

**Aufgabe 13.1 Klassische statistische Mechanik**

Die Zeitevolution eines Systems mit  $N$  Teilchen ist in der klassischen statistischen Mechanik gegeben durch eine Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ , welcher von den (verallgemeinerten) Koordinaten  $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = (q_1, \dots, q_f)$  und den dazugehörigen (verallgemeinerten) Impulsen  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = (p_1, \dots, p_f)$  abhängt ( $f = 3N$  sind die Anzahl der Freiheitsgrade im System). Die Energie ist dabei eine Erhaltungsgrösse, da die Hamiltonfunktion nicht explizit von der Zeit abhängt. Die Bewegungsgleichungen besitzen die kanonische Form

$$\dot{\mathbf{p}} = -\partial_{\mathbf{q}}\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad \dot{\mathbf{q}} = \partial_{\mathbf{p}}\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (1)$$

In der klassischen statistischen Mechanik definiert man die (kanonische) Zustandssumme  $Z(V, \beta, N)$  als

$$Z(V, \beta, N) = \frac{1}{N!h^f} \int_{\mathbb{R}^f} d^f p \int_{\Omega^N} d^f q e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})}, \quad (2)$$

wobei die Ortsintegration auf die Menge  $\Omega \subset \mathbb{R}^3$  mit dem Volumen  $|\Omega| = V$  beschränkt wird,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  die inverse Temperatur,  $k_B$  die Boltzmann Konstante und  $h$  eine Konstante mit der Einheit Wirkung sind (*Bemerkung*: in der quantenstatistischen Mechanik zeigt man  $h = 2\pi\hbar$  mit  $\hbar$  dem Plankschen Wirkungsquantum). Der Faktor  $N!$  wird für identische Teilchen benötigt, damit im Weiteren kein Gibbssches Paradoxon auftritt. Die freie Energie ist dann gegeben durch

$$F(V, T, N) = -k_B T \log Z(V, \beta, N). \quad (3)$$

Allgemein berechnet man den thermischen Mittelwert  $\langle \cdot \rangle$  einer Grösse  $x(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  als

$$\langle x \rangle = Z(V, \beta, N)^{-1} \frac{1}{N!h^f} \int_{\mathbb{R}^f} d^f p \int_{\Omega^N} d^f q x(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})}. \quad (4)$$

1. Berechne die Zustandssumme  $Z(V, \beta, N)$  für das ideale Gas mit

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^2.$$

Was ist die freie Energie?

*Hinweis*: Führe die thermische Länge  $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$  ein.

2. Berechne die Zustandssumme  $Z(V, \beta, N, \mathbf{A}(\mathbf{q}))$  für Teilchen mit der Ladung  $e$  in einem zeitunabhängigen Magnetfeld  $\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$ . Die Hamiltonfunktion lautet nun

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \left[ \mathbf{p}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{q}_j) \right]^2 + U(\mathbf{q}),$$

mit  $U(\mathbf{q})$  der potentiellen Energie. Wie hängt die freie Energie von dem angelegten Magnetfeld  $\mathbf{B}$ , bzw. dem angelegten Vektorpotential  $\mathbf{A}$  ab? Was schliesst du daraus für den Magnetismus in der klassischen Mechanik? Das Resultat ist unter dem Namen ‘Bohr-van Leeuwen Theorem’ bekannt.

3. Das System sei nun harmonisch

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}[\dot{\mathbf{p}}^T \mathbf{T}^{-1} \dot{\mathbf{p}} + \mathbf{q}^T \mathbf{U} \mathbf{q}]$$

mit  $\mathbf{T}$  und  $\mathbf{U}$  symmetrischen, positiv definiten  $f \times f$ -Matrizen. Mit Hilfe einer kanonischen Transformation  $\mathbf{q} = \mathbf{A}\mathbf{q}'$  und  $\mathbf{p} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{p}'$ , wobei  $\mathbf{A} \in \text{Gl}(f)$ , kann die Hamiltonfunktion des Systems auf folgende Form (Darstellung in der Basis der Eigenmoden) gebracht werden

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^f [p_k'^2 + \omega_k^2 q_k'^2],$$

wobei die Eigenfrequenzen  $\omega_k$  Eigenwerte der (generalisierten) Eigenwertgleichung  $(\mathbf{U} - \omega_k^2 \mathbf{T})\mathbf{v}_k = 0$  sind, d.h.  $\omega_k^2$  sind die  $f$  positiven Lösungen des charakteristischen Polynoms  $\det(\mathbf{U} - \lambda \mathbf{T}) = 0$ , und die Transformationsmatrix  $\mathbf{A}$  ist zusammengesetzt aus den Spaltenvektoren  $\mathbf{v}_k$  via  $\mathbf{A} = (\mathbf{v}_1 | \dots | \mathbf{v}_f)$ .

Berechne die Zustandfunktion  $Z(V, \beta, f)$  (ohne  $N!$  in diesem Fall) und die freie Energie  $F(V, \beta, f)$ . Bestimme die Wärmekapazität  $C_V$ . Was ist die mittlere Energie  $E_k = \langle p_k'^2 + \omega_k^2 q_k'^2 \rangle / 2$  in jeder Mode. Das Resultat ist unter dem Namen ‘Gleichverteilungsgesetz’ bekannt.

4. Der ‘Virialsatz’ macht eine Aussage über die Größen

$$\langle p_k \dot{q}_l \rangle = \langle p_k \partial_{p_l} \mathcal{H} \rangle \quad \text{und} \quad - \langle q_k \dot{p}_l \rangle = \langle q_k \partial_{q_l} \mathcal{H} \rangle$$

für eine allgemeine Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ . Berechne diese thermischen Erwartungswerte. In welchem Zusammenhang steht das Gleichverteilungsgesetz mit dem Virialsatz?