Aufgabe 13.1 Klassische statistische Mechanik

Ein Zeitevolution eines Systems mit N Teilchen ist in der klassischen statistischen Mechanik gegeben durch eine Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, welche von den (verallgemeinerten) Koordinaten $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = (q_1, \dots, q_f)$ und den dazugehörigen (verallgeminerten) 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

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

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

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

wobei die Ortsintegration auf die Menge $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ mit dem Volumen $|\Omega| = V$ beschränkt wird und $\beta = (k_B T)^{-1}$ die inverse Temperatur bezeichnet mit der Boltzmann Konstanten k_B. Die Konstante h besitzt der Einheit einer Wirkung (*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

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

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

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

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

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

   Beachte, dass hier die räumliche Einschränkung auf das Volumen V explizit durch die potentielle Energie $U(\mathbf{q})$ (z. Bsp. Kastenpotential) gegeben ist. Wie hängt die freie Energie von dem angelegten Magnetfeld $\mathbf{B}$, bzw. dem angelegten Vektorpotential $\mathbf{A}$ ab? Was kann man daraus für den Magnetismus in der klassischen Mechanik schliessen? Das Resultat ist unter dem Namen 'Bohr-van Leeuwen Theorem' bekannt.
   Hinweis: Die Magnetisierung ist gegeben durch $\mathbf{M} = \langle -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{B}} \rangle = \mathbf{k}_B \mathbf{T} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \log \mathbf{Z}$.

3. Das System sei nun harmonisch. Der Ein-Teilchen-Hamiltonian lautet

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2}[\mathbf{p}^{\mathrm{T}}\mathsf{T}^{-1}\mathbf{p} + \mathbf{q}^{\mathrm{T}}\mathsf{U}\,\mathbf{q}],$$

mit T und U zwei symmetrischen, positiv-definiten $(f_1 \times f_1)$–Matrizen (f_1 steht hier für die Anzahl Freiheitsgraden pro Teilchen!). Mit Hilfe einer kanonischen Transformation $\mathbf{q} = \mathsf{A}\mathbf{q}'$ und $\mathbf{p} = (\mathsf{A}^{-1})^{\mathrm{T}}\mathbf{p}'$, wobei $\mathsf{A} \in \mathrm{Gl}(f_1)$, kann die Hamiltonfunktion des Systems auf folgende Form (Darstellung in der Basis der Eigenmoden) gebracht werden

$$\mathcal{H}_1' = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{f_1}[p_k'^{\,2} + \omega_k^2 q_k'^{\,2}],$$

wobei die Eigenfrequenzen ω_k Eigenwerte der (generalisierten) Eigenwertgleichung $(\mathsf{U} - \omega_k^2\mathsf{T})\mathbf{v}_k = 0$ sind, d.h. ω_k^2 sind die f_1 positiven Lösungen des charakteristischen Polynoms $\det(\mathsf{U} - \lambda\mathsf{T}) = 0$. Die Transformationsmatrix A ist zusammengesetzt aus den Spaltenvektoren $\mathbf{v}_k$ via $\mathsf{A} = (\mathbf{v}_1, \ldots, \mathbf{v}_{f_1})$ mit der Normierung $\mathbf{v}_k^{\mathrm{T}} T \mathbf{v}_l = \delta_{kl}$.

Berechne die Zustandsfunktion $Z(V, \beta, f_1)$ (ohne $N!$ in diesem Fall) und die freie Energie $F(V, \beta, f_1)$. 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 thermischen Erwartungswerte

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

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