Statistische Physik - Theorie der Wärme

(PD Dr. M. Falcke)

Übungsblatt 7: Dichtematrix, Variationsprinzip

Aufgabe 1 (5 Punkte)

Betrachten Sie ein Gas aus zweiatomigen Molekülen. Jedes Molekül kann als starrer Körper betrachtet werden, bei dem die gesamte Masse in den beiden Atomen konzentriert ist. Im thermischen Gleichgewicht besitzen beide Atome einen mittleren Abstand R, so dass das Trägheitsmoment des Moleküls $\theta = \mu R^2/2$ beträgt, wobei μ die reduzierte Masse bezeichnet. Im folgenden interessieren nur die Rotationsfreiheitsgrade, die zu einer Energie

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\theta} j(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

führen.

a. Drücken Sie die spezifische Wärme C_{rot} in Momenten der Rotationsenergie E_{rot} aus.

b. Berechnen Sie die mittlere Rotationsenergie $\langle E_{rot} \rangle$ und die spezifische Wärme C_{rot} jeweils im Grenzfall kleiner und großer Temperaturen.

c. Skizzieren Sie die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur, indem Sie die Ergebnisse aus b. anwenden.

Hinweis: Für die Hochtemperaturentwicklung kann die Euler-MacLaurin Summationsformel

$$\sum_{n=0}^{\infty} f_n = \int_0^{\infty} dx\, f(x) + \frac{1}{2}\left(f(\infty) + f(0)\right) + \frac{1}{12}\left(f'(\infty) - f'(0)\right) - \frac{1}{720}\left(f'''(\infty) - f'''(0)\right) + \dots$$

verwendet werden.

Aufgabe 2 (6 Punkte)

Ein Neutronenstrahl bewege sich in die positive z-Richtung und bestehe aus der inkohärenten Überlagerung zweier Neutronenstrahlen gleicher Intensität. Die Neutronen in jedem der einzelnen Strahlen seien vollständig polarisiert, einmal in die positive x-Richtung und einmal in die positive y-Richtung.

a. Bestimmem Sie die Dichtematrix ρ des Systems und berechnen Sie die Polarisation, d.h. den mittleren Spinvektor $\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$.

   Hinweis: Berechnen Sie zunächst die Eigenzustände der Pauli Spinmatrizen σ_i und stellen Sie ρ in der entsprechenden Eigenbasis dar. Die Spinmatrizen lauten:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

b. Berechnen Sie die Eigenwerte und die entsprechenden normierten Eigenvektoren der Dichtematrix. Stellen Sie ρ in der normierten Eigenbasis dar.

c. Im Experiment (z.B. Stern-Gerlach Versuch) werden Neutronen mit einer Ausrichtung in die positive α Richtung selektiert. Berechnen Sie den mittleren Anteil der Teilchen mit Spin in die positive α Richtung und skizzieren Sie das Ergebnis als Funktion von α.

   Hinweis: σ_α ist gegeben durch

$$\sigma_\alpha = \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\alpha} \\ e^{i\alpha} & 0 \end{pmatrix} .$$

d. Im Anschluss an die vorherige Messung in die positive α Richtung wird noch einmal die Polarisation der Teilchen in die positive x-Richtung gemessen. Wie hoch ist nun der mittlere Anteil der Teilchen, der in dieser Richtung polarisiert ist?

Aufgabe 3 (2 Punkte)

Wie lautet die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p})$, die das Funktional

$$H = -\int f(\mathbf{p}) \ln f(\mathbf{p})\, d^3p \, ,$$

unter den Bedingungen maximiert, dass die Verteilungsfunktion zu $\int f(\mathbf{p})\, d^3p = n$ normiert ist und sich die mittlere kinetische Energie zu $\int f(\mathbf{p}) p^2/2m\, d^3p = \epsilon\, n$ ergibt.

Abgabetermin: Mittwoch, 06.12.2006 vor Beginn der Vorlesung.

Lösungen

Aufgabe 1

a. Da jedes Rotationsniveau $(2j+1)-$fach entartet ist, lautet die kanonische Zustandssumme für ein Molekül

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\{-\beta E_{rot}\} = \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{\frac{-\beta\hbar^2 j(j+1)}{2\theta}\right\} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp\left\{\frac{-j(j+1)\theta_r}{2T}\right\}. \end{aligned} \tag{1}$$

wo wir die charakteristische Temperatur $\theta_r := \hbar^2/\theta k_B$ eingeführt haben. Somit ergibt sich die mittlere Rotationsenergie zu

$$\langle E_{rot}\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{j=0}^{\infty}E_{rot}(2j+1)\exp\{-\beta E_{rot}\} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = k_B T^2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z\,. \tag{2}$$

Daraus folgt die spezifische Wärme als

$$C_{rot} = \frac{\partial}{\partial T}\langle E_{rot}\rangle = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial}{\partial\beta}\langle E_{rot}\rangle = \frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z = \frac{1}{k_B T^2}\left[\langle E_{rot}^2\rangle - \langle E_{rot}\rangle^2\right]. \tag{3}$$

Verschwindet die Varianz der Rotationsenergie, so ist auch die spezifische Wärme identisch Null.

b. Beginnen wir mit den kleinen Temperaturen, d.h. $T \ll \theta_r$. In der Zustandssumme (1) werden die höheren Terme exponentiell unterdrückt, sodaß wir nur die führenden Terme berücksichtigen müssen, also $Z^- \approx 1 + 3\exp\{-\theta_r/T\}$. Somit erhalten wir

$$\langle E_{rot}^-\rangle = \frac{3\exp\{-\theta_r/T\}}{1+3\exp\{-\theta_r/T\}}\cdot k_B\theta_r \approx 3k_B\theta_r\exp\left\{\frac{-\theta_r}{T}\right\}, \tag{4}$$

und [1]

$$C_{rot}^- = 3k_B\left[\frac{\theta_r}{T}\right]^2\exp\left\{\frac{-\theta_r}{T}\right\} \overset{T\to 0}{=\to} 0\,. \tag{5}$$

Für die Hochtemperaturentwicklung verwenden wir die Euler-MacLaurin Formel:

$$\sum_{i=0}^{\infty}f(i) = \int_0^{\infty}f(i)di + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) + \ldots. \tag{6}$$

Mit $a := \theta_r/2T$ und $f(j) = (2j+1)\exp\{-aj(j+1)\}$ finden wir

$$\int_0^{\infty}f(j)dj = -\frac{1}{a}\int_0^{\infty}\frac{d}{dj}\left[e^{-aj(j+1)}\right]dj = \frac{1}{a} = \frac{2\theta}{\beta\hbar^2}, \tag{7}$$

also

$$f(0) = 1\,, \tag{8}$$

$$f'(0) = 2 - a\,, \tag{9}$$

$$f'''(0) = -12a + 12a^2 - a^3\,. \tag{10}$$

[1] Die Funktion $y^2\exp(-y)$ geht im Grenzwert $y\to\infty$ gegen 0. Man erhält sie aus $1/x^2 exp(-1/x)$ durch die Substitution $x = 1/y$.

Die Zustandssumme ergibt sich daher zu

$$Z^+ = \frac{1}{a} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15}a + \frac{1}{60}a^2 - \frac{1}{720}a^3 + \dots . \tag{11}$$

Da $T \gg \theta_r$ äquivalent mit $a \ll 1$, können wir den Logarithmus der Zustandssumme entwickeln:

$$\begin{aligned} \log Z^+ = \log(\frac{1}{a} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15}a + \dots) &= \log\frac{1}{a} + \log(1 + \frac{a}{3} + \frac{1}{15}a^2 + \dots) \\ &= \log\frac{1}{a} + \frac{a}{3} + \frac{1}{15}a^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{a}{3}\right)^2 + \dots \\ &= \log\frac{1}{a} + \frac{a}{3} + \frac{1}{90}a^2 + \mathcal{O}(a^3). \end{aligned}$$

Hier haben wir $\log(1+x) \approx x - x^2/2$ benutzt. Damit finden wir abschließend für den Rotationsbeitrag zur inneren Energie von N Molekülen (mit $a = \theta_r/2T$)

$$\begin{aligned} \langle E^+_{rot}\rangle &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\log Z^+ \\ &= NkT\left(1 - \frac{\theta_r}{6T} - \frac{1}{180}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \dots\right), \end{aligned}$$

und

$$C^+_{rot} = \frac{d\langle E^+_{rot}\rangle}{dT} = Nk\left(1 + \frac{1}{180}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \dots\right). \tag{12}$$

Die spezifische Wärme nähert sich also für hohe Temperaturen der des idealen Gases von 'oben'.

Aufgabe 2

a. Die Eigenwerte der drei Pauli Spinmatrizen sind jeweils 1 und -1. Die entsprechden Eigenvektoren lauten:

$$|+\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}, \qquad |-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}, \tag{13}$$

$$|+\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}i\\-1\end{pmatrix}, \qquad |-\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}i\\1\end{pmatrix}, \tag{14}$$

$$|+\rangle_z = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}, \qquad |-\rangle_z = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}. \tag{15}$$

Da beide Strahlen die gleiche Intensität besitzen, ergibt sich der Dichteoperator zu

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{2}|+\rangle_x\langle+|_x + \frac{1}{2}|+\rangle_y\langle+|_y = \frac{1}{4}\left\{\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}i\\-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-i & -1\end{pmatrix}\right\} \\ &= \frac{1}{4}\begin{pmatrix}2 & 1-i\\ 1+i & 2\end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{16}$$

Somit folgt für die Polarisation

$$\langle\boldsymbol{\sigma}\rangle = \mathrm{Sp}(\rho\boldsymbol{\sigma}) = \begin{pmatrix}\mathrm{Sp}\,\rho\sigma_x\\ \mathrm{Sp}\,\rho\sigma_y\\ \mathrm{Sp}\,\rho\sigma_z\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0.5\\0.5\\0\end{pmatrix}, \tag{17}$$

da z.B.

$$\mathrm{Sp}\,\rho\sigma_x = \frac{1}{4}\,\mathrm{Sp}\left\{\begin{pmatrix}2 & 1-i\\ 1+i & 2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}. \tag{18}$$

b. Zur Diagonalisierung von ρ berechnen wir die Nullstellen des charakteristischen Polynoms, also

$$\det(\rho - \lambda \mathrm{id}_2) = \lambda^2 - \lambda + \frac{1}{8} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{8}}\,. \tag{19}$$

Damit erhalten wir die beiden Eigenvektoren

$$|+\rangle_\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ 1+i \end{pmatrix}, \qquad |-\rangle_\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} -\sqrt{2} \\ 1+i \end{pmatrix}. \tag{20}$$

Mittels der Basistransformations-Matrix

$$\Gamma = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \sqrt{2} & -\sqrt{2} \\ 1+i & 1+i \end{pmatrix} \tag{21}$$

finden wir schließlich

$$\rho_e = \Gamma^{-1}\rho\Gamma = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{8}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{8}} \end{pmatrix}, \tag{22}$$

was in Übereinstimmung mit den Eigenwerten ist.

c. Zunächst bestimmen wir die Eigenwerte von σ_α:

$$\det(\sigma_\alpha - \lambda \mathrm{id}_2) = \lambda^2 - 1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_{1,2} = \pm 1\,. \tag{23}$$

Im folgenden ist nur der Eigenvektor zu $\lambda = 1$ von Interesse (Polarisation in positive α Richtung), der sich zu

$$|+\rangle_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} \\ e^{i\alpha/2} \end{pmatrix} \tag{24}$$

ergibt, woraus

$$P_\alpha := |+\rangle_\alpha\langle +|_\alpha = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} \\ e^{i\alpha/2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{i\alpha/2} & e^{-i\alpha/2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & e^{-i\alpha} \\ e^{i\alpha} & 1 \end{pmatrix} \tag{25}$$

folgt. Daher finden wir für den mittleren Anteil der Neutronen in positiver α Richtung:

$$\langle P_\alpha \rangle = \mathrm{Sp}(P_\alpha \rho) = \frac{1}{8}\,\mathrm{Sp}\left\{\begin{pmatrix} 1 & e^{-i\alpha} \\ e^{i\alpha} & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 & 1-i \\ 1+i & 2 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\left[\cos\alpha + \sin\alpha\right]. \tag{26}$$

Abbildung 1 veranschaulicht den Verlauf von $\langle P_\alpha \rangle$ als Funktion von α. Für $\alpha = 0$ (positive x-Richtung) ist $\langle P_\alpha \rangle = 3/4$. Dieses Ergebnis hat eine anschauliche Bedeutung: Die Hälfte der Neutronen war ja ohnehin in positiver x-Richtung polarisiert. Bei einer Messung in dieser Richtung wird sich das nicht ändern. Ausserdem wird man bei einer Messung eines in positiver y-Richtung polarisierten Neutrons in der Hälfte der Fälle ebenfalls eine Polarisierung in die positive x-Richtung feststellen, also insgesamt bei 1/4 der Gesamtzahl der Neutronen, sodaß $\langle P_0 \rangle = 1/2 + 1/4 = 3/4$ wird.

d. Nach der Messung in die positive α-Richtung befindet sich das System im Eigenzustand $|+\rangle_\alpha$ von σ_α. Um die mittlere Polarisation in x-Richtung bei einer anschliessenden Messung zu berechnen, gibt es zwei Möglichkeiten: (1) Man berechnet die Projektion von $|+\rangle_\alpha$ auf $|+\rangle_x$ und nimmt das Betragsquadrat oder (2) man berechnet $\mathrm{Sp}(P_{x^+}P_{\alpha^+})$. Wegen

$$P_{x^+} \equiv |+\rangle_x\langle +|_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{27}$$

folgt

$$\langle P_{x^+} \rangle = \mathrm{Sp}(P_{x^+}P_{\alpha^+}) = \frac{1}{4}\,\mathrm{Sp}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & e^{-i\alpha} \\ e^{i\alpha} & 1 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}(1 + \cos\alpha) = \cos^2\frac{\alpha}{2}\,. \tag{28}$$

Hieraus folgt insbesondere, dass die mittlere Polarisation in negative x-Richtung durch $\langle P_{x^-} \rangle = 1 - \cos^2\frac{\alpha}{2} = \sin^2\frac{\alpha}{2}$ gegeben ist. Anschaulich bedeutet dieses Ergebnis: Wenn bei der ersten

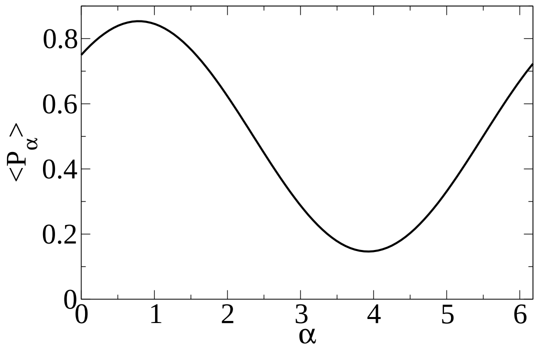

Abbildung 1: Mittlere Polarisation in positive α Richtung.

Messung unter dem Winkel $\alpha = 0$, d.h. in positiver x-Richtung gemessen wurde, sind mit Wahrscheinlichkeit 1 bei der zweiten Messung immer noch alle Teilchen in dieser Richtung polarisiert (da sich das System zwischen den beiden Messungen störungsfrei entwickelt). Wurde bei der ersten Messung jedoch unter dem Winkel $\alpha = \pi$, also in negativer x-Richtung gemessen, so sind bei der zweiten Messung immer noch alle Teilchen im Zustand $|-\rangle_x$, sodass man bei der zweiten Messung kein Teilchen mit positiver Polarisierung registrieren würde.

Aufgabe 3

Wir verwenden Lagrangesche Multiplikatoren, um H unter den beiden Bedingungen zu maximieren. Daher betrachten wir das Funktional

$$\tilde{H} = -\int f(\mathbf{p}) \ln f(\mathbf{p})\, d^3p + \lambda \left[\int f(\mathbf{p})\, d^3p - n\right] + \mu \left[\int f(\mathbf{p}) p^2/2m\, d^3p - n\epsilon\right] . \tag{29}$$

Da $\tilde{H}$ maximal werden soll, gilt

$$\delta\tilde{H} = -\delta \int \left[f(\mathbf{p}) \ln f(\mathbf{p}) - \lambda f(\mathbf{p}) - \mu f(\mathbf{p}) p^2/2m\right] d^3p = \delta \int g(f,p) d^3p = 0\,, \tag{30}$$

wobei g den gesamten Integranden bezeichnet. Daher erfüllt g die Euler-Lagrange Gleichung

$$\frac{\partial g}{\partial f} - \sum_j \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial\left(\partial f/\partial p_i\right)} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \ln f + 1 - \lambda - \frac{\mu p^2}{2m} = 0\,, \tag{31}$$

weil g nicht mehr von den Ableitungen von f abhängt. Somit erhalten wir

$$f(\mathbf{p}) = \mathcal{N} \exp\left(\mu \frac{p^2}{2m}\right) , \quad \mathcal{N} := e^{\lambda - 1} . \tag{32}$$

Da $f(\mathbf{p})$ normierbar sein soll, muß $\mu < 0$ sein. Demzufolge ersetzen wir μ mit $-\mu$, wobei jetzt $\mu > 0$. Somit finden wir aus den beiden Bedingungen

$$n = \int f(\mathbf{p}) d^3p = \mathcal{N} \left[\frac{2\pi m}{\mu}\right]^{3/2} , \tag{33}$$

und

$$n\epsilon = \int f(\mathbf{p}) \frac{p^2}{2m} d^3p = -\frac{\partial}{\partial \mu} \int f(\mathbf{p}) d^3p = \mathcal{N} \left[\frac{2\pi m}{\mu}\right]^{3/2} \frac{3}{2\mu} = \frac{3n}{2\mu}\,, \tag{34}$$

die beiden noch unbestimmten Lagrangeschen Multiplikatoren:

$$\mu = \frac{3}{2\epsilon}\,, \qquad e^{\lambda - 1} = n \left[\frac{4\pi\epsilon m}{3}\right]^{-3/2} . \tag{35}$$