Karlsruher Institut für Technologie | Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Moderne Theoretische Physik IIIa WS 18/19

Prof. Dr. Alexander Mirlin
Dr. Stefan Rex

Lösungen zu Blatt 5
Besprechung: 18.12.2018

---

1. Ideales Gas: Mikrokanonisches Ensemble ($7 + 7 + 7 = 21$ Punkte)

Wir wollen hier die bekannten Zustandsgleichungen des klassischen idealen Gases aus dem mikrokanonischen Ensemble herleiten. Gegeben seien N Teilchen (ohne innere Freiheitsgrade) der Masse m mit den Orts- und Impulskoordinaten $\mathbf{r}_i$ und $\mathbf{p}_i$ ($i = 1 \dots N$) mit der Energie

$$H(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\mathbf{r}_i)\,,$$

wobei das Potential $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ einen Potentialtopf mit harten Wänden darstellt, durch den das Gas auf ein Volumen der Größe V beschränkt wird. Die genaue Form des Volumens ist unerheblich.

(a) Zur Vorbereitung betrachten wir allgemeine Kugelkoordinaten in d Dimensionen:

$$\begin{aligned} x_1 &= r\cos\varphi_1 \\ x_2 &= r\sin\varphi_1\cos\varphi_2 \\ &\vdots \\ x_{d-1} &= r\sin\varphi_1\dots\sin\varphi_{d-2}\cos\varphi_{d-1} \\ x_d &= r\sin\varphi_1\dots\sin\varphi_{d-2}\sin\varphi_{d-1} \end{aligned}$$

Dabei ist $r^2 = \sum_i x_i^2$ und φ_i sind Winkelvariablen. Zeigen Sie, dass die Funktionaldeterminante bei Transformation von kartesischen zu Kugelkoordinaten die Form $r^{d-1}F(\varphi_1\dots\varphi_{d-1})$ hat! Zeigen Sie, dass für die Oberfläche der Einheitskugel S_d gilt

$$S_d := \int F(\varphi_1\dots\varphi_{d-1})\mathrm{d}\varphi_1\dots\mathrm{d}\varphi_{d-1} = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)}\,,$$

wobei Γ die Gamma-Funktion bezeichnet, $\Gamma(x) := \int_0^\infty t^{x-1}e^{-t}\mathrm{d}t$ (mit der Eigenschaft $\Gamma(n) = (n-1)!$ für n aus den natürlichen Zahlen). Beginnen Sie dafür mit dem Gauß'schen Integral

$$\pi^{d/2} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\mathrm{d}x\right)^d = \int\mathrm{d}x_1\dots\int\mathrm{d}x_d\; e^{-\sum_{i=1}^d x_i^2}$$

und gehen Sie dann zu Kugelkoordinaten über.

(b) Berechnen Sie für das ideale Gas $\Omega(E)$ und $\Sigma(E)$ im mikrokanonischen Ensemble! Verwenden Sie die Stirling-Formel, um die Ausdrücke für große N zu vereinfachen. Im Phasenraum-Integral können Sie im Impuls-Teil Kugelkoordinaten wie in (a) verwenden.

(c) Berechnen Sie die Entropie des idealen Gases. Verwenden Sie die Zusammenhänge aus der Vorlesung,

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \qquad \text{und} \qquad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} ,$$

um die thermische und die kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases herzuleiten.

Lösung:

(a) In der Jacobi-Matrix der Koordinatentransformation gibt es eine Spalte (o.B.d.A. die erste Spalte) mit den partiellen Ableitungen nach r, deren Einträge nur von den Winkeln abhängen. In allen anderen Spalten haben die Einträge jeweils den Faktor r und ansonsten nur winkelabhängige Funktionen. Entwickeln nach der ersten Spalte überführt die Funktionaldeterminante daher in die Form $r^{d-1}F(\{\varphi_i\})$.

Für die Kugeloberfläche transformieren wir das angegebene Integral in Kugelkoordinaten:

$$\begin{aligned} \pi^{d/2} &= S_d \left(\int_0^\infty e^{-r^2} r^{d-1} \mathrm{d}r \right) \\ &= \frac{1}{2} S_d \int_0^\infty e^{-t} t^{d/2-1} \mathrm{d}t \\ &= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{d}{2}\right) S_d \,, \end{aligned}$$

woraus S_d wie in der Aufgabe angegeben folgt. Im letzten Schritt haben wir die Definition der Gamma-Funktion eingesetzt.

(b) Das Phasenraumvolumen bis zur Energie E ergibt sich durch die Integration von $\theta(E - H(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}))$ (mit der Theta-Funktion θ):

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3x_1 \ldots \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3x_N \\ &\qquad \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3p_1 \ldots \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3p_N \; \theta\left(E - \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\mathbf{r}_i) \right] \right) \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} S_{3N} \int_0^{\sqrt{2mE}} \mathrm{d}p \; p^{3N-1} \end{aligned}$$

Dabei stammt V^N aus dem Ortsintegral und wir haben für die Impulsintegration Kugelkoordinaten eingeführt mit einer Radialkomponente $p^2 = \sum_i \mathbf{p}_i^2$ und einem Restintegral über alle Winkel im $3N$-dimensionalen Raum, was gerade die Oberfläche der Einheitskugel S_{3N} liefert. Man erhält nun

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

$$\text{und} \qquad \Sigma(E) = \frac{\mathrm{d}\Omega(E)}{\mathrm{d}E} = \frac{3N}{2E}\Omega(E)$$

Für $N \gg 1$ nehmen wir zunächst an, dass $N \bmod 2 = 0$, so dass $\frac{3N}{2}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3N}{2}\right)!$. Mithilfe der Stirling-Formel $N! = \sqrt{2\pi N}N^N e^{-N}$ lassen sich die Fakultäten umschreiben:

$$N!\left(\frac{3N}{2}\right)! = 2\pi\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}N+\frac{1}{2}} N^{\frac{5}{2}N+1}e^{-\frac{5}{2}N}.$$

Dabei gilt in guter Näherung $\frac{5}{2}N + 1 \approx \frac{5}{2}N$ und $\frac{3}{2}N + \frac{1}{2} \approx \frac{3}{2}N$. Folglich findet man die mikrokanonische Zustandssumme:

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{V}{N}\right)^N\left(\frac{4\pi mE}{(2\pi\hbar)^2 3N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}},$$

$$\Sigma(E) = \frac{3N}{2E}\Omega(E).$$

(c)

$$S = k_B \ln\Omega(E) = k_B\left[N\ln\frac{V}{N} + \frac{3N}{2}\ln\frac{4\pi mE}{(2\pi\hbar)^2 3N} + \frac{5N}{2}\right]$$

$$\frac{P}{T} = k_B\frac{\partial}{\partial V}\ln\Omega(E) = k_B\frac{\partial}{\partial V}N\ln\frac{V}{N} = \frac{k_B N}{V} \quad \Rightarrow \boxed{PV = Nk_BT}$$

$$\frac{1}{T} = k_B\frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E) = k_B\frac{\partial}{\partial E}\frac{3N}{2}\ln\frac{4\pi mE}{(2\pi\hbar)^2 3N} = \frac{3Nk_B}{2}E^{-1} \quad \Rightarrow \boxed{E = \frac{3}{2}Nk_BT}$$

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

In der Vorlesung wurden bisher nur Systeme mit großem N besprochen. Das kanonische Ensemble kann aber auch für ein System mit *einem* Freiheitsgrad definiert werden.

(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,

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

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

$$F = -k_B T \ln Z \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{F = -k_B T \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega}}$$

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

$$U = F + TS \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{U = k_B T}$$

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

(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:

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

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

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

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

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

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

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

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

3. 1D-Material $(4 + 4 + 5 = 13$ Punkte$)$

Ein Material bestehe aus N linear angeordneten Segmenten (Molekülen), die in folgenden Konfigurationen vorliegen können: (i) geknickt (zweifach entartet), mit Energie ε_0 und Länge l_0, oder (ii) gestreckt mit $\varepsilon_1 > \varepsilon_0$ und $l_1 > l_0$.

(a) Betrachten Sie zunächst ein einzelnes Segment. Notieren Sie die kanonische Zustandssumme und die Wahrscheinlichkeit für alle möglichen Zustände.

(b) Wie lautet die kanonische Zustandssumme und die Entropie für die Kette mit N Segmenten?

(c) Bestimmen Sie die Gesamtlänge L als Funktion der Temperatur und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right) .$$

Lösung:

(a) Für ein einzelnes Segment gilt

$$Z_{(1)} = 2e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_1}$$

und die Wahrscheinlichkeiten sind

$$W_0 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{2e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_1}} = \frac{1}{2 + e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}} \quad \text{(für jeden der zwei entarteten Zustände)}$$

$$W_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_1}}{2e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_1}} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}}{2 + e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}}$$

(b) Für die Kette lautet die Zustandssumme

$$\sum_{\text{Zustände}} e^{-\beta(E_1+\ldots+E_N)} = \sum_{\text{Zustände}} \prod_{i=1}^{N} e^{-\beta E_i} = \prod_{i=1}^{N} Z_{(1)} = \left(2e^{-\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_1}\right)^N$$

und damit:

$$F = -k_B T \ln Z = N\varepsilon_0 - Nk_B T \ln\left(2 + e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}\right)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = Nk_B \ln(2 + e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}) + \frac{N}{T}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)W_1$$

(c) Die Länge ist

$$L = N\left(2l_0 W_0 + l_1 W_1\right) = N\frac{2l_0 + l_1 e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}}{2 + e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}}$$

Somit

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right) = \frac{1}{L}\frac{(-1)}{k_B T^2}\frac{\partial L}{\partial \beta} = \frac{N}{L}\frac{-1}{k_B T^2}\frac{2(l_0 - l_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}}{(2 + e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)})^2} \\
&= \frac{1}{k_B T^2}\frac{2(l_1 - l_0)}{(2l_0 + l_1 e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)})}\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)}}{(2 + e^{-\beta(\varepsilon_1-\varepsilon_0)})}
\end{aligned}$$