

**Übungen zur Statistischen Mechanik
 Wintersemester 2009/10**

Übungsblatt 7, Ausgabe 08.12.2009, Abgabe und Besprechung am 14.12.2009

Präsenzaufgaben

33. 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 $E = E_1 + E_2$ und die Gesamtteilchenzahl durch $N = N_1 + N_2$ gegeben ist und betrachten Sie analog zum kanonischen Ensemble die Wahrscheinlichkeit p_n , mit der das kleine Teilsystem den n -ten Energieeigenzustand $E_{N,n} \ll E$ und die Teilchenzahl $n \ll N$ einnimmt. Verwenden Sie die Definition des chemischen Potentials und der Temperatur

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}.$$

- (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 $\langle N \rangle \rightarrow \infty$? Verwenden Sie das Ergebnis aus Aufgabe 18f.

(d) Vervollständigen Sie folgende Tabelle:

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

schriftlich

34. Ideales Molekül Gas (5 Punkte)

Ein Gas von N Molekülen befinde sich in einem Volumen V . Die Moleküle mit der Masse m bestehen aus zwei gleichen Atomen und besitzen das Trägheitsmoment I . Zur Behandlung dieses Systems ist es zweckmäßig, die Schwerpunktskoordinaten $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ und die Winkelkoordinaten θ_j and ϕ_j jedes Moleküls als generalisierte Koordinaten zu verwenden. Die Hamiltonfunktion des Systems lautet dann

$$H = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2I} \left(p_{j\theta}^2 + \frac{p_{j\phi}^2}{\sin^2(\theta_j)} \right) \right),$$

wobei $\mathbf{p}_j = (p_{jx}, p_{jy}, p_{jz}), p_{j\theta}$ und $p_{j\phi}$ die kanonischen Impulse sind.

(a) Berechnen Sie im Rahmen eines kanonischen Ensembles die Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{h^{5N} N!} \int d^{5N}q \int d^{5N}p e^{-\beta H}$$

dieses Gases. (*Hinweis:* Die Volumenelemente lauten $d^{5N}q = \prod_{j=1}^N d\mathbf{r}_j d\theta_j d\phi_j$ und $d^{5N}p = \prod_{j=1}^N d\mathbf{p}_j dp_{j\theta} dp_{j\phi}$)

(b) Bestimmen Sie die freie Energie, den Druck und die Wärmekapazität C_V des Gases.

35. 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:

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

$Z(N, V, T)$ 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 20 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:

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

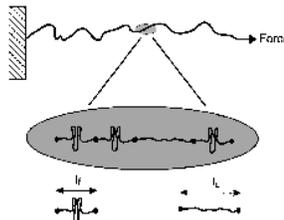
Verwenden Sie nun die Sattelpunktmethode um

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

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

36. 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 $l_f = 4\text{nm}$, die eines entfalteten $l_e = 32\text{nm}$. 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 zweiten 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 mittlere Kraft über $f = -\partial F/\partial L$ 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.