
Theoretische Physik IV: Statistische Physik

Übungsblatt 8

(Abgaben auf eCampus hochladbar bis 13 Uhr am 06.12.2024)

Quickies

- a) Drücken Sie die Energie E eines Viel-Teilchen-Systems über die Energien E_{α_i} der Ein-Teilchen-Zustände $|\alpha_i\rangle$ aus.
- b) Welche möglichen Besetzungszahlen n_{α_i} hat ein fermionischer Ein-Teilchen-Zustand $|\alpha_i\rangle$?
- c) Wie lautet die großkanonische Zustandssumme für ein freies Fermigas?
- d) Bestimmen Sie die Fermi-Verteilungsfunktion $f(E_{\alpha_i})$ aus der mittleren Besetzungszahl eines Ein-Teilchen-Zustands $|\alpha_i\rangle$. Lassen Sie eine Skizze von $f(E)$ aus Ihrer (digitalen) Feder fließen.
- e) Wofür gilt die Boltzmann-Verteilung und wofür die Fermi-Verteilung?
- f) Geben Sie den Erwartungswert der Energie eines Fermigases mit Ein-Teilchen-Zuständen $|\alpha_i\rangle$ an.

8.1 Zustandsdichte

8 Punkte

Wir wollen hier das Konzept der Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$ noch einmal nachvollziehen. Die Zustandsdichte wird benutzt, um die Summe über Zustände als ein Integral über die Eigenenergien darzustellen. Dies ist hilfreich, wenn die zu summierende Funktion nur von der Energie abhängt, und nicht von anderen Variablen. Hier benötigen wir ein, zumindest annähernd, kontinuierliches Energiespektrum. Im Folgenden betrachten wir freie Teilchen mit linearer oder quadratischer Dispersionsrelation.

Wir versuchen also das folgende Integral zu vereinfachen:

$$\int d^d x \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d} f(\epsilon(p)) \quad \text{mit} \quad \epsilon_{cl} = \frac{p^2}{2m} \quad \text{oder} \quad \epsilon_{rel} = cp$$

- a) (2P) Bestimmen Sie zunächst die Oberfläche einer Kugel mit Radius R in d Dimensionen. Für $R = 1$ wird diese im Folgenden S^d genannt. Betrachten Sie hierfür das Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^d x e^{-\sum_{i=1}^d x_i^2}. \quad (1)$$

- b) (3P) Zeigen Sie, dass

$$\int d^d x \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d} f(\epsilon(p)) = \frac{V S^d}{(2\pi\hbar)^d} \int d\epsilon f(\epsilon) \begin{cases} m (2m\epsilon)^{d/2-1} & , \epsilon = \frac{p^2}{2m} \\ \frac{1}{c^d} \epsilon^{d-1} & , \epsilon = cp \end{cases}$$

Die Funktion $\rho(\epsilon)$ ist dann durch das vorherige Ergebnis definiert via

$$\int d^d x \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d} f(\epsilon(p)) = \int d\epsilon \rho(\epsilon) f(\epsilon) \quad (2)$$

oder äquivalent als

$$\rho(\epsilon) = \int d^d x \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d} \delta(\epsilon - \epsilon(p, x)). \quad (3)$$

- c) (3P) Geben Sie die Zustandsdichten in $(1, 2, 3)$ Dimensionen für beide Dispersionsrelationen an und skizzieren Sie diese als Funktion von ϵ .

8.2 Das ideale Fermigas

10 Punkte

Wir wollen hier die Thermodynamik des idealen Fermigas in $d = (1, 2, 3)$ Dimensionen bei tiefen Temperaturen genauer verstehen. Der Hamiltonoperator für freie Fermionen ist

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (4)$$

Für Fermionen kann ein Zustand also einfach oder gar nicht besetzt sein (Pauli-Prinzip). Die Eigenzustände der Besetzungszahloperatoren sind $\hat{n}_{\mathbf{k}} |n_1, \dots, n_{\mathbf{k}}, \dots\rangle = n_{\mathbf{k}} |n_1, \dots, n_{\mathbf{k}}, \dots\rangle$, wobei demnach $n_{\mathbf{k}} \in \{0, 1\}$. In der Vorlesung wurde gezeigt, dass die großkanonische Zustandssumme Z_G gegeben ist durch

$$Z_G = \prod_{\mathbf{k}} (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}) . \quad (5)$$

a) (1P) Zeigen Sie, dass die Teilchenzahl mithilfe der Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$ gegeben ist als

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} . \quad (6)$$

In der vorigen Aufgabe haben Sie gezeigt, dass die Zustandsdichte für eine quadratische Dispersionsrelation in d Dimensionen gegeben ist durch

$$\rho(\epsilon) = \begin{cases} \frac{V\sqrt{2m}}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} & d = 1 \\ \frac{Vm}{2\pi\hbar^2} & d = 2 \\ \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \sqrt{\epsilon} & d = 3 \end{cases} . \quad (7)$$

- b) (1P) Das chemische Potential geht für $T \rightarrow 0$ gegen eine Konstante, also $\mu(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \epsilon_F$. Diese Konstante wird Fermi-Energie genannt. Bestimmen Sie ϵ_F als Funktion der Teilchenzahl für $d = 1, 2, 3$ Dimensionen.
- c) (4P) Bestimmen Sie die Entropie S , die innere Energie U , die spezifische Wärme C_V , den Druck p und Varianz der Teilchenzahl ΔN für $T \rightarrow 0$ in $d = 1, 2, 3$.
- d) (4P) Berechnen Sie die außerdem das großkanonische Potential Ω , die Magnetisierung M und die magnetische Suszeptibilität χ für $T \rightarrow 0$ in $d = 1, 2, 3$.

8.3 Gas aus zweiatomigen Molekülen

22 Punkte

Wir wollen in dieser Aufgabe ein klassisches nicht-wechselwirkendes Gas aus $N \gg 1$ gleichartigen, zweiatomigen Molekülen samt innerer Freiheitsgrade betrachten. Diese Freiheitsgrade sind für jedes Teilchen n durch Operatoren $H_{i,n}$ mit Energieeigenwerten $\varepsilon_{i,n}(\alpha_n)$ (abhängig von inneren Quantenzahlen α_n) im Hamilton-Operator H repräsentiert:

$$H = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + H_{i,n} \right) . \quad (8)$$

a) (1P) Zeigen Sie zunächst, dass die Zustandssumme geschrieben werden kann als

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}_n^2}{2mk_B T}} \prod_{n=1}^N \sum_{\alpha_n} e^{-\frac{\varepsilon_{i,n}(\alpha_n)}{k_B T}} . \quad (9)$$

b) (1P) Zeigen Sie die Beziehung

$$Z(T, V, N) = \left(\frac{V}{\lambda^3} Z_i \right)^N \quad (10)$$

mit $\lambda = 2\sqrt{\pi}\hbar/\sqrt{2mk_B T}$ und $Z_i = \sum_{\alpha_n} \exp \left[-\frac{\varepsilon_{i,n}(\alpha_n)}{k_B T} \right]$ und einem beliebigen Teilchenindex $n \in \{1, \dots, N\}$.

c) (2P) Zeigen Sie, dass für die freie Energie gilt:

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \left[\ln \frac{V}{\lambda^3} + \ln Z_i \right] . \quad (11)$$

d) (1P) Bestimmen Sie den Druck p und zeigen Sie, dass die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = Nk_B T \quad (12)$$

weiterhin gilt.

e) (1P) Berechnen Sie die Entropie S und zeigen Sie anschließend für die innere Energie E

$$E = Nk_B T \left[\frac{3}{2} + T \frac{\partial \ln Z_i}{\partial T} \right] . \quad (13)$$

Hinweis: Nutzen Sie die thermodynamische Relation $F = E - TS$.

f) (1P) Nutzen Sie die Zwischenergebnisse, um die isochore Wärmekapazität $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$ zu errechnen.

Die Wärmekapazität hat im Vergleich zum Ergebnis des idealen Gases einen zusätzlichen Beitrag aus den inneren Freiheitsgraden erhalten:

$$C_V = Nk_B \left[\frac{3}{2} - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{k_B} \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \beta} \right) \right] = C_V^0 + C_V^i . \quad (14)$$

Im Folgenden sollen die Beiträge zur isochoren Wärmekapazität C_V aus Molekülrotationen und relativen Schwingungen der Atome im Molekül berechnen werden. Für die inneren Energieniveaus $\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{el}}$ eines jeden Moleküls betrachten wir Rotationsbeiträge¹

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (15)$$

mit konstant angenommenem Trägheitsmoment I und Drehimpulsquantenzahlen l, m sowie Vibrationsenergien

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (16)$$

mit konstant angenommener Vibrationsfrequenz ω . Beachten Sie, dass die Rotationszustände in der m Quantenzahl entartet sind. Für kleine Temperaturen $T \ll \varepsilon_{\text{diss}}/k_B$ sind die Moleküle nicht dissoziiert und müssen sich im elektronischen Grundzustand (Energie $\varepsilon_{\text{el}}^0$) befinden, da die elektronische Anregungsenergie im Bereich der Dissoziationsenergie $\varepsilon_{\text{diss}}$ liegt. Es sind also unter genannten Annahmen noch zwei Beiträge zur Zustandssumme Z_i der inneren Freiheitsgrade zu berechnen:

$$Z_i = \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{el}}^0}{k_B T} \right) Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}. \quad (17)$$

Vibrationsbeitrag

- g) (1P) Berechnen Sie die Zustandssumme Z_{vib} und drücken Sie das Ergebnis durch die charakteristische Temperaturskala der Vibration $\Theta_v := \hbar\omega/k_B$ aus.
- h) (2P) Bestimmen Sie hieraus die zugehörigen Energieerwartungswerte E_{vib} .
- i) (2P) Finden Sie C_V^{vib} und bestimmen Sie das Verhalten in den Grenzfällen $T/\Theta_v \gg 1$ und $T/\Theta_v \ll 1$. Sie sollten folgenden Ausdruck erhalten:

$$\frac{C_V^{\text{vib}}}{Nk_B} = \begin{cases} \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_v}{T}} + \dots & T \ll \Theta_v \\ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 + \dots & T \gg \Theta_v \end{cases} \quad (18)$$

Rotationsbeitrag

- j) (1P) Berechnen Sie Z_{rot} zunächst approximativ im Grenzfall $T \ll \Theta_r$, indem Sie die dominierenden Terme identifizieren. Hierbei wurde $\Theta_r := \hbar^2/(Ik_B)$ gesetzt.
- k) (2P) Leiten Sie für $T \gg \Theta_r$ unter Nutzung der Euler-MacLaurin-Summationsformel in der Form

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) \approx \int_0^{\infty} f(l) dl + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f^{(3)}(0) \quad (19)$$

das Hochtemperaturverhalten von Z_{rot} ab.

¹Die Born-Oppenheimer-Näherung liefert für heteronukleare zweiatomige Moleküle wie HCl eine effektive Einteilchen-Schrödingergleichung für die Relativkoordinaten der Kernpositionen, welche in Kugelkoordinaten auf den bekannten Zentrifugalterm $\hbar^2 l(l+1)/(2m_{\text{red}} r^2)$ im effektiven Potential führt. Da der Kernabstand r neben der reduzierten Masse m_{red} in das Trägheitsmoment $I = m_{\text{red}} r^2$ eingeht, sind Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade prinzipiell gekoppelt, wir wollen hier aber annehmen, dass diese Kopplung schwach ist und werden sie daher vernachlässigen.

- l) (2P) Bestimmen Sie hieraus die zugehörige Energieerwartungswerte E_{rot} in genannten Grenzfällen.
- m) (2P) Zeigen Sie, dass C_V^{rot} in genannten Grenzfällen durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\frac{C_V^{\text{rot}}}{Nk_B} = \begin{cases} 3 \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_r}{T}} \left(1 - 6e^{-\frac{\Theta_r}{T}} + \dots\right) & T \ll \Theta_r \\ 1 + \frac{1}{180} \left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \dots & T \gg \Theta_r \end{cases} \quad (20)$$

Größenvergleich

- n) (2P) Zeigen Sie durch qualitative Überlegungen bzw. eine Abschätzung der Größenordnungen der Energiebeiträge ε_{el} , ε_{vib} und ε_{rot} (bzw. derer dimensionsbehafteter Koeffizienten), dass diese je etwa im Verhältnis $(m_e/m_{\text{Kern}})^{-1/2}$ stehen.
Hinweis: Nehmen Sie an, dass das Molekül eine typische Abmessung a hat. Hier werden nur einfachste Formeln benötigt.
- o) (1P) Folgern Sie eine größenordnungsmäßige Separation der charakteristischen Temperaturen $\Theta_{r,v}$ und skizzieren Sie den Temperaturverlauf von $C_V = C_V^{\text{trans}} + C_V^{\text{rot}} + C_V^{\text{vib}}$.
Hinweis: Der Translationsbeitrag wurde bereits in Teilaufgabe f) bestimmt.