Moderne Theoretische Physik III (Theorie F – Statistische Mechanik) SS 17

Prof. Dr. Alexander Mirlin
PD Dr. Igor Gornyi, Janina Klier

Musterlösung: Blatt 5
Besprechung: 26.05.2017

---

1. Entropie des Boltzmann-Gases: (8+6=14 Punkte)

Betrachten Sie ein System von N nichtwechselwirkenden ununterscheidbaren Teilchen (ohne interne Freiheitsgrade) im dreidimensionalen Raum (Volumen V). Nehmen Sie an, dass die Gesamtenergie E des Gases erhalten bleibt.

(a) Ausgehend von der mikrokanonischen Gleichgewichtsverteilung leiten Sie die Entropie $S(U, V, N)$ des idealen Gases im klassischen Limes her.

Lösung:

Die mikrokanonische Verteilungsfunktion ist durch

$$\rho(\vec{x}) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Sigma(E)\Delta E}, & E < H(\vec{x}) < E + \Delta E, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

gegeben. Hier ist $\Sigma(E)$ die $(2ND-1)$-dimensionale Oberfläche konstanter Gesamtenergie einer $2DN$-dimensionalen Kugel. Bei einem klassischen nichtrelativistischen idealen Gas mit N Teilchen gilt für die Gesamtenergie:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$$

Im Folgenden werden wir das Volumen $\Omega(E)$ und daraus mit $\Sigma(E) = d\Omega(E)/dE$ die Oberfläche (für $D = 3$) berechnen. Das Volumen $\Omega(E)$ einer $6N$-dimensionalen Kugel im Phasenraum lautet:

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3p_i d^3q_i}{(2\pi\hbar)^3} \Theta\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} - E \right).$$

Der Faktor $1/N!$ berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Teilchen.
Die Integration über die Ortskoordinaten führt zu dem Faktor V^N. Die verbleibende Integration im Impulsraum wird analog zu Aufgabe 2b Blatt 4 in Kugelkoordinaten ausgeführt. Mit der radialen Koordinate $p = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} p_i^2}$ dies führt zu

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^{3N}p \, \Theta\left(\frac{p^2}{2m} - E \right) = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \sigma_{3N} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp p^{3N-1},$$

wobei die Oberfläche einer Einheitskugel im n-dimensionalen Raum durch

$$\sigma_n = \frac{2\,\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} \tag{1}$$

gegeben ist (s. Aufgabe 2 Blatt 4 und die Bemerkung unten). Daher erhalten wir

$$\Omega(E) \;=\; \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}(2mE)^{3N/2}}{3N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}.$$

Die $(6N-1)$-dimensionale Oberfläche lautet nun

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N!\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{E}.$$

Die Entropie $S(E,V,N)$ kann aus

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle$$

berechnet werden. Zudem kann man im thermodynamischen Limes großer N die Stirling-Formel (Aufgabe 1 Blatt 1) und mit der Definition der Gammafunktion über die Fakultät die Näherung

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \approx \left(\frac{3N}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

mit der Eulerschen Zahl e verwenden. Dies führt zu

$$S = -k_B \ln\left(\frac{1}{\Sigma(E)\Delta E}\right) \underbrace{\approx}_{N\gg 1} Nk_B \ln\left(\frac{8V\,(\pi m E)^{3/2}}{3^{3/2}(2\pi\hbar)^3 N^{5/2}}\right) + \frac{5}{2}Nk_B. \qquad (2)$$

Bemerkung:
Man kann die Oberfläche σ_n einer Einheitskugel im n-dimensionalen Raum mit Hilfe der Integrale der Funktion

$$f(z_1,\ldots,z_n) = \exp\left(-\tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} z_i^2\right)$$

in kartesischen Koordinaten und in Kugelkoordinaten bestimmen:

$$\int f\, dV_n \;=\; \prod_{i=1}^{n}\left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\tfrac{1}{2}z_i^2\right)\, dz_i\right] = (2\pi)^{\frac{n}{2}}, \qquad (3)$$

$$\int f\, dV_n \;=\; \sigma_n \int_0^{\infty} dr\, r^{n-1} \exp\left(-\tfrac{1}{2}r^2\right) \underbrace{=}_{t=r^2/2} 2^{\frac{n-2}{2}}\sigma_n \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-t} t^{\frac{n-2}{2}}\, dt}_{\Gamma(n/2)}. \qquad (4)$$

Vergleichen liefert Gl. (1), wobei $\Gamma(x)$ die Eulersche Gammafunktion ist.

(b) Aus $S(U,V,N)$ finden Sie die Temperatur, den Druck und das chemische Potential.
Lösung:
Wir gehen aus von der Entropie, Gl. (2), die wir in Aufgabe 1(a) berechnet haben. Im mikrokanonische Ensemble ist die innere Energie festgelegt: $U = E$. Also gilt für die Funktion S offensichtlich $S = S(U,V,N)$. Dann benutzen wir die „thermodynamische Fundamentalbeziehung“:

$$TS \;=\; U + pV - \mu N \qquad \Rightarrow \qquad S \;=\; \frac{U + pV - \mu N}{T}$$

Wir berechnen das Differential

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} dU + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U,N} dV - \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{V,U} dN = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

damit erhalten wir dann:

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} = \frac{3}{2}\frac{Nk_B}{U} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{2E}{3Nk_B},$$

$$\frac{p}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U,N} = \frac{Nk_B}{V} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{Nk_BT}{V} = \frac{2}{3}\frac{E}{V}$$

und:

$$\frac{\mu}{T} = -\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{U,V} = -k_B \ln\frac{8V\,(\pi m E)^{3/2}}{3^{3/2}(2\pi\hbar)^3 N^{5/2}} \quad \Rightarrow \quad \mu = -\frac{E}{N}\ln\frac{mk_BE}{3\pi\hbar^2 k_B N(N/V)^{2/3}}$$

$$\Rightarrow \quad \mu = -\frac{3k_BT}{2}\ln\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2 n^{2/3}},$$

wobei wir die Dichte $n = N/V$ gesetzt haben.
Wir haben also jeweils für die Temperatur und den Druck die ideale Gasgleichung reproduziert, wobei wir von der statistischen Definition der Entropie ausgegangen sind.

2. Harmonischer Oszillator: (8+8=16 Punkte)

(a) Betrachten Sie den eindimensionalen harmonischen Oszillator mit der klassischen Hamilton-Funktion

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}.$$

Ausgehend vom kanonischen Zustandsintegral,

$$Z = \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar}\, e^{-\beta\mathcal{H}},$$

berechnen Sie (i) die freie Energie, (ii) die Entropie, (iii) die innere Energie und (iv) die spezifische Wärme als Funktionen der Temperatur.

Lösung:

Zustandsintegral:

$$Z = \int \frac{dqdp}{2\pi\hbar}\, e^{-\beta\mathcal{H}} = \frac{1}{2\pi\hbar}\underbrace{\int dp\; e^{-\frac{\beta}{2m}p^2}}_{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}} \underbrace{\int dq\; e^{-\beta\frac{m}{2}\omega^2 q^2}}_{\left(\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}\right)^{1/2}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{Z = \frac{k_BT}{\hbar\,\omega}}.$$

Damit erhalten wir

$$F = -k_BT\ln Z \quad \Rightarrow \quad \boxed{F = -k_BT\ln\frac{k_BT}{\hbar\omega}}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad \Rightarrow \quad \boxed{S = k_B\ln\frac{k_BT}{\hbar\omega} + k_B}$$

$$U = F + TS \quad \Rightarrow \quad \boxed{U = k_BT}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \quad \boxed{c_V = k_B}$$

(b) Wiederholen Sie die unter (a) durchgeführten Berechnungen für den quantenmechanischen Fall,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2}\right)$$

indem Sie von der kanonischen Zustandssumme

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n},$$

ausgehen. Diskutieren Sie die innere Energie und die spezifische Wärme für hohe und tiefe Temperaturen.

Lösung:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = e^{-\beta\hbar\omega/2}\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{Z = \frac{1}{2\sinh\left(\beta\hbar\omega/2\right)}}$$

$$F = -k_B T \ln Z \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{F = k_B T \ln\left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right]}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{S = -k_B \ln\left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right] + \frac{\hbar\omega}{2T}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}$$

$$U = F + TS \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{U = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{c_V = \frac{1}{k_B}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}}$$

$$T \to \infty \ : \qquad U = k_B T, \qquad c_V = k_B \qquad \text{(wie klassisch)}$$

$$T \to 0 \ : \qquad U = \frac{\hbar\omega}{2} \qquad \text{(Nullpunktsenergie)}$$

$$c_V = \frac{1}{k_B}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \propto \frac{\Delta^2}{T^2}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right), \qquad \Delta = \hbar\omega = \text{Energielücke.}$$

3. Schwankungen im großkanonischen Ensemble: (10 Punkte)

Beweisen Sie die folgende Relation für die Kleinheit der Energie- und Teilchenzahlschwankungen im großkanonischen Ensemble:

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E\rangle} \propto \frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0.$$

Hinweis: analog zum Beweis für Energieschwankungen im kanonischen Ensemble aus der Vorlesung können Sie hier $\langle(\Delta N)^2\rangle$ auch als eine Ableitung eines entsprechenden Mittelwertes darstellen.

Lösung:

Zustandssumme:

$$Z_G(T,\mu,V) = \sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}$$

$$U = \langle E\rangle = \frac{1}{Z_G}\sum_\alpha E_\alpha e^{-\beta(E_\alpha-\mu N_\alpha)}, \quad N = \langle N\rangle = \frac{1}{Z_G}\sum_\alpha N_\alpha e^{-\beta(E_\alpha-\mu N_\alpha)}.$$

Schwankung der Teilchenzahl:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial Z_G}{\partial\mu}\right)_\beta &= \beta\sum_\alpha N_\alpha e^{-\beta(E_\alpha-\mu N_\alpha)} \quad\Rightarrow\quad \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z_G}{\partial\mu}\right)_\beta = \beta\langle N\rangle \\
\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial^2 Z_G}{\partial\mu^2}\right)_\beta &= \beta^2\langle N^2\rangle \\
\beta\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_\beta &= \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial^2 Z_G}{\partial\mu^2}\right)_\beta - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z_G}{\partial\mu}\right)_\beta^2 = \beta^2\langle N^2\rangle - (\beta\langle N\rangle)^2 \\
\Rightarrow\quad \langle(\Delta N)^2\rangle &= \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_\beta = k_B T\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}
\end{aligned}$$

$$\mu - \text{intensive Größe} \quad\Rightarrow\quad \left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V} \propto N \quad\Rightarrow\quad \langle(\Delta N)^2\rangle \propto N, \tag{5}$$

$$\Rightarrow\quad \frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0. \tag{6}$$

Schwankung der Energie:

Es ist sinnvoll, β und $\beta\mu$ als unabhängige Variablen zu betrachten:

$$Z_G = Z_G(\beta,\beta\mu,V) = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha + \beta\mu N_\alpha}.$$

Dann

$$\frac{1}{Z_G}\left(\frac{\partial Z_G}{\partial\beta}\right)_{\beta\mu} = -\langle E\rangle \;, \quad \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial^2 Z_G}{\partial\beta^2}\right)_{\beta\mu} = \langle E^2\rangle.$$

$$\Rightarrow\quad \langle(\Delta E)^2\rangle = -\left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta}\right)_{\beta\mu} = -\left(\frac{\partial U}{\partial\beta}\right)_{\beta\mu,V} = k_B T^2\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\frac{\mu}{T},V}.$$

$$U = \langle E\rangle \propto N \quad\Rightarrow\quad \langle(\Delta E)^2\rangle \propto N, \tag{7}$$

$$\Rightarrow\quad \frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0. \tag{8}$$