21 Ideales zweiatomiges Gas

Gegeben ist ein ideales Gas von N identischen, zweiatomigen Molekülen, die sich im Volumen V befinden. Die Hamiltonfunktion ist gegeben durch

$$H(\underline{q},\underline{p}) = \sum_{n=1}^{2N} \frac{p_n^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} \sum_{n=1}^{N} |\boldsymbol{q}_{n+N} - \boldsymbol{q}_n|^2, \quad \text{mit } \underline{q} = (\boldsymbol{q}_1, \ldots, \boldsymbol{q}_{2N}) \text{ und } \underline{p} = (\boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_{2N}),$$

wobei immer das n-te Atom mit dem $(n+N)$-ten Atom gebunden ist.

(a) Berechnen Sie die kanonische Zustandssumme im Schwerpunktssystem der Moleküle und zeigen Sie damit $C_V = 9Nk_\mathrm{B}/2$. Nehmen Sie an, dass der Abstand der beiden Atome eines Moleküls vernachlässigbar klein ist im Vergleich zu den Abmessungen des Volumens V.

(b) Finden Sie den mittleren quadratischen Abstand der Atome in einem Molekül $\langle \sum_n |\boldsymbol{q}_{n+N} - \boldsymbol{q}_n|^2 \rangle / N$ als Funktion von T.

22 Defektkonzentration

An der Oberfläche eines Kristalls bilden sich bei endlicher Temperatur freie Stellen, die sich durch Verschiebung von Atomen ins Innere des Kristalls ausbreiten. Wir nehmen an, dass die Anzahl an Leerstellen $N_0 \gg 1$ zwar makroskopisch ist, aber noch so gering, dass der Kristall der restlichen $N \gg N_0$ Atome seine Größe beibehält und die Leerstellen einander nicht beeinflussen. Ein einzelnes Atom aus seinem Gitterplatz zu entfernen kostet die Energie U_0. Die Hamiltonfunktion $H(N_0) = U_0 N_0$ hängt dann nur von der Anzahl an Leerstellen N_0 ab und die kanonische Zustandssumme lautet

$$Z_\mathrm{K}(\beta, N, N_0) = \binom{N}{N_0} e^{-\beta U_0 N_0}.$$

(a) Finden Sie die Gleichgewichtskonzentration $n_0 = N_0/N$ durch Minimierung der freien Energie $F(T, N, N_0)$. Zeigen Sie, dass $n_0 \approx \exp\{-\beta U_0\}$ mit $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$ und dass das chemische Potential von Leerstellen $\mu_0 = \partial_{N_0} F|_{T,N}$ im Gleichgewicht 0 ist. Was bedeutet das?

(b) Zeigen Sie, dass mit der Fugazität $z = \exp\{\beta\mu_0\}$ für die großkanonische Zustandssumme von Leerstellen Gleichungen (1) und (2) gelten:

$$Z_\mathrm{G}(\beta, N, \mu_0) := \sum_{N_0=0}^{N} z^{N_0} Z_\mathrm{K}(\beta, N, N_0) \overset{(1)}{=} (1 + z e^{-\beta U_0})^N \overset{(2)}{\approx} \exp\{z Z_\mathrm{K}(\beta, N, N_0 = 1)\}.$$

(c) Berechnen Sie schließlich den Erwartungswert der Defektkonzentration im Gleichgewicht mit einer Oberfläche bei $\mu_0 = 0$ mithilfe der genäherten großkanonischen Zustandssumme $Z_\mathrm{G}(\beta, N, \mu_0)$ durch

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{N} = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \log Z_\mathrm{G}(\beta, N, \mu_0)}{\partial \mu_0}\bigg|_{\mu_0 = 0}$$

und bestätigen Sie das Ergebnis aus (a). Diese Gleichung wird in Aufgabe 23 hergeleitet.

23 Magnetische Kugeln, großkanonisch – als Computeraufgabe möglich

Wir betrachten wieder ununterscheidbare magnetische Kugeln mit diskreten Positionen. Anstatt die Hamiltonfunktionen $H(q_1)$ für $N = 1, \ldots, H(q_1, q_2, q_3, q_4)$ für $N = 4$ anzugben, ist es im großkanonischen Ensemble einfacher mit Besetzungszahlen der vorkommenden Felder zu arbeiten. Wie in Aufgabe 20, kann jedes Feld maximal von 4 Kugeln besetzt werden und wir betrachten hier nur ein einziges Feld in einem Energie- und Kugel Reservoir. Die Hamiltonfunktion für das mit n Kugeln besetzte Feld lautet

$$H(n) = -U \binom{n}{2} \quad \text{mit } n \in \{0, \ldots, 4\}.$$

Der Binomialkoeffizient gibt an, wie viele magnetische Paarbindungen es auf dem Feld gibt, auch für die Fälle $n = 0$ und $n = 1$.
Die Summe über den Phasenraum entspricht nun der Summe über alle möglichen Kombinationen von Besetzungszahlen. Die großkanonische Zustandssumme für das Feld im Reservoir ist daher

$$Z_{\mathrm{G}}(\xi, \alpha) = \sum_{n=0}^{4} \exp\{-\beta(H(n) - \mu n)\} = e^{6\xi - 4\alpha} + e^{3\xi - 3\alpha} + e^{\xi - 2\alpha} + e^{-\alpha} + 1$$

mit $\xi = \beta U$ und $\alpha = -\beta\mu$. $e^{-\alpha}$ heißt auch Fugazität z.

(a) Die Zufallsvariable N sei die Anzahl an Kugeln auf dem Feld. Zeigen Sie, dass Erwartungswert und Varianz der Anzahl an Kugeln N für jedes beliebige $H(n)$ durch folgende Ableitungen gefunden werden können:

$$\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial(-\alpha)} \log(Z_{\mathrm{G}}(\xi, \alpha)), \quad \mathrm{Var}(N) = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial(-\alpha)^2} \log(Z_{\mathrm{G}}(\xi, \alpha)).$$

(b) Finden Sie die Verteilung von N für folgende Zustände (i) $\xi = +1, \alpha = 1.839855356331563$ und (ii) $\xi = -1, \alpha = -0.326744144114876$. Geben Sie jeweils Erwartungswert $\langle N \rangle$ und Varianz $\mathrm{Var}(N)$ an und skizzieren Sie die Wahrscheinlichkeiten $\mathbb{P}(N = n)$ für $n \in \{0, \ldots, 4\}$.

(c) Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit, dass das Feld frei bleibt $\mathbb{P}(N = 0)$ auf 8 signifikante Stellen für jene Dichte, bei der erwartungsgemäß eine Kugel pro Feld zu finden ist im Grenzwert verschwindender magnetischer Bindung $U \to 0$. Vergleichen Sie das Ergebnis mit Aufgabe 20 und mit dem exakten Ergebnis 1/2 für eine unendliche Anzahl an betrachteten Feldern V ohne Beschränkung der Teilchen pro Feld. ($\mathbb{P}(N = 0) \approx 0.459\ldots$)
Hinweis: Die Gleichung $\langle N \rangle = 1$ ergibt ein Polynom vierten Grades in der Fugazität z.

24 Dichtematrizzen in der Quantenmechanik

Im Lichtstrahl (i) befindet sich jedes Photon in einem der folgenden vier Polarisationszustände: $|\Psi_1\rangle = |\leftrightarrow\rangle, |\Psi_2\rangle = |\updownarrow\rangle, |\Psi_3\rangle = (|\leftrightarrow\rangle + |\updownarrow\rangle)/\sqrt{2}, |\Psi_4\rangle = (|\leftrightarrow\rangle - |\updownarrow\rangle)/\sqrt{2}$ mit den Wahrscheinlichkeiten $P_1 = P_2 = P_3 = P_4 = 1/4$. Im Lichtstrahl (ii) befindet sich jedes Photon in einem der folgenden zwei Zustände: $|\Phi_1\rangle = |\leftrightarrow\rangle, |\Phi_2\rangle = |\updownarrow\rangle$ mit den Wahrscheinlichkeiten $Q_1 = Q_2 = 1/2$.

(a) Ein Experiment hat einen perfekten Photonendetektor für Photonen im Zustand $(\cos\alpha|\leftrightarrow\rangle + \sin\alpha|\updownarrow\rangle)$, die in einem beliebigen aber fest gewählten Winkel α zur horizontalen Ebene polarisiert sind. Berechnen Sie für die beiden Strahlen (i) und (ii) die Wahrscheinlichkeit ein Photon zu messen als Funktion des Polarisationswinkels α nach der Born Regel. Zeigen Sie, dass das Experiment nicht zwischen den Photonen der beiden Strahlen unterscheiden kann.

(b) Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wird anstelle der Zustände und ihrer Auftrittswahrscheinlichkeiten die Dichtematrix $\hat{\rho}$ angegeben. Zeigen Sie, dass die Dichtematrizzen

$$\hat{\rho} = \sum_{m=1}^{4} P_m |\Psi_m\rangle\langle\Psi_m| = \sum_{m=1}^{2} Q_m |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|$$

für beide Strahlen gleich sind.

(c) Berechnen Sie den Matrix-Logarithmus $\log\hat{\rho}$ und finden Sie damit die von Neumann Entropie $S_{\mathrm{vN}} = -\operatorname{tr}\{\hat{\rho}\log\hat{\rho}\}$ der Photonen beider Strahlen. Kommutiert $\log\hat{\rho}$ mit $\hat{\rho}$?

Formelsammlung:

$$\log(n!) = n\log n - n + \mathcal{O}(n) \qquad \text{(Stirling Formel)}$$

$$f(\hat{A}) = \textstyle\sum_i f(\lambda_i)|v_i\rangle\langle v_i| \quad \text{mit } \hat{A} = \sum_i \lambda_i |v_i\rangle\langle v_i| \qquad \text{(Matrixfunktion)}$$

$$\mathbb{P}(\text{Zustand } |\Xi\rangle \text{ gemessen bei Quant } |\Psi\rangle) = |\langle\Xi|\Psi\rangle|^2 \quad \text{mit } \langle\Xi|\Xi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1 \qquad \text{(Born Regel)}$$