een functie F van n reële variabelen $x_1, \ldots, x_n$ en probeer de punten $(x_1, \ldots, x_n)$ te vinden waar $F(x_1, \ldots, x_n)$ een extremum heeft en die bovendien voldoen aan m nevenvoorwaarden $G_s(x_1, \ldots, x_n) = 0$, voor $s = 1, \ldots, m$. Een extremum *zonder* nevencondities wordt gevonden door oplossing van de n vergelijkingen

$$\frac{\partial F}{\partial x_j} = 0.$$

In het geval van nevenvoorwaarden $G_s(x_1, \ldots, x_n) = 0$, $s = 1, \ldots, m$, bezien we een gemodificeerde functie $\hat{F}$ gedefiniëerd als

$$\hat{F}(x_1, \ldots, x_n) = F(x_1, \ldots, x_n) - \sum_{s=1}^{m} \lambda_s G_s(x_1, \ldots, x_n).$$

De extrema van $F(x_1, \ldots, x_n)$, onder de nevenvoorwaarden $G_s(x_1, \ldots, x_n) = 0$, voor $s = 1, \ldots, m$, worden dan gevonden door de partiële afgeleiden van $\hat{F}$ naar x_j nul te stellen. Dit betekent, voor $j = 1, \ldots, n$,

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial x_j} = \frac{\partial F}{\partial x_j} - \sum_{s=1}^{m} \lambda_s \frac{\partial G}{\partial x_s} = 0.$$

De oplossing bevat behalve de gezochte punten $(x_1, \ldots, x_n)$ ook nog als parameters de Lagrange multiplicatoren $\lambda_1, \ldots, \lambda_m$. Deze kan men elimineren door te eisen dat de gevonden waarden van $x_1, \ldots, x_n$ aan de m nevenvoorwaarden voldoen. Vaak is het echter handig om de Lagrange multiplicatoren te laten staan.

Voorbeeld: Bezie een zeer eenvoudige functie in twee variabelen, n.l. $F(x_1, x_2) = x_1 + x_2$. Zoek naar extrema die op de eenheidscirkel in het (x_1, x_2)-vlak liggen, d.w.z. voldoen aan de nevenvoorwaarde $x_1^2 + x_2^2 = 1$. Uit een plaatje is het direct duidelijk dat F zelf geen extrema heeft; de functiewaarden liggen op een hellend plat vlak dat het (x_1, x_2)-vlak snijdt langs de lijn $x_1 = -x_2$. We zien ook direct dat F *op de cirkel* extrema heeft, voor $x_1 = x_2 = \pm\frac{1}{2}\sqrt{2}$. Volgens de methode van Lagrange berekenen we de nulpunten van de partiële afgeleiden naar x_1 en x_2 van $\hat{F}(x_1, x_2) = x_1 + x_2 - \lambda(x_1^2 + x_2^2 - 1)$. Dit geeft $1 - 2\lambda x_j = 0$, voor $j = 1, 2$, en dus $x_1 = x_2$. Dit in de nevenconditie substitueren geeft inderdaad extrema voor $x_1 = x_2 = \pm\frac{1}{2}\sqrt{2}$. In dit eenvoudige geval kunnen we dit resultaat direct uit een plaatje aflezen of we kunnen het vinden door één van de variabelen met behulp van de nevenvoorwaarde te elimineren. In een ingewikkelder geval, met meer variabelen en meer nevencondities, kan dit echter erg bewerkelijk worden. Er moet nog worden opgemerkt dat met de methode zover hier en in de syllabus besproken alleen *extrema* kunnen worden gevonden, geen *maxima* of *minima*.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-03

a. De getallen ρ_j vormen een (discrete) kansverdeling. Er moet daarom gelden $0 \leq \rho_j \leq 1$, voor $j = 1, 2, \ldots, N$, en verder $\sum_{j=1}^{N} \rho_j = 1$.

b. Er wordt bij dit onderdeel van de opgave gevraagd naar een extremum van de functie

$$S(\rho_1, \ldots, \rho_N) = -k_B \sum_{j=1}^{N} \rho_j \ln \rho_j ,$$

met inachtneming van een bijvoorwaarde, in dit geval de normeringsconditie voor de kansverdeling,

$$\sum_{j=1}^{N} \rho_j = 1.$$

Bij het volgende onderdeel komt er nog een bijvoorwaarde bij, n.l.

$$\sum_{j=1}^{N} E_j \rho_j = E.$$

In het eerste geval zou men het gevraagde extremum nog wel kunnen vinden door één van de variabelen met behulp van de bijvoorwaarden te elimineren, bijvoorbeeld door de laatste variabele ρ_N in de overige $N - 1$ variabelen uit te drukken als

$$\rho_N = 1 - \sum_{j=1}^{N-1} \rho_j .$$

Bij het tweede geval is dit te bewerkelijk. We gebruiken daarom in beide gevallen de methode van de *Lagrange multiplicatoren* om algemeen extrema van functies bij nevenvoorwaarden te vinden. Deze methode wordt beschreven in Appendix B van de syllabus van Denteneer, en is ook in een eerder uitgedeelde notitie kort besproken.

We passen de methode van Lagrange nu eerst toe op dit onderdeel b en bezien daartoe de functie

$$S(\rho_1, \ldots, \rho_N) = - \sum_{k=1}^{N} \rho_k \ln \rho_k .$$

De bijvoorwaarde is

$$G(\rho_1, \ldots, \rho_N) = \sum_{k=1}^{N} \rho_k = 1.$$

We gebruiken

$$\hat{S}(\rho_1, \ldots, \rho_N) = S(\rho_1, \ldots, \rho_N) - \lambda G(\rho_1, \ldots, \rho_N) =$$

$$= -\sum_{k=1}^{N} \rho_k \ln \rho_k - \lambda \left(\sum_{k=1}^{N} \rho_k - 1 \right).$$

Dit geeft, voor $j = 1, \ldots, N$,

$$\frac{\partial \hat{S}}{\partial \rho_j} = -\ln \rho_j - 1 - \lambda = 0,$$

of

$$\ln \rho_j = -(1 + \lambda),$$

en dus

$$\rho_j = e^{-(\lambda+1)},$$

De ρ_j zijn dus voor alle waarden van j gelijk; omdat hun som 1 moet zijn hebben we als resultaat

$$\rho_j = \frac{1}{N},$$

voor $j = 1, \ldots, N$. De waarde van S in het gevonden extremum is

$$S(\rho_1, \ldots, \rho_N) = k_B \ln N.$$

Hoewel we dat met de hier geven methode niet kunnen laten zien, is dit extremum in feite een *maximum*.

c. We bezien opnieuw de functie

$$S(\rho_1, \ldots, \rho_N) = -\sum_{k=1}^{N} \rho_k \ln \rho_k.$$

Er zijn nu twee nevenvoorwaarden

$$G_1(\rho_1, \ldots, \rho_N) = \sum_{k=1}^{N} \rho_k - 1 = 0$$

$$G_2(\rho_1, \ldots, \rho_N) = \sum_{k=1}^{N} E_k \rho_k - E = 0,$$

waarbij in de tweede conditie E een gegeven getal is. De kansen ρ_k moeten zo zijn dat deze E het gemiddelde van de getallen $E_1, \ldots, E_n$ is. We gebruiken

$$\hat{S}(\rho_1, \ldots, \rho_N) = S(\rho_1, \ldots, \rho_N) - \lambda_1 G_1(\rho_1, \ldots, \rho_N) - \lambda_2 G_2(\rho_1, \ldots, \rho_N) =$$

$$= -\sum_{k=1}^{N} \rho_k \ln \rho_k - \lambda_1 \left(\sum_{k=1}^{N} \rho_k - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{k=1}^{N} E_k \rho_k - E \right).$$

Dit geeft, voor $j = 1, \ldots, N$,

$$\frac{\partial \hat{S}}{\partial \rho_j} = -\ln \rho_j - 1 - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0.$$

of

$$\ln \rho_j = -(\lambda_1 + 1) - \lambda_2 E_j,$$

en dus

$$\rho_j = e^{-(\lambda_1+1)}\, e^{-\lambda_2 E_j}.$$

In dit resultaat voor de kansverdeling $\{\rho_j\}$ hebben we nog de twee Lagrange parameters λ_1 en λ_2. Het is handig en leerzaam om ze in twee nieuwe parameters Z en β uit drukken, n.l. $Z = e^{\lambda_1+1}$ en $\beta = \lambda_2$. Door de bijvoorwaarden te gebruiken zien we dat de Z en β bepaald worden door de gegeven getallen $E_1, \ldots, E_N$ en het opgelegde gemiddelde E, door middel van de twee vergelijkingen

$$\sum_{j=1}^{N} e^{-\beta E_j} = Z$$

$$\frac{1}{Z} \sum_{j=1}^{N} E_j e^{-\beta E_j} = E.$$

We kunnen ook zeggen dat er één parameter β is, bepaald door $E_1, \ldots, E_N, E$, door de vergelijking

$$\frac{\sum_{j=1}^{N} E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_{j=1}^{N} e^{-\beta E_j}} = E.$$

Deze geeft dan een kansverdeling

$$\rho_j = \frac{1}{Z(\beta)}\, e^{-\beta E_j}$$

met een normerings factor

$$Z(\beta) = \sum_{j=1}^{N} e^{-\beta E_j}.$$

Opnieuw kan men laten zien dat het gevonden extremum een maximum is.

d. Deze opgave demonstreert in een zeer eenvoudig geval belangrijke en kenmerkende eigenschapppen van het microkanonieke en het kanonieke ensemble.

Onderdeel b geeft een kansverdeling die aan het *microkanonieke ensemble* doet denken. Het resultaat van b betekent in de context van de statistische fysica:

de eis van maximale entropie, zonder verdere condities, leidt wiskundig tot een kansverdeling met gelijke kansen voor de mogelijke uitkomsten; dit is de essentie van het microkanoniek ensemble.

Onderdeel c geeft een kansverdeling die aan het *kanonieke ensemble* herinnert. In de context van de statistische fysica betekent het resultaat van c: *de eis van maximale entropie, onder voorwaarde dat een bepaalde kansgrootheid, de energie, een gegeven gemiddelde heeft, leidt wiskundig tot een kansverdeling voor de mogelijke uitkomsten die evenredig is met een 'Boltzmann factor' $e^{-\beta E_j}$; dit is de essentie van het kanoniek ensemble*.

OPGAVE 99-52

Geef de afleiding van de op pagina 28 van 'Grondbegrippen ...' gegeven uitdrukkingen voor het gemiddelde deeltjesaantal $\overline{N}$ en het kwadraat van de standaardafwijking $(\Delta N)^2$ in het grootkanonieke ensemble.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-52

Het gemiddelde deeltjesaantal $\overline{N}$ is gedefiniëeerd als

$$\begin{aligned}
\overline{N} &= \sum_{N=0}^{\infty} N \int_{\Gamma^N} \rho_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \\
&= \frac{1}{\Xi(\beta,V,\lambda)} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta H_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N)} d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \\
&= \frac{1}{\Xi(\beta,V,\lambda)} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} Z_N(\beta,V) = \\
&= \frac{1}{\Xi(\beta,V,\lambda)} \frac{\partial}{\partial\lambda} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} Z_N(\beta,V) \right) = \\
&= \frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial\lambda} \ln \Xi.
\end{aligned}$$

Voor de afleiding van de uitdrukking voor $(\Delta N)^2 = \overline{N^2} - (\overline{N})^2$ berekenen we eerst $\overline{N^2}$ als

$$\begin{aligned}
\overline{N^2} &= \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \int_{\Gamma^N} \rho_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \\
&= \frac{1}{\Xi(\beta,V,\lambda)} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta H_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N)} d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \\
&= \frac{1}{\Xi(\beta,V,\lambda)} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} Z_N(\beta,V) = \\
&= \frac{1}{\Xi(\beta,V,\lambda)} \frac{\partial^2}{\partial\lambda^2} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} Z_N(\beta,V) \right) = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \lambda^2}.
\end{aligned}$$

Dit kunnen we schrijven als

$$\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\Xi\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\lambda}\right)=\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\lambda}\right)^2+\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\lambda}\right).$$

Met

$$(\overline{N})^2=\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\lambda}\right)^2$$

geeft dit

$$(\Delta N)^2=\overline{N^2}-\left(\overline{N}\right)^2=\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial\lambda}\right)=\frac{\partial\overline{N}}{\partial\lambda}.$$

OPGAVE 99-53

In de formulering van de thermodynamica met als basisgrootheden U, V en bovendien M, de totale hoeveelheid materie, voldoet de entropie S volgens de eerste en tweede hoofdwet, als functie van deze drie variabelen, aan de relatie

$$dS=\frac{1}{T}dU+\frac{P}{T}dV-\frac{\mu}{T}dM.$$

Hieruit volgt dat voor $T=T(U,V,M)$ geldt

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,M}.$$

We nemen aan dat S een *extensieve* grootheid is. Bewijs dat T *intensief* is.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-53

We schrijven de partiële afgeleide in de thermodynamische relatie

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,M}.$$

expliciet als een limiet, dus als

$$\frac{1}{T(U,V,M)}=\lim_{\Delta\to 0}\frac{1}{\Delta}\left(S(U+\Delta,V,M)-S(U,V,M)\right).$$

Voor een reëel getal $\lambda\neq 0$ heeft men dan

$$\frac{1}{T(\lambda U,\lambda V,\lambda M)}=\lim_{\Delta\to 0}\frac{1}{\Delta}\left(S(\lambda U+\Delta,\lambda V,\lambda M)-S(\lambda U,\lambda V,\lambda M)\right)=$$

$$=\lim_{\Delta\to 0}\frac{1}{\Delta}\left(S(\lambda(U+\Delta/\lambda),\lambda V,\lambda M)-S(\lambda U,\lambda V,\lambda M)\right).$$

De entropie S is een extensieve grootheid, d.w.z.

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda M) = \lambda S(U, V, M),$$

voor alle reële $\lambda \neq 0$. We kunnen daarom schrijven

$$\frac{1}{T(\lambda U, \lambda V, \lambda M)} = \lim_{\Delta \to 0} \frac{\lambda}{\Delta} \left(S(U + \Delta/\lambda, V, M) - S(U, V, M) \right).$$

Noem $\Delta/\lambda = \Delta'$. Daarmee krijgen we

$$\frac{1}{T(\lambda U, \lambda V, \lambda M)} = \lim_{\Delta' \to 0} \frac{1}{\Delta'} \left(S(U + \Delta', V, M) - S(U, V, M) \right) =$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,M} (U, V, M) = \frac{1}{T(U, V, M)}.$$

Hieruit volgt

$$T(\lambda U, \lambda V, \lambda M) = T(U, V, M),$$

voor alle reële $\lambda \neq 0$, hetgeen wil zeggen dat T een intensieve grootheid is. Dit moest worden bewezen.

OPGAVE 99-54

(Bewerking van Opgave 6 uit de syllabus)

a. We bezien een systeem $\mathcal{S}$ bestaande uit een vaste hoeveelheid gas in een container met variabel volume V. Het wordt omhuld door een zeer veel groter systeem $\mathcal{S}'$ waarmee het in evenwicht is. De wand tussen de twee systemen laat warmte-uitwisseling toe en is bovendien zodanig dat het volume V van de container variabel is. (Denk aan een gewichtsloze en wrijvingsloze zuiger in een cylinder tussen het kleine en het grote systeem.) Daardoor legt $\mathcal{S}'$ zijn eigen constante temperatuur T *en* druk P aan $\mathcal{S}$ op. Men gebruikt voor een dergelijk systeem $\mathcal{S}$ de formulering van de thermodynamica waarin P en T de basisgrootheden zijn, en waarin men verder als centrale grootheid de *Gibbs vrije energie* G heeft, gedefiniëerd als

$$G = U - TS + PV.$$

De combinatie van eerste en tweede hoofdwet geeft een uitdrukking voor de differentiaal dG in termen van de differentialen dP en dT.

Leidt deze uitdrukking af. Wat zijn in deze opzet van de thermodynamica de afgeleide grootheden? Geef de vergelijkingen die deze grootheden uitdrukken in P en T.

b. Microscopisch-statistische wordt deze situatie beschreven door het *isotherme-isobare* ensemble. Dit is een ensemble met twee parameters, de al bekende parameter β en een nieuwe parameter die we hier even θ noemen. De normering van dit ensemble als kansverdeling leidt tot de *isotherme-isobare toestandsintegraal*

$$\Delta(\theta, \beta) = \int_0^\infty e^{-\theta V} Z(\beta, V) dV,$$

met daarin $Z(\beta, V)$ de kanonieke partitiefunctie.

Wat is de dimensie van θ en $\Delta(\theta, \beta)$? Probeer uit bovenstaande gegevens de kansverdeling te reconstrueren die bij dit ensemble hoort. (Aanwijzing: denk aan het groot-kanonieke ensemble, in het bijzonder aan het feit dat we dat niet kunnen beschrijven met een kansdichtheid op één faseruimte.) Leidt hiermee een uitdrukking voor het gemiddelde $\overline{V}$ af.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-54

a. De eerste hoofdwet luidt $dU = dQ - PdV$ en de tweede $dQ = TdS$. Samen geeft dit

$$dU = TdS - PdV.$$

Uit de definitie van G volgt

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP.$$

Deze twee combineren leidt tot de gevraagde uitdrukking van dG in dP en dT, n.l.

$$dG = VdP - SdT.$$

Door het invoeren van G kan men U als basisgrootheid elimineren. De twee basisgrootheden worden dan P en T. De uitdrukking voor dG zegt ons dat nu V en S de afgeleide grootheden zijn, en met daarbij de thermodynamische relaties

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

die deze grootheden in P en T uitdrukken.

b. Omdat de factor $e^{-\theta V}$ dimensieloos is, moet de dimensie van θ gelijk zijn aan [lengte]$^{-3}$. De dimensie van $Z(\beta, V)$ is [actie]^{3N}, zoals direct volgt uit de in 4.1 gegeven definitie

$$Z(\beta, V) = \int_\Gamma e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} \, d\vec{r} d\vec{p}.$$

De extra integratie over V in de definitie van $\Delta(\theta, \beta)$ geeft dan dat de dimensie van $\Delta(\beta, P)$ gelijk is aan $[\text{actie}]^{3N}[\text{lengte}]^3$ is.

Het is duidelijk dat het volume V in deze situatie een *kansgrootheid* is. We moeten dus bij het middelen met behulp van dit ensemble middelen over verschillende waarden van V. Omdat de faseruimte Γ o.a. van het volume V afhangt, betekent dit dat we, net als bij het groot-kanoniek ensemble, niet genoeg hebben aan één faseruimte, en dat we een *verzameling* faseruimten moeten gebruiken, één faseruimte Γ_V voor iedere continue waarde van V. (Bij het grootkanonieke ensemble gebruiken we een *rij* faseruimten Γ_N, omdat N in tegenstelling tot V een discrete variabele is.) De kansverdeling van het groot-kanonieke ensemble wordt beschreven door een rij kansdichtheden ρ_N, hier ligt het voor de hand één kansdichtheidsfunctie te gebruiken die behalve van $\vec{r}$ en $\vec{p}$ ook van de continue variabele V afhangt, dus een functie $\rho(V, \vec{r}, \vec{p})$. De normering van deze kansdichtheid heeft de vorm

$$\int_0^\infty \int_{\Gamma_V} \rho(V, \vec{r}, \vec{p})\, dV d\vec{r} d\vec{p} = 1.$$

We vergelijken dit met de uitdrukking voor $\Delta(\theta, \beta)$ die immers met deze normering te maken heeft,

$$\Delta(\theta, \beta) = \int_0^\infty e^{-\theta V} Z(\beta, V) dV = \int_0^\infty \int_{\Gamma_V} e^{-\beta H_V(\vec{r}, \vec{p}) - \theta V}\, dV d\vec{r} d\vec{p}.$$

Dit schrijven we als

$$\int_0^\infty \int_{\Gamma_V} \frac{1}{\Delta(\theta, \beta)}\, e^{-\beta H_V(\vec{r}, \vec{p}) - \theta V}\, dV d\vec{r} d\vec{p} = 1.$$

Dit suggereert onmiddelijk dat de kansdichtheid die we zoeken gelijk is aan

$$\rho(V, \vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{\Delta(\theta, \beta)}\, e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p}) - \theta V}.$$

Het gemiddelde $\overline{V}$ is gedefiniëerd als

$$\overline{V} = \int_0^\infty \int_{\Gamma_V} V\, \rho(V, \vec{r}, \vec{p})\, dV d\vec{r} d\vec{p} =$$

$$= \int_0^\infty \frac{V}{\Delta(\theta, \beta)}\, e^{-\theta V} \left[\int_{\Gamma_V} e^{-\beta H_V(\vec{r}, \vec{p})} d\vec{r} d\vec{p} \right] dV =$$

$$= \frac{1}{\Delta(\theta, \beta)} \int_0^\infty V\, e^{-\theta V} Z(\beta, V)\, dV.$$

Dit kunnen we met behulp van de afgeleide naar θ schrijven als

$$-\frac{1}{\Delta(\theta, \beta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^\infty e^{-\theta V} Z(\beta, V)\, dV = -\frac{1}{\Delta(\theta, \beta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \Delta(\theta, \beta).$$

Het gevraagde gemiddelde is dus

$$\overline{V} = -\frac{1}{\Delta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Delta = -\frac{\partial}{\partial\theta}\ln\Delta.$$

In het geval van het groot-kanoniek ensemble hadden we in de uitdrukking voor $d\Phi$ de term $-M d\mu$ en in de kansverdeling een factor $e^{-\lambda N} = e^{-\lambda M/m}$. Dat leidde tot de relatie $-\lambda/m = \beta\mu$. Hier staat in de uitdrukking voor dG de term VdP en in de kansverdeling een factor $e^{-\theta V}$. Dit suggereert de relatie $\theta = \beta P$. Dit klopt ook wat betreft dimensies.

OPGAVE 99-55

(Bewerking van Opgave 7 uit de syllabus van Denteneer)

Gegeven een verzameling atomen met massa m op een rechte lijn op posities $x_1, \ldots, x_N$, die zich kunnen bewegen binnen een interval $[0, L]$. Ze kunnen elkaar niet passeren, d.w.z. er moet steeds gelden $0 < x_1 < x_2 < \ldots < x_N < L$. De Hamiltoniaan van het systeem is

$$H_L(x_1, \ldots, x_N, p_1, \ldots, p_N) = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m} + V(x_1, \ldots, x_N),$$

met de potentiaal V gegeven als

$$V(x_1, \ldots, x_N) = u(x_1) + \sum_{j=1}^{N-1} u(x_{j+1} - x_j) + u(L - x_N).$$

Daarbij is u een potentiaal, die de wisselwerking beschrijft tussen twee naburige deeltjes en bovendien tussen het eerste deeltje, respectievelijk het laatste deeltje, en de 'wand' aan de linkerkant, respectievelijk de rechterkant. We veronderstellen dat $u(x)$ snel naar 0 gaat voor $x \to +\infty$. We denken het 'volume' van het systeem, dus de plaats L van het rechtereindpunt, tot stand gekomen als gevolg van de wisselwerking van het systeem van deeltjes met de 'wanden', d.w.z. de randen van het interval $[0, L]$.

In de statistisch-mechanische beschrijving van deze situatie kunnen we daarom de plaats L van het rechtereindpunt ook als een *kansvariable* beschouwen, op een analoge manier als het deeltjesaantal N bij een systeem met doorlaatbare wanden. Dit leidt tot het gebruik van het in Opgave 99-54 ingevoerde *isotherme-isochore ensemble* – met natuurlijk L inplaats van V – en met dezelfde interpretatie van de parameter θ.

a. De in Opgave 99-54 gedefiniëerde isotherme-isochore partitiefunctie $\Delta(\theta, \beta)$ heeft voor dit model de vorm

$$\Delta(\theta, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} [\xi(\theta, \beta)]^{N+1}.$$

Laat dit zien en leid daarbij de uitdrukking voor de functie $\xi(\theta, \beta)$ af. (Aanwijzing: ga in de integraal voor $\Delta(\theta, \beta)$ van de variabelen $x_1, \ldots, x_N, L$ over naar $x_1, x_2 - x_1, \ldots, x_N - x_{N-1}$ en $L - \sum_{j=1}^N y_j$.)

b. Gebruik de thermodynamische formules van Opgave 99-54, met $G = G(P, T)$ als centrale functie, met de identificatie $\theta = \beta P$ en natuurlijk $\beta = (k_B T)^{-1}$, met daarbij verder nog de relatie $G = -k_B T \ln(\alpha \Delta)$, om het 'volume' L uit te drukken in P en T. (α is weer een onbepaalde constante, met dimensie [actie]$^{-N}$[lengte]$^{-1}$.) Wat is de relatie van deze thermodynamische grootheid L met de in de formules voor het ensemble voorkomende variabele L?

c. Stel dat het systeem *ideaal* is, d.w.z. met $u \equiv 0$. Bereken voor deze situatie de partitiefunctie $\Delta(\theta, \beta)$ en vervolgens $L = L(P, T)$.

d. Doe het zelfde voor een 'harde bollen potentiaal', gegeven door $u(y) = +\infty$ voor $0 < y < a$, en $u(y) = 0$ voor $y > a$.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-55

a. De uitdrukking voor $\Delta(\theta, \beta)$ kunnen we schrijven als de $(2N+1)$-voudige integraal

$$\Delta(\theta, \beta) = \int_0^\infty dL\, e^{-\theta L} \left[\int_{\Gamma_L} dx_1 \ldots dx_N dp_1 \ldots dp_N\, e^{-\beta H_L(x_1, \ldots, x_N, p_1, \ldots, p_N)} \right].$$

Met integratie over de variabelen $p_1, \ldots p_N$ wordt dit

$$\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} \int_0^\infty dL\, e^{-\theta L} \left[\int_{0<x_1<\ldots<x_N<L} dx_1 \ldots dx_N\, e^{-\beta V(x_1, \ldots, x_N)} \right].$$

Voer nu in de nieuwe integratievariabelen $y_1 = x_1$ en $y_j = x_j - x_{j-1}$, voor $j = 2, \ldots, N$, met de inverse transformatieformules $x_j = \sum_{k=1}^j y_k$. Merk op dat het integratiegebied voor deze N variabelen bepaald wordt door de conditie $0 < y_1 + \ldots + y_N < L$, met $y_j > 0$, voor alle j. De uitdrukking voor $Z(\beta, L)$ wordt daarmee

$$\Delta(\theta, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} \int_0^\infty dL\, e^{-\theta L}$$
$$\left[\int_{y_j>0\,;\,0<y_1+\ldots+y_N<L} dy_1 \ldots dy_N\, e^{-\beta(\sum_{j=1}^N u(y_j) + u(L - \sum_{j=1}^N y_j))} \right].$$

Ga nu van de variabelen $y_1, \ldots, y_N$ en L over op $y_1, \ldots, y_{N+1}$, met $y_{N+1} = L - \sum_{j=1}^N y_j$. Merk daarbij op dat we dan een integraal krijgen, over het $(N+1)$-dimensionale gebied bepaald door de condities $y_j > 0$, voor $j = 1, \ldots, N+1$, zonder verdere restricties. We vinden, na enige herschikking,

$$\Delta(\theta, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} \int_0^\infty \ldots \int_0^\infty dy_1 \ldots dy_{N+1}\, e^{-\sum_{j=1}^{N+1}(\theta y_j + \beta u(y_j))}.$$

Deze integraal kan worden gefactoriseerd tot

$$\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} \left[\int_0^\infty dy\, e^{-(\theta y+\beta u(y))}\right]^{N+1} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}} [\xi(\theta,\beta)]^{N+1},$$

met

$$\xi(\theta,\beta) = \int_0^\infty dy\, e^{-(\theta y+\beta u(y))}.$$

Opmerking: We kunnen bovenstaande afleiding ook beschrijven met behulp van een Dirac delta-functie. Schrijf de integraal

$$\int_0^\infty dL\, e^{-\theta L} \left[\int_{y_j>0\,;\,y_1+\ldots+y_N<L} dy_1\ldots dy_N\, e^{-\beta(\sum_{j=1}^N u(y_j)+u(L-\sum_{j=1}^N y_j)}\right]$$

als een integraal met een extra variabele en een δ-functie

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty dL\, e^{-\theta L} \left[\int_{y_j>0} dy_1\ldots dy_{N+1}\, \delta(L-\sum_{j=1}^{N+1} y_j)\, e^{-\beta\sum_{j=1}^{N+1} u(y_j)}\right] = \\
&= \int_0^\infty \ldots \int_0^\infty dL\, dy_1\ldots dy_{N+1}\, \delta(L-\sum_{j=1}^{N+1} y_j)\, e^{-\sum_{j=1}^{N+1}(\theta y_j+\beta u(y_j))} = \\
&= \int_0^\infty \ldots \int_0^\infty dy_1\ldots dy_{N+1}\; e^{-\sum_{j=1}^{N+1}(\theta y_j+\beta u(y_j))},
\end{aligned}$$

etc.

b. De Gibbs vrije energie wordt verkregen uit de partitiefunctie met de formule $G = -k_BT\ln(\alpha\Delta)$ en geeft vervolgens door partiële differentiatie het 'volume' L, als

$$L = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -k_BT\left(\frac{\partial \ln(\alpha\Delta)}{\partial P}\right)_T = -\frac{k_BT}{\Delta}\left(\frac{\partial\Delta}{\partial P}\right)_T.$$

Met $\Delta = (2\pi m/\beta)^{N/2}\xi^{N+1}$ wordt dit

$$L = -K_BT(N+1)\frac{1}{\xi}\left(\frac{\partial\xi}{\partial P}\right)_T.$$

Daarin is ξ, met de identificaties $\theta = \beta P$ en $\beta = (k_BT)^{-1}$, gelijk aan

$$\xi = \int_0^\infty dy\, e^{-(Py+u(y))/k_BT}.$$

Deze *thermodynamische grootheid* L moeten we identificeren met het *ensemble gemiddelde* $\overline{L}$ van de *kansgrootheid* L horende bij het *microscopische niveau*.

c. Voor $u\equiv 0$ vinden we direct

$$\xi = \int_0^\infty e^{-Py/k_BT} dy = \frac{k_BT}{P}\int_0^\infty e^{-t}dt = \frac{k_BT}{P}$$

en dus
$$\Delta = (2\pi m k_B T)^{\frac{N}{2}} \left(\frac{k_B T}{P}\right)^{N+1}.$$
Daarmee door te differentiëren
$$L = -k_B T P \left(\frac{\partial}{\partial P} P^{-1}\right)_T = (N+1)\frac{k_B T}{P}.$$
Voor grote N, dus met $N+1 \simeq N$, mag deze relatie benaderd worden door $L = k_B T N/P$, of
$$PL = N k_B T,$$
de ideale gaswet voor dit 1-dimensionale systeem.

d. We berekenen $\xi(\theta, \beta)$ als
$$\xi(\theta,\beta) = \int_a^\infty e^{-\theta y} dy = \frac{1}{\theta} e^{-\theta a} = \frac{k_B T}{P} e^{-\frac{aP}{k_B T}}.$$
Hiermee
$$L = -k_B T (N+1) \frac{1}{\xi} \left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T = -k_B T (N+1)\, P\, e^{\frac{aP}{k_B T}} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{e^{-\frac{aP}{k_B T}}}{P}\right)_T =$$
$$= k_B T (N+1) \left(P^{-1} + \frac{a}{k_B T}\right).$$
Deze relatie kan worden geschreven als
$$PL = k_B T (N+1) \left(1 + \frac{aP}{k_B T}\right),$$
of voor grote N, met $N+1 \simeq N$,
$$PL = k_B T N \left(1 + \frac{aP}{k_B T}\right),$$
een in eerste orde in a van de 'ideale gaswet' afwijkende toestandsvergelijking.

OPGAVE 99-56

Bezie een gas in een container met volume V, beschouwd als een klassiek systeem van N puntdeeltjes met massa m. We veronderstellen dat de deeltjes bewegen in een potentiaal die alleen van de posities en niet van de snelheden van de deeltjes afhangt. We gebruiken het kanonieke ensemble bij absolute temperatuur $T = (\beta k_B)^{-1}$ voor de statistisch-mechanische beschrijving van dit systeem.

a. Bereken de kansdichtheid voor de kinetische energie van één deeltje. Bereken het daarbij horende gemiddelde en de standaarddeviatie.

b. Geef een de gemeenschappelijke kansdichtheid voor v_s en v'_t, de s^{de}, respectievelijk t^{de} component van de snelheid van twee verschillende deeltjes. Zijn v_s en v'_t afhankelijk of onafhankelijk als kansgrootheden? Geef bij het antwoord op deze vraag een korte motivering.

(Gebruik bij deze opgave zonodig de in 4.4 en 4.5 van 'Grondbegrippen ...' afgeleide resultaten.)

UITWERKING VAN OPGAVE 99-56

a. Het gemiddelde van de kinetische energie $E_1 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ van één deeltje is gegeven door de formule

$$\langle E_1 \rangle = \int_{R^3} \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z,$$

met

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2k_BT},$$

de in Sectie 4.5 van 'Grondbegrippen ...', afgeleide formule voor de gemeenschappelijke kansdichtheid voor de drie componenten van de snelheid van een deeltje. We gaan over op bolcoöordinaten v, ϕ en θ volgens de formules

$$\begin{aligned} v_x &= v \sin\phi \sin\theta \\ v_y &= v \cos\phi \sin\theta \\ v_z &= v \cos\theta. \end{aligned}$$

Dit geeft, met $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta\, dv d\phi d\theta$,

$$\langle E_1 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2\, e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_BT} v^2\, dv.$$

Met

$$E_1 = \frac{1}{2}mv^2, \quad v = \sqrt{\frac{2E_1}{m}}, \quad dv = \frac{1}{m}\left(\frac{m}{2E_1}\right)^{\frac{1}{2}} dE_1,$$

wordt dit, na enige herschikking,

$$\langle E_1 \rangle = \int_0^\infty E_1\, g(E_1) dE_1,$$

met daarin

$$g(E_1) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_BT)^{3/2}}\, E_1^{1/2} e^{-E_1/K_BT},$$

de gevraagde kansdichtheid voor E_1. We kunnen de waarde van $\overline{E_1}$ verkrijgen door de bovenstaande integraal te berekenen, evenals de waarde van $(\Delta E_1)^2$

door berekening van een soortgelijke integraal, met $(E_1 - \overline{E_1})^2$ in plaats van E_1 in de integrand.

We hebben gezien dat de berekeningen voor de gemiddelde kinetische energie in het kanoniek ensemble, zoals we die hierboven hebben uitgevoerd, *niet* afhangen van de gebruikte potentiaal $V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ af. We kunnen daarom deze potentiaal gelijk aan 0 nemen. We hebben daarmee de situatie van het ideale gas, waarin de kinetische energie gelijk is aan de totale energie. Een ideaal systeem van N in het kanoniek ensemble bestaat uit N onafhankelijke 1-deeltjes systemen. De gezochte $\overline{E_1}$ en ΔE_1 zijn dus de gemiddelde waarde en de standaarddeviatie van de *totale* energie van een 1-deeltjes systeem in het kanoniek ensemble. Deze waarden zijn berekend in 'Grondbegrippen …', Sectie 4.4. We krijgen daarmee voor de kinetische energie E_1 van één deeltje in een algemeen niet-ideaal systeem

$$\langle E_1 \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad \Delta E_1 = \sqrt{\frac{3}{2}}\, k_B T.$$

b. We berekenen de covariantie $\langle v_s\, v'_t \rangle$ van de s^{de} component van de snelheid van een deeltje met de t^{de} component van de snelheid van een ander deeltje als het gemiddelde van de covarianties $\langle (\vec{v}_{i_1})_s\, (\vec{v}_{i_2})_t \rangle$, voor alle verschillende paren deeltjes i_1 en i_2. Dit geeft

$$\begin{aligned}
\langle v_s v'_t \rangle &= \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i_1 < i_2} \langle (\vec{v}_{i_1})_s (\vec{v}_{i_2})_t \rangle = \\
&= \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i_1 < i_2} \\
&\int_\Gamma (\vec{v}_{i_1})_s (\vec{v}_{i_2})_t \rho(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N)\, d\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N d\vec{p}_1 \ldots d\vec{p}_N,
\end{aligned}$$

met

$$\rho(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z(\beta, V)}\, e^{-\beta(\sum_{j=1}^N \vec{p}_j^{\,2}/2m \,+\, V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)}$$

de kansdichtheid van het kanonieke ensemble. Deze is symmetrisch in de variabelen $\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N$. Alle covarianties $\langle (\vec{v}_{i_1})_s (\vec{v}_{i_2})_t \rangle$, voor $i_1 < i_2$, zijn daarom gelijk, en we mogen dus voor $\langle v_s v'_t \rangle$ een willekeurige $\langle (\vec{v}_{i_1})_s (\vec{v}_{i_2})_t \rangle$ nemen, bijvoorbeeld $\langle (\vec{v}_1)_s (\vec{v}_2)_t \rangle$. We krijgen op die manier

$$\begin{aligned}
&\langle v_s v'_t \rangle = \\
&= \frac{1}{Z(\beta, V)} \int_\Gamma (\vec{v}_1)_s\, (\vec{v}_2)_t e^{-\beta(\sum_{j=1}^N \vec{p}_j^{\,2}/2m \,+\, V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N d\vec{p}_1 \ldots d\vec{p}_N.
\end{aligned}$$

We kunnen zowel in de integraal als in de uitdrukking voor $Z(\beta, V)$ integreren over de variabelen $\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N$. Dit geeft dezelfde factor $Q_N(\beta, V)$ die daarom kan worden weggelaten. Verder kan direct over alle $\vec{p}_j$ behalve de componenten $(\vec{p}_1)_s$ en $(\vec{p}_2)_t$ worden integreerd, waardoor we een uiteindelijke voorfactor $(2\pi m/\beta)^{-1}$ krijgen. Dit geeft

$$\langle v_s v_t' \rangle = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{-1} \int_{R^2} (\vec{v}_1)_s (\vec{v}_2)_t \, e^{-\frac{\beta}{2m}((\vec{p}_1)_1^2 + (\vec{p}_2)_2^2)} \, d(\vec{p}_1)_s d(\vec{p}_2)_t .$$

We schrijven weer $(\vec{v}_1)_s = v_s$ en $(\vec{v}_2)_t = v_t'$. Ook gaan we over op de nieuwe integratievariabelen $v_s = (\vec{p}_1)_s/m$, $v_t' = (\vec{p}_2)_t/m$ en schrijven $\beta = (k_B T)^{-1}$. We krijgen dan tenslotte

$$\langle v_s v_t' \rangle = \int_{R^2} v_s \, v_t' f_{st}(v_s, v_t') \, dv_s dv_t' ,$$

met

$$f_{st}(v_s, v_t') = \frac{m}{2\pi k_B T} \, e^{-m(v_s^2 + v_t'^2)/2k_B T} ,$$

de gevraagde gemeenschappelijke kansdichtheid voor de variabelen v_s en v_t'. Deze kan worden geschreven als een product

$$f_{st}(v_s, v_t') = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-mv_s^2} \cdot \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-mv_t'^2} ,$$

dus als het product van de kansverdelingen voor de afzonderlijke snelheden v_s en v_t', zoals afgeleid in Sectie 4.5 van 'Grondbegrippen …'. Dit betekent dat de v_s en v_t' als kansgrootheden *onafhankelijk* zijn.

OPGAVE 99-57

a. Bezie een quantummechanisch systeem. We geven de Hilbert-ruimte van dit systeem aan als $\mathcal{H}$, het inwendig product in $\mathcal{H}$ als $(\cdot,\cdot)$, etc.. Neem een vaste toestandsvector ϕ_0, dus genormeerd als $||\phi_0|| = (\phi_0, \phi_0)^{1/2} = 1$. We voeren een operator $\hat{\rho}$ in, gedefiniëerd door zijn werking op een willekeurige vector ψ, met behulp van de formule

$$\hat{\rho}\psi = (\phi_0, \psi)\phi_0 .$$

Laat zien dat $\hat{\rho}$ een *dichtheidsoperator* is, d.w.z. een hermitische operator, met niet-negatieve eigenwaarden waarvan de som gelijk is aan 1. (Aanwijzing: laat zien dat geldt $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$.)

b. Een quantum ensemble, d.w.z. een dichtheidsoperator $\hat{\rho}$, geeft voor een iedere observabele $\hat{A}$, een gemiddelde waarde $\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A})$. Voor de in a gedefiniëerde dichtheidsoperator $\hat{\rho}$ wordt dit een eenvoudige uitdrukking gebaseerd op de toestandsvector ϕ_0. Leid deze uitdrukking af.

c. Maak de in a ingevoerde $\hat{\rho}$ tijdsafhankelijk door in plaats van de toestandsvector ϕ_0 de oplossing van de Schrödinger-vergelijking te nemen, die op $t = 0$ gelijk is aan ϕ_0, d.w.z. neem de tijdsafhankelijke vector $\phi_0(t)$, met $\phi_0(0) = \phi_0$, die voldoet aan de vergelijking

$$\frac{d}{dt}\phi_0(t) = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\phi_0(t),$$

met $\hat{H}$ de Hamilton-operator van het quantumsysteem. Waarom is de aldus gedefiniëerde $\hat{\rho}(t)$ weer een dichtheidsoperator? Laat zien dat $\rho(t)$ voldoet aan de evolutievergelijking

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{\rho}(t)\right].$$

Voor welke toestandsvectoren ϕ_0 krijgen we een stationnair ensemble?

d. Zeg kort iets over de betekenis van de verkregen resultaten.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-57

a. Men ziet direct in dat de aldus gedefiniëerde toevoeging: $\psi \mapsto \hat{\rho}\psi$, voor iedere $\psi \in \mathcal{H}$, lineair is, dus $\hat{\rho}$ is een (lineaire) operator in $\mathcal{H}$. Er geldt algemeen voor het inwendig product

$$(\phi_1, \phi_2) = \overline{(\phi_2, \phi_1)}$$

en

$$\lambda(\phi_1, \phi_2) = (\lambda^*\phi_1, \phi_2) = (\phi_1, \lambda\phi_2),$$

voor elk tweetal vectoren ϕ_1 en ϕ_2 in $\mathcal{H}$, en voor elk complex getal λ. Dit geeft, voor ieder tweetal vectoren ψ_1 en ψ_2,

$$\begin{aligned}
&(\psi_1, \hat{\rho}\psi_2) = \\
&= (\psi_1, (\phi_0, \psi_2)\phi_0) = (\phi_0, \psi_2)\,(\psi_1, \phi_0) = \\
&= (\overline{(\psi_1, \phi_0)}\phi_0, \psi_2) = ((\phi_0, \psi_1)\phi_0, \psi_2) = \\
&= (\hat{\rho}\psi_1, \psi_2),
\end{aligned}$$

oftewel $\hat{\rho}^* = \hat{\rho}$, dus $\hat{\rho}$ is hermitisch. Er geldt verder

$$\hat{\rho}(\hat{\rho}\psi) = (\phi_0, \hat{\rho}\psi)\phi_0 = (\phi_0, (\phi_0, \psi)\phi_0)\phi_0 = (\phi_0, \psi)(\phi_0, \phi_0)\phi_0.$$

Vanwege de normering van ϕ_0 is dit gelijk aan $(\phi_0, \psi)\phi_0 = \hat{\rho}\psi$. We hebben dus $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$. Hieruit volgt dat $\hat{\rho}$ alleen de getallen 0 en 1 als eigenwaarden kan hebben. Er geldt

$$\hat{\rho}\phi_0 = (\phi_0, \phi_0)\phi_0 = \phi_0,$$

d.w.z. ϕ_0 zelf is een eigenvector van $\hat{\rho}$ bij eigenwaarde 1. De operator $\hat{\rho}$ voert een willekeurige vector in $\mathcal{H}$ over in 0 of in een scalair veelvoud van ϕ_0, dus ϕ_0 is de enige eigenvector bij eigenwaarde 1, alle andere eigenvectoren hebben eigenwaarde 0. Het eigenwaardenspectrum van $\hat{\rho}$ bestaat dus uit de niet-ontaarde waarde 1 en de oneindig ontaarde waarde 0. Hiermee is bewezen dat ρ de eigenschappen van een dichtheidsoperator heeft.

b. Een dichtheidsoperator $\hat{\rho}$ heeft een orthonormaal basis van eigenvectoren $\{\phi_j\}$. Hieruit kan direct worden afgeleid dat voor het gemiddelde kan worden geschreven $\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr }(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_j \rho_j A_{jj} = \sum_j \rho_j(\phi_j, \hat{A}\phi_j)$, met ρ_j de eigenwaarden van $\hat{\rho}$. De hier ingevoerde $\hat{\rho}$ heeft één eigenvector ϕ_0 bij eigenwaarde $\rho_0 = 1$, en verder alleen eigenvectoren bij eigenwaarde 0. We kunnen een bijbehorende orthonormaal basis kiezen, met de gegeven ϕ_0 als eerste vector. In de som $\sum_j \rho_j(\phi_j, \hat{A}\phi_j)$ blijft dan alleen de term $(\phi_0, \hat{A}\phi_0)$ over. We krijgen op deze manier dus als resultaat

$$\langle\hat{A}\rangle = (\phi_0, \hat{A}\phi_0).$$

c. Voor een oplossing $\phi_0(t)$ van de Schrödinger-vergelijking geldt

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}(\phi_0(t), \phi_0(t)) = \left(\frac{d}{dt}\phi_0(t), \phi_0(t)\right) + \left(\phi_0(t), \frac{d}{dt}\phi_0(t)\right) = \\
&= \left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\phi_0(t), \phi_0\right) + \left(\phi_0(t), -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\phi_0(t)\right) = \\
&= \frac{i}{\hbar}\left[(\hat{H}\phi_0(t), \phi_0(t)) - (\phi_0(t), \hat{H}\phi_0(t))\right],
\end{aligned}$$

hetgeen 0 is vanwege het hermitisch zijn van $\hat{H}$. Dit betekent dat de normering van $\phi_0(t)$ niet in de tijd verandert; $\phi_0(t)$ is dus op elk tijdstip t een fysische toestand die daarom volgens de gegeven procedure een dichtheidsoperator geeft.

De tijdsevolutie van $\hat{\rho}(t)\psi$ wordt – voor een willekeurige vector ψ in $\mathcal{H}$ – gegeven door

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t)\right)\psi = \frac{d}{dt}(\hat{\rho}(t)\psi) = \frac{d}{dt}((\phi_0(t), \psi)\phi_0(t)) = \\
&= \left(\frac{d}{dt}(\phi_0(t), \psi)\right)\phi_0(t) + (\phi_0(t), \psi)\left(\frac{d}{dt}\phi_0(t)\right) = \\
&= \left(\frac{d}{dt}\phi_0(t), \psi\right)\phi_0(t) + (\phi_0(t), \psi)\left(\frac{d}{dt}\phi_0(t)\right) = \\
&= \frac{i}{\hbar}\left((\hat{H}\phi_0(t), \psi)\phi_0(t) - (\phi_0(t), \psi)(\hat{H}\phi_0(t))\right) = \\
&= \frac{i}{\hbar}\left((\phi_0(t), \hat{H}\psi)\phi_0(t) - \hat{H}((\phi_0(t), \psi)\phi_0(t))\right) = \\
&= \frac{i}{\hbar}(\hat{\rho}(t)\hat{H}\psi - \hat{H}\hat{\rho}(t)\psi) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)]\psi.
\end{aligned}$$

Dit geldt voor iedere vector ψ in $\mathcal{H}$, dus hebben we

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$$

als operatorvergelijking voor de tijdsafhankelijkheid van $\hat{\rho}(t)$.

De dichtheidsoperator $\hat{\rho}(t)$ projecteert willekeurige vectoren ψ in $\mathcal{H}$ op – of liever in de richting van – de vector $\phi_0(t)$. Voor een stationnaire $\hat{\rho}(t)$ moet daarom

$\phi_0(t)$ op een fasefactor na gelijk aan $\phi_0(0) = \phi_0$ zijn, m.a.w. ϕ_0 moet een eigenvector van $\hat{H}$ zijn. Dus $\phi_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\phi_0$. Merk nog op dat deze fasefactor in de definitie van de bij $\phi_0(t)$ behorende dichtheidsoperator $\hat{\rho}(t)$ wegvalt.

d. De resultaten van deze opgave vertellen ons dat het idee van het berekenen van een gemiddelde met behulp van een dichtheidsmatrix, zoals dat in de quantum-statistische mechanica wordt gebruikt, het gewone begrip quantummechanische gemiddelde – of 'verwachtingswaarde', gebaseerd op een toestandsvector, als bijzonder geval omvat. Daarbij is de in *Grondbegrippen ...* voor een dichtheidsmatrix gepostuleerde tijdsevolutie consistent met de gebruikelijke tijdsontwikkeling van een toestandsvector als oplossing van de Schrödingervergelijking.

OPGAVE 99-58

De bedoeling van deze opgave is om te laten zien dat we, door naar een deelsysteem van een gegeven quantumsysteem te kijken, het begrip *dichtheidsoperator* of *dichtheidsmatrix* op een natuurlijke manier kunnen verkrijgen uit het gewone begrip verwachtingswaarde.

Bezie een quantummechanisch systeem $\mathcal{S}'$ met een Hilbert-ruimte $\mathcal{H}'$ van toestanden $\psi'(\vec{r}')$. We hebben in $\mathcal{S}'$ een orthonormaal basis $\{\phi_1'(\vec{r}'), \phi_2'(\vec{r}'), \ldots\}$. Het inwendig product in $\mathcal{H}'$ is op de gebruikelijke manier gedefiniëerd als

$$(\psi_1', \psi_2')' = \int \psi_1'^{\,*}(\vec{r}')\, \psi_2'(\vec{r}')\, d\vec{r}'.$$

Een en ander betekent dat we een toestand ψ' kunnen schrijven als $\psi' = \sum_j c_j \phi_j'$ en dat de matrix-elementen van een operator $\hat{A}'$ gegeven worden door middel van de formule $A'_{jk} = (\phi_j', \hat{A}'\phi_k')'$.

We bezien daarnaast een soortgelijk maar niet identiek tweede quantumsysteem $\mathcal{S}''$, met Hilbert-ruimte $\mathcal{H}''$, toestandsfuncties $\psi''(\vec{r}'')$, een orthonormaal basis $\{\phi_1''(\vec{r}''), \phi_2''(\vec{r}''), \ldots\}$, inwendig product

$$(\psi_1'', \psi_2'')'' = \int \psi_1''^{\,*}(\vec{r}'')\, \psi_2''(\vec{r}'')\, d\vec{r}'',$$

etc..

We stellen deze twee systemen samen tot één quantumsysteem $\mathcal{S}$ met een toestandsruimte $\mathcal{H}$, bestaande uit toestandsfuncties $\psi(\vec{r}', \vec{r}'')$ en met inwendig product

$$(\psi_1, \psi_2) = \int\int \psi_1^*(\vec{r}', \vec{r}'')\, \psi_2(\vec{r}', \vec{r}'')\, d\vec{r}'\, d\vec{r}''.$$

De orthonormaal bases in $\mathcal{H}'$ en $\mathcal{H}''$ geven een orthonormaal basis $\{\phi_{jk}\}$ in $\mathcal{H}$ volgens

$$\phi_{jk}(\vec{r}', \vec{r}'') = \phi_j'(\vec{r}')\, \phi_k''(\vec{r}'').$$

Een willekeurige ψ in $\mathcal{H}$ kan worden ontwikkeld als $\psi = \sum_j \sum_k c_{jk}\phi_{jk}$; de matrix-elementen van een operator $\hat{A}$ worden gegeven als $A_{jk;lm} = (\phi_{jk}, \hat{A}\phi_{lm})$.

a. Een operator $\hat{A}'$ in $\mathcal{H}'$, met matrix-elementen $A'_{jl} = (\phi'_j, \hat{A}'\phi'_l)'$, geeft op een voor de hand liggende manier een operator in $\mathcal{H}$, die we eveneens aangeven als $\hat{A}'$, en die de matrix-elementen $A'_{jk;lm}$ heeft. Druk deze $A'_{jk;lm}$ uit in de A'_{jl}.

b. Een op één genormeerde toestandsfunctie ψ in $\mathcal{H}$ geeft voor iedere obervabele grootheid, d.w.z. hermitische operator $\hat{A}$, een gemiddelde of verwachtingswaarde $\langle \hat{A} \rangle_\psi = (\psi, \hat{A}\psi)$. Druk $\langle \hat{A} \rangle$ in de matrix-elementen $A_{jk;lm}$ uit, door ψ te ontwikkelen naar de $\{\phi_{jk}\}$.

c. Doe het zelfde voor een operator $\hat{A}'$, een operator die dus bij het deelsysteem $\mathcal{S}'$ hoort. Laat in het bijzonder zien dat dit een uitdrukking geeft van de vorm

$$\langle \hat{A}' \rangle = \sum_j \sum_l \rho'_{lj} A'_{jl}.$$

d. We kunnen deze ρ'_{jk} opvatten als de matrix-elementen van een operator in $\mathcal{H}'$, ten opzichte van de ϕ'_j. Laat zien dat deze matrix de eigenschappen van een *dichtheidsmatrix* heeft, d.w.z. (1) hermitisch is, (2) alleen eigenwaarden heeft die positief of nul zijn, en (3) spoor 1 heeft. (Aanwijzing voor (2): bewijs eerst dat alle eigenwaarden van een hermitische operator $\hat{B}$ positief of nul zijn als $(\psi, \hat{B}\psi) \geq 0$, voor alle ψ.)

e. Geef in woorden een algemene fysische interpretatie van hetgeen in deze opgave gevonden is.

UITWERKING VAN OPGAVE 99-57

a. De operator $\hat{A}'$ in $\mathcal{H}'$ definiëert op een voor de hand liggende manier een operator in $\mathcal{H}$: in termen van de basis $\{\phi_{jk}\}$ werkt deze nieuwe $\hat{A}'$ als

$$(\hat{A}'\phi_{jk})(\vec{r}', \vec{r}'') = (\hat{A}'\phi'_j)(\vec{r}')\, \phi''_k(\vec{r}'').$$

Dit geeft voor het gevraagde matrix-element

$$\begin{aligned}
A'_{jk;lm} &= \int\!\!\int \phi^*_{jk}(\vec{r}', \vec{r}'')\, (\hat{A}'\phi_{lm})(\vec{r}', \vec{r}'')\, d\vec{r}'d\vec{r}'' = \\
&= \int\!\!\int \phi'^*_j(\vec{r}')\, \phi''^*_k(\vec{r}'')\, (\hat{A}'\phi'_l)(\vec{r}')\, \phi''_m(\vec{r}'')\, d\vec{r}'d\vec{r}'' = \\
&= \left(\int \phi'^*_j(\vec{r}')\, (\hat{A}'\phi'_l(\vec{r}')\, d\vec{r}' \right) \left(\int \phi''^*_k(\vec{r}'')\phi''_m(\vec{r}'')\, d\vec{r}'' \right) = \\
&= (\phi'_j, \hat{A}'\phi'_l)'\, (\phi''_k, \phi''_m)'' = A'_{jl}\, \delta_{km}.
\end{aligned}$$

b. We ontwikkelen ψ als $\psi = \sum_{jk} c_{jk}\phi_{jk}$. Hiermee berekenen we

$$\langle\hat{A}\rangle_\psi = (\psi, \hat{A}\psi) = \Big(\sum_{jk} c_{jk}\phi_{jk}\,,\ \hat{A}\sum_{lm} c_{lm}\phi_{lm}\Big) =$$
$$= \sum_{jk}\sum_{lm} c^*_{jk}c_{lm}(\phi_{jk}, \hat{A}\phi_{lm}) = \sum_{jk}\sum_{lm} c^*_{jk}c_{lm}A_{jk;lm}.$$

c. Combinatie van de resultaten van a en b geeft

$$\langle\hat{A}'\rangle_\psi = \sum_{jk}\sum_{lm} c^*_{jk}c_{lm}A_{jk;lm} = \sum_{jk}\sum_{lm} c^*_{jk}c_{lm}A'_{jl}\delta_{km} =$$
$$= \sum_{jl}\Big(\sum_k c^*_{jk}c_{lk}\Big)A'_{jl} = \sum_{jl}\rho'_{jl}A'_{jl},$$

met

$$\rho'_{jl} = \sum_k c^*_{jk}c_{lk}.$$

d. We bewijzen dat ρ'_{lj} de eigenschappen van een dichtheidsmatrix heeft:

(1) Er geldt, met $*$ steeds complexe conjugatie van getallen,

$$(\rho'_{lj})^* = \left(\sum_k c^*_{jk}c_{lk}\right)^* = \sum_k c_{jk}c^*_{lk} = \sum_k c^*_{lk}c_{jk} = \rho'_{jl},$$

hetgeen bewijst dat de matrix ρ'_{lj} *hermitisch* is.

(2) Alle eigenwaarden van een hermitische operator $\hat{B}$ zijn positief of nul als voor alle ψ geldt $(\psi, \hat{B}\psi) \geq 0$. Het bewijs van deze bewering is zeer eenvoudig: als $(\psi, \hat{B}\psi) \geq 0$ voor *alle* ψ, dan geldt dat in het bijzonder voor een (op één genormeerde) eigenvector ϕ. Voor de bij ϕ behorende eigenwaarde β hebben we

$$(\phi, \hat{B}\phi) = (\phi, \beta\phi) = \beta(\phi, \phi) = \beta.$$

Daarmee is bewezen dat alle eigenwaarden van $\hat{B}$ positief of nul zijn.

Bij de matrix ρ'_{jl} hoort een operator $\hat{\rho}'$ in $\mathcal{H}'$ volgens $(\phi'_l, \hat{\rho}'\phi'_j)' = \rho'_{lj}$. Bezie een willekeurige vector ψ' in $\mathcal{H}'$. Deze kan geschreven worden als $\psi' = \sum_l \xi'_l\phi'_l$. Voor het inwendig product $(\psi', \hat{\rho}'\psi')$ vinden we

$$\Big(\Big(\textstyle\sum_l \xi'_l\phi'_l\Big), \hat{\rho}'\Big(\textstyle\sum_j \xi'_j\phi'_j\Big)\Big) = \textstyle\sum_{lj} \xi'^*_l\xi'_j(\phi'_l, \hat{\rho}'\phi'_j) = \displaystyle\sum_{lj} \xi'^*_l\xi'_j\rho'_{lj} =$$
$$= \sum_{lj} \xi'^*_l\xi'_j\Big(\sum_k c^*_{jk}c_{lk}\Big) = \sum_{jkl} \xi'^*_l\xi'_j c^*_{jk}c_{lk} =$$
$$= \sum_k \Big(\sum_l \xi'^*_l c_{lk}\Big)\Big(\sum_j \xi'_j c^*_{jk}\Big) = \sum_k \Big|\sum_l \xi'^*_l c_{lk}\Big|^2 \geq 0.$$

Hieruit volgt dat eigenwaarden van de operator $\hat{\rho}'$, en dus ook van de matrix ρ'_{lj}, positief of nul zijn, hetgeen we wilden bewijzen.

(3) We nemen voor $\hat{A}'$ de eenheidsoperator $1'$ in $\mathcal{H}'$. Dit substitueren we in het resultaat van c. We vinden dan

$$\langle 1' \rangle_\psi = (\psi, 1' \, \psi) = \sum_{jl} \rho'_{lj} \delta_{jl} = \sum_j \rho'_{jj} = 1.$$

Dit betekent dat het spoor van de matrix ρ'_{lj} gelijk is aan 1, hetgeen we nog moesten bewijzen.

Hiermee hebben we aangetoond dat de matrix ρ'_{lj} de drie eigenschappen heeft van een dichtheidsmatrix.

e. Fysische interpretatie: In *deze* situatie blijken de gemiddelden die we voor de observabelen van een gegeven quantumsysteem met behulp van een dichtheidsmatrix berekenen te kunnen worden opgevat als afkomstig te zijn van gewone verwachtingswaarden ten opzichte van één toestandsfunctie in een groter systeem dat het gegeven systeem omvat.