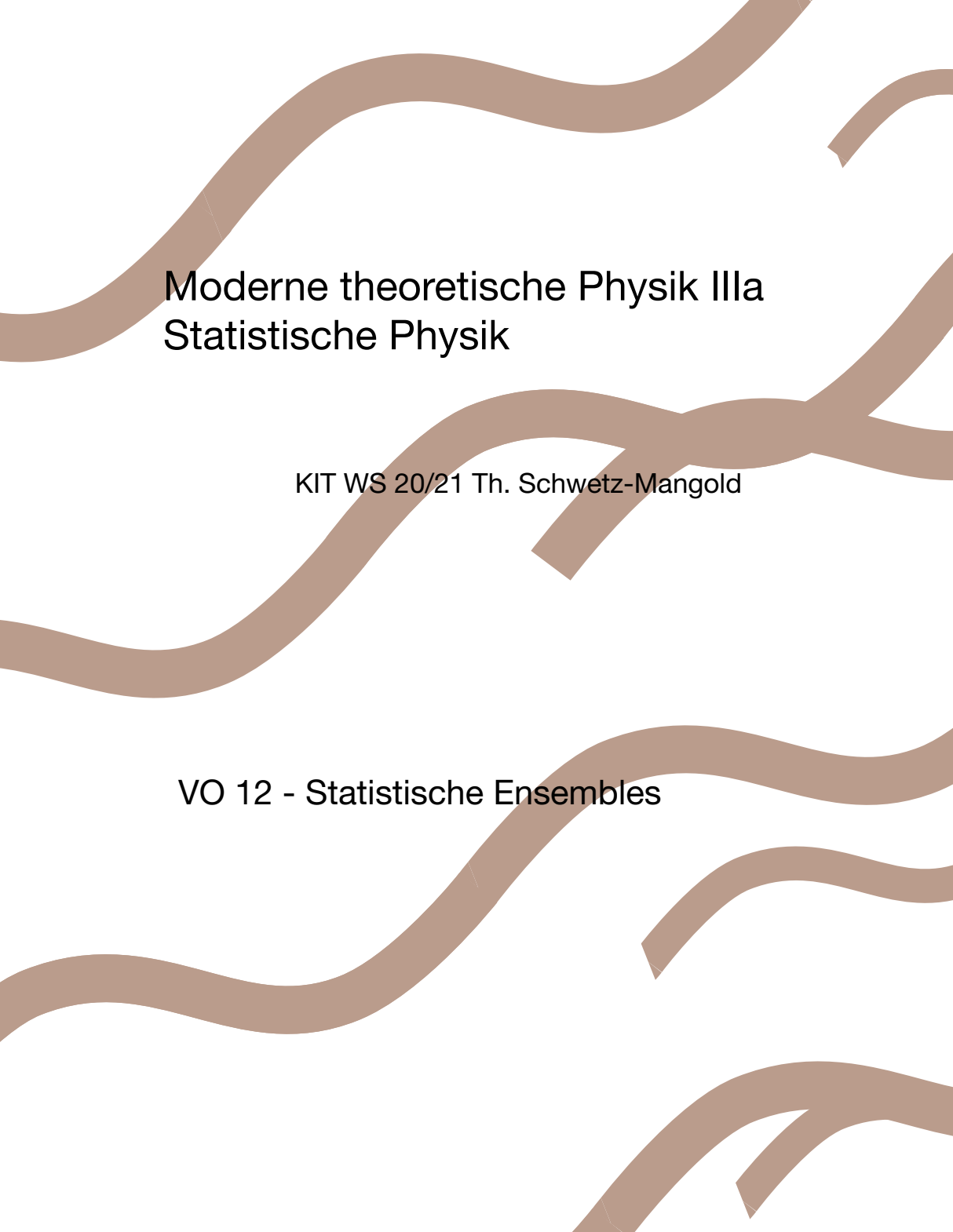




Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 12 - Statistische Ensembles

Statistische Ensembles

Zustandssummen

Wk.: mikrokanonische Ensemble

- > abgeschlossenes Syst.
- > E vorgegeben: im Intervall $[E-\Delta E, E]$
 $\Delta E \ll E$
- > $E_r(x)$... Energie des Mikrozustands r
(z.B.: Eigenzust. des $\hat{H}$)
als Funktion von äußeren
Parametern x hier: $x = (V, N)$
- > mikrokanonische Zustandssumme:

$$\Omega(E, x) = \sum_{r \in I} 1, \quad I: E - \Delta E < E_r(x) < E$$

$\uparrow$ Anzahl d. zugängigen Mikrozust.

-) Fundamentale Postulat (FP):
alle zugänglichen Mikrozust. sind
gleich wahrscheinlich:

$$P_n = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{für } E - \Delta E < E_n(x) < E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$S_{MK} = \sum_{n \in I} \frac{1}{\Omega} |\psi_n\rangle \langle \psi_n|$$

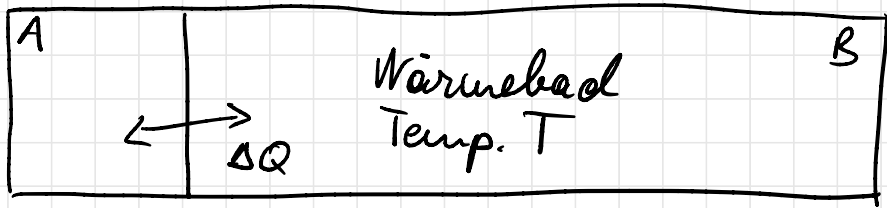
↑

Eigenzust. zu Eigenwert von
 $\hat{H}$ mit E_n

jetzt: Verallgemeinerung

sei nicht E , sondern die
Temperatur T vorgegeben

$\Rightarrow$ Kontakt mit Wärmebad mit T
 $\Rightarrow$ kein abgeschl. System



$B \gg A$

Sei $\hat{H}$ Hamiltonoperator des Systems A
mit den EW $E_n(x)$, $x = (V_A, N_A)$ fest

Gesamtenergie $E = E_A + E_B = \text{const}$

" $B \gg A$ " : $E_n \ll E \approx E_B$

Frage: $P_n(T, x)$? Wahrscheinlichkeit
für Mikrozust. n mit E_n in Syst. A

→ Anwendung des FP auf Gesamtsystem

$\Omega(E)$ Anzahl aller zugängigen
Mikrozust., alle gleich wahrsch.

betrachte die Mikrozust. für die
das Syst. A im Zust. r mit
 $E_A = E_r$ ist

$\Rightarrow$ Anz. d. Zust. des Syst B:

$\Omega_B(E - E_r)$, sind auch alle
gleich wahrscheinlich (FP)

$\Rightarrow$ Wahrscheinlichkeit das Syst. A
in Zust. r zu finden:

$$P_r = \frac{\Omega_B(E - E_r)}{\Omega(E)}$$

verwende $E_r \ll E$, entwickeln nach E_r :

$$\ln \Omega_B(E - E_r) = \ln \Omega_B(E) - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E}}_{\beta} E_r + \dots$$

$$\ln \Omega = \frac{S}{k}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_x, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}$$

$$\Rightarrow \Omega_B(E - E_r) \approx \Omega_B(E) e^{-\beta E_r}$$

$$\Rightarrow P_k(T, x) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_k(x)}{kT}}$$

$$\sum_k P_k = 1 \Rightarrow Z(T, x) = \sum_k e^{-\beta E_k(x)}$$

Z : kanonische Zustandssumme

$$e^{-\frac{E_k}{kT}} = e^{-\beta E_k} \dots \text{"Boltzmann Faktor"}$$

(mittl.) Energie im kanonischen Ensemble:

$$\begin{aligned} E_A = \overline{E_k} &= \sum_k P_k E_k = \frac{1}{Z} \sum_k E_k e^{-\beta E_k} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{\overline{E_k^2} - \overline{E_k}^2}{kT^2} = \frac{\Delta E^2}{kT^2}$$

Wärmekapazität $\Leftrightarrow$ Varianz von $\hat{H}$

Zusammenf.:

•) mikrokanon. Ensemble (MKE):

abgeschlossenes Syst.

vorgegebene E : $P_k(E, x)$

•) kanonisches Ensemble (KE):

Syst. in Kontakt mit

Wärmebad bei Temp. T : $P_k(T, x)$

Bsp.: ein einzelnes Teilchen

MKE: $E = \varepsilon_n$ (scharf)

$$E - \Delta E < \varepsilon_n < E$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta E}{E} \ll 1$$

KE: einzelnes Teilchen in
Kontakt mit Wärmebad:

$$W(E_n) \propto P_n \propto e^{-\beta E_n}$$

$$\Rightarrow E_n \sim kT, \quad \Delta E_n \sim kT$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta E_n}{E_n} \sim 1$$

Bsp.: makroskopisches Syst.
(viele Teilchen)

$$\underline{MKE}: \quad E_n = \sum_i E_n^{(i)}, \quad E - \Delta E < E_n < E$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta E}{E} \ll 1$$

$$\underline{KE}: \quad W(E_n) \propto e^{-\beta E_n} = \exp\left(-\beta \sum_n E_n^{(i)}\right)$$

$$\Rightarrow W(E_n) = \prod_{i=1}^N W(E_n^{(i)})$$

⇒ Gesetz d. großen Zahl:

$$\frac{\Delta E}{E} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{N}} O(1) \ll 1$$

folgt auch aus:

$$\frac{\Delta E}{E_A} = T \frac{\sqrt{k C_V}}{E_A} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \nwarrow$$

$C_V, E \dots$ extensive Größen, $\propto N$

⇒ bei makroskop. Syst. ist E scharf bestimmt durch Vorgabe von T

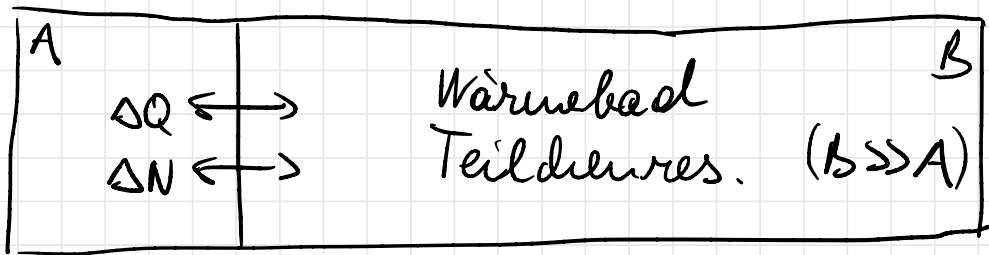
→ MKE und KE sind äquivalent für makroskop. Syst.

⇒ für kleine N sehr unterschiedlich

Großkanonisches Ensemble (GKE)

vorgegebene T und chemisches Potential μ (vgl. KE: T, N)

Syst. A in Kontakt mit Wärmebad
und Teilchenreservoir



Mikrozust. des Syst. A: $r = (r', N_r)$

Gesamtsyst.: $E = E_r + E_B$, $N = N_r + N_B$

$$E_r \ll E_B \approx E, \quad N_r \ll N_B \approx N$$

FP: alle Zust. $\Omega(E, N)$ gleich
wahrsch.

für geg. E_r, N_r : Anzahl der
Zust. des Syst. B:

$$\Omega_B(E - E_r, N - N_r)$$

alle diese Zust. sind gleich wahrsch.

$$\Rightarrow P_r = \frac{\Omega_B(E - E_r, N - N_r)}{\Omega(E, N)}$$

$$\ln \Omega_B(E - E_r, N - N_r) \approx \ln \Omega_B(E, N)$$

$$- \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E} E_r - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N} N_r}_{\rightarrow -\beta \mu}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{r, N} = \frac{1}{T}, \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}, \quad S = k \ln \Omega$$

$$\Rightarrow \Omega_B(E-E_n, N-N_n) = \Omega_B(E, N) \exp(-\beta E_n + \beta \mu N_n)$$

$$\Rightarrow P_n(T, V, \mu) = \frac{1}{Y} e^{-\beta [E_n(T, V, N_n) - \mu N_n]}$$

$$\sum_n P_n = 1 \Rightarrow Y(T, V, \mu) = \sum_n e^{-\beta E_n + \beta \mu N_n}$$

Y... großkanonische Zustandssumme

$$Y(T, V, \mu) = \sum_{N_n=0}^N \underbrace{\sum_{n'} e^{-\beta E_n(T, V, N_n)}}_{Z(T, V, N_n)} e^{\beta \mu N_n}$$

$$= \sum_{N'=0}^{N \rightarrow \infty} Z(T, V, N') e^{\beta \mu N'}$$

N ... Gesamtteilchenzahl von Syst.

$$A+B, \quad N_A \ll N_B \approx N$$

Summe dominiert von $N' \ll N$

effektiv: $N \rightarrow \infty$ in Summe

Mittelwerte von Observablen:

$$E_A(T, V, \mu) = \overline{E_r} = \sum_r P_r(T, V, \mu) E_r(V, N_r)$$

$$N_A(T, V, \mu) = \overline{N_r} = \sum_r P_r(T, V, \mu) N_r \quad (*)$$

analog zum KE: $\frac{\Delta E_A}{E_A} \sim \frac{1}{\sqrt{N_A}}$

ebenso: $(\Delta N_A)^2 = kT \left(\frac{\partial N_A}{\partial \mu} \right)_{T, V}$

folgt aus (*) mit expl. Ausdr.
für P_r

kann zeigen, dass $\frac{\Delta N_A}{N_A} \sim \frac{1}{\sqrt{N_A}}$

⇒ für makroskop. Systeme gilt:

-) alle 3 Ensembles sind
äquivalent

-) Vorgabe von (E, V, N) ,
 (T, V, N) oder (T, V, μ) ist
äquivalent

⇒ für „kleine“ Teilchenzahlen N :

die 3 Ensembles unterscheiden
sich stark (entsprechen
verschiedenen physikalischen
Situationen)