UNIVERSITÄT KONSTANZ
Fachbereich Physik
Prof. Dr. Matthias Fuchs
Raum P 907, Tel. (07531)88-4678
E-mail: matthias.fuchs@uni-konstanz.de

Übungen zur Statistischen Mechanik
Wintersemester 2005/06

Übungsblatt 6, Ausgabe 29.11.2005, abzugeben bis 05.12.2005
Besprechung in der Zentralübung am 05.12.2005.

Präsenzaufgaben

32. **Barometrische Höhenformel**
Betrachten Sie ein ideales Gas bestehend aus N Teilchen der Masse m im homogenen Schwerefeld. Das Gas soll sich in einem halb unendlichen, nach oben geöffneten Zylinder mit Grundfläche A befinden. Gehen Sie von der kanonischen Verteilungsfunktion aus:

$$\rho(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}) = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta H}.$$

a) Bestimmen Sie die mittlere Dichte des Gases in Abhängigkeit von der Höhe z. Benutzen Sie hierzu den mikroskopischen Ausdruck für die Teilchenzahldichte:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

und führen Sie eine Mittelung über den Phasenraum mit Hilfe der oben angegebenen kanonischen Verteilungsfunktion aus.

b) Benutzen Sie nun die Zustandsgleichung des idealen Gases, um auch die Höhenabhängigkeit des Druckes zu finden. Machen Sie sich klar, dass das Ergebnis dem Kräftegleichgewicht in einer dünnen horizontalen Gasschicht entspricht.

33. **Virialsatz und Gleichverteilungssatz**
Es sei ein *beliebiges* klassisches System aus N Teilchen gegeben, das durch den Satz kanonischer Variablen $\{r_i\,, p_i\}$ mit $i = 1, \ldots, 3N$ beschrieben wird. Der Index i soll hier im Gegensatz zur letzten Aufgabe nicht über die Teilchen, sondern über die einzelnen Freiheitsgrade laufen. Die Statistik sei wieder durch die kanonische Verteilung gegeben.

a) Zeigen Sie die folgende Beziehung

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \langle r_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \rangle = k_B T$$

Hinweis: Benutzen Sie die Identität $\frac{\partial H}{\partial p_i}\, e^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\beta H}$ (und analog für r_i) sowie partielle Integration.
Obige Gleichung ist seit Clausius (1870) als *Virialsatz* bekannt. Die Größe $r_i \frac{\partial H}{\partial r_i}$ wird als *Virial* der Kraft $F_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i}$ bezeichnet.

b) Falls eine kanonische Variable x_i (also r_i oder p_i) quadratisch in H eingeht, gilt für ihren Beitrag zur mittleren Energie:

$$\langle H_{x_i} \rangle = \frac{k_B T}{2}.$$

Zeigen Sie das. Dies ist der *Gleichverteilungssatz*, der nur in der klassischen Statistik gilt. Was ist demnach die mittlere Energie eines idealen Gases aus N Teilchen und eines Systems aus N unabhängigen harmonischen Oszillatoren ?

c) Mit Hilfe des Virialsatzes kann man eine allgemeine Zustandsgleichung ableiten. Dazu betrachte man ein System mit $H = E_{kin} + V$. Die kinetische Energie sei $E_{kin} = \sum_i p_i^2/2m$ und das Potential $V = V_{in} + V_w$, wobei $V_{in} = 1/2 \sum_{i \neq j} v(r_i - r_j)$ die Paarwechselwirkung der Teilchen untereinander und V_w die Wechselwirkung mit der Wand beschreiben sollen.

i. Zeigen Sie mit Hilfe des Virialsatzes (33a) und des Gleichverteilungssatzes, dass gilt:

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} r_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \right\rangle = 2 \langle E_{kin} \rangle$$

ii. Betrachten Sie nun das mittlere Gesamtvirial auf der linken Seite der letzten Gleichung und separieren Sie die Beiträge von V_{in} und V_w. Der Beitrag des V_w kann mit dem Druck in Verbindung gebracht werden. Dazu nimmt man sinnvollerweise an, dass sich V_w nur in unmittelbarer Nähe der Wand bemerkbar macht und nutzt dann den Gauss-Satz aus. Das Ergebnis lautet:

$$PV = \frac{2}{3} \langle E_{kin} \rangle - \frac{1}{6} \sum_{i \neq j} \left\langle r_{ij} \frac{\partial v(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle ,$$

wobei $r_{ij} = r_i - r_j$. Dies ist die gesuchte allgemeine *Zustandsgleichung* für ein nichtideales System.

schriftlich

34. **Paarverteilungsfunktion (6 Punkte)**

Die radiale Paarverteilungsfunktion $g(r)$ eines homogenen klassischen Systems von N Punktteilchen wird definiert durch folgenden Mittelwert:

$$g(r) = \frac{1}{nN} \langle \sum_{i \neq j}^{N} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j) \rangle,$$

wobei sie aufgrund der Isotropie von $r = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|$ abhängt und die Teilchendichte $n = N/V$ ist. Die Summe erstreckt sich über alle Teilchen i und j mit $i \neq j$. Wenn die Teilchen über ein Paarpotential $u(r)$ wechselwirken, kann die Funktion der totalen potentiellen Energie geschrieben werden als:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

a) Woher kommt der Faktor 1/2 in obigem Ausdruck? Die klassische Spurbildung, um den Mittelwert A einer Funktion im Phasenraum zu berechnen, ist definiert durch:

$$\langle A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rangle = \mathrm{Sp}_{\mathrm{kl}} A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N),$$

wobei die Integrale über die Positionen und Impulse der N Teilchen auszuführen sind. Zeigen Sie mit der Definition von $g(r)$, dass die mittlere potentielle Energie im System geschrieben werden kann als:

$$\frac{\langle U \rangle}{V} = \frac{n^2}{2} \int d\mathbf{r}\; u(r) g(r).$$

Dies ist ein Beispiel, wie thermodynamische Größen mit Korrelationsfunktionen bestimmt werden können.

Hinweis: $f(x) = \int dx'\, f(x') \delta(x - x')$.

b) Der Strukturfaktor $S(q)$ ist mit $g(r)$ verknüpft über die Relation

$$S(q) = 1 + n \int d\mathbf{r}\ (g(r) - 1) e^{-i\mathbf{q}.\mathbf{r}}.$$

Ein einfaches Modell einer Flüssigkeit ist gegeben durch N *harte Kugeln* mit Durchmesser σ, die in einem Volumen V wie Billiardkugeln elastisch miteinander stoßen. Wenn die Dichte dieses Systems niedrig ist, $n \to 0$, ist $g(r)$ gegeben durch:

$$g(r) = \Theta(r - \sigma),$$

wobei $\Theta(x)$ die Heaviside Stufenfunktion ist, $\Theta(x) = 0, x < 0, \Theta(x) = 1, x \geq 0$. Bestimmen Sie den Strukturfaktor des Fluids harter Kugeln in diesem Limes, $n \to 0$, und skizzieren Sie ihn als Funktion von $q\sigma$. Wodurch ist die Position des ersten Maximums gegeben?

35. **2–Niveausystem: Suszeptibilitäten (6 Punkte)**
In Fortsetzung unserer Arbeit am Zweiniveausystem, welches durch den Hamiltonoperator

$$H = -a\sigma_z - b\sigma_x$$

definiert wurde, sollen nun die Suszeptibilitäten bestimmt werden.

a) Die transversale Suszeptibilität $\chi_\perp$ sei definiert durch

$$\chi_\perp = \left(\frac{\partial \langle \sigma_x \rangle}{\partial b} \right)_{b=0}$$

Bestimmen Sie $\chi_\perp$ für ein Zweiniveausystem im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad zur Temperatur T (d.h. mit dem kanonischen Dichteoperator).

b) Skizzieren Sie $\chi_\perp$ als Funktion der Temperatur und diskutieren Sie die Grenzfälle für $k_B T \gg \hbar a$ und $k_B T \ll \hbar a$

c) Die longitudinale Suszeptibilität $\chi_\parallel$ sei definiert durch:

$$\chi_\parallel = \left(\frac{\partial \langle \sigma_z \rangle}{\partial a} \right)_{b=0}$$

Kommt Ihnen das Ergebnis bekannt vor?

36. **Besetzungszahlen (4 Punkte)**
Ein System von N unabhängigen (und unterscheidbaren) Teilchen werde betrachtet, in welchem jedes Teilchen nur in einem von zwei möglichen Zuständen, einmal mit Energie 0, einmal mit Energie ϵ, vorliegen kann. Der Makrozustand des Systems kann spezifiziert werden durch Angabe aller Besetzungszahlen

$$(n_1, n_2, \cdots, n_N)$$

wobei $n_i = 0$ oder 1. Die Energie des Systems ist damit

$$E = \sum_{i=1}^{N} n_i \epsilon.$$

a) Bestimmen Sie in der mikrokanonischen Gesamtheit die Anzahl der Mikrozustände, $\Omega(E/\epsilon, N)$, die zu einer gegebenen Energie E gehören. Zeigen Sie mit der Abkürzung $\beta = (\partial \ln \Omega / \partial E)_N$ und der Stirlingschen Näherung (wir nehmen N groß an), dass gilt:

$$\frac{E}{\epsilon N} = \frac{1}{1 + e^{\beta \epsilon}}.$$

b) Leiten Sie dasselbe Resultat in der kanonischen Gesamtheit ab. (Es fällt auf, dass dies wesentlich einfacher ist.)

37. **Ehrenfestsches Urnenmodell (6 Punkte)**
Die Annäherung eines isolierten Vielteilchensystems an die thermische Gleichgewichtsverteilung kann explizit nur in stark vereinfachten Modellen studiert werden. Das Urnenmodell der Ehrenfests betrachtet eine (durch eine Membran in zwei Hälften getrennte) Urne, in der sich N Teilchen befinden. In jedem Zeitschritt wird rein zufällig eines der N Teilchen ausgewählt und in die *andere* Hälfte verfrachtet. Die Anzahl der Teilchen in einer der beiden Hälften (es sei die linke) sei $n(i)$ nach dem i–ten Zeitschritt; der Anfangswert ist $n(0) = n_0$.

a) Diskutieren Sie folgende Fragen zur Vorbereitung:
Im thermischen Gleichgewicht soll die Verteilungsfunktion $p^{\mathrm{eq}}(n)$ nur von den Erhaltungsgrößen abhängen. Welche sind dies? Wird also $p^{\mathrm{eq}}(n)$ von n_0 abhängen? Wie jedoch lauten die Wahrscheinlichkeiten, dass n Teilchen in der linken Hälfte sind nach 1 und 2 Zeitschritten? Nach wievielen Zeitschritten, kann sich die Wahrscheinlichkeit also erst der Gleichgewichstverteilung annähern? Welche Ergebnisse erwarten Sie für $\langle n \rangle$ und $\langle \Delta n^2 \rangle$ mit dem zentralen Grenzwertsatz? Argumentieren Sie qualitativ.

b) Sei $p(n(i), i)$ die Wahrscheinlichkeit nach dem i–ten Zeitschritt, dass $n(i)$ Teilchen in der linken Hälfte sind. Zeigen Sie die Rekursionsformel, wie sich $p(n(i), i)$ aus der Verteilung vor der Teilchenverschiebung ergibt.

$$p(n(i), i) = \sum_{n(i-1)=0}^{N} q(n(i), n(i-1))\, p(n(i-1), i-1)$$

Die Matrix der $q(n, m)$ heißt Übergangsmatrix.
Hinweis: Das Ergebnis lautet:

$$q(n, m) = \begin{cases} \frac{m}{N} & \text{für } n = m - 1 \\ 1 - \frac{m}{N} & \text{für } n = m - 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

c) Die Gleichgewichtsverteilung muss stationär sein, d.h. sie darf sich unter weiteren Übergängen nicht mehr verändern:

$$p^{\mathrm{eq}}(n) = \sum_{m=0}^{N} q(n, m)\, p^{\mathrm{eq}}(m)$$

Wie lauten diese Bedingungen explizit für $n = 0, N$ und $0 < n < N$?

d) Die Gleichgewichtsverteilung $p^{\mathrm{eq}}(n)$ kann einfach durch Anwendung der Reversibilitätsbedingung ('detailed balance') gefunden werden. Sie beruht darauf, dass zwei Zufallsvariablen ξ_1 und ξ_2 (mit Werten $x_{1,2}$) sicher diesselbe Wahrscheinlichkeitsverteilung besitzen, wenn ihre gemeinsame Verteilung symmetrisch ist: $p_2(x_1, x_2) = p_2(x_2, x_1)$. Leiten Sie mit diesem Konzept ab, dass gilt

$$q(n, m)\, p^{\mathrm{eq}}(m) = q(m, n)\, p^{\mathrm{eq}}(n) \ ,$$

und interpretieren Sie das Ergebnis.
Setzen Sie $p^{\mathrm{eq}}(0) = \alpha$ und bestimmen Sie daraus mit der Reversibilitätsbedingung die restlichen Wahrscheinlichkeiten. Wie können Sie letztlich α bestimmen? Erfüllt Ihr Ergebnis die Bedingungen von Teil c)?

e) Bestimmen Sie mit der niedrigsten Ordnung der Stirlingschen Formel $p^{\mathrm{eq}}(n)$ für $N \to \infty$ und damit Mittelwert und Varianz, $\langle n \rangle$ und $\langle \Delta n^2 \rangle$.