7. Plenum - Lösungen **10.06.2011**

P7.1 Ideales Gas in harmonischer Falle

Kurze Wiederholung der wichtigsten Formeln:
Mikrokanonisches Ensemble: Innere Energie E mit

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N. \tag{1}$$

Kanonisches Ensemble: Legendre-Transformation von Entropie S nach Temperatur T ergibt freie Energie F:

$$F = E - TS, \tag{2}$$
$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N, \tag{3}$$
$$F = -k_B T \ln Z_K. \tag{4}$$

Großkanonisches Ensemble: Legendre-Transformation von Teilchenzahl N nach chemischem Potential μ ergibt großkanonsiches Potential J:

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N, \tag{5}$$
$$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu, \tag{6}$$
$$J = -k_B T \ln Z_{GK}. \tag{7}$$

Daraus lassen sich weitere thermodynamische Größen berechnen. Z.B. Vergleich von

$$\mathrm{d}J = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu}\mathrm{d}V + \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}\mathrm{d}\mu \tag{8}$$

mit Gl. (6) liefert

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \qquad \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p, \qquad \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N. \tag{9}$$

und analog

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \tag{10}$$

Der harmonische Oszillator hat folgende Hamiltonfunktion für 1 Teilchen:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x,y,z) \tag{11}$$

mit

$$V_1(x,y,z) = \frac{m\omega^2}{2}\left(x^2 + y^2 + z^2\right). \tag{12}$$

Allgemein (wenn es nicht der harmonische Oszillator ist) könnte auch ein beliebiges anderes Potential gegeben sein, etwa

$$V_2(x,y,z) = \begin{cases} 0 & x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2 \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}, \tag{13}$$

oder

$$V_3(x,y,z) = \begin{cases} 0 & |x| \leq a, |y| \leq b, |z| \leq c \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}. \tag{14}$$

Die zugehörigen Volumina betragen

$$
\begin{aligned}
V_2 &= \frac{4\pi R^3}{3} && (15)\\
V_3 &= (2a)(2b)(2c) = 8abc. && (16)
\end{aligned}
$$

Natürlich könnte beim Test auch ganz etwas anderes für das Potential stehen. Daher zahlt es sich aus, die Angabe genau zu lesen, und die folgenden Schritte nicht nur auswendig zu lernen, sondern, so gut es geht, das Prinzip zu verstehen.
Für N Teilchen muss man N Hamiltonoperatoren summieren, wobei man mit $p_{i,x}$, $p_{i,y}$, $p_{i,z}$ die Impulskoordinaten des i-ten Teilchens ($1 \leq i \leq N$) bezeichnen könnte. Man könnte auch alle Impulskoordinaten durchnummerieren und p_i mit $1 \leq i \leq 3N$ schreiben. Die Ortskoordinaten q_i übernehmen analog die Rolle von x_i, y_i, z_i für die verschiedenen Teilchen.
Die kanonische Zustandssumme ist für Gl. (12) gegeben durch ($3N$ entspricht 3 Dimensionen. In 2 Dimensionen wäre es $2N$):

$$
\begin{aligned}
Z_K(T,V,N) &= \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\beta H(p,q)}\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}q && (17)\\
&= \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{p_{i,x}^2+p_{i,y}^2+p_{i,z}^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}\left(q_{i,x}^2+q_{i,y}^2+q_{i,z}^2\right)\right]}\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}q && (18)\\
&= \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\beta\sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{p_i^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}q_i^2\right]}\mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}q && (19)\\
&= \frac{1}{h^{3N}N!}\int\prod_{i=1}^{3N}e^{-\beta\left(\frac{p_i^2}{2m}+\frac{m\omega^2q_i^2}{2}\right)}\mathrm{d}p_i\,\mathrm{d}q_i && (20)\\
&= \frac{1}{h^{3N}N!}\left(\prod_{i=1}^{3N}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_i e^{-\beta\frac{p_i^2}{2m}}\right)\left(\prod_{i=1}^{3N}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}q_i e^{-\beta\frac{m\omega^2q_i^2}{2}}\right) && (21)\\
&= \frac{1}{h^{3N}N!}\left(\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}\right)^{3N}\left(\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}q e^{-\beta\frac{m\omega^2q^2}{2}}\right)^{3N} && (22)\\
&= \frac{1}{h^{3N}N!}\left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^{3N}\left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}}\right)^{3N} && (23)\\
&= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^{3N}. && (24)
\end{aligned}
$$

Für den Fall von Gl. (13) oder (14) würde das Integral über $\mathrm{d}q$ anders aussehen, nämlich:

$$
\begin{aligned}
\int e^{-\beta V(q)}\mathrm{d}^{3N}q &= \prod_{i=1}^{N}\left[\int e^{-\beta V(q_i)}\mathrm{d}q_{i,x}\mathrm{d}q_{i,y}\mathrm{d}q_{i,z}\right] && (25)\\
&= \left[\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left\{\begin{array}{c}1\,\text{für}\,V=0\\ 0\,\text{für}\,V=\infty\end{array}\right\}\mathrm{d}q_x\mathrm{d}q_y\mathrm{d}q_z\right]^N && (26)\\
&= \left[\int_V \mathrm{d}q_x\mathrm{d}q_y\mathrm{d}q_z\right]^N && (27)\\
&= V^N && (28)
\end{aligned}
$$

mit V von (13) oder (14). Daher wäre dann

$$
\begin{aligned}
Z_{K,2} &= \frac{1}{h^{3N}N!}\left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^{3N}\left(\frac{4\pi R^3}{3}\right)^N, && (29)\\
Z_{K,3} &= \frac{1}{h^{3N}N!}\left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^{3N}(8abc)^N. && (30)
\end{aligned}
$$

Weiter mit dem harmonischen Oszillator mit $V = V_1$: Der Erwartungswert der Energie berechnet sich zu

$$\begin{aligned}
\langle E\rangle_K &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_K && (31)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^{3N}\right] && (32)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\text{const.} - 3N\ln\beta\right] && (33)\\
&= 3N\frac{1}{\beta} = 3Nk_BT. && (34)
\end{aligned}$$

Die Entropie erhält man aus (4) und (10):

$$\begin{aligned}
\langle S\rangle_K &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T}\left[-k_BT\ln Z_K\right] && (35)\\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left\{k_BT\ln\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi}{h\omega}k_BT\right)^{3N}\right]\right\} && (36)\\
&= k_B\ln\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^{3N}\right] + k_BT\left[+3N\frac{1}{T}\right] && (37)\\
&= k_B\ln Z_k - \frac{1}{T}\langle E\rangle_K && (38)\\
&= k_B\left[\ln Z_k - \beta\langle E\rangle_K\right]. && (39)
\end{aligned}$$

Für die großkanonische Zustandssumme muss man noch über alle möglichen Teilchenzahlen summieren, gewichtet mit $z^N = e^{\beta\mu N}$, wobei z die Fugazität ist.

$$\begin{aligned}
Z_{GK}(T,V,\mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_K(T,V,N) && (40)\\
&= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N}\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^{3N} && (41)\\
&= \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left[e^{\beta\mu}\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^{3}\right]^N && (42)\\
&= \exp\left[e^{\beta\mu}\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^{3}\right]. && (43)
\end{aligned}$$

Zur Bestimmung von $\langle E\rangle_{GK}$ könnte man entweder wie im 6. Tutorium vorgehen:

$$\langle E\rangle_{GK} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{GK}(T,V,\mu) + \mu\langle N\rangle_{GK} \quad (44)$$

mit (was man auch aus (7) und (9) sieht)

$$\langle N\rangle_{GK} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_{GK}(T,V,\mu). \quad (45)$$

Alternativ (und schneller) kann man aber die Ableitung auch bei festgehaltenem z durchführen:

$$\begin{aligned}
\langle E\rangle_{GK} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{GK}(T,V,z) && (46)\\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left\{\exp\left[z\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^3\right]\right\} && (47)\\
&= -z\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^3\right] && (48)\\
&= -z\left[\left(\frac{2\pi}{h\omega}\right)^3\right]\frac{-3}{\beta^4} && (49)\\
&= \frac{3}{\beta}\left[z\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^3\right] && (50)\\
&= \frac{3}{\beta}\langle N\rangle_{GK} = 3k_BT\langle N\rangle_{GK}\ , && (51)
\end{aligned}$$

mit $\langle N\rangle_{GK}$ aus dem 6. Tutorium:

$$\langle N\rangle_{GK} = e^{\beta\mu}\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^3 . \tag{52}$$

Hierbei ist wichtig zu sehen, dass man z als unabhängige Variable wählt (selbst wenn nach wie vor der Zusammenhang gilt $z = e^{\beta\mu}$ - aber zwei von drei Variablen sind frei wählbar, und in diesem Fall wähle ich z und β (statt μ und β) als freie Variablen).

Berechnung der Entropie erfolgt über (7) und (9):

$$\begin{aligned}
\langle S\rangle_{GK} &= -\frac{\partial J}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T}\left[-k_BT\ln Z_{GK}\right] && (53)\\
&= -\frac{\partial}{\partial T}\left[-k_BT\ln\exp\left[e^{\beta\mu}\left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^3\right]\right] && (54)\\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left[k_BTe^{\frac{\mu}{k_BT}}\left(\frac{2\pi}{h\omega}k_BT\right)^3\right] && (55)\\
&= \frac{\partial}{\partial T}\left[e^{\frac{\mu}{k_BT}}\left(\frac{2\pi}{h\omega}\right)^3(k_BT)^4\right] && (56)\\
&= e^{\frac{\mu}{k_BT}}\frac{\mu}{k_B}\frac{-1}{T^2}\left(\frac{2\pi}{h\omega}\right)^3(k_BT)^4 + e^{\frac{\mu}{k_BT}}\left(\frac{2\pi}{h\omega}\right)^3 4k_B^4T^3 && (57)\\
&= e^{\frac{\mu}{k_BT}}\left(\frac{2\pi}{h\omega}k_BT\right)^3\left(-\frac{\mu}{T}+4k_B\right) && (58)\\
&= \langle N\rangle_{GK}\left(-\frac{\mu}{T}+4k_B\right) && (59)
\end{aligned}$$

In diesem Fall (harmonischer Oszillator) können wir schreiben:

$$\begin{aligned}
J &= -k_BT\ln Z_{GK} && (60)\\
&= -k_BTe^{\frac{\mu}{k_BT}}\left(\frac{2\pi}{h\omega}k_BT\right)^3 && (61)\\
&= -\frac{1}{\beta}\langle N\rangle_{GK}\,. && (62)
\end{aligned}$$

Konsistenterweise sollte das Ergebnis (59) zusammenpassen mit (5):

$$\langle S\rangle_{GK} = \frac{1}{T}\left(\langle E\rangle_{GK} - \mu\langle N\rangle_{GK} - J\right) \tag{63}$$

$$= \frac{1}{T}\left(3k_BT\langle N\rangle_{GK} - \mu\langle N\rangle_{GK} + \frac{1}{\beta}\langle N\rangle_{GK}\right) \tag{64}$$

$$= \langle N\rangle_{GK}\left(-\frac{\mu}{T} + 4k_B\right) \tag{65}$$

Abschließende Tipps:
* In TISS kann man mit Favoriten > Einstellungen die Einstellungen so ändern, dass man Forenbeiträge automatisch per Email zugeschickt bekommt. Könnte in der letzten Woche vor dem Test Sinn machen, da ich wieder etwaige Fragen im TISS Forum beantworten möchte.
* Beim Test gibt es beim Rechenteil Punkte für (fast) alles. Daher bitte die Ausgangsformeln hinschreiben, selbst wenn man nicht weiß, wie man weiterrechnen soll, oder selbst wenn man den Punkt davor nicht lösen konnte.
* Beim Theorie-Teil ist es meiner Beobachtung nach von Vorteil, die Ausführungen in vollständige, umfangreiche, und richtige Sätze zu packen. Formeln ohne Erklärung bringen da nicht viel.
* Selbst wenn es in diesem letzten Plenum nicht gebracht wurde, sind natürlich Fockraum-Berechnungen für Fermionen und Bosonen für den Rechenteil ein ganz heißer Tipp! (richtige Normierung von Fockzuständen, kanonische, großkanonische Zustandssumme für verschiedene Hamiltonoperatoren, diverse abgeleitete Größen und Mittelwerte, etc.)
* Alle Angaben und Lösungen ohne Gewähr :-) Auffallende Fehler bitte per Email oder TISS Forum melden!