

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

Übungsblatt 4: Mikrokanonisches / Kanonisches Ensemble

Aufgabe 1

(4 Punkte)

Wir betrachten wie in der Vorlesung ein Zwei-Niveau-System bestehend aus N identischen Teilchen, von denen jedes in zwei Zuständen mit den Energien $-\epsilon$ und $+\epsilon$ existieren kann. Die Gesamtenergie des Systems sei $E = M\epsilon$, wobei $M = -N, \dots, N$.

1. Wie groß ist das statistische Gewicht $W(N, M)$, d.h. die Anzahl der Möglichkeiten, diese Energie zu realisieren? Benutzen Sie, im Gegensatz zur Vorlesung, eine kombinatorische Methode!
2. Welche Relation besteht zwischen der Energie E und der Temperatur T ? Gilt stets $T > 0$?
3. Berechnen Sie die spezifische Wärme dE/dT .
4. Skizzieren Sie die Energie und spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur ($k_B T/\epsilon$).

Aufgabe 2

(4 Punkte)

Ein System bestehe aus N identischen Oszillatoren, von denen der i -te Oszillator die Energieniveaus $\epsilon_{n_i} = (n_i + \frac{1}{2})h\nu$, $n_i = 0, 1, 2, \dots$ besetzen kann. Die Gesamtenergie des Systems sei

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{n_i} = N \frac{h\nu}{2} + Mh\nu \quad \text{mit} \quad M = \sum_{i=1}^N n_i \in \mathbb{N}.$$

1. Wie groß ist das statistische Gewicht $W(N, M)$?
2. Geben Sie die Energie E als Funktion der Temperatur T an!
3. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $p(n)$, daß sich ein gegebener Oszillator im Energieniveau n befindet? Approximieren Sie diesen Ausdruck für $N, M \gg 1$. Ist die so definierte Wahrscheinlichkeit auf 1 normiert?

Hinweis: Führen Sie zunächst im Ausdruck für $p(n)$ die Größe $m := M/N$ ein. Anschließend drücken Sie $p(n)$ als Funktion von $h\nu$ mittels der Definition $\exp(-\beta h\nu) := m/(1+m)$ aus.

Aufgabe 3

(2 Punkte)

Betrachten Sie einen harmonischen Oszillator im Wärmebad der Temperatur T . Seine möglichen Energieniveaus sind $E_n = h\nu(n + 1/2)$ wobei $n = 0, 1, 2, \dots$. Berechnen Sie zunächst die (kanonische) Zustandssumme und vergleichen Sie anschliessend die sich daraus ergebende Besetzungswahrscheinlichkeit, den Oszillator im n -ten Niveau anzutreffen mit der in Aufgabe 2.3 berechneten Wahrscheinlichkeit $p(n)$.

Hinweis: Für Systeme mit diskretem Energiespektrum ist die Zustandssumme durch $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ gegeben, wobei der Index i alle Zustände durchläuft, die die gegebene Energie E_i realisieren.

Abgabetermin: Mittwoch, 15.11.2006 vor Beginn der Vorlesung.

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

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln W_M \\ &= k_B \left\{ N \ln N - \frac{1}{2}(N-M) \ln \frac{1}{2}(N-M) - \frac{1}{2}(N+M) \ln \frac{1}{2}(N+M) \right\} \\ &= -k_B \{ N_- \ln(N_-/N) + N_+ \ln(N_+/N) \} \end{aligned}$$

Die Temperatur ergibt sich somit zu

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial M} = \frac{k_B}{2\epsilon} \ln \left\{ \frac{N-M}{N+M} \right\}. \quad (1)$$

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

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{N-M}{N+M} = e^{2\epsilon/k_B T}$$

$$N-M = (N+M)e^{2\epsilon/k_B T}$$

$$M = N \frac{1 - e^{2\epsilon/k_B T}}{1 + e^{2\epsilon/k_B T}} = N \frac{e^{-\epsilon/k_B T} - e^{\epsilon/k_B T}}{e^{-\epsilon/k_B T} + e^{\epsilon/k_B T}}$$

so daß

$$E = M\epsilon = -N \epsilon \tanh(\epsilon/k_B T).$$

Abbildung 1 illustriert diesen Zusammenhang.

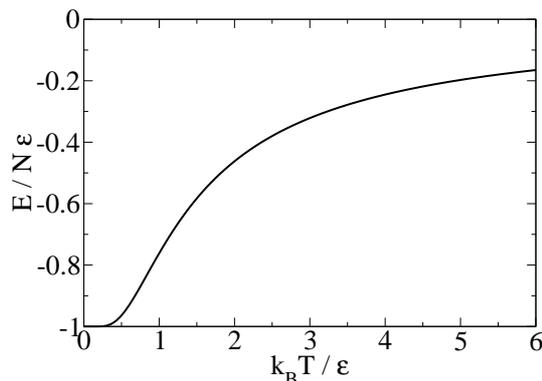


Abbildung 1: Energie in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Zweizustandssystem.

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

3. Die spezifische Wärme lautet

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

wobei wir in der letzten 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.

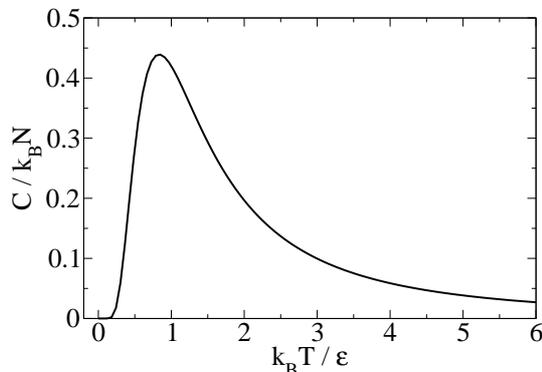


Abbildung 2: Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Zweizustandssystem.

Aufgabe 2

1. Sei n_i die Nummer des Energieniveaus des i -ten Oszillators, dann folgt aus der Gesamtenergie $E = N h \nu / 2 + M h \nu$: $n_1 + \dots + n_N = M$. 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 $N, M \gg 1$

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

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

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

Daraus folgt zum einen

$$e^{h \nu / k_B T} = \frac{E + N h \nu / 2}{E - N h \nu / 2},$$

und zum anderen

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

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 $\bar{E} = E - \epsilon_n = (N - 1)h\nu/2 + (M - n)h\nu$. 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 $N \gg 1, M \gg n$

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

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

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

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:

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

Damit ergibt sich für die Besetzungswahrscheinlichkeit

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

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 Freiheitsgrade des Wärmebades explizit in Form von $N - 1$ Oszillatoren ausgerechnet.