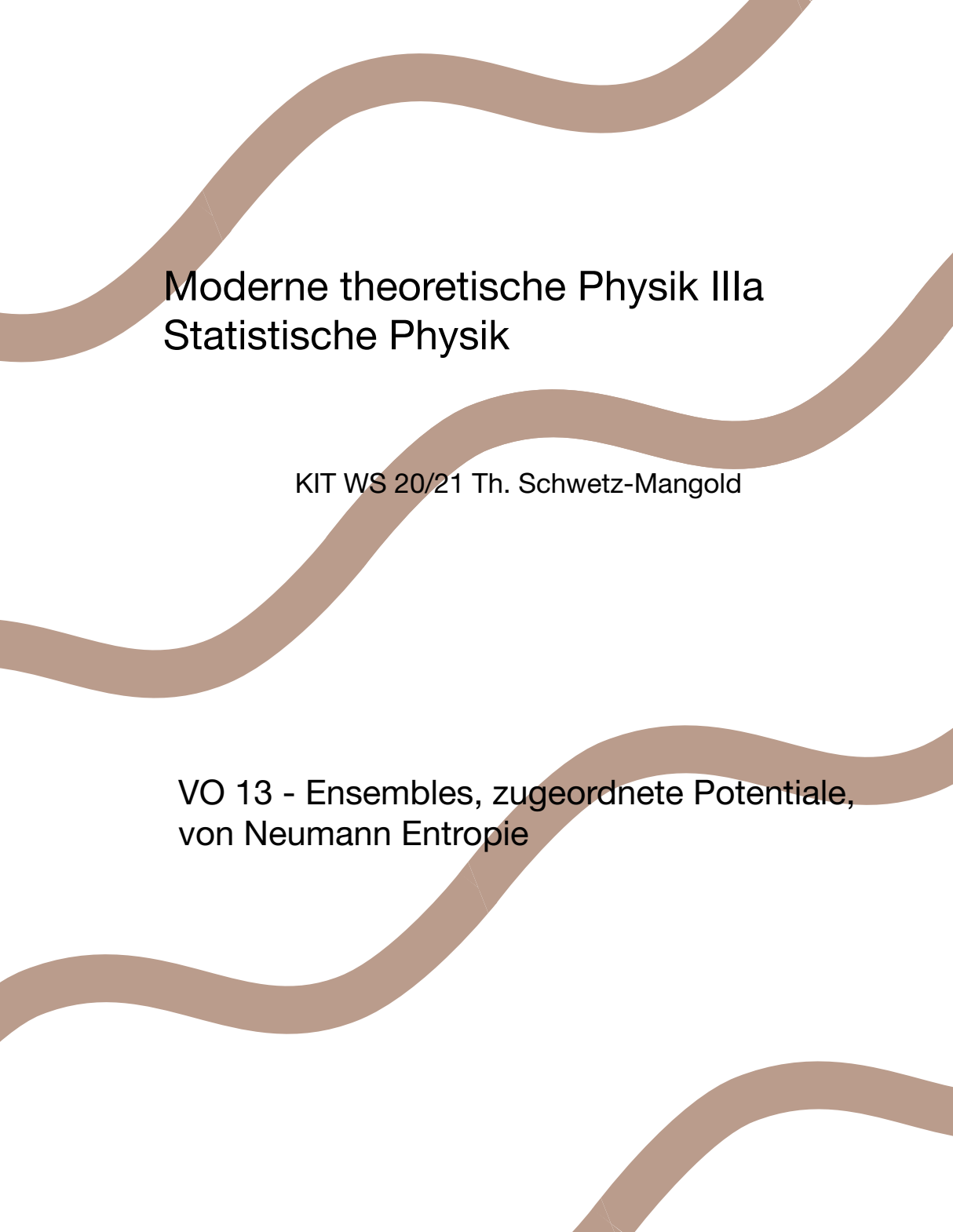




Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 13 - Ensembles, zugeordnete Potentiale,
von Neumann Entropie

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
physikalische Situation	abgeschlossenes System	Kontakt mit Wärmebad	Kontakt mit Wärmebad und Teilchenreservoir
vorgegebene Größen	E, V, N	T, V, N	T, V, μ
P_r	$\frac{1}{\Omega}$ für $E - \delta E < E_r < E$	$\frac{1}{Z} e^{-\beta E_r(V, N)}$	$\frac{1}{Y} e^{-\beta [E_r(V, N_r) - \mu N_r]}$
Zustandssumme	$\Omega(E, V, N) = \sum_{r \in I} 1$	$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r}$	$Y(T, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta [E_r - \mu N_r]}$
zugeordnetes thermodyn. Potential	$S(E, V, N) = k \ln \Omega$	$F(T, V, N) = -kT \ln Z$	$J(T, V, \mu) = -kT \ln Y$
Differentail	$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$	$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$

Statistische Ensembles - zugeordnete Potentiale

MKE: $S(V, N, E) = k \ln \Omega$

KE: $F(T, V, N) = -kT \ln Z$

GKE: $J(T, V, \mu) = -kT \ln Y$

aus Differentialen $\rightarrow$ Bedeutung d.
partiellen Ableitungen der Zustandssummen

Bsp.: $\bullet) dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{P}{kT}$$

$\bullet) dF = -S dT - P dV + \mu dN$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T, V} = -\frac{\mu}{kT}$$

$\bullet) dJ = -S dT - P dV - N d\mu$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{S}{kT}$$

Zusammenhang zw. Mikrophysik und makroskopischen Eigenschaften:

$$\hat{H}(V, N) \rightarrow E_z(V, N) \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{R}(E, V, N) \rightarrow S(E, V, N) \\ \mathcal{Z}(T, V, N) \rightarrow F(T, V, N) \\ \mathcal{J}(T, V, \mu) \rightarrow J(T, V, \mu) \end{array} \right\} \Rightarrow$$

↓
thermodyn. Potentiale als Funktion der natürlichen Variablen $\Rightarrow$ alle thermodyn. Relationen festgelegt (ableitbar)

zeige $F = -kT \ln Z$

totales Differential

$$(\beta = \frac{1}{kT})$$

$$d \ln Z(\beta, V, N) =$$

$$= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Z}{\partial N} dN$$

verwende $Z = \sum_i e^{-\beta E_z(V, N)}$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\sum_n E_n p_n = -\overline{E_n} = -E$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\frac{\beta}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial V} e^{-\beta E_n} = -\beta \overline{\frac{\partial E_n}{\partial V}} = \beta P$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -\frac{\beta}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial N} e^{-\beta E_n} = -\beta \overline{\frac{\partial E_n}{\partial N}} = -\beta \mu$$

$$\Rightarrow d \ln Z = -E d\beta + \beta P dV - \beta \mu dN$$

$$d(\ln Z + E\beta) = \beta (dE + P dV - \mu dN) = \frac{dS}{k}$$

$\swarrow \quad \searrow$
 $\frac{1}{kT}$

$$k \left(\ln Z + \frac{E}{kT} \right) = S + \text{const}$$

wenn $\text{const} = 0$ folgt $kT \ln Z = S$ - E = $-F$

Zeige $\text{const} = 0$: betrachte Limes $T \rightarrow 0$

Seien Energie-Eigenwerte $E_0 < E_1 < \dots$

$$z = e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + \dots$$

$$= e^{-\beta E_0} (1 + e^{-\beta \Delta} + \dots), \quad \Delta = E_1 - E_0$$

$$\text{für } T \rightarrow 0: \beta \rightarrow \infty, \quad e^{-\beta \Delta} \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow z \xrightarrow{T \rightarrow 0} e^{-\beta E_0}$$

außerdem:

$$E = \overline{E_n} \approx E_0 + E_1 e^{-\beta \Delta} + \dots \xrightarrow{T \rightarrow 0} E_0$$

$$\Rightarrow \underline{\text{const}} = k (\ln z + \beta E) - S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (3.HS)$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow 0} k(-\beta E_0 + \beta E_0) = \underline{0}$$

□

Beweis $J = -kT \ln Y$ analog

$$d \ln Y = \underbrace{\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta}}_{-E + \mu N} d\beta + \underbrace{\frac{\partial \ln Y}{\partial V}}_{\beta P} dV + \underbrace{\frac{\partial \ln Y}{\partial \mu}}_{\beta N} d\mu$$

$$d(\ln Y + \beta E - \beta \mu N) = \\ = \beta (dE + P dV - \mu dN) = \frac{dS}{k}$$

$$\Rightarrow \ln Y + \beta E - \beta \mu N = \frac{S}{k} + \underbrace{\text{const}}_{=0}$$

analoge Argumente zu
KE

$$\Rightarrow kT \ln Y = TS - E + \mu N = \\ = -F + \mu N = -J$$

von Neumann Entropie

alternative Herleitung der Ensemble =
wahrscheinlichkeiten

Dichte-Matrix $\hat{\rho} = \sum_r P_r |\psi_r\rangle \langle \psi_r|$

P_r ... Wahrscheinlichk. das Syst. in
Zustand $|\psi_r\rangle$ zu finden

$$\sum_r P_r = 1$$

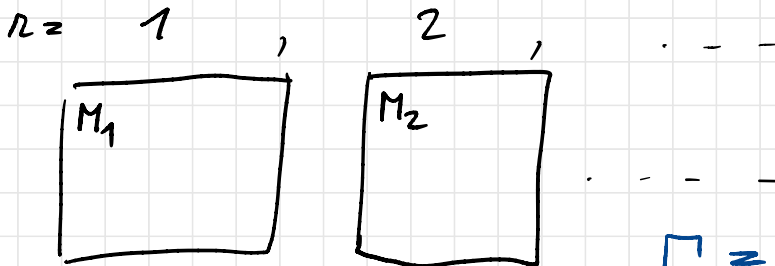
reiner Zust.: existiert eine Basis, in der $(P_r) = (1, 0, 0, \dots)$

betrachte ein Ensemble von M Systemen
davon sind M_r im Mikrozustand $|r\rangle$

$$M = \sum_r M_r, \quad \text{sei } \forall r: M_r \gg 1$$

$$\Rightarrow P_r = \frac{M_r}{M}$$

Γ : Anzahl der Möglichkeiten M Systeme
auf M_r Zustände aufzuteilen



$$\Gamma = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots}$$

Vgl.: N Teilchen

N_1	N_2
-------	-------

$N_1 + N_2 = N$

$\Rightarrow \frac{N!}{N_1! N_2!}$ Möglichkeiten N Teilch. in 2 Gruppen mit N_1 und N_2 Teilchen aufzuteilen

$\rightarrow$ hier: nicht Teilchen sondern Systeme des gedachten Ensembles

$$\ln \Gamma = \ln M! - \sum_r \ln M_r! \approx \text{Stirling}$$

$$\approx M(\ln M - 1) - \sum_r (\ln M_r - 1) M_r$$

$$= -M \sum_r \frac{M_r}{M} \ln \frac{M_r}{M} = -M \sum_r P_r \ln P_r$$

Def.:

$$\tilde{S}(\hat{\mathcal{S}}) \equiv k \frac{\ln \Gamma}{M} = -k \sum_r P_r \ln P_r$$

$$= -k \operatorname{Sp}(\hat{\mathcal{S}} \ln \hat{\mathcal{S}})$$

von Neumann Entropie (QM)

Shannon Entropie (Informationstheorie)

$\uparrow$
in geg. Basis $|\psi_r\rangle$

betrachte $\tilde{S}$ als Funktion von P_n

Postulat: $\tilde{S}(P_n) \rightarrow \text{Maximum im Gleichgewicht}$

$\tilde{S}$... Maß für "Unordnung"

$\tilde{S} = 0$ für reinen Zustand

physikalische Nebenbedingungen:

$$(a) \sum_n P_n = 1$$

MKE, KE, GKE

$$(b) \sum_n E_n P_n = E$$

KE, GKE

$$(c) \sum_n N_n P_n = N$$

GKE

NB: Lagrange-Multiplikatoren

$$\boxed{\text{MKE:}} \quad \underbrace{\tilde{S}(P_n)}_{-k \sum_n P_n \ln P_n} - \lambda_1 \sum_n P_n \rightarrow \text{Max.}$$

Abl.: $\Rightarrow \ln P_n = 1 - \frac{\lambda_1}{k} \Rightarrow P_n = e^{1 - \frac{\lambda_1}{k}} \stackrel{\text{FP}}{\equiv} \frac{1}{\Omega}$

$$\boxed{KE:} \quad -k \sum_n p_n \ln p_n - \lambda_1 \sum_n p_n - \lambda_2 \sum_n E_n p_n \rightarrow \text{Max}$$

$$\text{Abl.:} \quad -k(\ln p_n - 1) - \lambda_1 - \lambda_2 E_n = 0$$

$$p_n = e^{1 - \frac{\lambda_1}{k} - \frac{\lambda_2}{k} E_n}$$

λ_1, λ_2 aus NB bestimmen (a), (b):

$$(a): \quad 1 = \sum_n p_n = e^{1 - \frac{\lambda_1}{k}} \sum_n e^{-\frac{\lambda_2}{k} E_n}$$

$$\Rightarrow e^{-1 + \frac{\lambda_1}{k}} = \sum_n e^{-\frac{\lambda_2}{k} E_n} \equiv Z$$

$$(b): \quad E = \sum_n E_n p_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\frac{\lambda_2}{k} E_n}$$

$$\Rightarrow \lambda_2 = \frac{1}{T} \Rightarrow \underline{p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}}$$

$\boxed{GKE:}$ analog

$$\tilde{S} - \lambda_1 \sum p_n - \lambda_2 \sum E_n p_n - \lambda_3 \sum N_n p_n \rightarrow \text{Max}$$

beur: NB (b) $E = \sum_n P_n \bar{E}_n$, warum nicht T?

haben $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\Delta E^2}{kT^2} > 0$

$\Rightarrow E(T) \dots$ monotone Fkt

$\Rightarrow T$ fixieren ist äquivalent zu E fixieren

Maximum von $\tilde{S}$ führt auf P_n für
MKE, KE, GKE unter entsprechenden NB

Einsetzen von P_n in $\tilde{S} = -k \sum_n P_n \ln P_n$

MKE: $\tilde{S} = -k \sum_n \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega = S$

KE: $\tilde{S} = -k \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \right) =$

$$= -k \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} (-\ln Z - \beta E_n)$$

$$= k \ln Z + k\beta E$$

$\Rightarrow -T\tilde{S} + E = -kT \ln Z = F$ für $\tilde{S} = S$

GKE: analog: $-kT \ln Y = S$ für $\tilde{S} = S$

⇒ im Gleichgewicht stimmt die von Neumann Entropie mit der thermodyn. Entropie überein

Bem.: S definiert im Gleichgewicht

$\tilde{S}$ allgemein, auch für nicht-Gleichgewichtszustände ⇒ Verallgemeinerung der Entropie