FISIKA ESTATISTIKOA - 4. AZTERKETATXOA

MARTIN GRAO

Solido xurgatzailea

Solido baten gainazalean N_0 sare-puntu xurgatzaile dago. Solidoa ukipen termikoan da bero-iturri batekin eta, gainera, xurgatu ditzakeen A motako molekulez osatutako gas idealarekin ere bai. Gas idealaren presioa da p_0.

Gaseko A molekulek badute egitura, horrexegatik xurgatuta daudean bi orientaziotan egon daitezke:

- *α orientazioan molekularen portaera da ϵ_a energiako bi mailako sistemarena eta haren luzera l_a da*
- *β orientazioan, energia da ϵ_b eta molekula bi egoeratan egon daiteke eta haren luzera l_b da*

Gainera, ezaguna da puntu xurgatzaileek gehien jota 4 molekula xurgatu dezaketela. Berebat ezaguna da xurgatutako partikulak τ tentsio konstantean mantenduta daudela.

1- Lortu xurgatutako molekulez osatutako multzoari dagokion partizio-funtzio egokiena, hots, enuntziatuan aipatutako datuak kontuan hartuz eraiki beharrekoa (gutxienez, akademikoki). Arrazonatu eta justifikatu dena.

Ariketa hau multzo makrokanonikoa erabiliz ebatziko dugu. Horretarako, suposatu egin behar dugu puntu xurgatzaile guztiak identikoak eta independenteak direla. Enuntziatuan argi geratzen ez den arren, kontsideratuko dugu α orientazioan partikulek izan ditzaketen energiak 0 eta ε_a direla. Horretaz gain, partikulak bereizgarriak direla suposatuko dugu, puntu xurgatzailean bata bestearen atzean sartzen baitira.

Lehenik, τ tentsio batenpean dagoen l luzerako partikulak duen energia kalkulatuko dugu. $F = -\nabla U$ denez:

$$\varepsilon = -\int \tau \, d\vec{l} = -\vec{\tau} \cdot \vec{l} = -\tau l$$

N_0 puntu xurgatzaileren partizio-funtzioa kalkulatzea da gure helburua, baina prozedura errazteaarren, hasiera batean gure sistema puntu xurgatzaile bakarra kontsideratuko dugu. Puntu xurgatzaile batek xurgatu ditzakeen lau partikulak identikoak eta independenteak direnez, bakar baten partiziofuntzioaren bidez kalkulatuko ditugu lau partikulenak. Multzo makrokanonikoan honela definitzen da puntu xurgatzaile baten partizio-funtzioa:

$$\zeta = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N(T, V, \tau)$$

non $\lambda = e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ eta $Z_N(T, V, \tau)$ puntu xurgatzaileko N partikulari dagokion partizio-funtzioa den.

Horretaz gain, lehen esan bezala, puntu xurgatzaile batean sar daitezkeen lau partikulak identikoak eta independenteak direnez,

$$Z_N(T, V, \tau) = [Z_1(T, V, \tau)]^N$$

non $Z_1(T, V, \tau)$ partikula bakarraren partizio-funtzio kanonikoa den.

Gasa ideala denez, erraz kalkulatu dezakegu zein izango den λ. Gas idealaren partizio funtzio kanonikoa ezaguna dugu. Kontsideratzen badugu, gasaren partikulak bakarrik higitu egiten direla:

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

Z_1 partikula bakarraren partizio-funtzioa da, hau da,

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

non $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ den. Hori dela eta, Helmholtzen energia askea hurrengoa da:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T (N \ln Z_1 - \ln N!)$$

Stirling-en hurbilketa aplikatzen badugu,

$$F = -k_B T (N \ln Z_1 - N \ln N + N)$$

$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$ denez,

$$\mu = -k_B T (\ln Z_1 - \ln N - 1 + 1) = -k_B T (\ln Z_1 - \ln N) = k_B T \ln \frac{N}{Z_1}$$

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3\right)$$

$\lambda = e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ denez,

$$\lambda = \frac{N}{V} \lambda_T^3$$

Eta gas idealaren egoera ekuazioa mekanikoa erabiliz,

$$pV = nRT = nN_A k_B T = N k_B T$$

$$\boxed{\lambda = \frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3}$$

Puntu xurgatzaile batean sartzen den partikula bat lau egoera desberdinetan egon daiteke:

$\boldsymbol{\alpha}$		$\boldsymbol{\beta}$	
0	$\boldsymbol{\varepsilon_a}$	$\boldsymbol{\varepsilon_b}$	$\boldsymbol{\varepsilon_b}$
x			
	x		
		x	
			x

Taula 1: Puntu-xurgatzaile baten barneko partikula baten egoera posibleak

Beraz, aurreko dena laburbilduz, hurrengoa da puntu xurgatzaile baten barneko partikula bakarraren partizio-funtzioa:

$$Z_1 = e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}$$

Aurretik azaldutako guztiagatik:

$$\zeta = \sum_{N=0}^{4} \lambda^N \left[e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}} \right]^N$$

$$\zeta = 1 + \lambda \left[e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}\right] + \lambda^2 \left[e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}\right]^2 +$$
$$\lambda^3 \left[e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}\right]^3 + \lambda^4 \left[e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}\right]^4$$

Lehen partikula bakarraren partizio-funtzioarekin lau partikulena ondorioztatu dugun era berean ondorioztatu dezakegu orain N_0 puntu xurgatzaileren partizio-funtzioa. Izan ere, hurrengoa beteko da:

$$\zeta_{osoa} = \zeta^{N_0}$$

Beraz,

$$\zeta_{osoa} = \left[\sum_{N=0}^{4} \lambda^N \left[e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}\right]^N\right]^{N_0}$$

2- Demagun, oraingo honetan, apurtxo bat aldatu direla puntu xurgatzaileen geometria eta, ondorioz, α orientazioan baino ezin dituztela partikulak xurgatu eta, gainera, 2 baino ez. Oraingo honetan, aurreko τ konstanteko tentsiopean berebat egonik.

- **Lortu estaltzea. Lortuko duzun adierazpenean gas idealaren p_0 presioa agertarazi behar duzu**
- **Lortu xurgatutako molekulez osatutako makromolekulen batez besteko luzera.**
- **Zer luzera izango luke, batezbestean, xurgatutako horiek guztiak elkarren segidan jarritakoan lortuko genuekeen makro-makromolekulak?**

Oraingoan, partikulak bakarrik bi egoera desberdinetan egon daitezke: 0 edo ε_a energiekin, bi egoerek l_a luzera dutelarik. Hortaz, aurreko ataleko prozedura bera jarraituz:

$$Z = \sum_{N=0}^{2} \lambda^N \left[e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right]^N$$

Adierazpen honetan lehen lortutako λ sartzen badugu:

$$\zeta = \sum_{N=0}^{2} \left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right)^N \left[e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right]^N$$

Eta hau garatuz,

$$\zeta = 1 + \left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right) \left(e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right) + \left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right)^2 \left(e^{-2\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_a - 2l_a}{k_B T}} + e^{2\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)$$

Batezbestean xurgatutako partikula kopurua honakoa izango da:

$$< N >= P(1) N_0 + P(2) 2N_0$$

$$< N >= \frac{\left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right) \left(e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)}{\zeta} N_0 + \frac{\left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right)^2 \left(e^{-2\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_a - 2l_a}{k_B T}} + e^{2\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)}{\zeta} 2N_0$$

Hori dela eta, estaldura hurrengoa izango da:

$$\frac{< N >}{N_0} = \frac{\left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right) \left(e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)}{\zeta} + 2 \frac{\left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right)^2 \left(e^{-2\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_a - 2l_a}{k_B T}} + e^{2\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)}{\zeta}$$

Xurgatutako molekulez osatutako makromolekulen batez besteko luzera kalkultzeko, antzeko era batean egingo dugu.

$$< l >= P(1) l_a + 2P(2) l_a$$

Beraz,

$$< l >= \frac{\left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right) \left(e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)}{\zeta} l_a + 2 \frac{\left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right)^2 \left(e^{-2\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_a - 2l_a}{k_B T}} + e^{2\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)}{\zeta} l_a$$

Puntu xurgatzaile guztiak identikoak eta independenteak direnez, batezbestean, xurgatutako horiek guztiak elkarren segidan jarritakoan lortuko genuekeen makro-makromolekulen luzera honako hau izango lizateke:

$$< l >= \left[\frac{\left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right) \left(e^{-\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)}{\zeta} + 2 \frac{\left(\frac{p_0}{k_B T} \lambda_T^3 \right)^2 \left(e^{-2\frac{\varepsilon_a - l_a \tau}{k_B T}} + 2e^{-\frac{\varepsilon_a - 2l_a}{k_B T}} + e^{2\frac{l_a \tau}{k_B T}} \right)}{\zeta} \right] l_a N_0$$

3- Errepikatu aurreko atala (osorik), onartuz, oraingo honetan geometria aldaketak β orientazioan baino ez molekulak onartzera behartzen dituela puntu xurgatzaileak.

Kasu honetan, bi egoera posible ditugu, baina biak dira ε_b energiakoak eta l_b luzerakoak. Beraz, endekapena 2-koa da. Aurretik egin dugun bezala, partizio-funtzioa idatziko dugu:

$$\zeta = \sum_{N=0}^{2} \lambda^N \left[2e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}\right]^N$$

Aurreko adierazpena garatuz,

$$\zeta = 1 + 2\lambda e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}} + 4\lambda^2 e^{-2\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}$$

Eta λ-ri dagokion adierazpena sartuz,

$$\zeta = 1 + 2\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right) e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}} + 4\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right)^2 e^{-2\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}$$

Batezbestean xurgatutako partikula kopurua honakoa izango da:

$$< N >= \frac{2\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right) e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}}{\zeta} N_0 + \frac{4\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right)^2 e^{-2\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}}{\zeta} 2N_0$$

Eta ondorioz, estaldura,

$$\frac{< N >}{N_0} = \frac{2\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right) e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}}{\zeta} + \frac{8\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right)^2 e^{-2\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}}{\zeta}$$

Xurgatutako molekulez osatutako makromolekulen batez besteko luzera lehen bezala kalkulatuko dugu:

$$< l >= \frac{2\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right) e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}}{\zeta} l_b + \frac{8\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right)^2 e^{-2\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}}{\zeta} l_b$$

Lehen bezala, puntu xurgatzaile guztiak identikoak eta independenteak direnez, batezbestean, xurgatutako horiek guztiak elkarren segidan jarritakoan lortuko genuekeen makro-makromolekulen luzera honako hau izango lizateke:

$$< L >= \left[\frac{2\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right) e^{-\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}}{\zeta} + \frac{8\left(\frac{p_0}{k_B T}\lambda_T^3\right)^2 e^{-2\frac{\varepsilon_b - l_b \tau}{k_B T}}}{\zeta}\right] l_b N_0$$

4- Nola aldatuko litzateke partizio-funzioa xurgatutakoan molekulak osziladore harmoniko kuantikoak badira, ω_a eta ω_b maiztasun angeluar propiokoak haiek? 1. ataleko hipotesiak baliagarri dira: 4 molekula gehien jota xurgatuta, luzerak l_a eta l_b eta β orientazioan, jakina, kasu honetan, ez dago endakapenik.

Oraingoan, partikulen energia osziladore kuantikoarena izango da, hau da, $(\frac{1}{2}+n)\hbar\omega$. Beraz, α eta β egoeretan energia posibleak berdinak izango dira, baina luzerak, lehen bezala, desberdin.

Hori dela eta, hurrengoa izango da partikula bakarraren partizio-funtzioa:

$$Z_1 = \left[e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \sum_{n_a=0}^{\infty} e^{-\frac{(\frac{1}{2}+n_a)\hbar\omega_a}{k_B T}} + e^{\frac{l_b \tau}{k_B T}} \sum_{n_b=0}^{\infty} e^{-\frac{(\frac{1}{2}+n_b)\hbar\omega_b}{k_B T}} \right]$$

Bestalde, $\left| -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right| < 1$ denez, ditugun batukariak serie geometriko konbergenteak dira.

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(a+n)b} = \frac{e^{b-ab}}{e^b - 1}$$

Hortaz,

$$Z_1 = \left[e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_a}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{k_B T}} - 1} + e^{\frac{l_b \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_b}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_b}{k_B T}} - 1} \right]$$

Eta lehen bezala, puntu xurgatzaile baten partizio-funtzioa honela definitzen da:

$$\zeta = \sum_{N=0}^{4} \lambda^N \left[Z_1(T, V, \tau) \right]^N$$

$$\zeta = \sum_{N=0}^{4} \lambda^N \left[e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_a}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{k_B T}} - 1} + e^{\frac{l_b \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_b}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_b}{k_B T}} - 1} \right]^N$$

$$\begin{aligned} \zeta =& 1 + \lambda \left[e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_a}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{k_B T}} - 1} + e^{\frac{l_b \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_b}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_b}{k_B T}} - 1} \right] + \lambda^2 \left[e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_a}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{k_B T}} - 1} + e^{\frac{l_b \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_b}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_b}{k_B T}} - 1} \right]^2 + \\ & \lambda^3 \left[e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_a}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{k_B T}} - 1} + e^{\frac{l_b \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_b}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_b}{k_B T}} - 1} \right]^3 + \lambda^4 \left[e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_a}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{k_B T}} - 1} + e^{\frac{l_b \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_b}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_b}{k_B T}} - 1} \right]^4 \end{aligned}$$

Puntu xurgatzaile guztien partizio-funtzioa kalkulatzeko,

$$\zeta_{osoa} = \zeta^{N_0}$$

$$\zeta_{osoa} = \left[\sum_{N=0}^{4} \lambda^N \left[e^{\frac{l_a \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_a}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{k_B T}} - 1} + e^{\frac{l_b \tau}{k_B T}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_b}{2k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_b}{k_B T}} - 1} \right]^N \right]^{N_0}$$