# Übungsblatt Nr.12

**Diskussionsthema:** Thermodynamische Potentiale in der Statistischen Mechanik

## 35. Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble

Ein System sei mit einem Wärmebad gekoppelt, mit dem es Energie austauschen kann. Dann ist die innere Energie $U = \langle \hat{H} \rangle$ des Systems eine Zufallsvariable.

**i.** Drücken Sie die Varianz $\sigma_U^2$ der Verteilung von $U$ durch die isochore Wärmekapazität $C_{\mathcal{V}}$ aus. Wenden Sie das Ergebnis auf das Beispiel eines Wassertröpfchens mit einem Durchmesser von 1 $\mu$m an. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser unter normalen Bedingungen ist 4,18 J $\mathrm{K}^{-1}$ $\mathrm{g}^{-1}$ (vgl. Definition der Kalorie).

*Hinweis*: Zur Erinnerung ist $C_{\mathcal{V}} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N}$.

**ii.** Wie verhält sich die relative Schwankung der inneren Energie $\sigma_U/\langle U \rangle$ für große Teilchenzahlen $N$? Beachten Sie, dass sowohl $C_{\mathcal{V}}$ als auch $U$ extensive Größen sind. Kann $C_{\mathcal{V}}$ negativ werden ?

## 36. Volumen einer hochdimensionalen Kugel

**i.** Zeigen Sie, dass das Volumen einer Kugel mit Radius $R$ in $D$ Dimensionen gegeben ist durch

$$\mathcal{V}_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2}+1)} R^D, \tag{1}$$

wobei $\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty t^{x-1}\, \mathrm{e}^{-t}\, \mathrm{d}t$ die Gamma-Funktion ist (s. Aufgabe **27.**).

*Hinweis*: Berechnen Sie dazu das $D$-dimensionale Gauß-Integral

$$\mathcal{I}_D \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-(x_1^2+\cdots+x_D^2)}\, \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_D$$

einmal in kartesischen und einmal in Kugelkoordinaten. Der Fall $D = 3$ kann hilfreich sein, um den Zusammenhang mit dem Volumen $\mathcal{V}_D(R)$ zu sehen.

**ii.** Wie groß ist das Volumen in einer $D$-dimensionalen Kugelschale mit Innenradius $0,99R$ und Außenradius $R$ im Verhältnis zum Volumen der Kugel? Wie groß ist der Anteil des Volumens der Kugelschale zum Volumen der Kugel in $D = 3$, 10, 100, 1000 Dimensionen?

## 37. Quantenstatistischer Virialsatz

Der Hamilton-Operator für ein quantenmechanisches System aus $N$ wechselwirkungsfreien Teilchen in einem äußeren Potential $V(\vec{r})$ ist gegeben durch

$$\hat{\mathsf{H}} = \hat{\mathsf{H}}_{\mathrm{kin}} + \hat{\mathsf{H}}_{pot} \quad \text{mit} \quad \hat{\mathsf{H}}_{\mathrm{kin}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\vec{\mathsf{p}}}_i^2}{2m} \quad \text{und} \quad \hat{\mathsf{H}}_{\mathrm{pot}} = \sum_{i=1}^{N} V\big(\hat{\vec{\mathsf{r}}}_i\big), \tag{2}$$

wobei $\hat{\mathsf{H}}_{\mathrm{kin}}$ den kinetischen und $\hat{\mathsf{H}}_{\mathrm{pot}}$ den potentiellen Anteil bezeichnet.

**i.** Es sei $\hat{\mathsf{A}}$ ein beliebiger hermitescher Operator auf dem Hilbert-Raum des Systems. Zeigen Sie, dass der Erwartungswert im thermischen Gleichgewicht des Kommutators von $\hat{\mathsf{A}}$ mit dem Hamilton-Operator verschwindet, d.h. $\langle[\hat{\mathsf{A}}, \hat{\mathsf{H}}]\rangle = 0$.

**ii.** Es sei $\hat{\mathsf{A}} = \sum_{i=1}^{N} \hat{\vec{\mathsf{r}}}_i \cdot \hat{\vec{\mathsf{p}}}_i$. Zeigen Sie mit Hilfe von **i.**, dass $\langle \hat{\mathsf{H}}_{\mathrm{kin}} \rangle = \dfrac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \Big\langle \hat{\vec{\mathsf{r}}}_i \cdot \vec{\nabla} V\big(\hat{\vec{\mathsf{r}}}_i\big) \Big\rangle$.

**iii.** Betrachten Sie als äußeres Potential einen harmonischen Oszillator der Form $V(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\omega\vec{r}^{\,2}$. Zeigen Sie mit Hilfe des Virialsatzes aus **ii.**, dass der Erwartungswert im thermischen Gleichgewicht der kinetischen Energie gleich dem Erwartungswert der potentiellen Energie ist.

**iv.** Wählen Sie nun als äußeres Potential das Coulomb-Potential $V(\vec{r}) = -\alpha/|\vec{r}|$. Zeigen Sie, dass für dieses Potential die Relation $\langle \hat{\mathsf{H}}_{\mathrm{kin}} \rangle = -\frac{1}{2}\langle \hat{\mathsf{H}}_{\mathrm{pot}} \rangle$ gilt.

*Frohe Weihnachtsfeiertage und einen guten Rutsch!*