Zentralübung

Thermodynamik und Statistische Physik (T4)

Blatt 11

WiSe 2019/20

Aufgabe 1: Isotherm-isobare Gesamtheit

Die freie Energie $F(T, V, N)$ ist allgemein durch

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln[Z(T, V, N)]$$

gegeben, wobei $Z(T, V, N)$ die kanonische Zustandssumme ist. In dieser Aufgabe wollen wir eine analoge Rechnung ausführen welche uns letztlich die Gibbs freie Energie $G(T, p, N)$ liefert mit

$$G(T, p, N) = -k_B T \ln[\tilde{Z}(T, p, N)],$$

wobei wir die isotherm-isobare Zustandssumme $\tilde{Z}(T, p, N)$ bestimmen wollen. Gehen Sie dazu wie folgt vor.

a) Betrachten Sie ein System Λ (Temperatur T, Volumen V, Teilchenzahl N) welches an eine Reservoirsystem Λ' gekoppelt ist (Temperatur $'$, Volumen V', Teilchenzahl N'). Im Gleichgewicht $T = T'$ sowie $V_0 = V + V' = \text{const.}$ (Drücke sind gleich) wird das Gesamtsystem durch die kanonische (harmonische) Gesamtheit beschrieben. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte in der kanonischen Gesamtheit ist damit:

$$\rho_0(x, x', V) = \frac{1}{Z_0(T)} e^{-H_0(x,x')}$$

wobei x, x' reine Zustände der Teilsysteme bei Aufteilung $V_0 = V + V'$ des Volumens sind. Welche Form nimmt die Hamiltonfunktion $H_0(x, x')$ an, wenn man annimt, dass keine Wechselwirkungen zwischen dem System mit Hamiltonfunktion $H(x)$ sowie dem System mit Hamiltonfunktion $H'(x')$ auftritt?

b) Bestimmen Sie ausgehend von obiger Wahrscheinlichkeitsdichte die Dichte $\rho(x, V)$ des Systems Λ, indem Sie die Freiheitsgrade des Systems Λ' ausintegrieren.

c) Zeigen Sie, dass sich die Dichte $\rho(x, V)$ schreiben lässt als:

$$\rho(x, V) = \frac{1}{Z_0(T)} e^{-\beta[F'(T,V_0-V,N')+H(x)]}.$$

Hierbei bezeichnet $F'(T, V_0 - V, N')$ die freie Energie des Systems Λ'.

d) Entwickeln Sie F' um V_0, im Limes $V \ll V_0$, bis zur (inklusive) quadratischen Ordnung. Was sind die relevanten Terme dieser Entwicklung wenn wir annehmen, dass $N' \to \infty$?

e) Setzen Sie die Entwicklung von Teilaufgabe d) in die Dichte $\rho(x, V)$ ein um diese letztlich auf die Form

$$\rho(x, V) = \frac{1}{\tilde{Z}(T, p, N)} e^{-\beta[pV+H(x)]}$$

zu bringen. Durch welchen integralen Ausdruck ist $\tilde{Z}(T, p, N)$ gegeben?

f) Die Entropie ist definiert als

$$S = -k \int \rho(x, V) \cdot \ln[\rho(x, V)] \; dx \; dV.$$

Definieren wir nun weiter

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln[\tilde{Z}(T, p, N)].$$

Zeigen Sie, dass damit die allgemeine Form der Gibbs freien Energie $G = U + pV - TS$ erfüllt ist.

Aufgabe 2: Quantenmechanischer harmonischer Oszillator I

Die kanonische Zustandssumme in der Quantenmechanik ist definiert als $Z = \mathrm{tr}[\exp(-\beta H]$, wobei H die Hamiltonfunktion darstellt. Die zugehörige Dichte lautet damit

$$\rho = \frac{1}{Z}\exp(-\beta H).$$

Betrachten Sie nun den quantenmechanischen harmonischen Oszillator mit Hamiltonfunktion

$$H = \hbar\omega(a^\dagger a + \tfrac{1}{2}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}.$$

a) Zeigen Sie, dass sich die Dichte auch alternativ schreiben lässt zu

$$\rho = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \left|n\right\rangle \left\langle n\right| .$$

Wodurch sind die p_n gegeben?

b) Bestimmen Sie die kanonische Zustandssumme für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator.
Ergebnis: $Z = 1/(2\sinh(\beta\hbar\omega/2))$

c) Berechnen Sie die mittlere Energie $E = \langle H\rangle$ und bestimmen Sie damit das Niedertermperatur- ($\hbar\omega \gg k_B T$) sowie das Hochtemperaturverhalten ($\hbar\omega \ll k_B T$). Zeigen Sie insbesondere, dass sich die mittlere Energie für hohe Temperaturen entwickeln lässt zu

$$E \simeq k_B T + \frac{\hbar^2\omega^2}{12 k_B T} + \mathcal{O}(1/T^2)$$

d) Sei A eine beliebige zeitabhängige Observable. Zeigen Sie, dass gilt

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{tr}\left[e^A\right] = \mathrm{tr}\left[\frac{\partial A}{\partial t} e^A\right].$$

Warum gilt dies im Allgemeinen nicht ohne die Spurbildung?

e) Die Zustandssumme aus b) hängt nicht von der Masse m des Teilchens ab. Zeigen Sie mit Hilfe von d), dass

$$\langle\frac{p^2}{2m}\rangle = \langle\frac{m\omega^2 q^2}{2}\rangle.$$

f) Berechnen Sie $\langle q^2\rangle$ und vergleichen Sie das Ergebnis mit $\langle q^2\rangle_{\mathrm{cl.}} = \frac{kT}{m\omega^2}$ für den klassischen harmonischen Oszillator im Limes $T \to 0$.

Bei Fragen E-Mail an *tabler.alexander@physik.uni-muenchen.de*