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 2007/08

Übungsblatt 7, Ausgabe 04.12.2007, abzugeben bis 10.12.2007

Präsenzaufgaben

36. **Die großkanonische Gesamtheit**
Es wurde bereits das kanonische Ensemble betrachtet, bei dem der Energieaustausch zwischen zwei Teilsystemen erlaubt war. Als Verallgemeinerung dessen sollen nun zwei Teilsysteme betrachtet werden, bei denen nicht nur der Energieaustausch, sondern auch ein Teilchenaustausch möglich ist. Das zugehörige Ensemble heißt großkanonisch.

(a) Wie lauten der Dichteoperator und die Zustandssumme im großkanonischen Ensemble? Beachten Sie dabei, dass die Gesamtenergie durch $E_{ges} = E_1 + E_2$ und die Gesamtteilchenzahl durch $N_{ges} = N_1 + N_2$ gegeben ist und betrachten Sie analog zum kanonischen Ensemble die Wahrscheinlichkeit p_n, mit der das kleine Teilsystem den n-ten Energieeigenzustand $E_{N,n} \ll E_{ges}$ und die Teilchenzahl $N \ll N_{ges}$ einnimmt. Verwenden Sie die Definition des chemischen Potential

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}.$$

(b) Definieren Sie in Analogie zur Freien Energie $F = \langle E \rangle - TS$ das großkanonische Potential Ω. Zeigen Sie, dass gilt

$$\Omega = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle.$$

Wie lautet das totale Differential von Ω? Wie lässt sich die Entropie S aus Ω und dem Dichteoperator ρ bestimmen? Zeigen Sie, dass gilt:

$$S = \frac{1}{T}(\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) + k_B \ln Z$$

(c) Berechnen Sie mit Spurbildung für $\langle N \rangle$ die Teilchenzahlsuszeptibilität

$$\chi_N = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}.$$

Wie verhält sich die relative Teilchenzahlschwankung

$$\frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle}$$

im Grenzfall $\langle N \rangle \to \infty$? Verwenden Sie dabei die Abhängigkeit der Teilchenzahlschwankung von der Teilchenzahl selbst, wie sie für den Fall des idealen Gases in den Aufgaben 1 und 6 gefunden wurde.

(d) Vervollständigen Sie folgende Tabelle:

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Physikalische Situation	isoliert		
Dichtematrix	$\frac{1}{\Omega} \cdot \delta(H-E)$		
Normierung	$\Omega = \mathrm{Sp}\ \delta(H-E)$		
unabh. Variablen	E, V, N		
Thermodynamische Funktion	S		

schriftlich

37. **Mikrokanonisches und Kanonisches Ensemble (4 Punkte)**
Es ist leicht einzusehen, daß das Mikrokanonische und das Kanonische Ensemble über eine Laplace-Transformation miteinander verknüpft sind. Die Kanonische Zustandssumme ist gegeben durch

$$Z(N,V,T) = \sum_{\nu=\text{states}} e^{-\beta E_\nu},$$

wobei die Summe über alle Zustände des Systems erfolgt. Dies kann in eine Summe über Energiebereiche umgeschrieben werden. Man verwendet die Mikrokanonische Verteilungsfunktion $W(N,V,E)$ um die Zustände im Intervall $[E-\Delta E, E]$ zu zählen. Wenn der Abstand der Energiebereiche $\ll k_B T$ ist, kann die Summe durch ein Integral ersetzt werden:

$$Z(N,V,T) = \sum_{\nu=\text{bands}} W(N,V,E)\, e^{-\beta E_\nu} \to \frac{1}{\Delta E}\int_0^\infty dE\, W(N,V,E)\, e^{-\beta E}.$$

$Z(N,V,T)$ ist daher die Laplace-Transformierte von $W(N,V,E)$ mit der Transformations-Variablen β.

(a) Die Funktion W ist im allgemeinen eine exponentiell wachsende Funktion der Energie (in Aufgabe 22 zeigten wir für ein spezielles Modell $W(N,V,E) = N!/((E/\epsilon)!(N-(E/\epsilon))!)$. Skizzieren Sie den Integranden im Ausdruck für Z als Funktion von E. Was stellen Sie fest?

(b) Der Peak des Integranden kennzeichnet die wahrscheinlichste Energie $\langle E\rangle$. Zeigen Sie, daß das Ergebnis $-k_B T\ln(Z) = \langle E\rangle - T\,S(\langle E\rangle)$ folgt, sofern man einen unendlich scharfen Peak annimmt.

(c) Die allgemeine Sattelpunktsnäherung erster Ordnung ist gegeben durch

$$\int_a^b dt\, e^{xg(t)} \sim \left(\frac{2\pi}{|g''(t_0)|x}\right)^{\frac{1}{2}} e^{xg(t_0)},$$

wobei der Integrand bei t_0 scharf gepeakt und $a < t_0 < b$ ist. Verifizieren Sie dieses Resultat durch eine Taylor-Entwicklung von $g(t)$ um den Peak bei t_0 bis zur quadratischen Ordnung und werten Sie das Gauß Integral aus.

(d) Der Integrand im obigen Ausdruck für Z kann als $\exp(\ln(W) - \beta E)$ - gepeakt um $\langle E\rangle$ - geschrieben werden. Leiten Sie zunächst den folgenden Ausdruck für die spezifische Wärme ab:

$$\left(\frac{\partial}{\partial E}\frac{1}{k_B T}\right)_V = -\frac{1}{k_B C_V T^2}\,.$$

Verwenden Sie nun die Sattelpunktsmethode um

$$-k_B T\ln(Z) = \langle E\rangle - T\,S(\langle E\rangle) - \frac{1}{2}k_B T\ln(2\pi k_B C_V T^2/\Delta E^2)$$

zu zeigen. Da $C_V \sim N$, skaliert die Korrektur wie $\ln(N)$ und kann deshalb für $N\to\infty$ mit hinreichender Genauigkeit vernachlässigt werden.

38. **Laplace-Transformation (6 Zusatzpunkte)**
Einige Eigenschaften der Laplace-Transformation sollen diskutiert werden. Für eine reelle Funktion der Zeit $x(t)$, die für $t \geq 0$ gegeben und absolutintegrabel ($\int dt|x(t)| < \infty$) sei, ist die Laplace-Transformierte $\hat{x}(s)$ definiert durch:

$$\hat{x}(s) = \int_0^\infty dt\; e^{-s\,t}\; x(t)$$

(a) Der Parameter s soll im folgenden komplex sein. Diskutieren Sie, in welchen Bereichen der komplexen s-Ebene obiges Integral existiert.

(b) Bestimmen Sie die Laplace-Transformierte der ersten $\dot{x}(t)$ und zweiten $\ddot{x}(t)$ Zeitableitung von x.

(c) Gegeben sei für $t \geq 0$ eine Faltung:

$$z(t) = \int_0^t dt'\; y(t-t')\; x(t')$$

Wie lautet die Laplace-Transformierte von z?

(d) Zeigen Sie, dass mit obigen Annahmen über $x(t)$ die Laplace-Rücktransformation lautet:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\; e^{-i\omega\,t}\; \hat{x}(-i\omega)$$

(e) * Im Rahmen der Theorie der linearen Antwort trifft man häufig auf folgende Zusammenhänge

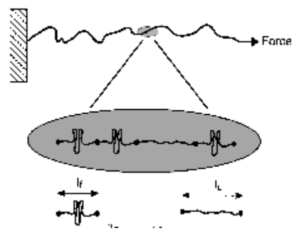
$$\langle A\rangle(t) = \int_{-\infty}^t dt'\; \chi(t-t')\; \lambda(t')$$

wobei $\chi(t)$ eine zeitabhängige Suszeptibilität ist, welche die zeitabhängige Veränderung des Mittelwertes von A in linearer Ordnung in der Störung $-\lambda(t)A$ zum Hamiltonoperator H_0 beschreibt; siehe Aufgabe 33. Nehmen Sie an, dass $\chi(t)$ reell und symmetrisch $\chi(t) = \chi(-t)$ sei. Häufig zerlegt man die Störung in Fouriermoden, $\lambda(t) = \lambda_\omega \Re\{\,e^{-i\omega t}\}$. Zeigen Sie, dass dann $\hat{\chi}(-i\omega)$ einen Real-Teil $\chi'(\omega)$ und einen Imaginär-Teil $\chi''(\omega)$ aufweist, welche über eine Kramers-Kronig-Relation verknüpft sind:

$$\chi''(\omega) = ⨍ \frac{d\omega'}{\pi}\;\frac{2\omega}{\omega^2-\omega'^2}\;\chi'(\omega')$$

wobei von dem Integral der Cauchy-Hauptwert zu nehmen ist.

39. * **Biopolymer-Modell (6 Punkte)**
Einige Biopolymere (z.B. Titin) bestehen aus einer Aneinanderreihung von modularen Einheiten, welche zwischen zwei energetisch unterschiedlichen Konfigurationen (gefaltet und entfaltet) hin und her wechseln können. In Titin ist die Länge eines gefalteten Moduls $l_f = 4$nm, die eines entfalteten $l_e = 32$nm. Im gefalteten Zustand ist die Energie ε_f eines Moduls niedriger als im entfalteten Zustand, wo sie ε_e laute; Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Moduln seien vernachlässigbar. An den Enden des Kettenmoleküls kann (z.B. mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops) eine Kraft f gemessen oder angelegt werden, so dass im zweiteren Fall die Energie einen Beitrag $-fL$ erhält. (siehe Figur aus M. Rief et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 4764 (1998)).

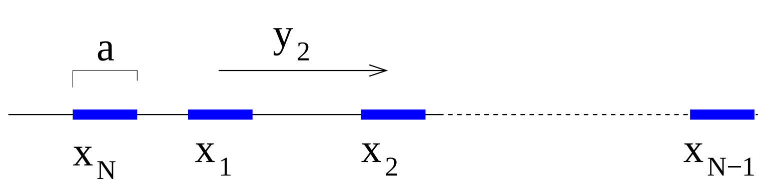


(a) Ein Titin-Kettenmolekül werde betrachtet, welches aus N Einheiten bestehe, von denen N_e entfaltet und $N_f = N - N_e$ gefaltet seien, so dass die Molekülgesamtlänge $L = N_e\, l_e + N_f\, l_f$ beträgt. Bestimmen Sie die Zustandssumme $Z(L, N, T)$ zur Länge L. Beachten Sie, dass durch die Vorgabe von L die Variablen nicht stochastisch unabhängig sind. Bestimmen Sie die Kraft-Längen-Relation $\langle f\rangle(L)$ für ein langes Molekül, wobei die Kraft über $f = -\partial E/\partial L$ bestimmt werde.

(b) Nun spanne eine Kraft f das Molekül und die Längen-Kraft-Relation $\langle L\rangle(f)$ werde vermessen. Bestimmen Sie $\langle L\rangle(f)$ durch den Übergang von der Gesamtheit bei bekannter Länge L zu der bei bekannter Kraft f.
Hinweis: Bestimmen Sie die Sattelpunktsnäherung der Zustandssumme $Z(f, N, T)$.

(c) Die Zustandssumme $Z(f, N, T)$ kann leicht bestimmt werden. Stellen Sie darüber die Längen-Kraft-Relation $\langle L\rangle(f)$ auf.

40. * **Tonks Gas (6 Punkte)**
Typischerweise ist es kompliziert, Zustandssummen in der Statistischen Mechanik exakt zu berechnen, wenn Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bestehen. Deshalb sind die wenigen exakt lösbaren Modelle von besonderem Interesse, die häufig in einer räumlichen Dimension formuliert sind; die eindimensionale Isingspinkette ist ein Beispiel. Ein weiteres Modell betrachtet harte Stäbchen auf einer Linie, was als eindimensionale Formulierung eines Gases harter Kugeln verstanden werden kann. Wie in Aufgabe 28 wird auch dieses Problem geschickterweise durch Identifikation *unabhängiger* Zufallsvariablen gelöst.
Betrachtet werden N Stäbchen der Länge a, die sich auf einer Linie der Länge L frei bewegen können, solange sie nicht überlappen.



Das Wechselwirkungspotential $\phi_i(|x_i - x_j|)$ zwischen Teilchen i und j ist ∞ für $|x_i - x_j| < a$ und Null sonst, wie es harten Stäbchen entspricht, die nicht überlappen können. Die kanonische Zustandssumme ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} Z(N,L,T) &= \frac{L}{\lambda^N N!}\int_0^L dx_1\cdots\int_0^L dx_{N-1}\exp(-\beta\phi(x_1)) \\ &\times\exp\left(-\sum_{i=1}^{N-2}\beta\phi(x_{i+1}-x_i)\right)\exp(-\beta\phi(L-x_{N-1})), \end{aligned}$$

wobei periodische Randbedingungen angenommen werden sollten. Das N-te Stäbchen sei fixiert am Ursprung $x=0$, welcher mit der Länge der Linie übereinstimme, $x=L$.

(a) In den Mehrfachintegralen der Zustandssumme kann jedes Stäbchen an jeder Position in der Reihe der Stäbchen sein. Erklären Sie weswegen sich die Zustandssumme auf folgende Weise vereinfacht

$$\frac{1}{\lambda^N N!}\int_0^L dx_1\cdots\int_0^L dx_{N-1} \;\rightarrow\; \frac{1}{\lambda^N}\underset{0<x_1<x_2<\cdots<L}{\int\cdots\int} dx_1\cdots dx_{N-1},$$

wenn die Reihenfolge der Stäbchen festliegt.

(b) Erklären Sie, weswegen die Abstände zwischen benachbarten Teilchen, $y_1=x_1, y_2=(x_2-x_1),\cdots,y_N=(L-x_{N-1})$, geschickte Variablen sind. Welche Beziehung müssen sie aber klarerweise erfüllen. Erklären Sie weswegen die Berechnung der Zustandssumme in der (N,P,T) Gesamtheit, zu welcher man mit einer Laplace Tranformation gelangt, viel einfacher ist; die Transformation lautet

$$Q(N,P,T)=\int_0^\infty dL\; Z(N,L,T)e^{-\beta PL}.$$

Zeigen Sie, dass gilt

$$Q(N,P,T)=\left(\frac{1}{\lambda}\int_0^\infty dy\; e^{-\beta\phi(y)}e^{-\beta Py}\right)^N$$

(c) Zeigen Sie $\partial\ln\{Q(NPT)\}/\partial P=-\langle L\rangle$.

(d) Zeigen Sie, dass die Zustandsgleichung des Gases lautet;

$$\frac{\beta P}{\rho}=\frac{1}{1-a\rho},$$

wobei $\rho=N/\langle L\rangle$ die (eindimensionale) Teilchendichte ist. Wann erhalten Sie das bekannte Ergebnis eines idealen Gases?