
Gerhard Kahl & Florian Libisch
STATISTISCHE PHYSIK 1 (VU – 136.020)
6. Tutoriumstermin (13.5.2016)

T18. DIATOMARES GAS

a). Berechnung von Z_k , F , E und C_V

$$Z_k = \frac{1}{2^N N!} \frac{1}{h^{6N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_A^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p}_B^N \int_{V^N} d\mathbf{q}_A^N \int_{V^N} d\mathbf{q}_B^N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{iA}^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_{iB}^2}{2m} + A|\mathbf{q}_{iA} - \mathbf{q}_{iB}|^2} = \quad (1)$$

$$= \frac{1}{2^N N!} \frac{1}{h^{6N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{6N}{2}} \int_{V^N} d\mathbf{q}_A^N \int_{V^N} d\mathbf{q}_B^N e^{-\beta A |\mathbf{q}_{iA} - \mathbf{q}_{iB}|^2} \quad (2)$$

Der Faktor 2^N ergibt sich aufgrund der Ununterscheidbarkeit der 2 Atome innerhalb eines Moleküls. Für die räumliche Integration ist es hilfreich Schwerpunkts- und Abstandskordinaten innerhalb der Moleküle einzuführen (auch im Hinweis angegeben). Wir definieren daher:

$$\mathbf{r} := \mathbf{q}_A - \mathbf{q}_B \quad \mathbf{r} \in [-L, L]^3 \quad \mathbf{s} := \frac{\mathbf{q}_A + \mathbf{q}_B}{2} \quad \mathbf{s} \in [0, L]^3 \quad (3)$$

Die Jacobideterminante ergibt sich zu 1. Daher können wir das Integral (4) wie folgt anschreiben:

$$Z_k = \frac{1}{2^N N!} \frac{1}{h^{6N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{6N}{2}} \int d\mathbf{s}^N \int d\mathbf{r}^N e^{-\sum_{i=1}^N \beta A |\mathbf{r}_i|^2} = \frac{V^N}{2^N N! h^{6N}} \left(\frac{4m^2 \pi^3}{\beta^3 A} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (4)$$

Hier wurde benützt, dass für große Volumina das Integral über \mathbf{r} in guter Näherung zu einem Gaußintegral wird.

$$E = -\frac{1}{Z_k} \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k = -\frac{\partial}{\partial \beta} (-\ln(\beta^{9N/2}) + \text{Const}) = \frac{9N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{9N}{2} k_B T \quad (5)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{9N}{2} k_B \quad (6)$$

b). Interpretation bezüglich des Gleichverteilungssatzes

In der Rechnung ergeben sich 9 Freiheitsgrade für 1 Molekül. Dies kann auch ohne Rechnung an Formel (1) abgelesen werden, da hier 9 Koordinaten quadratisch vorkommen. Hamiltonian (1) beschreibt ein Molekül bestehend aus 2 Atomen, die mit einer Feder der Steifigkeit D verbunden sind. Die Interpretation der Freiheitsgrade ist am einfachsten im Schwerpunktssystem. Der Hamiltonian in den Schwerpunktskoordinaten lautet:

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + A\mathbf{r}^2 \quad (7)$$

wobei: $M = 2m$ und $\mu = \frac{m \cdot m}{M} = \frac{m}{2}$. Es ergeben sich also 3 Translationsfreiheitsgrade für die Bewegung des Schwerpunkts. Die Relativbewegung beschreibt einen 3-dim harmonischen Oszillator, der aufgrund des Virialtheorems $2 \cdot 3 = 6$ Freiheitsgrade liefert.

c). **Berechnung des mittleren quadratischen Abstands** $\langle |\mathbf{q}_{iA} - \mathbf{q}_{iB}|^2 \rangle_k$

$$\langle |\mathbf{q}_{iA} - \mathbf{q}_{iB}|^2 \rangle_k = \frac{1}{Z_k} \frac{1}{2^N N! h^{6N}} \int d\mathbf{p}_A^N d\mathbf{p}_B^N d\mathbf{q}_A^N d\mathbf{q}_B^N |\mathbf{q}_{jA} - \mathbf{q}_{jB}|^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{iA}^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_{iB}^2}{2m} + A|\mathbf{q}_{iA} - \mathbf{q}_{iB}|^2} = \quad (8)$$

$$= \frac{1}{Z_k} \frac{1}{2^N N! h^{6N}} \int d\mathbf{p}_A^N d\mathbf{p}_B^N d\mathbf{q}_A^N d\mathbf{q}_B^N \left(-\frac{1}{\beta N} \right) \frac{\partial}{\partial A} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{iA}^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_{iB}^2}{2m} + A|\mathbf{q}_{iA} - \mathbf{q}_{iB}|^2} = \quad (9)$$

$$= -\frac{1}{\beta N} \frac{\partial \ln(Z_k)}{\partial A} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{A} \quad (10)$$

Natürlich kann die Summe auch direkt berechnet werden, indem man über alle Koordinaten $j \neq i$ integriert.

T19. IDEALES GAS IM KANONISCHEN UND GROSSKANONISCHEN ENSEMBLE

a). kanonisches Betrachtung

Die kanonische Zustandssumme für ein ideales Gas in einem Behältnis mit Volumen V wird folgendermaßen berechnet:

$$Z_k = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (11)$$

Da die Hamiltonfunktion unabhängig von \mathbf{q} ist ergibt das Integral über $d\mathbf{q}^N$ einfach V^N . Die Integrale über $d\mathbf{p}^N$ wurden schon in anderen Tutorien besprochen. Somit ergibt sich:

$$Z_k = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (12)$$

Mithilfe der Sterling Formel ergibt das für $\ln Z_k$:

$$\ln Z_k = N \ln V - N \ln N + N + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) - \frac{1}{2} \ln N + \text{const.} \quad (13)$$

Um das chemische Potential μ zu berechnen wird nun mithilfe von $\ln Z_k$ die freie Energie F berechnet und nach N abgeleitet,

$$\mu = -\frac{\partial k_B T \ln Z_k}{\partial N} = k_B T \left[-\ln V + \ln N - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + \frac{1}{2N} \right] \quad (14)$$

b). großkanonische Betrachtung

Die großkanonische Zustandssumme wird durch Summation über alle N zusammen mit einem Faktor $z^N = e^{\beta \mu N}$ berechnet

$$Z_{gk} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left(e^{\beta \mu} V \sqrt{\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^3} \right)^N}{N!} \quad (15)$$

Es ergibt sich somit:

$$Z_{gk} = e^{e^{\beta \mu} V \sqrt{\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^3}} \quad (16)$$

Für den Mittelwert von N erhält man durch Ableiten von $\ln Z_{gk}$:

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{gk} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \left(e^{\beta \mu} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right) = e^{\beta \mu} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad (17)$$

c). Kompatibilität der Beschreibungen

Durch umformen dieser Beziehung nach μ ergibt sich die Temperaturabhängigkeit von μ im großkanonischen Ensemble.

$$\beta \mu = \ln \frac{\langle N \rangle}{V} + \ln \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^3}} + \frac{3}{2} \ln \beta \quad (18)$$

Ein Vergleich der beiden chemischen Potentiale zeigt also,

$$\mu_{gk} = k_B T \left[\ln \frac{\langle N \rangle}{V} - \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} - \frac{3}{2} \ln k_B T \right] \quad (19)$$

$$\mu_k = k_B T \left[\ln \frac{N}{V} - \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} - \frac{3}{2} \ln k_B T + \frac{1}{2N} \right] \quad (20)$$

Dass die Äquivalenz zwischen μ_k und μ_{gk} schon sehr schnell erreicht ist, da $\frac{1}{N}$ schnell gegen 0 geht.

	E	Entartung
Grundzustand	$\frac{5\hbar\omega}{2}$	2
1. Angeregter	$\frac{7\hbar\omega}{2}$	4
2. Angeregter	$\frac{9\hbar\omega}{2}$	10

Tabelle I. fermionsiche Zustände

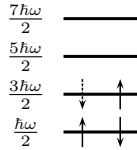


Abbildung 1. Grundzustand

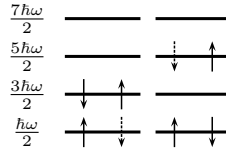


Abbildung 2. 1. angeregter Zustand

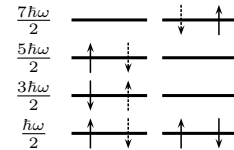


Abbildung 3. 2. angeregter Zustand

d). Energieniveaus für Bosonen

In Abb. 4 bis 6 sind Darstellungen der verschiedenen Zustände abgebildet. Der Energiewert und der Grad der Entartung ist in Tabelle II tabelliert.

	E	Entartung
Grundzustand	$\frac{3\hbar\omega}{2}$	1
1. Angeregter	$\frac{5\hbar\omega}{2}$	1
2. Angeregter	$\frac{7\hbar\omega}{2}$	2

Tabelle II. bosonische Zustände

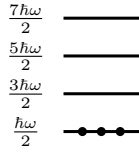


Abbildung 4. Grundzustand

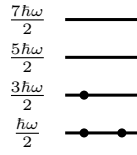


Abbildung 5. Erster angeregter Zustand

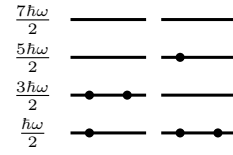


Abbildung 6. Zweiter angeregter Zustand

T20. EINDIMENSIONALER QUANTENMECHANISCHER OSZILLATOR

Da es sich um einen Oszillator ohne Wechselwirkung handelt, können Lösungen als Produkt aus Einteilchen-Lösungen angesetzt werden. Folglich ist die Gesamtenergie eine Summe der Einteilchenenergien. Diese Eigenschaft wird nachfolgend genutzt.

a). Energieniveaus für Fermionen

Eine grafische Darstellung der ersten drei Zustände sind in Abb. 1 bis 3 einzusehen. Der Energiewert und der Grad der Entartung ist in Tabelle I aufgelistet.

b). Klassifikation des Zustandes

Um zu bestimmen ob ein Zustand der durch einen Dichteoperator gegeben ist rein oder gemischt ist berechnet man das Quadrat des Dichteoperators

$$\rho^2 = c^2 \sum_{n,j} \frac{1}{n!} \frac{1}{j!} |n\rangle \underbrace{\langle n|j\rangle}_{\delta_{nj}} \langle j| = c^2 \sum_n \left(\frac{1}{n!}\right)^2 |n\rangle \langle n| \neq \rho. \quad (21)$$

Aus Gleichung (23) folgt, dass es sich um einen gemischten Zustand handelt. Ein reiner Zustände hätte folgende Eigenschaft

$$\rho^2 = \rho. \quad (22)$$

Zur Berechnung der Konstante c verwendet man, dass die Spur eines Dichteoperators 1 ergeben muss. Dazu verwendet man die Energieeigenzustände des Harmonischen Oszillators und bildet die Spur von ρ

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\rho) &= c \sum_{n,j} \frac{1}{n!} \underbrace{\langle j|n\rangle}_{\delta_{jn}} \underbrace{\langle n|j\rangle}_{\delta_{jn}} \\ &= c \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} = 1 \quad \rightarrow \quad c = \frac{1}{e} \end{aligned} \quad (23)$$

c). Energieerwartungswert

Der Energieerwartungswert berechnet sich, mit Hilfe des Hamiltonoperators $\mathcal{H} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right)$, zu

$$\langle E \rangle = \text{Sp}(\rho\mathcal{H}) = \frac{1}{e} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle n|\mathcal{H}|n\rangle = \frac{3\hbar\omega}{2}. \quad (24)$$