



**Übungen zur Statistischen Mechanik
 Wintersemester 2005/06**

Übungsblatt 13, Ausgabe 31.01.2006, abzugeben bis 06.02.2006
 Besprechung in der Zentralübung am 06.02.2006.

Präsenzaufgaben

71. Van der Waals Modell

Will man dem Idealen Gas wenigstens ansatzweise etwas Realismus einhauchen, so muss man Wechselwirkungen berücksichtigen. Damit allerdings kommen auch Phasenübergänge ins Spiel.

- (a) Betrachten Sie zunächst die Freie Energie,

$$F(T, V) = -\frac{N^2 a}{V} - N k_B T \ln \left(\frac{V - Nb}{N \lambda^3} \right),$$

und leiten Sie daraus eine neue Zustandsgleichung her:

$$P = \frac{N k_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}.$$

Diese Zustandsgleichung ist nach dem Niederländer Johannes Diderik van der Waals benannt. Diskutieren Sie die Form und Rolle der — im Unterschied zur Zustandsgleichung des idealen Gases — neu eingeführten Parameter.

- (b) Betrachten Sie $\partial P / \partial V$ und skizzieren Sie das Ergebnis in Abhängigkeit von T. Was fällt Ihnen auf? Was bedeutet das für die Kompressibilität κ_T ?
- (c) Leiten Sie daraus die Existenz eines kritischen Punktes ab und bestimmen Sie P_c , T_c und V_c . In einem weiteren Schritt zeigen Sie die parameterfreie Darstellung der Zustandsgleichung:

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}.$$

Wobei $\tilde{P} \equiv \frac{P}{P_c}$, $\tilde{T} \equiv \frac{T}{T_c}$, $v \equiv V/N$ und $\tilde{v} = \frac{v}{v_c}$.

- (d) Wir wollen die Abhängigkeit der Kompressibilität κ_T am kritischen Punkt von der Temperatur untersuchen. Leiten Sie dafür einen parameterfreien Ausdruck der Kompressibilität κ_T her. Schreiben Sie dann κ_T als eine Funktion von $t = \tilde{T} - 1$ und bestimmen Sie den kritischen Exponenten γ der folgenden Beziehung:

$$\kappa_T \sim t^{-\gamma}$$

72. Phononen und die spezifische Wärme (6 Punkte)

Eine Reihe von Versuchen sind unternommen worden, die Wärmekapazität von Kristallen zu erklären. Die klassische Theorie von Dulong und Petit zog den Gleichverteilungssatz heran, um den temperaturunabhängigen Wert $C_V = 3Nk_B$ zu etablieren. Einstein ging einen Schritt weiter, indem er ein Modell von N unabhängigen Oszillatoren vorschlug. Es war allerdings erst Debye, der erkannte, dass das Problem eher über die fundamentalen Moden von N gekoppelten Oszillatoren — den Phononen — gelöst werden sollte. Hier wollen wir einige Aspekte der Debye Theorie beleuchten.

- (a) Wenn lediglich die longitudinalen Wellen im Gitter vorkämen, dann wäre die Zahl der Moden mit einer Frequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ gleich $D(\omega)d\omega = V\omega^2 d\omega / 2\pi^2 v^3$, wobei v die Schallgeschwindigkeit ist. Erklären Sie warum für reale Kristalle folgende Korrektur vorgenommen werden muss:

$$\frac{1}{v^3} = \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right).$$

Hier sind v_l und v_t die longitudinalen und transversalen Ausbreitungsgeschwindigkeit.

- (b) In einem Kristall mit N Atomen erwarten wir $3N$ Moden. Diese Tatsache definiert die Debye Frequenz ω_D :

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N.$$

Errechnen Sie einen expliziten Ausdruck für ω_D .

- (c) Da die Zahl der Phononen nicht konstant ist gehorchen Sie der Boseverteilung mit dem chemischen Potential $\mu = 0$. Angenommen die Energie jeder Mode ist gegeben durch $\epsilon(\omega) = \hbar\omega$, dann berechnen Sie die mittlere Energie und weiter die spezifische Wärme

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2},$$

wobei die Debye Temperatur $\Theta = \hbar\omega_D/k_B$ ist und $x = \hbar\omega/k_B T$. Bei niedrigen Temperaturen $\Theta/T \rightarrow \infty$. Zeigen Sie nun $C_V \sim T^3$ bei niedrigen Temperaturen, was experimentelle Ergebnisse sehr gut widerspiegelt.

Hinweis: Der Parameter Θ_D wird oft als freie Größe genutzt, um die Theorie an experimentelle Ergebnisse anzupassen. Andererseits könnte man auch die experimentellen Ergebnisse für die Dispersionsrelation der Phononen Moden, $\omega_s(\mathbf{k})$, um folgendes Integral zu berechnen:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int d\mathbf{k} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1}.$$

Die realistische Dispersionsrelation von Phononen zeigt zum Beispiel Abbildung 1.

73. Debye-Hückel Theorie (6 Punkte)

In dieser Aufgabe soll ein einfaches Modell eines Elektrolyten betrachtet werden, das aus positiv und negativ geladenen Punktladungen in einem Dielektrikum (dielektrische Konstante ϵ) besteht. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist also

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

wobei q_i die Ladung des Teilchens i ist. Zusätzlich fordern wir, dass das Gesamtsystem ungeladen ist.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}.$$

Wir wollen jedoch das mittlere Potential am Punkt \mathbf{r} betrachten, für den Fall, dass Teilchen 1 bei \mathbf{r}_1 festgehalten wird und über alle anderen Teilchenkoordinaten $\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N$ gemittelt wird. Dieser Mittelwert bei festgehaltenem Teilchen für die Funktion $f(\mathbf{r})$ sei folgenderweise definiert

$$\langle f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \rangle_1 = \frac{\int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N f(\mathbf{r}) e^{-\beta U_N}}{\int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N}}.$$

Benutzen Sie die Poissonsche Gleichung für die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r}) = -\epsilon \nabla^2 \psi(\mathbf{r})$ um Folgendes zu zeigen

$$\nabla^2 \langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \rangle_1 = \frac{1}{\epsilon} \langle \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \rangle_1.$$

(b) Begründen Sie, wieso ohne externe Potentiale folgendes gültig ist

$\langle \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \rangle_1 = \langle \rho(r) \rangle_1$ und $\langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \rangle_1 = \langle \psi(r) \rangle_1$, mit $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|$. Durch Einführen des „Potentials der mittleren Kraft“, $w_{1s}(r)$, kann weiter umgeformt werden

$$\nabla^2 \langle \psi(\mathbf{r}) \rangle_1 = -\frac{1}{\epsilon} \sum_{s=1,2} c_s q_s e^{-\beta w_{1s}(r)},$$

wobei c_s die Teilchenkonzentration der (positiv und negativ geladenen) Punktladungen sind. Begründen Sie dies, indem Sie den Boltzmannfaktor $e^{-\beta w(r)}$ als Wahrscheinlichkeit interpretieren. *Hinweis:* Obigen Ausdruck erhält man, wenn zunächst die mittlere Ladungsdichte mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktionen der verschiedenen Ladungen angegeben wird

$$\langle \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \rangle_1 = \sum_{s=1,2} c_s q_s g_{1s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1),$$

Danach wird das Potential der mittleren Kraft $w_{1,s}(r)$ über die Beziehung zur radialen Verteilungsfunktion definiert $g_{1s}(r) = \exp(-\beta w_{1s}(r))$.

(c) Bislang waren alle Ausdrücke exakt. Wir betrachten im Folgenden zwei Näherungen von Debye und Hückel, die dieses Problem vereinfachen: Unter der Annahme, dass (i) $w_{1s}(r) = q_s \langle \psi(r) \rangle_1 \equiv q_s \phi(r)$ ($\phi(r)$ als Abkürzung) und (ii) der Entwicklung der Exponentialfunktion bis in erster Ordnung in q_s kann gezeigt werden, dass dies auf die lineare Poisson-Boltzmann Gleichung führt

$$\nabla^2 \phi(r) = \kappa^2 \phi(r),$$

wobei

$$\kappa^2 = \frac{\beta}{\epsilon} \sum_s q_s^2 c_s.$$

(d) Indem Sie die lineare Poisson-Boltzmann Gleichung lösen, erhalten Sie das abgeschirmte Coulomb Potential

$$\phi(r) = \frac{q_1}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

Hinweis: Benutzen Sie den Laplaceoperator ∇^2 in Kugelkoordinaten.

$$P = nk_B T \left(1 - \frac{\kappa^3}{24\pi n} \right),$$

wobei n die Teilchenzahldichte ist. Geben Sie eine physikalische Interpretation dieses Resultats an. Es kann auch gezeigt werden, dass $\kappa \sim \sqrt{n}$. Was kann man bezüglich der Skalierung des Drucks mit n feststellen?

74. Die Transfer-Matrix Methode (6 Punkte)

In dieser Aufgabe betrachten wir eine elegante Methode mit der sich das eindimensionale Ising-Modell in Anwesenheit externe magnetischer Felder lösen lässt. Die Energie des Systems ist gegeben durch

$$\beta H = -J \sum_{i \neq j} S_i S_j - B \sum_i S_i,$$

wobei J die Kopplung zwischen den Spins und B das externe Feld sind, beide in reduzierten Einheiten. Wir nehmen periodische Randbedingungen an: $S_{N+1} = S_1$.

(a) Zeigen Sie, dass die Zustandssumme geschrieben werden kann als

$$Z_N(J, B) = \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \left[e^{\frac{1}{2}B(S_1+S_2)+JS_1S_2} \right] \cdot \left[e^{\frac{1}{2}B(S_2+S_3)+JS_2S_3} \right] \cdots \\ \cdots \left[e^{\frac{1}{2}B(S_N+S_1)+JS_NS_1} \right].$$

Zeigen Sie ferner, dass dies auf die folgende Darstellung der Zustandssumme in Gestalt von Matrizen führt:

$$Z_N(J, B) = \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} T_{S_1S_2} T_{S_2S_3} \cdots T_{S_NS_1}.$$

Geben Sie einen expliziten Ausdruck für die \mathbf{T} -Matrix an.

(b) Zeigen Sie, dass Z_N als Spur der \mathbf{T} -Matrix ausgedrückt werden kann und das folgende Resultat gilt:

$$Z_N = Sp(\mathbf{T}) = \lambda_1^N + \lambda_2^N,$$

wobei λ_1 und λ_2 die beiden Eigenwerte von \mathbf{T} sind.

Hinweis: Verwenden Sie die diagonale Darstellung der \mathbf{T} -Matrix in der Spur und deren zyklische Eigenschaft.

(c) Im thermodynamischen Limes trägt nur der größte Eigenwert bei, $Z_N = \lambda_1^N$ (wir nehmen o.B.d.A. $\lambda_1 > \lambda_2$ und $\lambda_1 \neq \lambda_2$ an). Berechnen Sie die Eigenwerte von \mathbf{T} , um den folgenden Ausdruck für die Freie Energie zu erhalten:

$$\frac{\beta F(J, B)}{N} = -J - \ln \left(\cosh(B) + \sqrt{\sinh^2(B) + e^{-4J}} \right).$$

(d) Berechnen Sie die Magnetisierung $M = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial B}$ und die isotherme Suszeptibilität $\chi_T = \frac{\partial M}{\partial B}$. Zeichnen Sie M als Funktion von B für verschiedene Temperaturen und χ_T als Funktion der Temperatur für verschiedene Werte von B . M Sollte gegen Null gehen für $B \rightarrow 0$.