

LÖSUNGSVORSCHLAG ZUM ÜBUNGSBLATT NR.4

Aufgabe 1

An dieser Stelle soll noch einmal das Vorgehen der mehrdimensionalen quadratischen Ergänzung dargestellt werden und zwar, wenn man die Lösung nicht schon vorher kennt (so wie dies in der Musterlösung meiner Meinung nach der Fall ist ;-)) Wir möchten also die Bilinearform (oder auch Quadrik)

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \xi_i A_{ij} \xi_j + i \sum_{j=1}^M \lambda_j \xi_j, \quad (1)$$

durch eine mehrdimensionale quadratische Ergänzung so umformen, dass sie die Gestalt

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M y_i A_{ij} y_j, \quad (2)$$

hat, wobei y_j die Komponenten eines zu bestimmenden Vektors \mathbf{y} sind. Ein direkter Vergleich von (1) und (2) liefert, dass dieser Vektor \mathbf{y} wie folgt zerlegt werden kann:

$$y_i = \xi_i + \chi_i, \quad (3)$$

wobei χ_i der unbekannte Anteil ist. Einsetzen in (2) liefert:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M (\xi_i + \chi_i) A_{ij} (\xi_j + \chi_j) &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M (\xi_i A_{ij} \xi_j + \xi_i A_{ij} \chi_j + \chi_i A_{ij} \xi_j + \chi_i A_{ij} \chi_j) = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \xi_i A_{ij} \xi_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M (\xi_i A_{ij} \chi_j + \chi_i A_{ij} \xi_j) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \chi_i A_{ij} \chi_j. \end{aligned} \quad (4)$$

Der zweite Summand ist proportional zu ξ_i . Er muss also dem zweiten Teil in (1) sein:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M (\xi_i A_{ij} \chi_j + \chi_i A_{ij} \xi_j) \stackrel{!}{=} \sum_{j=1}^M \lambda_j \xi_j. \quad (5)$$

Damit muss $\sum_{j=1}^M A_{ij} \chi_j = -i \lambda_i$ und $\sum_{i=1}^M \chi_i A_{ij} = -i \lambda_j$ sein. Beide Gleichungen sind erfüllt mit der Wahl $\chi_j = -i \sum_k G_{jk} \lambda_k$ mit $G_{jk} = (A^{-1})_{jk}$:

$$\sum_{j=1}^M A_{ij} \chi_j = -i \sum_{j,k=1}^M A_{ij} G_{jk} \lambda_k = -i \sum_{k=1}^M \delta_{ik} \lambda_k = -i \lambda_i, \quad (6a)$$

$$\sum_{i=1}^M \chi_i A_{ij} = -i \sum_{i,k=1}^M G_{ki} A_{ij} \lambda_k = -i \sum_{k=1}^M \delta_{kj} \lambda_k = -i \lambda_j. \quad (6b)$$

Damit jedoch die beiden Ausdrücke (1) und (2) gleich sind, muss zu (2) der dritte Summand in (4) addiert werden:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M y_i A_{ij} y_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \chi_i A_{ij} \chi_j &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M y_i A_{ij} y_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \sum_{l,m=1}^M \lambda_l G_{li} A_{ij} G_{jm} \lambda_m = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M y_i A_{ij} y_j - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{l,m=1}^M \lambda_l \delta_{lj} G_{jm} \lambda_m = \boxed{-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M y_i A_{ij} y_j - \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^M \lambda_j G_{jm} \lambda_m}. \end{aligned} \quad (7)$$

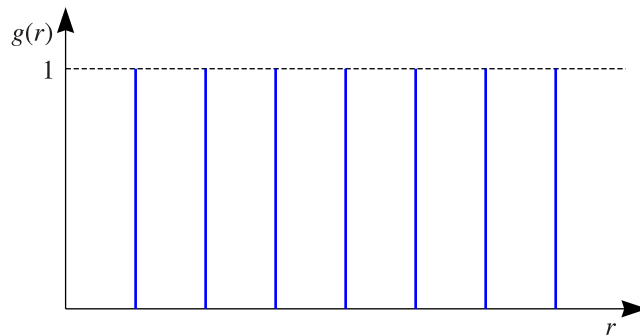
Aufgabe 2

Im Prinzip geht es in der Aufgabe um eine Größe der Form $\langle \xi(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}') \rangle$ in Abhängigkeit von einer Zufallsvariablen $\xi(\mathbf{r})$. Man bezeichnet solche Ausdrücke als Korrelationen. Deshalb ein bisschen was zu diesen Korrelationen, denen in der statistischen Physik eine große Bedeutung zukommt: Die Korrelationsfunktion einer stochastischen Variablen $\xi(\mathbf{r})$ ist definiert über $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \xi(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}') \rangle$ und beschreibt anschaulich, wie der Wert der Variablen am Punkt \mathbf{r} vom Wert derselben am Punkt \mathbf{r}' abhängt. Sie beschreibt somit, welcher Zusammenhang zwischen der Größe ξ an unterschiedlichen Orten besteht. Gilt $\langle \xi(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}') \rangle = \langle \xi(\mathbf{r}) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}') \rangle$ (Faktorisierung), so besteht keine Korrelation zwischen $\xi(\mathbf{r})$ und $\xi(\mathbf{r}')$. Zum besseren Verständnis soll als Beispiel die Dichtekorrelation/Paarkorrelation dienen, die definiert ist durch:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{n_0^2} \langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle, \quad n_0 = \frac{N}{V}. \quad (8)$$

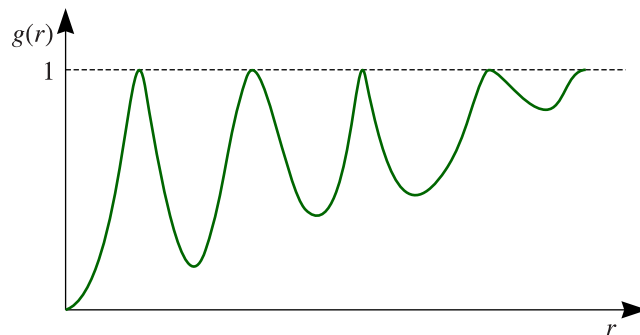
Hierbei ist $n(\mathbf{r})$ die Teilchenzahldichte am Ort \mathbf{r} . Diese Dichtekorrelationsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen am Ort \mathbf{r} zu finden, sofern ein anderes Teilchen bei \mathbf{r}' sitzt. Setzen wir $\mathbf{r}' = 0$ (so dass sich das eine Teilchen im Ursprung befindet), so kennzeichnet $g(\mathbf{r}, 0) \equiv g(\mathbf{r})$ die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen bei \mathbf{r} zu finden. Betrachten wir das Ganze in einer Dimension, so erhalten wir folgende charakteristischen Schaubilder für Festkörper, Flüssigkeit und Gas:

1.) Festkörper:



Bei einem idealen Festkörper sind die Atome regelmäßig (ohne Fehlstellen) auf einem Gitter angeordnet; der Einfachheit halber sei dieses Gitter ein kubisches. Darüber hinaus sollen die Atome als harte Kugeln betrachtet werden (hard-sphere-Modell). Wenn am Ursprung bereits ein Atom sitzt, so ist die Wahrscheinlichkeit, dort ein weiteres Atom anzutreffen, natürlich gleich Null. Ein weiteres Atom findet man erst im Abstand d vom Ursprung, wobei d der Atomdurchmesser ist. Dabei handelt es sich dann um den nächsten Nachbarn und die Wahrscheinlichkeit, diesen anzutreffen, ist gleich 1. Weitere Atome können sich nur auf ganzzahligen Vielfachen des Atomradius befinden, also an den Positionen $2d, 3d$, etc. Die Paarkorrelationsfunktion besteht damit aus δ -förmigen Ausschlägen bei diesen Abständen und ist charakteristisch für einen idealen Festkörper. Die Korrelation reicht hier im Prinzip unendlich weit (sofern der Festkörper unendlich ausgedehnt ist), weil durch die Lage des Atoms am Ursprung die Lage aller weiterer Atome festgelegt ist.

2.) Flüssigkeit:



Bei einer Flüssigkeit ist die Situation nicht mehr so klar wie beim Festkörper. Die Paarkorrelationsfunktion weist keine Ausschläge in festem Abstand auf, sondern Oszillationen, deren Amplitude für größer

werdenden Abstand verschwindet. Die Funktion nähert sich dann dem Wert Eins. Die Oszillationen für kleinen Abständen zeigen eine gewisse Nahordnung in der Flüssigkeit. Jedoch sind die Positionen weiterer Teilchen nicht exakt festgelegt wie beim Festkörper, da alle Atome einer gewissen Bewegung unterliegen. Dies ist der Grund, warum die Ausschläge nicht δ -förmig, sondern ausgewaschen sind. Für große Abstände vom Ursprung lassen sich Teilchenpositionen immer schlechter vorhersagen; schließlich besteht bei der Flüssigkeit keine Fernordnung (im Gegensatz zum Festkörper) und die Teilchenpositionen für große Abstände sind nicht durch das Teilchen am Ursprung festgelegt. Glas weist übrigens auch eine solche für den Flüssigkeitszustand charakteristischen Verlauf der Paarkorrelationsfunktion auf (Nahordnung!) und wird auch als Flüssigkeit mit überaus hoher Zähigkeit (Viskosität) betrachtet. Dass Glas tatsächlich fließt, kann man an jahrealten Fensterschreiben beobachten, die in der Mitte immer dünner werden.

3.) Gas:



Beim Gas besteht so gut wie keine Paarkorrelation. Man kann zwar mit Sicherheit sagen, dass sich in der Nähe des Atoms am Ursprung kein weiteres Atom aufhalten kann, weshalb die Paarkorrelationsfunktion in dieser Umgebung verschwindet. Für mittlere und große Abstände zum Atom im Ursprung, ist die Unkenntnis darüber, wo sich weitere Atome aufhalten, maximal. Alle Atome unterliegen nämlich einer heftigen thermischen Bewegung und die Wahrscheinlichkeit, ein Atom irgendwo anzutreffen, ist Eins. Es besteht so gut wie keine Korrelation zwischen der Teilchenposition am Ursprung und allen anderen Positionen.

Aufgabe 3

Thermodynamische Systeme (Gase, Flüssigkeiten und Festkörper) bestehen aus einer sehr großen Anzahl von Teilchen, gekennzeichnet durch die Avogadro-Zahl

$$N_A = 1 \text{ mol} = 6,023 \cdot 10^{23}. \quad (9)$$

Unter Vernachlässigung jedweder quantenmechanischer Effekte könnte man den Zustand eines solchen Vielteilchensystems im mikroskopischen Sinne (Mikrozustand) durch Berechnung der Bahnkurven $\mathbf{q}(t)$ und der zugehörigen Impulse $\mathbf{p}(t)$ eines jeden Teilchen charakterisieren. Das könnte durch die Lösung der Hamiltonschen Bewegungsgleichung eines Teilchens erfolgen:

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad (10)$$

mit der Hamiltonfunktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$. Der zugehörige Phasenraum ist $6N$ -dimensional und wird aufgespannt durch die Variablen

$$(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}). \quad (11)$$

Die Lösung der Hamiltonschen Gleichungen ist dann eine Trajektorie (Bahnkurve) in diesem Phasenraum. Für ein isoliertes konservatives System mit bestimmten Randbedingungen ist die Hamiltonfunktion H mit der Energie E identisch. Eine Trajektorie ist also an die Hyperfläche gebunden, welche durch $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ gegeben ist. Unterschiedliche Trajektorien kreuzen sich nie, da die Lösungen eindeutig sind. Es ist jedoch klar, dass man die riesige Datenmenge, die mit der Lösung der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen einhergeht, nicht wird verwalten können. Selbst wenn man dies mit einem Superrechner tun könnte, würde dennoch die Information über den mikroskopischen Anfangszustand fehlen, denn woher sollte man diese nehmen? Theoretisch ist dies

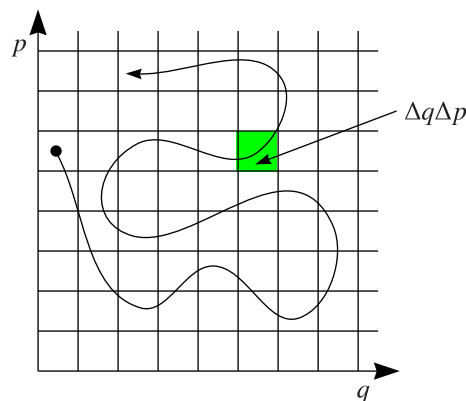
auch weder rentabel noch notwendig, ist man doch sowieso an zeitlichen Mittelwerten von makroskopisch messbaren Größen A interessiert:

$$\overline{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt, \quad (12)$$

mit einer zunächst beliebigen Zeitdauer τ . Eine solche makroskopische thermodynamische Messgröße ist zum Beispiel die Temperatur T . Fluktuationen der Temperatur bei Systemen **im Gleichgewicht** sind überaus unwahrscheinlich und durch die große Teilchenzahl unterdrückt. (Das Ganze gilt natürlich nicht mehr, sofern man einen Nichtgleichgewichtszustand untersucht, wenn also beispielsweise ein Gas in ein Vakuum strömt oder ein metallischer Stab an einem Ende erhitzt wird. Solche Probleme sind überaus kompliziert und auch heute noch schwer zu behandeln, weshalb wir diese außer Acht lassen wollen.)

Das grundlegende Prinzip der Thermodynamik ist, dass der Grenzwert des zeitlichen Mittelwerts (12) existiert und außerdem von den Anfangsbedingungen unabhängig ist. Das Ganze ist in der Quasiergodenhypothese verwurzelt, welche von Ehrenfest aufgestellt wurde:

Die im Trajektorie im Phasenraum, welche auf der Hyperfläche $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ liegt, durchläuft im Laufe der Zeit jeden Punkt dieser Fläche.



Jeder Mikrozustand des Systems (charakterisiert durch Punkte (\mathbf{q}, \mathbf{p}) im Phasenraum) wird also irgendwann angenommen werden, wobei der genaue Zeitpunkt unbekannt, aber auch nicht wichtig ist.

Man kann sich nun ganz viele solcher Kopien des thermodynamischen Systems vorstellen; jede einzelne dieser Kopien soll physikalisch gleichwertig zum Originalsystem sein und sich in einem der möglichen Mikrozustände befinden. Man bezeichnet die Gesamtheit aller dieser Kopien als statistische Gesamtheit (Ensemble). Teil man den Phasenraum in kleine Kästchen auf (wie in obigem Bild), so entspricht jedes Kästchen einem Mikrozustand und somit einem Mitglied der Ensembles. Man kann nun einen Mittelwert über die Schar N_G aller Ensemblemitglieder definieren durch

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_G} \sum_{i=1}^{N_G} A_i. \quad (13)$$

Man spricht dabei von einem sogenannten **Scharmittel**. Der Grenzfalle $N_G \mapsto \infty$ entspricht einer unendlichen Anzahl von Ensemblemitgliedern; es handelt sich ja auch schließlich um eine unendliche Zahl von Mikrozuständen (Punkten im Phasenraum)! Um diesen Grenzwert sinnvoll bilden zu können, führt man die (normierte) Phasenraumdicke $\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0)$ ein, so dass der Ausdruck

$$\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) d^{3N}q d^{3N}p, \quad (14)$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, das thermodynamische System zu einem Zeitpunkt t_0 an einem bestimmten Punkt (\mathbf{q}, \mathbf{p}) im Phasenraum anzutreffen. Dann lässt sich der obige Mittelwert schreiben als

$$\langle A \rangle = \iint d^{3N}q d^{3N}p \varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) A(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (15)$$

Die Ergodenhypothese (so wie man sie in vielen Büchern antrifft) besagt nun:

Das Zeitmittel ist gleich dem Scharmittel; eine makroskopisch messbare Größe ergibt sich als Mittelwert über eine unendliche Zeitspanne und dieser Mittelwert ist gleich dem über alle möglichen Mikrozustände, also Mitglieder eines statistischen Ensembles.

Das Ganze schlägt sich also in der Äquivalenz der Formeln (12) und (13) bzw. (15) nieder.

Es gibt unterschiedliche solcher Ensembles, je nachdem welche thermodynamischen Größen (beispielsweise Energie E und Teilchenzahl N) man als konstant betrachtet, nämlich das mikrokanonische, kanonische und das großkanonische Ensemble. Die Dichteverteilungsfunktion genügt der Liouville-Gleichung (siehe Vorlesung):

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{\varrho, H\} = 0. \quad (16)$$

Die besagt, dass sich die Phasenraumdichte wie eine inkompressible Flüssigkeit verhält. Außerdem folgt aus ihr das Liouville-Theorem (ohne Beweis ;-):

Sei $G(t = 0) = G_0$ ein Phasenraumgebiet von Volumen $\Gamma(t = 0) = \Gamma_0$. Die Punkte bewegen sich im Phasenraum und es das Volumen bleibt zu jeden Zeitpunkt dasselbe: $\Gamma(t) = \Gamma_0$.

Die schon aus Theorie E bekannte von-Neumann-Gleichung

$$\frac{\partial \hat{\varrho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\varrho}], \quad (17)$$

stellt das quantenmechanische Analogon zur Liouville Gleichung dar und beschreibt die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators:

$$\hat{\varrho} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|, \quad (18)$$

mit der Wahrscheinlichkeit p_k , dafür dass sich das Gemisch in einem reinen Zustand befindet.

Beispiel: Ideales Gas

Es ist geschickt, das ideale Gas zunächst in quantenmechanischer Schreibweise zu betrachten und danach zum klassischen Grenzfälle überzugehen. Der zugehörige Hamiltonoperator für ein ideales Gas aus N Teilchen im Volumen V ist also gegeben durch

$$H(N, V) = \sum_{n=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n + V(\mathbf{r}_n) \right), \quad V(\mathbf{r}_n) = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{r}_n \in V \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (19)$$

es handelt es sich also um eine Summe von Hamiltonoperatoren, welche jeweils ein einziges Gasteilchen beschreiben. Das Potential soll innerhalb von V verschwinden und außerhalb unendlich hoch sein, was symbolisiert, dass das Gas in einem endlichen Volumen V eingesperrt ist. Das Ganze reduziert sich somit auf das quantenmechanische Problem eines Teilchens im unendlich hohen Potentialtopf; dieser besitze im Folgenden der Einfachheit halber die Form eines Würfels der Kantenlänge L : also gilt $V = L^3$. Da die Wellenfunktion am Rande des Potentialtopfes auf Null abfallen muss, folgt hieraus eine Quantelung des Impulses. Die Impulskomponenten können nur folgende Werte annehmen:

$$p_k = \frac{\pi \hbar}{L} n_k, \quad n_k \in \mathbb{N} \cup \{0\}, \quad k = 1, 2, \dots, 3N. \quad (20)$$

Im Folgenden sollen auch negative n_k -Werte zugelassen werden (so dass wir den gesamten Impulsraum zur Verfügung haben); dies korrigieren wir durch einen Faktor $1/2$. Einem Impulsraumvolumen von $V/(2\pi\hbar)^3$ lässt sich also ein Teilchen zuordnen; N Teilchen benötigen ein Impulsraumvolumen von $V^N/(2\pi\hbar)^{3N}$. Nehmen wir nun auch noch den gesamten Ortsraum hinzu (dessen Volumen V^N für N Teilchen ist, so stehen allen Teilchen ein Phasenraumbereich von $1/(2\pi\hbar)^{3N}$ zur Verfügung, also ist die Phasenraumdichte:

$$\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\text{Teilchen}}{\text{Phasenraumvolumen}} = \text{const.} \quad (21)$$

Beim idealen Gas ist die Phasenraumdichte konstant und hängt auch nicht (explizit) von der Zeit ab. Damit ist das ideale Gas eine stationäre Lösung der Liouville-Gleichung. Die Ensemble-Flüssigkeit des idealen Gases ist homogen über den gesamten Phasenraum verteilt. Unter Ausnutzung des mikrokanonischen Ensembles (isoliertes System ohne Temperatur- und Teilchenzahlaustausch) lässt sich die ideale Gasgleichung herleiten. (Dies kann beispielsweise im Fließbach nachgelesen werden.)