Universität Oldenburg
Institut für Physik

Oldenburg, den 4. Dezember 2017

Übungen zur Vorlesung *Thermodynamik und Statistik*

(WiSe 2017/18, Übungsblatt 8)

`http://www.uni-oldenburg.de/condmat/teaching/statistik/`

Abgabe: Montag, 11. Dezember bis 12:00 Uhr

28) **Teilchenzahlfluktuationen im großkanonischen Ensemble**

Zeigen Sie, dass die relative Varianz der Teilchenzahl eines Systems im großkanonischen Ensemble proportional ist zu seiner isothermen Kompressibilität κ_T:

$$\frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle^2} = \frac{k_\mathrm{B}T}{V}\kappa_T \; .$$

Hinweis: Gehen Sie aus von der (offensichtlichen?) Beziehung

$$\langle N\rangle = z\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z}\right)_{V,T} \; ,$$

wobei $\mathcal{Z}$ die großkanonische Zustandssumme und z die Fugazität bezeichnet, und folgern Sie daraus nach dem aus Aufgabe 21) bekannten Prinzip, dass

$$\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = k_\mathrm{B}T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} \; .$$

Verwenden Sie dann die Gibbs–Duhem-Beziehung $0 = S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + N\mathrm{d}\mu$. **(2P)**

29) **Anharmonische Molekülschwingungen (Teil 1)**

Die Bindungslänge eines zweiatomigen Moleküls unterliegt schwach anharmonischen Schwingungen. Das zugehörige Vibrationsspektrum kann näherungsweise durch das Spektrum eines Morseoszillators, d.h. durch

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \alpha\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots, n_\mathrm{max})$$

mit einem dimensionslosen Parameter $\alpha \ll 1$ beschrieben werden; der höchste gebundene Vibrationszustand besitzt die Quantenzahl $n_\mathrm{max} = \mathrm{int}\Big(1/(2\alpha) - 1/2\Big)$.

a) Unter welcher Bedingung an die Temperatur können die Molekülschwingungen thermisch angeregt werden, ohne dass das Molekül thermisch dissoziiert wird?

b) Zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme des Schwingungsfreiheitsgrades in niedrigster Ordnung von α durch

$$Z \approx \exp\left(-\frac{1}{2}x + \frac{\alpha}{4}x\right) \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-x}} \left[1 + 2\alpha x \frac{\mathrm{e}^{-x}}{(1 - \mathrm{e}^{-x})^2} + \mathcal{O}(\alpha^2)\right]$$

angenähert werden kann, wobei $x = \hbar\omega/(k_\mathrm{B}T)$. **(2P)**

30) **Kanonische Dichtematrix für zwei freie Teilchen**

Berechnen Sie die Matrixelemente $\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 |\, \mathrm{e}^{-\beta H}\, | \vec{r}'_1, \vec{r}'_2 \rangle$ des Operators $\exp(-\beta H)$ für zwei freie, identische Fermionen bzw. Bosonen in einem Volumen $V = L^3$ mit periodischen Randbedingungen. Drücken Sie Ihr Resultat aus durch die Funktion

$$f(\vec{r}\,) = \exp\big(-\pi r^2/\lambda^2\big) \ ,$$

wobei wie üblich $\lambda = h/(2\pi m k_\mathrm{B}T)^{1/2}$ die thermische Wellenlänge bezeichnet. Wie lauten jeweils die Diagonalelemente? **(3P)**

31) **Konsequenzen der Austauschwechselwirkung**

Für ein ideales Quantengas aus N Teilchen in einem Volumen $V = L^3$ mit periodischen Randbedingungen besitzen die Diagonalmatrixelemente von $\exp(-\beta H)$ in der Ortsdarstellung die Form

$$\langle \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N |\, \mathrm{e}^{-\beta H}\, | \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N \rangle = \frac{1}{N!\,\lambda^{3N}} \left[1 \pm \sum_{2-\text{Zyklen}} f_{ij} f_{ji} + \sum_{3-\text{Zyklen}} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \ldots\right] \ ,$$

wobei die erste Summe alle Paarvertauschungen berücksichtigt, die zweite Summe alle „Ringtausche" von drei Teilchen. Die nicht ausgeschriebenen Terme fassen die höheren Permutationen zusammen; weiterhin ist

$$f_{ij} = f(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

mit der schon in Aufgabe 30) benutzten Funktion $f(\vec{r}\,)$. Das obere Vorzeichen gilt für Bosonen, das untere für Fermionen.

Berechnen sie die „führende Quantenkorrektur" (d.h. den in der Ordnung $\mathcal{O}(N\lambda^3/V)$ auftretenden Korrekturterm) der Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases und zeigen Sie, dass bei hohen, aber endlichen Temperaturen der Druck eines idealen Bosegases *kleiner* ist als der klassische Druck, seine Wärmekapazität jedoch *größer* als die klassische, wogegen diese Korrekturen für ein ideales Fermigas das entgegengesetzte Vorzeichen tragen. **(3P)**