Zentralübung

Thermodynamik und Statistische Physik (T4)

Lösungsskizze Blatt 11

WiSe 2019/20

Aufgabe 1: Isotherm-isobare Gesamtheit

a) Die Hamilton-Funktion ist dann einfach die Summe $H_0(x, x') = H(x) + H'(x')$ (hier ist H' keine Ableitung).

b) Wir gehen vor wie angegeben:

$$\begin{aligned}
\rho(x, V) &= \frac{1}{Z^0(T)} \int_{\Gamma(\Lambda_0 \setminus \Lambda')} \mathrm{d}x' \; e^{-\beta(H(x)+H'(x'))} \\
&= \frac{1}{Z^0(T)} e^{-\beta H(x)} \underbrace{\int_{\Gamma(\Lambda_0 \setminus \Lambda')} \mathrm{d}x' \; e^{-\beta H'(x')}}_{Z'(T,V',N')} \\
&= \frac{Z'(T, V_0 - V, N')}{Z^0(T)} e^{-\beta H(x)}.
\end{aligned}$$

c) Wir haben durch $F' = -kT \log Z'$, dass

$$\rho(x, V) = \frac{1}{Z^0(T)} e^{-\beta(F'(T,V_0-V,N')+H(x))}. \tag{1}$$

d) Es gilt, dass

$$F'(V_0 - V) = F'(V_0) - \left.\frac{\partial F'}{\partial V_0}\right|_{V=0} V + \frac{1}{2} \left.\frac{\partial^2 F'}{\partial V_0^2}\right|_{V=0} V^2 + \dots$$

Für ein großes Reservoir gilt, dass $V', N' \to \infty$ mit $N'/V', V$ und T fest gehalten. Zusätzlich gilt für die Koeffizienten $F'(V_0) = \mathcal{O}(N')$, $\frac{\partial F'}{\partial V_0}\big|_{V=0} = -p = \mathcal{O}(1)$ und $\frac{\partial^2 F'}{\partial V_0^2}\big|_{V=0} = \mathcal{O}(1/N')$, also behalten wir nur konstante und lineare Terme in V.

e) Einsetzen in (1) mit $e^{\beta F'(T,V_0,N')} = Z'(T, V_0, N')$ liefert

$$\rho(x, V) = \frac{Z'(T, V_0, N')}{Z^0(T)} e^{-\beta(pV+H(x))}.$$

Z' und Z^0 sind unbekannte Funktionen, aber $\rho(X, V)\mathrm{d}x \; \mathrm{d}V$ ist ein Wahrscheinlichkeitsmass, und deshalb ist

$$\tilde{Z}(T, p, N) = \int \mathrm{d}V \int \mathrm{d}x e^{-\beta(pV+H(x))} = \int \mathrm{d}V e^{-\beta pV} \underbrace{\int \mathrm{d}x e^{-\beta H(x)}}_{Z(T,V,N)}$$

f) Wir berechnen:

$$\begin{aligned}
S &= -k \int \mathrm{d}x \; \mathrm{d}V \; \rho(x, V)\big(- \beta pV - \beta H(x) - \ln \tilde{Z}(T, p, N)\big) \\
&= \tfrac{1}{T} p \langle V \rangle + \tfrac{1}{T} \langle H(x) \rangle + k \ln \tilde{Z}(T, p, N).
\end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Definition von G haben wir

$$G = U + pV - TS.$$

Aufgabe 2: Quantenmechanischer harmonischer Oszillator I

a) Wir können eine Gleichung von Operatoren auf eine beliebige Basis testen, bzw. die Energie Eigenbasis $\{|n\rangle\}_{n\in\mathbb{N}_0}$. Es gilt für jedes m

$$\begin{aligned}\rho\,|m\rangle &= \frac{1}{Z}\exp(-\beta H)\,|m\rangle = \frac{1}{Z}\exp(-\beta\epsilon_m)\,|m\rangle \\ &= \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\beta\epsilon_n)\,|n\rangle\,\delta_{nm} = \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-\beta\epsilon_n)\,|n\rangle\,\langle n|\,|m\rangle\,.\end{aligned}$$

und die alternative Form is bewiesen mit $p_n = \frac{1}{Z}e^{-\beta\epsilon_n}$.

b) Es gilt, dass

$$\begin{aligned}Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_n)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = e^{-\beta\hbar\omega/2}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = e^{-\beta\hbar\omega/2}\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2}-e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{1}{2\sinh\left(\beta\hbar\omega/2\right)}.\end{aligned}$$

c) Wir haben

$$\langle H\rangle = -\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta} = \frac{\hbar\omega}{2}\frac{\cosh\left(\beta\hbar\omega/2\right)}{\sinh\left(\beta\hbar\omega/2\right)} = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\beta\hbar\omega/2\right)$$

Für kleine Temperaturen: $\beta\hbar\omega/2 \gg 1$ und $\coth(x)\simeq 1,\ x\gg 1$ also $\langle H\rangle \simeq \frac{\hbar\omega}{2}$.
Für große Temperaturen $\beta\hbar\omega/2 \ll 1$ und $\coth(x) = \frac{1}{x}+\frac{1}{3}x+\ldots,\ x\ll 1$ also $\langle H\rangle \simeq kT + \frac{\hbar^2\omega^2}{12kT}+\ldots$.

d) Wir rechnen

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{tr}\left[e^A\right] &= \frac{\partial}{\partial t}\mathrm{tr}\left[\sum_{n=0}^{\infty}\frac{A^n}{n!}\right] = \mathrm{tr}\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{\partial}{\partial t}\frac{A^n}{n!}\right] \\ &= \mathrm{tr}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\underbrace{\left[\frac{\partial A}{\partial t}\cdot A\cdots A+\ldots+A\cdots A\cdot\frac{\partial A}{\partial t}\right]}_{n\text{ Terme}} \\ &\overset{(*)}{=} \mathrm{tr}\left[\frac{\partial A}{\partial t}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n}{n!}A^{n-1}\right] = \mathrm{tr}\left[\frac{\partial A}{\partial t}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}A^n\right] = \mathrm{tr}\left[\frac{\partial A}{\partial t}e^A\right].\end{aligned}$$

Im Schritt $(*)$ wurde die Invarianz unter zyklischen Vertauschungen benutzt: $\mathrm{tr}(AB) = \mathrm{tr}(BA)$. Dieser Schritt gilt ohne tr, oder ohne die Annhame $[A, \frac{\partial A}{\partial t}] = 0$ nicht.

e) Wir rechnen explizit:

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial Z}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m}\mathrm{tr}[e^{\beta H}] = -\mathrm{tr}\left[\beta\frac{\partial H}{\partial m}e^{-\beta H}\right] \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{Z}\mathrm{tr}\left[\frac{\partial H}{\partial m}e^{-\beta H}\right] = 0 \Leftrightarrow \mathrm{tr}\left[\frac{\partial H}{\partial m}\rho\right] = \langle\frac{\partial H}{\partial m}\rangle = 0 \\ &\Leftrightarrow -\langle\frac{p^2}{2m^2}\rangle + \langle\frac{\omega^2 q^2}{2}\rangle = 0 \Leftrightarrow \langle\frac{p^2}{2m}\rangle = \langle\frac{m\omega^2 q^2}{2}\rangle\,.\end{aligned}$$

f) Wir benutzen die Resultate aus c) und e):

$$\begin{aligned}&\frac{\hbar\omega}{2}\coth\left(\beta\hbar\omega/2\right) = \langle H\rangle = \langle m\omega^2 q^2\rangle \\ &\implies \langle q^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\coth\left(\beta\hbar\omega/2\right).\end{aligned}$$

Im klassischen Limes ($\hbar\to 0$) haben wir $\langle q^2\rangle_{\text{cl.}} = \frac{kT}{m\omega^2}$ was im Limes $T\to 0$ gegen 0 geht, während $\langle q^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\coth\left(\beta\hbar\omega/2\right) \to \frac{\hbar}{2m\omega}$ wenn $\beta\gg 1$.

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