Karlsruher Institut für Technologie | Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Moderne Theoretische Physik II (WS 2024/25)

Prof. Dr. A. Shnirman
Adrian Reich

Lösungen zu Blatt 11
Besprechung 28.01.2025

---

1. Ideales Gas mit quartischer Dispersion – Kanonisches Ensemble (6 Punkte)

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

$$H = \alpha \sum_{i=1}^{N} |\boldsymbol{p}_i|^4 \tag{1}$$

mit einer Konstanten $\alpha > 0$. Die kanonische Zustandssumme ist gegeben durch

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H}. \tag{2}$$

Bestimmen Sie die freie Energie $F(T, V, N)$ und mithilfe davon die Entropie S, den Druck P sowie das chemische Potential μ des Systems.

Lösungsvorschlag

Die Zustandssumme lässt sich in N Ein-Teilchen-Zustandssummen faktorisieren

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta\alpha \sum_i |\boldsymbol{p}_i|^4} = \frac{Z_1^N}{N!} \tag{3}$$

mit

$$Z_1 = \int \frac{d^3q\, d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta\alpha|\boldsymbol{p}|^4} = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp\, p^2 e^{-\beta\alpha p^4}. \tag{4}$$

Es ist $\int_0^\infty dx\, x^2 e^{-x^4} = \Gamma(\frac{3}{4})/4$. Damit

$$Z_1 = \frac{V}{8\pi^2\hbar^3} \frac{\Gamma(3/4)}{(\beta\alpha)^{3/4}} \tag{5}$$

und wir können die freie Energie zu

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z = -N k_B T \left(\ln \left[\frac{\Gamma(3/4)V}{8\pi^2\hbar^3} \left(\frac{k_B T}{\alpha} \right)^{3/4} \right] - \ln N/e \right) \tag{6}$$

$$= -N k_B T \ln \left[\frac{e\Gamma(3/4)}{8\pi^2\hbar^3} \frac{V}{N} \left(\frac{k_B T}{\alpha} \right)^{3/4} \right] \tag{7}$$

bestimmen. Es folgt

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{F}{T} + \frac{3}{4} N k_B, \tag{8}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = N k_B T / V, \tag{9}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \frac{F}{N} + k_B T. \tag{10}$$

2. Nichtwechselwirkende Spins – Kanonisches Ensemble **(6 Punkte)**

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

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}_i. \tag{11}$$

a) Zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme $Z(T)$ lautet

$$Z(T) = \left[2 \cosh \frac{B}{2k_B T} \right]^N \tag{12}$$

und bestimmen Sie die freie Energie $F(T)$. (4 Punkte)

b) Bestimmen Sie die Entropie $S(T)$ und die Wärmekapazität $C(T)$ des Systems. (2 Punkte)

Lösungsvorschlag

a) Wir wählen das Magnetfeld in z-Richtung. Die kanonische Zustandssumme ergibt sich aus der Summe über alle möglichen Spin-Konfigurationen $\{\sigma_i\}$

$$Z(T) = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-E(\{\sigma_i\})/k_B T}, \tag{13}$$

wobei die Energie der jeweiligen Konfiguration gegeben ist durch $E(\{\sigma_i\}) = \frac{B}{2} \sum_i \sigma_i$ mit $\sigma_i = \pm 1$. Wir können die Zustandssumme damit faktorisieren und erhalten

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^{N} e^{-\frac{1}{2} B\sigma_i / k_B T} = \prod_{i=1}^{N} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\frac{1}{2} B\sigma_i / k_B T} \tag{14}$$

$$= \prod_{i=1}^{N} \left(e^{-B/2k_B T} + e^{B/2k_B T} \right) = \left[2 \cosh \frac{B}{2k_B T} \right]^N. \tag{15}$$

Die freie Energie lautet damit

$$F(T) = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left[2 \cosh \frac{B}{2k_B T} \right]. \tag{16}$$

b) Die Entropie ist

$$S(T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = N k_B \ln \left[2 \cosh \left(\frac{B}{2k_B T} \right) \right] - \frac{NB}{2k_B T} \tanh \frac{B}{2k_B T} \tag{17}$$

und die Wärmekapazität lautet

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = N k_B \left(\frac{B/2k_B T}{\cosh \frac{B}{2k_B T}} \right)^2. \tag{18}$$

Dies sind genau die Ergebnisse, die wir auf dem letzten Blatt schon aus einer mikrokanonischen Rechnung erhalten hatten.

3. Großkanonisches Ensemble **(8 Punkte)**

In der Vorlesung haben Sie gesehen, durch Maximieren der Entropie unter der Nebenbedingung einer gegebenen inneren Energie U und einer durchschnittlichen Teilchenzahl N, dass die großkanonische Zustandssumme die Form

$$Z_G = \sum_n e^{-\alpha E_n/k_B} e^{-\gamma N_n/k_B} \tag{19}$$

hat, mit den zwei zunächst unbestimmten Größen α und γ.

a) Beweisen Sie, dass $\alpha = k_B\beta = T^{-1}$ und $\gamma = -k_B\beta\mu$ mit der Temperatur T und dem chemischen Potential μ, indem Sie mithilfe der großkanonischen Zustandssumme die Entropie S finden und anschließend zeigen $(\partial S/\partial U)|_{V,N} = \alpha$ sowie $(\partial S/\partial N)|_{U,V} = \gamma$. (4 Punkte)

b) Zeigen Sie, dass die Fluktuationen der Energie ΔE und der Teilchenzahl ΔN sich im großkanonischen Ensemble verhalten wie

$$\frac{\Delta E}{\langle E\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \qquad \frac{\Delta N}{\langle N\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{20}$$

im thermodynamischen Limes also gegen Null gehen. (4 Punkte)

Lösungsvorschlag

a) Die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands n ist gegeben durch

$$W_n = \frac{1}{Z_G} e^{-\alpha E_n/k_B - \gamma N_n/k_B} \tag{21}$$

und die Entropie ergibt sich daraus zu

$$S = -k_B \sum_n W_n \ln W_n = \alpha U + \gamma N + k_B \ln Z_G, \tag{22}$$

wobei

$$U = \langle E\rangle = \sum_n E_n W_n = U(\alpha,\gamma), \qquad N = \langle N\rangle = \sum_n N_n W_n = N(\alpha,\gamma). \tag{23}$$

Gleichzeitiges invertieren dieser beider Relationen ergibt uns formal die Zusammenhänge $\alpha = \alpha(U,N)$ und $\gamma = \gamma(U,N)$. Wir erhalten also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \alpha + U\frac{\partial \alpha}{\partial U} + N\frac{\partial \gamma}{\partial U} + k_B\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial U} + k_B\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \gamma}\frac{\partial \gamma}{\partial U}. \tag{24}$$

Mit

$$\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} = \frac{1}{Z_G}\frac{\partial Z_G}{\partial \alpha} = -U/k_B, \qquad \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \gamma} = \frac{1}{Z_G}\frac{\partial Z_G}{\partial \gamma} = -N/k_B, \tag{25}$$

folgt also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \alpha = T^{-1} \equiv k_B\beta. \tag{26}$$

Völlig analog erhalten wir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = \gamma = -\mu T^{-1} = -\mu k_B\beta. \tag{27}$$

Die großkanonische Zustandssumme lautet damit

$$Z_G = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \tag{28}$$

mit $\beta^{-1} = k_B T$.

Anmerkung: Das großkanonische Potential lautet $\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$. Aus Gl. (22) folgt damit $\Omega = -k_B T \ln Z_G$.

b) Wir beginnen mit der Fluktuation der Teilchenzahl. Es ist

$$N = \langle N \rangle = \frac{1}{Z_G} \sum_n N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \tag{29}$$

sowie

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2} - \frac{1}{Z_G^2} \left(\frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right)^2 \right) = \beta \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right) \equiv \beta (\Delta N)^2. \tag{30}$$

Da μ eine intensive Größe ist, skaliert die linke Seite $\sim N$, und damit, da auch β intensiv ist, folgt $(\Delta N)^2 \sim N$ und schließlich

$$\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{31}$$

Um die Fluktuation der Energie zu finden, gehen wir analog vor, leiten aber stattdessen nach β ab und halten dabei die Kombination $z = e^{\beta\mu}$ ("Fugazität") konstant. Wir erhalten mit $U = \langle E \rangle$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_z = (\Delta E)^2. \tag{32}$$

Die innere Energie ist extensiv $U \sim N$, also $(\Delta E)^2 \sim U \sim N$ und

$$\frac{\Delta E}{U} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{33}$$