Karlsruher Institut für Technologie

Institut f"ur Theoretische Festkörperphysik

Übungen zu Moderne Theoretische Physik III SS 13

Prof. Dr. G. Schön

Dr. M. Marthaler, Dr. A. Poenicke

Lösungsvorschlag zu Blatt 8

14.06.2013

1. System von harmonischen Oszillatoren:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x_i^2 \right)$$

a.)

Das Phasenraumvolumen ist gegeben durch

$$\Omega(E) = \int_{H \leq E} dx_1 \dots dx_N dp_1 \dots dp_N \ .$$

$$\text{Mittels Variablentransformation} \qquad q_i = \frac{1}{\sqrt{m}} p_i, \quad i = 1, \dots N$$
$$q_i = \omega \sqrt{m} x_i, \quad i = N+1 \dots, 2N$$

erhalten wir

$$\Omega(E) = \frac{1}{\omega^N} \int_{\sum_{i=1}^{2N} q_i^2 \leq 2E} dq_1 \dots dq_{2N} \ .$$

Dies entspricht aber gerade dem Volumen einer $2N$-dimensionalen Kugel mit Radius $\sqrt{2E}$, womit wir das Phasenraumvolumen wie folgt erhalten:

$$\Omega(E) = \frac{1}{\omega^N} \frac{\pi^N (2E)^N}{N!}$$

Die Anzahl der Zustände entspricht nun genau der Ableitung des Phasenraumvolumens nach der Energie (siehe weiter unten),

$$\Sigma(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \frac{1}{\omega^N} \frac{2N\pi^N (2E)^{N-1}}{N!} \ .$$

$$\Rightarrow \qquad S_{\text{mikro}} = k_B \ln \Sigma \underset{\substack{\uparrow \\ \ln N! \approx N \ln N - N}}{=} k_B (N-1) \ln \frac{E}{N} + k_B N \left(1 + \ln \frac{\pi}{\omega} \right) + k_B \ln(2)$$

$$\boxed{S_{\text{mikro}} = k_B (N-1) \ln \frac{2\pi E}{\omega N} + k_B N + k_B \ln \frac{2\pi}{\omega}}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B (N-1)}{E} \qquad \Rightarrow \qquad T = \frac{E}{k_B (N-1)} \qquad \overset{N \gg 1}{\Rightarrow} \qquad \boxed{T = \frac{E}{k_B N}}$$

Das ist genau das, was wir physikalisch erwarten, dass die Temperatur durch Gesamtenergie geteilt durch Anzahl aller Oszillatoren gegeben ist. Bedenken Sie, dass für die Anwendbarkeit der Stirling-Formel $N \gg 1$ sein muss und $N \approx N-1$ mehr als gerechtfertigt ist. Man könnte auch schon als Ausdruck für die Entropie so argumentieren, dass man nur Terme behält, die proportional zu N oder $\ln(N)$ sind. In diesem Limes gro"ser N spielt es nun auch keine Rolle mehr, ob Sie das Phasenraumvolumen nach der Energie E oder nach dem Radius der Kugel $= \sqrt{2E}$ ableiten. Sie könnten sogar gleich den Logarithmus des Phasenraumvolumens berechnen als Ausdruck für die Entropie und würden nur einen vernachlässigbaren Fehler machen. Die mikrokanonische Entropie würde dann lauten:

$$S_{\text{mikro}} = k_B N \ln \frac{2\pi E}{\omega N} + k_B N \tag{1}$$

b.)

$$Z = \int dx_1 \dots dx_N dp_1 \dots dp_N e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^{N} \underbrace{\int dp_i e^{-\frac{\beta}{2m} p_i^2}}_{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}} \prod_{i=1}^{N} \underbrace{\int dx_i e^{-\beta \frac{m}{2} \omega^2 x_i^2}}_{\left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}\right)^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{Z = \left(\frac{2\pi k_B T}{\omega}\right)^N}$$

$$F = -k_B T \ln Z \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{F = -N k_B T \ln \frac{2\pi k_B T}{\omega}}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{S = N k_B \ln \frac{2\pi k_B T}{\omega} + N k_B}$$

$$U = F + TS \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{U = N k_B T}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{c_V = N k_B}$$

$$\underbrace{\boxed{S_{\text{kan}} = N k_B \ln \frac{2\pi E}{\omega N} + N k_B}}_{E=U=Nk_BT} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{S_{\text{kan}} - S_{\text{mikro}} = k_B \ln \frac{N k_B T}{N} = k_B \ln k_B T}$$

$$\text{oder} \qquad S_{\text{kan}} - S_{\text{mikro}} = 0$$

Letzterer Ausdruck kommt zustande, wenn man Gleichung (1) verwendet. In jedem Fall verschwindet die relative Differenz im thermodynamischen Limes:

$$\frac{S_{\text{kan}} - S_{\text{mikro}}}{N} \quad \xrightarrow{N \to \infty} \quad 0$$

c.)

$$H = \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega \left(a_i^+ a_i + \frac{1}{2} \right)$$

$$Z = Z_1^N = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} \right)^N = \left(e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N = \boxed{\left[2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \right]^{-N} = Z}$$

$$F = -k_B T \ln Z \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{F = N k_B T \ln \left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right]}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{S = -N k_B \ln \left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] + N\frac{\hbar\omega}{2T} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}$$

$$U = F + TS \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{U = N\frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{c_V = \frac{N}{k_B} \left(\frac{\hbar\omega}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}}$$

$$T \to \infty \quad : \quad U = N k_B T, \quad c_V = N k_B \quad \text{wie klassisch}$$

$$T \to 0 \quad : \quad U = N\frac{\hbar\omega}{2} \quad \text{Nullpunktsenergie}$$

$$c_V = \frac{N}{k_B} \left(\frac{\hbar\omega}{2T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \sim \frac{1}{T^2} e^{-\Delta/k_B T}, \quad \Delta = \hbar\omega = \text{Energielücke}$$

2. Reißverschlußmodell eines DNS-Moleküls:

(a) Mikrozustände: $\{\alpha\}$ =(Anz. offener Bindungen)= $\{p\}$, $p = 0, 1, 2, \ldots, (N-1)$.
Energie: $E_\alpha = E(p) = (N-p)\,\Omega$
Zustandssumme:

$$Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = \sum_{p=0}^{N-1} e^{-\beta\Omega\,(N-p)}$$

$$\Rightarrow \quad Z = e^{-\beta\Omega N} \sum_{p=0}^{N-1} (e^{\beta\Omega})^p = e^{-\beta\Omega N} \frac{1-(e^{\beta\Omega})^N}{1-e^{\beta\Omega}} = \frac{e^{-\beta\Omega N}-1}{1-e^{\beta\Omega}}$$

(Bronstein.)

(b) Versuche, den Mittelwert als Ableitung der Zustandssumme darzustellen:

$$\langle p \rangle = \frac{1}{Z} \sum_\alpha p_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = \frac{1}{Z} \sum_{p=0}^{N-1} p\, e^{-\beta\Omega\,(N-p)}$$

$$\Rightarrow \quad \langle p \rangle = \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_{p=0}^{N-1} (p-N)\, e^{-\beta\Omega\,(N-p)}}_{= \frac{\partial Z}{\partial(\beta\Omega)}} + N \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_{p=0}^{N-1} e^{-\beta\Omega\,(N-p)}}_{=1} = N + \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\Omega)}$$

$$\Rightarrow \langle p \rangle = N + \frac{1}{Z} \left[\frac{(-N) e^{-\beta\Omega N}}{1-e^{\beta\Omega}} - \frac{e^{-\beta\Omega N}-1}{(1-e^{\beta\Omega})^2} (-e^{\beta\Omega}) \right] = N + \left[(-N) \frac{e^{-\beta\Omega N}}{e^{-\beta\Omega N}-1} + \frac{e^{\beta\Omega}}{1-e^{\beta\Omega}} \right]$$

$$\Rightarrow \quad \langle p \rangle = \frac{N}{1-e^{-\beta\Omega\,N}} - \frac{1}{1-e^{-\beta\Omega}}$$

Anteil offener Bindungen für $N \to \infty$:

$$\boxed{\Omega > 0} : \quad e^{-\beta\Omega\,N} \to 0 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{\langle p \rangle}{N} \simeq \left(1 - \frac{1}{N} \underbrace{\frac{1}{1-e^{-\beta\Omega}}}_{>0} \right) \longrightarrow 1_-$$

$$\boxed{\Omega < 0} : \quad e^{-\beta\Omega\,N} \to \infty \quad \Rightarrow$$

$$\frac{\langle p \rangle}{N} \simeq \left(\frac{1}{N} \underbrace{\frac{1}{e^{-\beta\Omega}-1}}_{>0} \right) \longrightarrow 0_+$$