

Moderne Theoretische Physik IIIa WS 18/19

Prof. Dr. Alexander Mirlin
Dr. Stefan RexLösungen zu Blatt 6
Besprechung: 15.01.2019

1. Adsorption von Gas an einer Oberfläche (3 + 7 + 5 + 8 = 23 Punkte)

Eine Oberfläche ist in Kontakt mit einem Gas. Temperatur T und chemisches Potential μ des Gases seien bekannt. An N Stellen der Oberfläche können Gasmoleküle adsorbiert werden. Durch die Adsorption verringert sich die Energie eines Gasmoleküls um den Wert Δ .

- Wie groß ist die Fugazität der adsorbierten Moleküle im Vergleich zu den freien Gasmolekülen (im Gleichgewicht)?
- Wir betrachten das System der adsorbierten Moleküle. Berechnen Sie das großkanonische Potential Ω . Dabei soll erkennbar sein, dass Ω proportional zu N ist.
- Welcher Anteil der Oberfläche ist im Gleichgewicht durch das Adsorbat bedeckt, d.h. welcher Anteil der N Stellen ist durch ein Molekül besetzt? Geben Sie das Ergebnis in Abhängigkeit von T , Δ und μ an.
- Nehmen Sie nun an, dass es sich um ein ideales Gas handelt (Teilchenmasse m) und nicht μ sondern der Druck P bekannt ist. Bestimmen Sie die Fugazität des idealen Gases und geben Sie dann das Ergebnis aus (c) in Abhängigkeit von T , Δ und P an.

Hinweis: In der Vorlesung wurde das ideale Gas im kanonischen Ensemble behandelt. Dies lässt sich leicht auf das großkanonische Ensemble erweitern. Setzen Sie die Teilchenzahl, die Sie aus dem großkanonischen Potential erhalten, in die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases ein.

Lösung:

- Im Gleichgewicht muss natürlich $\mu_{\text{adsorbiert}} = \mu_{\text{frei}}$ und $T_{\text{adsorbiert}} = T_{\text{frei}}$ gelten. Damit sind auch beide Fugazitäten gleich.
- Wir bezeichnen die Anzahl adsorbierter Moleküle mit n . Für ein gegebenes n existieren $\binom{N}{n}$ Möglichkeiten, die Moleküle auf die N Andock-Stellen der Oberfläche zu verteilen. Die großkanonische Zustandssumme lautet

$$Z_G = \sum_j e^{-\beta(E_j - n_j\mu)} = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{\beta n(\Delta + \mu)} = (1 + e^{\beta(\Delta + \mu)})^N,$$

wobei j über alle möglichen Zustände läuft und $E_j = -n\Delta$. Wir erhalten damit das Potential

$$\Omega = -k_B T \ln Z_G = -k_B T N \ln(1 + e^{\beta(\Delta + \mu)}),$$

wobei offensichtlich $\Omega \propto N$.

(c) Die Teilchenzahl im Gleichgewicht folgt aus Z_G (oder Ω):

$$\langle n \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G = \frac{N e^{\beta(\Delta + \mu)}}{1 + e^{\beta(\Delta + \mu)}}$$

Der gesuchte Anteil der Oberfläche ist also

$$\frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\Delta + \mu)}} = \frac{1}{1 + z^{-1} e^{-\beta\Delta}},$$

wobei z die Fugazität bezeichnet.

(d) Im speziellen Fall eines idealen Gases kann z folgendermaßen durch Druck und Temperatur ausgedrückt werden. Aus der Vorlesung ist bekannt, dass im kanonischen Potential für das ideale Gas

$$Z(\mathcal{N}) = \frac{1}{\mathcal{N}!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{\mathcal{N}}.$$

Dabei ist λ_T die thermische de-Broglie-Wellenlänge (nur von m und T abhängig). Die Teilchenzahl ist \mathcal{N} (nicht mit N zu verwechseln). Außerdem wissen wir, wie die großkanonische Zustandssumme über die Fugazität mit der kanonischen Zustandssumme zusammenhängt:

$$Z_G = \sum_{\mathcal{N}} z^{\mathcal{N}} Z(\mathcal{N}) = \sum_{\mathcal{N}} \frac{1}{\mathcal{N}!} \left(\frac{Vz}{\lambda_T^3} \right)^{\mathcal{N}} = e^{Vz/\lambda_T^3}$$

Nun folgt die Teilchenzahl

$$\mathcal{N} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G = \frac{V}{\lambda_T^3} z.$$

Andererseits gilt die Zustandsgleichung $PV = Nk_B T$, also folgt für die Fugazität des idealen Gases $z = \beta \lambda_T^3 P$. Dies setzen wir in das Ergebnis aus (c) ein und erhalten:

$$\frac{\langle n \rangle}{N} = \left(1 + \frac{e^{-\beta\Delta}}{\beta \lambda_T^3 P} \right)^{-1}$$

2. Elektronengas im Magnetfeld

(4 + 7 + 4 = 15 Punkte)

Wir betrachten Elektronen, deren Bewegung auf die xy -Ebene beschränkt ist, in einem äußeren Magnetfeld B in z -Richtung. Aus der Quantenmechanik kennen Sie bereits die Landau-Niveaus mit den Energien

$$\varepsilon_n = 2\mu_B B \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Dabei ist jedes Niveau g -fach entartet mit

$$g = \frac{eBA}{\pi \hbar c}.$$

wenn das System den Flächeninhalt A hat.

Bemerkung: Wir betrachten in dieser Aufgabe nur den Beitrag der Bahnbewegung der Elektronen und vernachlässigen den Beitrag des Spins (Zeeman-Aufspaltung) zu ε_n . Dafür haben wir im Wert von g zweifache Spinentartung berücksichtigt.

- (a) Berechnen Sie das großkanonische Potential Ω . Beachten Sie dabei, dass Elektronen Fermionen sind.
- (b) Nähern Sie Ω für kleine Felder mithilfe der Euler-Maclaurin-Formel (bis zur ersten Ordnung) für eine Funktion $F(x)$:

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \frac{1}{24} \left[\frac{dF(x)}{dx} \right]_{x=0} + \int_0^{\infty} dx F(x).$$

Hinweis: $\int_0^{\infty} dx \ln(1 + e^{-x}) = \frac{\pi^2}{12}$.

- (c) Berechnen Sie aus Ω (in der Näherung aus (b)) die magnetische Suszeptibilität $\chi = \partial M / \partial B$. Entscheiden Sie, ob Paramagnetismus oder Diamagnetismus vorliegt.

Lösung:

- (a) Wie in der Vorlesung besprochen gilt für Fermionen

$$Z_G = \prod_{\lambda} Z_{\lambda} = \prod_{n=0}^{\infty} \prod_{k=1}^g (1 + e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)}).$$

Damit erhält man das Potential

$$\Omega = -k_B T \ln Z_G = -k_B T g \sum_{n=0}^{\infty} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_n - \mu)})$$

- (b) Mit $F(x) = \ln(1 + e^{-\beta(2\mu_B Bx - \mu)})$ gilt

$$\begin{aligned} \Omega &= -k_B T g \sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{\mu_B B g}{12} \frac{e^{\beta\mu}}{1 + e^{\beta\mu}} - k_B T g \int_0^{\infty} dx F(x) \\ &= \frac{1}{12} \frac{eA\mu_B B^2}{\pi\hbar c} \frac{1}{1 + e^{-\beta\mu}} - \frac{eA}{2\hbar c \pi \mu_B \beta^2} \int_{-\beta\mu}^{\infty} d\tilde{x} \ln(1 + e^{-\tilde{x}}) \\ &= \frac{1}{6} \frac{\mu_B^2 m_e A B^2}{\pi\hbar^2} \frac{1}{1 + e^{-\beta\mu}} + \Omega(B = 0) \end{aligned}$$

Dabei haben wir $\mu_B = e\hbar/2m_e c$ verwendet (in Gauß-Einheiten). Der erste Term beschreibt die Abhängigkeit vom Feld, während $\Omega(B = 0)$ eine B -unabhängige Konstante ist.

Hier ist es leider in der Aufgabenstellung zu einer Ungenauigkeit gekommen. Das angegebene Integral ist nur im Fall $\mu = 0$ hilfreich, was im Hinweis nicht erwähnt wurde. Der vom Feld unabhängige Term lautet dann:

$$\Omega(B = 0) = -\frac{\pi m_e A}{12\hbar^2 \beta^2}.$$

Für die folgende Aufgabe (c) ist dieser Term aber bedeutungslos.

(c)

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{\partial^2 \Omega}{\partial B^2} = -\frac{1}{3} \frac{\mu_B^2 m_e A}{\pi \hbar^2} \frac{1}{1 + e^{-\beta \mu}}$$

Da $\chi < 0$, führt die Bahnbewegung der Elektronen im Magnetfeld also zu diamagnetischem Verhalten, dem sogenannten Landau-Diamagnetismus. Der Beitrag des Spins der Elektronen (den wir hier vernachlässigt haben) zum magnetischen Verhalten wird später noch in der Vorlesung behandelt.

3. Verdünnte Lösung: chemisches Potential (7 + 5 = 12 Punkte, 14 Bonuspunkte)

Eine Substanz B sei in einem Lösungsmittel A gelöst.

- (a) Der Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{W}_{A,B}$ enthält die Energie des Lösungsmittels, des gelösten Stoffes und einen Wechselwirkungsterm. Notieren Sie damit in allgemeiner Form die großkanonische Zustandssumme für das Gesamtsystem. In einer verdünnten Lösung kann man nun für das chemische Potential annehmen, dass $|\beta \mu_B| \gg 1$ wobei $\mu_B < 0$. Daher kann man Z_G nach der Fugazität z_B entwickeln:

$$Z_G = Z_0 + Z_1 z_B + Z_2 z_B^2 + \dots$$

Welche physikalische Bedeutung haben Z_0 und Z_1 ? Notieren Sie das großkanonische Potenzial bis zur ersten Ordnung in z_B in Abhängigkeit von Z_0 und Z_1 .

Bemerkung: Die Entwicklung nach Potenzen der Fugazität im großkanonischen Ensemble bezeichnet man als Virialentwicklung.

- (b) Wir betrachten die Entwicklung nach z_B bis zur ersten Ordnung. Wie hängt μ_B von der Konzentration $c = N_B/N_A$ ab?
Hinweis: Berechnen Sie zuerst $\langle N_B \rangle$ aus Ω .
- (c) (7 Bonuspunkte) Bestimmen Sie nun die Abhängigkeit von μ_A von c .
Hinweis: Es existiert eine Maxwell-Relation zwischen μ_A und μ_B . Begründen Sie außerdem, dass $Z_1/Z_0 \propto N_A$.
- (d) (7 Bonuspunkte) Wir betrachten nun eine semipermeable Membran zwischen zwei Lösungen (aus den gleichen Stoffen), d.h. eine Membran, die nur von Teilchen des Lösungsmittels durchdrungen werden kann. Zeigen Sie, dass sich bei einem festen Konzentrationsunterschied Δc zwischen den beiden Lösungen ein Druckunterschied einstellt, der (in führender Ordnung) proportional zu Δc ist. Dies ist der sogenannte osmotische Druck.

Lösung:

- (a) Wir bezeichnen die möglichen Zustände des Systems mit $\{|\Psi\rangle\}$.

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{|\Psi\rangle} \langle \Psi | e^{-\beta(\hat{H} - \mu_A \hat{N}_A - \mu_B \hat{N}_B)} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{|\Psi\rangle} e^{-\beta[E(|\Psi\rangle) - \mu_A N_A(|\Psi\rangle) - \mu_B N_B(|\Psi\rangle)]} \\ &= \sum_{N_A} \sum_{N_B} \sum_{i(N_A, N_B)} e^{-\beta[E_A(N_A, i) + E_B(N_B, i) + E_{AB}(N_A, N_B, i)]} z_A^{N_A} z_B^{N_B} \end{aligned}$$

Dabei indiziert i alle weiteren Freiheitsgrade bei fester Teilchenzahl. In verdünnter Lösung ($z_B \ll 1$) können in der Potenzreihe

$$Z_G = \sum_{N_B} Z_{N_B} z_B^{N_B}$$

mit

$$Z_{N_B} = \sum_{N_A} \sum_{i(N_A, N_B)} e^{-\beta[E_A(N_A, i) + E_B(N_B, i) + E_{AB}(N_A, N_B, i)]} z_A^{N_A}, \quad (1)$$

Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden. Die ersten zwei Koeffizienten sind

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{N_A} \sum_{i(N_A)} e^{-\beta[E_A(N_A, i) + E_B(N_B=0, i) + E_{AB}(N_A, N_B=0, i)]} z_A^{N_A} \\ &= \sum_{N_A, i} e^{-\beta[E_A(N_A, i) - \mu_A N_A]} \\ &= Z_G^{(A)} \\ Z_1 &= \sum_{N_A} \sum_{i(N_A, N_B=1)} e^{-\beta[E_A(N_A, i) + E_B(N_B=1, i) + E_{AB}(N_A, N_B=1, i)]} z_A^{N_A}. \end{aligned}$$

Z_0 ist die großkanonische Zustandssumme des reinen Lösungsmittels. Z_1 ist die großkanonische Zustandssumme des Lösungsmittels in Anwesenheit von genau einem Teilchen des gelösten Stoffes. Das Potenzial lautet

$$\begin{aligned} \Omega &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_G = -\frac{1}{\beta} \ln \left[Z_0 \left(1 + \frac{Z_1}{Z_0} z_B \right) \right] = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G^{(A)} - \frac{1}{\beta} \underbrace{\ln \left(1 + \frac{Z_1}{Z_0} z_B \right)}_{= \frac{Z_1}{Z_0} z_B + \mathcal{O}(z_B^2)} \\ &\approx \Omega_A - \frac{1}{\beta} \frac{Z_1}{Z_0} z_B \end{aligned}$$

Da wir bereits in Z_G nur bis zur ersten Ordnung in z_B entwickelt haben, vernachlässigen wir Terme höherer Ordnung konsequenterweise auch in Ω .

(b) Mittlere Teilchenzahl:

$$N_B = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_B} = -\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_B} + \frac{1}{\beta} \frac{Z_1}{Z_0} \frac{\partial}{\partial \mu_B} e^{\beta \mu_B} = \frac{Z_1}{Z_0} e^{\beta \mu_B} = 0$$

$$\mu_B = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{Z_0 N_B}{Z_1} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{Z_0 N_A N_B}{Z_1 N_A} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{Z_0 N_A}{Z_1} \right) + \frac{1}{\beta} \ln c$$

Das chemische Potenzial des gelösten Stoffes skaliert also mit dem Logarithmus der Konzentration (der erste Term ist die freie Enthalpie pro Teilchen).

(c) Aus dem Differenzial der freien Energie, $dF = -SdT - pdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$, folgt die Maxwell-Relation:

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial N_B} = \frac{\partial^2 F}{\partial N_B \partial N_A} = \frac{\partial^2 F}{\partial N_A \partial N_B} = \frac{\partial \mu_B}{\partial N_A}$$

In μ_B aus (b) trägt nur der $(\ln c)$ -Term zur Ableitung nach N_A bei, nicht aber der erste Term, denn eine intensive Größe kann nicht explizit von der Systemgröße abhängig sein. Man kann sich auch überlegen, wie die Zustandssumme von der Systemgröße abhängt: in Z_1 gibt es genau ein Teilchen des gelösten Stoffes. Die Anzahl der möglichen Zustände (d.h., wo kann sich das Teilchen im System befinden) muss dann proportional zur Systemgröße sein ($Z_1/Z_0 \propto N_A$) und somit $N_A Z_0/Z_1 = \text{konst.}$ Das chemische Potenzial des Lösungsmittels ergibt sich nun durch Integration:

$$\mu_A = \mu_A(c=0) + \int_0^{N_B} \frac{\partial \mu_B}{\partial N_A} d\tilde{N}_B = \mu_A(0) - \frac{1}{\beta} \frac{N_B}{N_A} = \mu_A(0) - \frac{c}{\beta}$$

Im Gegensatz zu μ_B skaliert μ_A also linear und nicht logarithmisch mit der Konzentration.

- (d) Wir betrachten das chemische Potenzial μ_A als Funktion des Drucks und der Konzentration (die Temperatur ist konstant), $\mu(P, c)$, und entwickeln in erster Ordnung für kleine Konzentrationen und kleine Abweichungen vom Atmosphärendruck:

$$\begin{aligned} \mu_A(P, c) &= \mu_A(P = P_0, c = 0) + \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right|_{P=P_0} (P - P_0) + \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial c} \right|_{c=0} c \\ &\stackrel{(c)}{=} \mu_A(P = P_0, c = 0) + \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right|_{P=P_0} (P - P_0) - kTc \end{aligned}$$

Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Seiten (Index 1,2) der Membran ein:

$$\begin{aligned} \mu_1(P_1, c_1) &= \mu_2(P_2, c_1 + \Delta c) \\ \mu_A(P_0, 0) + \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right|_{P=P_0} (P_1 - P_0) - kTc_1 &= \mu_A(P_0, 0) + \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right|_{P=P_0} (P_2 - P_0) - kT(c_1 + \Delta c) \\ \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right|_{P=P_0} (P_2 - P_1) &= kT\Delta c \end{aligned}$$

Folglich ist

$$\Delta P = \frac{kT}{\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right)_{P=P_0}} \Delta c$$

und damit $\Delta P \propto \Delta c$.