Moderne Theoretische Physik II (WS 2024/25)

Prof. Dr. A. Shnirman
Adrian Reich

Lösungen zu Blatt 10
Besprechung 21.01.2025

---

1. Ideales Gas mit quartischer Dispersion (4 Punkte)

Wir betrachten ein ideales Gas aus $N \gg 1$ Teilchen in einem dreidimensionalen Volumen V mit einer veränderten Dispersionsrelation. Die Hamiltonfunktion laute

$$H = \sum_{i=1}^{N} \alpha \left(p_{i,x}^4 + p_{i,y}^4 + p_{i,z}^4\right) \tag{1}$$

mit einer Konstanten $\alpha > 0$ und dem Impuls $\boldsymbol{p}_i = (p_{i,x}, p_{i,y}, p_{i,z})^T$ des i-ten Teilchens. Gehen Sie vor wie in der Vorlesung für das klassische ideale Gas, um die Entropie $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$ und daraus die Zustandsgleichungen zu bestimmen.

Lösungsvorschlag

Es ist (siehe Vorlesung)

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}}\, \theta\left(E - \alpha \sum_{j=1}^{3N} p_j^4\right) \tag{2}$$

die Anzahl der Zustände bis zu einer Energie E. Das Integral ergibt das $3N$-dimensionale Volumen, das beschränkt ist durch die Oberfläche, die durch

$$(E/\alpha)^{\frac{1}{4}} = \left(\sum_{j=1}^{3N} p_j^4\right)^{\frac{1}{4}} \tag{3}$$

definiert ist. Die rechte Seite kann als die sogenannte 4-Norm des $3N$-dimensionalen Vektors $\boldsymbol{p} = (p_{1,x}, p_{1,y}, \ldots, p_{N,z})$ identifiziert werden, einer Verallgemeinerung der euklidischen (2-)Norm. Die entsprechende Verallgemeinerung der Formel für das Volumen einer n-dimensionalen Kugel mit Radius R, die durch eine p-Norm definiert ist, lautet (siehe auch `https://en.wikipedia.org/wiki/Volume_of_an_n-ball#Balls_in_Lp_norms`)

$$V_n^p(R) = \frac{\left[2\,\Gamma(1+1/p)\right]^n}{\Gamma(1+n/p)} R^n. \tag{4}$$

Wir erhalten damit

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{8^N \Gamma(5/4)^{3N} (E/\alpha)^{3N/4}}{\Gamma(3N/4+1)} \approx \left[\frac{V}{N} e^{7/4} \left(\frac{\sqrt{2}\,\Gamma(5/4)}{\pi\hbar} \left(\frac{3E}{\alpha N}\right)^{\frac{1}{4}}\right)^3\right]^N, \tag{5}$$

wobei $\Gamma(5/4) \approx 0.9$. Die Entropie lautet also

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) = k_B N \ln \left[\frac{V}{N} e^{7/4} \left(\frac{\sqrt{2}\,\Gamma(5/4)}{\pi\hbar} \left(\frac{3E}{\alpha N}\right)^{\frac{1}{4}}\right)^3\right] \tag{6}$$

und, mit $E \equiv U$, erhalten wir

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V,N} \quad \Rightarrow \quad U = \frac{3}{4} N k_B T \tag{7}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{U,N} \quad \Rightarrow \quad PV = N k_B T \tag{8}$$

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{U,V} \quad \Rightarrow \quad \mu = -k_B T \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{\sqrt{3}\,\Gamma(5/4)}{\pi\hbar}\left(\frac{k_B T}{\alpha}\right)^{\frac{1}{4}}\right)^3\right]. \tag{9}$$

<u>*Anmerkung:*</u> Die ursprüngliche Version der Aufgabe mit $H = \alpha \sum_i |\boldsymbol{p}_i|^4$ ist nicht lösbar, da das Integral $\int d^{3N}p\, \theta(E - \alpha \sum_i |\boldsymbol{p}_i|^4)$ keine Kugel im $3N$-dimensionalen Raum beschreibt und (nach unserem besten Wissen) kein geschlossener Ausdruck für seine Lösung existiert. Bereits für den Fall $N = 2$ ist einfach zu erkennen, dass die Bedingung $E/\alpha = (p_{1,x}^2 + p_{1,y}^2 + p_{1,z}^2)^2 + (p_{2,x}^2 + p_{2,y}^2 + p_{2,z}^2)^2$ keiner Kugeloberfläche entspricht.

Auf dem nächsten Übungsblatt sehen wir, dass dieses Problem innerhalb der kanonischen Beschreibung dagegen sehr wohl lösbar ist.

2. Nichtwechselwirkende Spins (8 Punkte)

Wir betrachten ein System $N \gg 1$ nichtwechselwirkender Spins mit $s = \frac{1}{2}$ in einem homogenen Magnetfeld $\boldsymbol{B}$. Der Hamiltonoperator laute

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}_i. \tag{10}$$

a) Bestimmen Sie die Zahl der Zustände $\Sigma(E)$ mit einer gegebenen Energie E. Ermitteln Sie dazu zunächst, welche Werte E annehmen kann. (3 Punkte)

b) Bestimmen Sie die Entropie $S = k_B \ln \Sigma(E)$. Finden Sie damit sowohl die Temperatur $T(E)$ als eine Funktion der Energie, als auch die Wärmekapazität $C(T)$ des Systems als eine Funktion der Temperatur. Was fällt Ihnen für Energien $E \geq 0$ auf? (5 Punkte)

Lösungsvorschlag

a) Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wählen wir das Magnetfeld in z-Richtung $\boldsymbol{B} = B\hat{\boldsymbol{e}}_z$. Jeder Spin kann in einem von zwei möglichen Zuständen sein und liefert entsprechend einen Beitrag mit $\sigma_i^z = \pm 1$ zur Energie. Die Anzahl der Spins mit $\sigma_i^z = \pm 1$ nennen wir $N_{\uparrow/\downarrow}$, wobei $N_\uparrow + N_\downarrow = N$ gilt. Die erlaubten Energien lauten damit

$$E = \frac{B}{2}(N_\uparrow - N_\downarrow) = \frac{B}{2}(2N_\uparrow - N) \tag{11}$$

mit $N_\uparrow \in \{0, 1, \ldots, N\}$. Speziell lautet die höchst-/niedrigstmögliche Energie $E_{\mathrm{max/min}} = \pm\frac{NB}{2}$, und es gilt $E = 0$ genau dann, wenn $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$.
Falls wir die kombinatorischen Formeln nicht im Kopf haben, kann die Anzahl der Zustände mit einer gegebenen Energie wie folgt bestimmt werden: der erste der $N_\uparrow$ Spins kann auf jedem der N Plätze liegen, der zweite auf jedem der verbliebenen $N - 1$ Plätze und so weiter. Da die Spins ununterscheidbar sind, müssen wir noch durch die $N_\uparrow!$ unterschiedlichen Permutationen dieser Prozedur teilen. Die $N_\downarrow$ Spins befinden sich dann einfach auf den $(N - N_\uparrow)$ leer gebliebenen Plätzen. Es ergibt sich also

$$\Sigma(N_\uparrow) = \frac{N(N-1)\ldots(N - N_\uparrow + 1)}{N_\uparrow!} = \frac{N!}{(N - N_\uparrow)!\,N_\uparrow!} = \binom{N}{N_\uparrow}. \tag{12}$$

Formen wir nun noch die Gleichung für die Energie nach $N_\uparrow$ um, erhalten wir

$$\Sigma(E) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{B}\right)!\left(\frac{N}{2} + \frac{E}{B}\right)!}. \tag{13}$$

b) Die Entropie lautet

$$\begin{aligned} S(E) = k_B \ln \Sigma(E) = k_B & \left[\ln N! - \ln\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{B}\right)! - \ln\left(\frac{N}{2} + \frac{E}{B}\right)!\right] \qquad (14) \\ \approx k_B & \left[N \ln N - \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{B}\right)\ln\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{B}\right) - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{B}\right)\ln\left(\frac{N}{2} + \frac{E}{B}\right)\right]. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Temperatur des Systems mittels

$$T(E) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1} = \frac{B}{k_B}\left[\ln\left(\frac{N/2 - E/B}{N/2 + E/B}\right)\right]^{-1}. \tag{15}$$

Wir beobachten, dass das Argument des Logarithmus ≤ 1 wird für $E \geq 0$. $E = 0$ entspricht also einer unendlichen Temperatur, für $E > 0$ wird die Temperatur negativ. Grund dafür ist, dass die Entropie bei $E = 0$, wenn gleich viele Spins parallel wie antiparallel zum Magnetfeld ausgerichtet sind, ein Maximum aufweist. Dies ist also der Zustand, den das System bei unendlicher Temperatur einnimmt. Ein Zustand, bei dem mehr Spin-up- als Spin-down-Zustände besetzt sind, wobei die Spin-down-Zustände energetisch bevorzugt werden ("Besetzungsinversion"), entspricht formal in der mikrokanonischen Beschreibung, in der die Energie vorgegeben ist und die Temperatur eine emergente Größe ist, also einer negativen Temperatur.
Stellen wir diesen Ausdruck nach $E(T)$ um

$$E(T) = \frac{NB}{2}\frac{1 - e^{B/k_BT}}{1 + e^{B/k_BT}} = E_{\min} \tanh\left(\frac{B}{2k_BT}\right) \tag{16}$$

und setzen ihn in die Entropie ein, finden wir

$$\begin{aligned} S(T)/k_B = N \ln N &+ \frac{E_{\min}}{B}\left(1 + \tanh\frac{B}{2k_BT}\right)\ln\left[\frac{E_{\max}}{B}\left(1 + \tanh\frac{B}{2k_BT}\right)\right] \qquad (17) \\ &+ \frac{E_{\min}}{B}\left(1 - \tanh\frac{B}{2k_BT}\right)\ln\left[\frac{E_{\max}}{B}\left(1 - \tanh\frac{B}{2k_BT}\right)\right] \\ &= N \ln\left[2\cosh\left(\frac{B}{2k_BT}\right)\right] - \frac{NB}{2k_BT}\tanh\frac{B}{2k_BT}, \qquad (18) \end{aligned}$$

woraus die Wärmekapazität

$$C(T) = T\frac{\partial S}{\partial T} = Nk_B\left(\frac{B/2k_BT}{\cosh\frac{B}{2k_BT}}\right)^2 \tag{19}$$

folgt.

3. Liouville- und von-Neumann-Gleichung (8 Punkte)

a) Zeigen Sie, dass die Entropie $S = -k_B \int d\boldsymbol{x}\, \rho(\boldsymbol{x}, t) \ln \rho(\boldsymbol{x}, t)$ zeitlich konstant ist, $dS/dt = 0$, für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung ρ, die die Liouville-Gleichung erfüllt. $\boldsymbol{x}$ bezeichne dabei die Koordinaten im Phasenraum. (4 Punkte)

b) Zeigen Sie, dass die Entropie $S = -k_B\,\mathrm{tr}(\rho \ln \rho)$ zeitlich konstant ist, $dS/dt = 0$, für eine Dichtematrix ρ, die die von-Neumann-Gleichung erfüllt. (Nehmen Sie zusätzlich an, dass ρ positiv definit ist.) (4 Punkte)

Lösungsvorschlag

a) Ableiten des Ausdrucks für die Entropie liefert

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \int d\boldsymbol{x}\, (\dot{\rho} \ln \rho + \rho\dot{\rho}/\rho) = -k_B \int d\boldsymbol{x}\, \dot{\rho}(1 + \ln \rho), \tag{20}$$

wobei $\dot{\rho} = \partial\rho/\partial t$ hier die partielle Ableitung bezeichnet (Leibnizregel). Wir setzen nun für $\dot{\rho}$ die Liouville-Gleichung $\dot{\rho} = \{H, \rho\}$ ein

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_i \int d\boldsymbol{x} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right) (1 + \ln \rho) \tag{21}$$

$$= k_B \sum_i \int d\boldsymbol{x}\, \rho \left[\frac{\partial}{\partial p_i} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}(1 + \ln \rho) \right) - \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}(1 + \ln \rho) \right) \right], \tag{22}$$

wobei wir partiell integriert haben. Die Randterme verschwinden, da auf den Grenzen des Systems $\rho(q_i) = 0$ gilt. Weiter folgt durch Ausführen der Ableitungen und anschließendem erneuten partiellen integrieren

$$\frac{dS}{dt} = k_B \sum_i \int d\boldsymbol{x} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right] \tag{23}$$

$$= -\sum_i \int d\boldsymbol{x}\, \rho \left[-\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right] = 0. \tag{24}$$

b) Die von-Neumann-Gleichung lautet $i\hbar\dot{\rho} = [H, \rho]$. Es folgt (da ρ positiv definit sein soll, ist es invertierbar und $d/dt \ln \rho = \rho^{-1}\dot{\rho}$)

$$\frac{dS}{dt} = -k_B\,\mathrm{tr}[\dot{\rho}(1 + \ln \rho)] = ik_B/\hbar\,\mathrm{tr}[(H\rho - \rho H)(1 + \ln \rho)] \tag{25}$$

$$= ik_B/\hbar\,(\mathrm{tr}[H\rho] - \mathrm{tr}[\rho H] + \mathrm{tr}[H\rho \ln \rho] - \mathrm{tr}[\rho H \ln \rho]). \tag{26}$$

Durch zyklisches Vertauschen unter den Spuren sieht man, dass $dS/dt = 0$.