



**Übungen zur Statistischen Mechanik  
 Wintersemester 2007/08**

**Übungsblatt 13**, Ausgabe 29.01.2008, abzugeben bis 04.02.2008

**Präsenzaufgaben**

**66. Paarverteilungsfunktion**

Die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$  eines homogenen klassischen Systems von  $N$  Partikeln wird definiert über folgenden Mittelwert

$$g(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \frac{1}{\rho^2} \langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j) \rangle$$

wobei  $\rho = N/V$  die Teilchendichte ist. Die Summe erstreckt sich über alle Partikel  $i$  und  $j$  mit  $i \neq j$ .

- (a) Zeigen Sie, dass  $g(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$  in einem homogenen System zu  $g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') =: g(\mathbf{r})$  wird. Machen Sie sich damit klar, dass

$$g(\mathbf{r}) = 1/\rho \langle \sum_{i \neq 0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_0) \rangle$$

gilt. Was bedeutet obiger Zusammenhang anschaulich?

- (b) Wenn die Partikel genähert nur über ein Paarpotential wechselwirken, kann die totale potentielle Energie geschrieben werden als:

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

Begründen Sie zunächst warum das Potential obige Form hat. Woher kommt der Faktor  $1/2$ ?

- (c) Zeigen Sie, dass sich die mittlere Potentielle Energie in einem isotropen und homogenen System schreiben lässt als:

$$\langle U \rangle = 2\pi\rho N \int_0^\infty u(r)g(r)r^2 dr$$

Welchen Vorteil hat diese Darstellung?

- (d) Eine in Streuexperimenten zugängliche Größe ist der statische Strukturfaktor eines Systems:

$$S(\mathbf{k}) := \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i] \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}_j] \rangle$$

Zeigen Sie:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{r}][g(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r} + (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{k})$$

Interpretieren Sie obigen Zusammenhang.

- (e) Ein einfaches Modell einer Flüssigkeit ist gegeben durch  $N$  harte Kugeln mit Durchmesser  $\sigma$ , die in einem Volumen  $V$  wie Billiardkugeln elastisch miteinander stoßen. Wenn die Dichte des Systems niedrig ist, ist  $g(r)$  gegeben durch:

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

Bestimmen Sie den Strukturfaktor des Fluids harter Kugeln.

*Hinweis:* Die Fourier Transformation einer radialsymmetrischen Funktion  $f(r)$  ergibt sich zu:  $\mathcal{F}[f(r)] = \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty dr r f(r) \sin(qr)$ .

Und es gilt:  $\int dx x \sin(\alpha x) = \frac{\sin(\alpha x) - \alpha x \cos(\alpha x)}{\alpha^2}$

### schriftlich

#### 67. Verdünnte Lösungen II (6 Punkte)

Die Auflösung geringer Mengen einer löslichen Substanz in einer Flüssigkeit beeinflusst die Phasenumwandlungen der Flüssigkeit.

Im Grenzfall hoher Verdünnung lautet das großkanonische Potential der Mischung (siehe Aufgabe 46):

$$\Omega(T, \mu, \mu', V) = \Omega^{(0)}(T, \mu', V) - V f(T, \mu') e^{\mu/(k_B T)}$$

wobei das chemische Potential der gelösten Substanz  $\mu$  und das der Flüssigkeit  $\mu'$  lautet, die Funktion  $f(T, \mu') > 0$  nicht von  $\mu$  abhängt, und  $\Omega^{(0)}(T, \mu', V)$  das großkanonische Potential der reinen Flüssigkeit ist.

- (a) Skizzieren Sie das großkanonische Potential der reinen Flüssigkeit  $\Omega^{(0)}(T, \mu', V)$  als Funktion der Temperatur im Bereich  $T < T_F$  bis  $T > T_S$ , wobei  $T_F$  die Gefrierpunktstemperatur und  $T_S$  die Siedepunktstemperatur bei diesem  $\mu'$  sind.
- (b) Argumentieren Sie, weswegen das großkanonische Potential durch Lösung erniedrigt wird.
- (c) Bestimmen Sie die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_F$  und die Siedepunktserhöhung  $\Delta T_S$  bei gegebenem Druck  $P$  als Funktion der gelösten Konzentration unter der (vereinfachenden) Annahme, dass die beigemengte Substanz nur in der flüssigen Phase gelöst vorliegt.

*Hinweis:* Zeigen Sie zuerst, dass für das chemische Potential der Flüssigkeit gilt:

$\mu'(T, P, c) = \mu'(T, P) - k_B T c + \mathcal{O}(c^2)$ , wobei  $c = N/N'$  die gelöste Konzentration ist.

#### 68. Paarkorrelationen im idealen Fermi-Gas (6 Punkte)

In einem klassischen Gas von idealen Teilchen ist die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r) = 1$  für alle Abstände  $r$  der Teilchen. Dies ist jedoch nicht der Fall für ein ideales Gas von Fermionen. Das Paulische Ausschlussprinzip verhindert, dass sich zwei Teilchen mit den selben Quantenzahlen (z.B. Spin) am selben Raumpunkt befinden. Dies sorgt für eine zusätzliche Struktur von  $g(r)$ .

- (a) Eine Folge des Paulischen Ausschlussprinzips ist, dass die  $N$ -Teilchen Wellenfunktion des Elektronengases antisymmetrisch ist. Die einfachste Art solch eine Wellenfunktion aus Einteilchenwellenfunktion zusammensetzen ist mit Hilfe der *Slater Determinante*

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{r}_1) & u_2(\mathbf{r}_1) & \cdots \\ u_1(\mathbf{r}_2) & u_2(\mathbf{r}_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}, \quad (1)$$

Wieso ist diese Darstellung offensichtlich antisymmetrisch, und wieso gibt der Vorfaktor  $1/\sqrt{N!}$  die richtige Normierung?

- (b) Benutzen Sie die Vielteilchenwellenfunktion um den Erwartungswert der Energie  $\langle \phi | \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \phi \rangle$  zu berechnen. Dabei ist  $V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  das Wechselwirkungspotential

zwischen den Teilchen  $i$  und  $j$ . Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem allgemeinen Ausdruck für die mittlere Energie

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

um Folgendes zu zeigen:

$$g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i,j} [ |u_i(\mathbf{r}_1)|^2 |u_j(\mathbf{r}_2)|^2 - (u_i^*(\mathbf{r}_1) u_j(\mathbf{r}_1)) (u_j^*(\mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2)) ] .$$

- (c) Für den Fall ohne Wechselwirkungspotential  $V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0$  kann man den ebenen Wellen Ansatz für die Einteilchenwellenfunktionen benutzen  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}$ . Benutzen Sie den Kontinuumslimit und zeigen Sie dass

$$n^2 g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \left( 1 - e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} \right) f(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}').$$

Wieso muss dabei die Fermifunktion  $f(\mathbf{k})$  berücksichtigt werden?

- (d) Für ein ideales Fermi-Gas bei  $T = 0$  gilt  $f_{\mathbf{k}}^0 = \Theta(k_F - k)$ , mit  $\mathbf{k}_F$  dem Fermi Wellenvektor. Zeigen Sie, dass für  $T = 0$  die radiale Verteilungsfunktion  $g(r) \equiv g_2(r, 0)$  gegeben ist durch

$$g(r) = 1 - \left( \frac{3j_1(k_F r)}{k_F r} \right)^2 ,$$

wobei die sphärische Besselfunktion  $j_1(x) = (\sin(x) - x \cos(x))/x^2$  und  $n = \frac{k_F^3}{6\pi^2}$ . Skizzieren Sie  $g(r)$  und diskutieren Sie die Lage des ersten Maximums. Das berechnete  $g(r)$  ist gültig für polarisierte Elektronen (alle mit der selben Spineinstellung). Wie verhält sich  $g(r)$  im unpolarisierten Fall?

### 69. 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  $\epsilon$ ) 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.

- (a) Das Potential am Punkt  $\mathbf{r}$  aufgrund der geladenen Teilchen ist gegeben durch

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

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  $\nabla^2$  in Kugelkoordinaten.

- (e) Der Druck in der Debye-Hückel Theorie ist gegeben durch

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

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?