Statistische Physik - Theorie der Wärme
(PD Dr. M. Falcke)

Übungsblatt 4: Mikrokanonisches / Kanonisches Ensemble

Lösungen

Aufgabe 1

1. Sei N_- die Anzahl der Teilchen mit der Energie $-\epsilon$ und N_+ die Anzahl der Teilchen mit der Energie $+\epsilon$, dann gilt für die Gesamtenergie $E = M\epsilon = (N_+ - N_-)\epsilon$ mit $M := N_+ - N_-$. Die Anzahl der Möglichkeiten, die Energie E zu realisieren, entspricht der Verteilung von N_+ Kugeln auf N Boxen. Da die Teilchen ununterscheidbar sind, erhalten wir eine fermionische Verteilung gemäß
$$W_M = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{[(N-M)/2]!\,[(N+M)/2]!}\,,$$
wobei wir $N = N_+ + N_-$ sowie $N_- = (N-M)/2$ und $N_+ = (N+M)/2$ berücksichtigt haben.

2. Für die Entropie gilt nach Vorlesung
$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln W_M \\ &= k_B \left\{ N\ln N - \frac{1}{2}(N-M)\ln\frac{1}{2}(N-M) - \frac{1}{2}(N+M)\ln\frac{1}{2}(N+M) \right\} \\ &= -k_B\left\{N_- \ln(N_-/N) + N_+\ln(N_+/N)\right\} \end{aligned}$$
Die Temperatur ergibt sich somit zu
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon}\frac{\partial S}{\partial M} = \frac{k_B}{2\epsilon}\ln\left\{\frac{N-M}{N+M}\right\}\,. \tag{1}$$
Dies führt zu einer negativen Temperatur bei positivem M, d.h. positiven Energien. Daher beschränken wir uns im folgenden auf $M < 0 \Leftrightarrow E < 0$. Gleichung 1 liefert
$$\begin{aligned} \frac{N_-}{N_+} &= \frac{N-M}{N+M} = e^{2\epsilon/k_BT} \\ N - M &= (N+M)e^{2\epsilon/k_BT} \\ M &= N\frac{1-e^{2\epsilon/k_BT}}{1+e^{2\epsilon/k_BT}} = N\frac{e^{-\epsilon/k_BT} - e^{\epsilon/k_BT}}{e^{-\epsilon/k_BT} + e^{\epsilon/k_BT}} \end{aligned}$$
so dass
$$E = M\epsilon = -N\,\epsilon\tanh(\epsilon/k_BT)\,.$$
Abbildung 1 illustriert diesen Zusammenhang.

Hinweis: Es gilt allgemein, dass in isolierten Systemen, deren Energieniveaus nach unten und nach oben beschränkt sind, thermodynamische Zustände mit negativer absoluter Temperatur existieren.

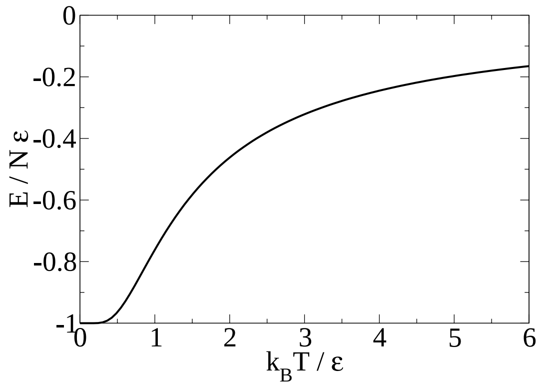

Abbildung 1: Energie in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Zweizustandssystem.

3. Die spezifische Wärme lautet

$$C = \frac{dE}{dT} = Nk_B \left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\epsilon/k_BT)} = Nk_B \left(\frac{\Delta E}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\Delta E/k_BT}}{\left(1+e^{\Delta E/k_BT}\right)^2} ,$$

wobei wir in der letzen Formel $\Delta E := 2\epsilon$ gesetzt haben. Eine spezifische Wärme dieser Form heißt *Schottky* spezifische Wärme. Wenn ein Material eine Anregungslücke von ΔE besitzt, so zeigt sich eine Anomalie in der spezifischen Wärme wie in Abbildung 2.

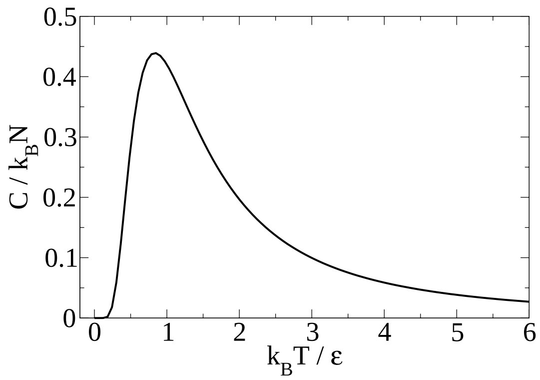

Abbildung 2: Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Zweizustandssystem.

Aufgabe 2

1. Sei n_i die Nummer des Energieniveaus des i-ten Oszillators, dann folgt aus der Gesamtenergie $E = Nh\nu/2 + Mh\nu$: $n_1 + \ldots + n_N = M$. Da die Oszillatoren ununterscheidbar sind und die n_i nicht paarweise verschieden sein müssen, entspricht W_M der Verteilung von M Kugeln auf N Boxen, wobei jede Box beliebig viele Kugeln aufnehmen kann. Daher ergibt sich W_M als bosonische Verteilung zu

$$W(N,M) = \binom{N+M-1}{M} = \frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!} .$$

2. Mit der Definition der Entropie $S = k_B \ln W_M$ und Stirlings Formel $\ln n! \sim n\ln n - n$ folgt für $N, M \gg 1$

$$S = k_B \left\{(M+N)\ln(M+N) - M\ln M - N\ln N\right\} .$$

Somit erhalten wir für die Temperatur mit $M = (E - Nh\nu/2)/h\nu$

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial E} \\ &= k_B \ln\left\{\frac{M+N}{M}\right\}\frac{\partial M}{\partial E} = \frac{k_B}{h\nu}\ln\left\{\frac{E/N + h\nu/2}{E/N - h\nu/2}\right\}.\end{aligned}$$

Daraus folgt zum einen

$$e^{h\nu/k_BT} = \frac{E + Nh\nu/2}{E - Nh\nu/2},$$

und zum anderen

$$E = N\left\{\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_BT} - 1}\right\}.$$

3. Sei $E = Nh\nu/2 + Mh\nu$ die Gesamtenergie des Systems. Ein gegebener Oszillator besitze die Energie $\epsilon_n = h\nu/2 + nh\nu$, dann besitzt das Untersystem der restlichen $N-1$ Oszillatoren die Energie $\tilde{E} = E - \epsilon_n = (N-1)h\nu/2 + (M-n)h\nu$. Es gibt insgesamt

$$W(N-1, M-n) = \frac{(M-n+N-2)!}{(M-n)!(N-2)!}$$

Möglichkeiten, einen solchen Zustand zu realisieren. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, diesen Zustand zu finden,

$$p(n) = \frac{W(N-1, M-n)}{W(N,M)}.$$

Dies entspricht im Umkehrschluss der Wahrscheinlichkeit, einen gegebenen Oszillator mit der Energie ϵ_n anzutreffen. Somit erhalten wir für $N \gg 1\,, M \gg n$

$$p(n) = \frac{M(M-1)\ldots(M-n+1)(N-1)}{(M+N-1)\ldots(M+N-n-1)} \approx \frac{M^nN}{(M+N)^{n+1}} = \frac{N}{M+N}\left(\frac{M}{M+N}\right)^n. \tag{2}$$

Setzen wir $m := M/N$, so geht die vorstehende Gleichung in

$$p(n) = \frac{1}{1+m}\left(\frac{m}{1+m}\right)^n$$

über, was sich als

$$p(n) = e^{-\beta nh\nu}(1 - e^{\beta h\nu}) \tag{3}$$

schreiben läßt, wenn man

$$\frac{m}{1+m} = e^{-\beta h\nu} \quad \text{bzw.} \quad m = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

setzt. Die Normierung von $p(n)$ folgt unmittelbar aus

$$\sum_{n=0}^{\infty} p(n) = \frac{1}{1+m}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{m}{1+m}\right)^n = \frac{1}{1+m}\frac{1}{1-\frac{m}{1+m}} = 1\,,$$

so dass die Verteilung trotz der Approximation (2) auf 1 normiert ist.

Aufgabe 3

Die Zustandssumme für einen Oszillator im Wärmebad der Temperatur T ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu(n+\frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta\frac{h\nu}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\left(e^{-\beta h\nu}\right)^n = \frac{e^{-\beta\frac{h\nu}{2}}}{1 - e^{-\beta h\nu}}.\end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$p(n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} = e^{-\beta n h \nu}(1 - e^{-\beta h \nu})$$

was exakt mit $p(n)$ aus Aufgabe 2.3 (Gleichung 3) übereinstimmt. Das ist natürlich kein Zufall, denn während in dieser Aufgabe das Wärmebad summarisch über die Temperatur T berücksichtigt wurde, haben wir in Aufgabe 2 die Freitheitsgrade des Wärmebades explizit in Form von $N-1$ Oszillatoren ausgerechnet.