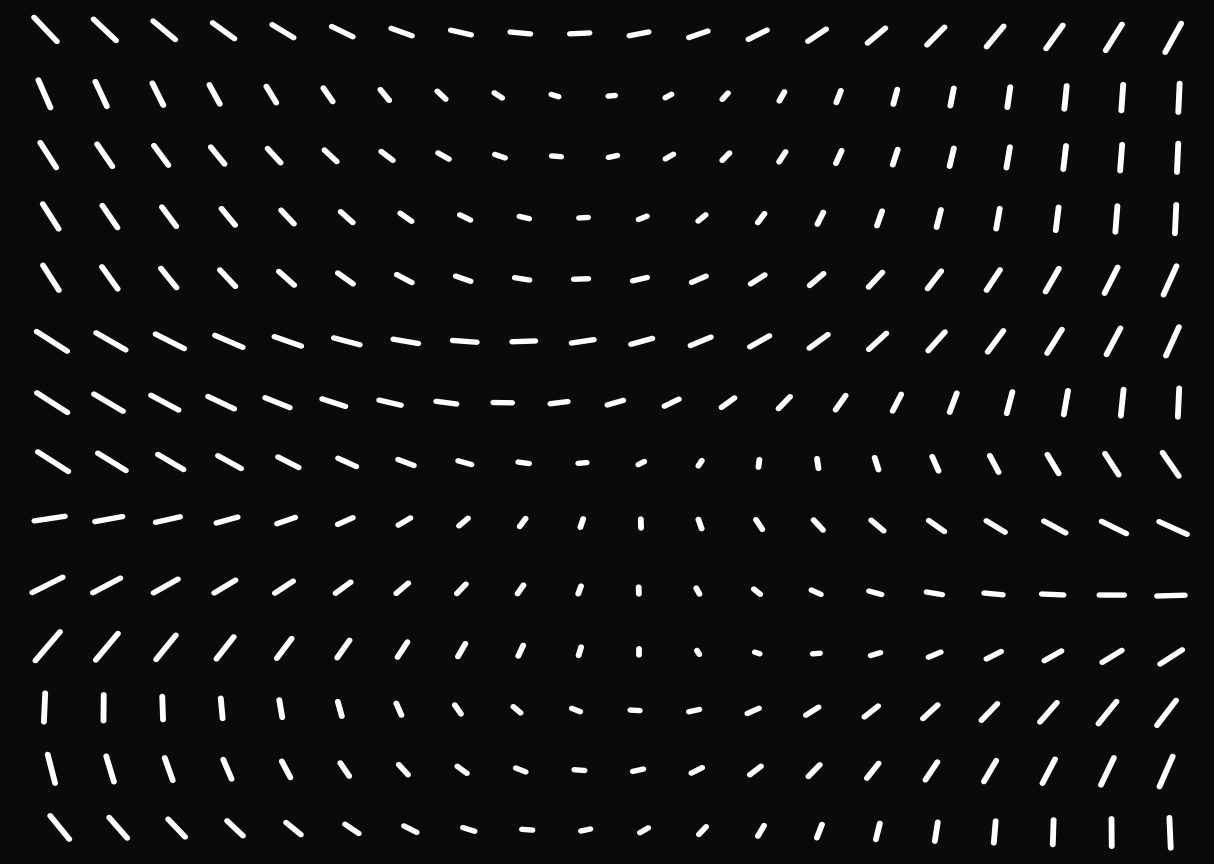
Statistische Physik Theo Fb

Th. Schwetz-Mangold (KIT SS2021)

VO 01: Wh. stat. Ensembles, klassische Limes



Wiederholung / Zusammenf.:
Statistische Ensembles (Gesamtheiten)

•) Mikrokanonisches Ensemble:

abgeschl. Syst.

$$\Omega = \sum_{r \in I} 1 \quad , \quad P_r = \frac{1}{\Omega} \quad , \quad S = k \ln \Omega$$

↑ zugänglichen Mikrozustände

•) Kanonische Ensemble:

Syst. in Kontakt mit Wärmebad (vorg. T)

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad , \quad P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad , \quad F = -kT \ln Z$$

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

•) Großkanon. Ensemble: (T, μ)

Syst. in Kont. m. Wärmebad u. Teilchenreservoir

$$Y = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \quad , \quad P_r = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \quad , \quad J = -kT \ln Y$$

Beziehungen ◯ : Zusammenhang zur Thermodynamik: $S(E,V,N)$, $F(T,V,N)$, $J(T,V,\mu)$

⇒ vollst. thermodyn. Information

⇒ wähle geeignete Gesamtheit je nach Problem

Bemerkungen zur kanon. Zustandssumme

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \qquad \hat{H}|r\rangle = E_r|r\rangle$$

E_r ... Eigenwert zu $\hat{H}$, Eigenzust. $|r\rangle$

$$\Rightarrow Z = Sp\left(e^{-\beta\hat{H}}\right) = \sum_r \langle r|e^{-\beta\hat{H}}|r\rangle$$

Spezialfall:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} + \ldots \qquad \left[\hat{H}^{(i)}, \hat{H}^{(j)}\right] = 0 \text{ f. } i \neq j$$

$$|r\rangle = |r_1\rangle \otimes |r_2\rangle \otimes \ldots$$

$$\Rightarrow Z = \sum_{r_1} \langle r_1|e^{-\beta H^{(1)}}|r_1\rangle \sum_{r_2} \langle r_2|e^{-\beta H^{(2)}}|r_2\rangle \ldots$$

$$Z = \prod_i \sum_{r_i} \langle r_i | e^{-\beta H^{(i)}} | r_i \rangle = \prod_i Z^{(i)}$$

Prod. d. Zustandssummen in den unabh. Hilberträumen

•) einatomiges Gas, nichtwechselwirkend, ununterscheidbar

↳ $\hat{H} = \sum_i \hat{H}^{(i)}$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

Z_1 ... Zustandssumme für ein Teilchen

$$Z_1 = \sum_r \langle r | e^{-\beta \hat{H}_1} | r \rangle$$

↑ ein-Teilchen Hamilton-Op.

•) Fall: $\hat{H}_1 = \hat{H}_{transl} + \hat{H}_{inn}$ (mehratomiges Gas)

innere Freiheitsgrade, z.B.: Rotation, Vibration

Anm.: innere Freih. sind u.a. von translatorischen Freiheitsgr.

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{N!}\left(Z_{trans}\, Z_{int}\right)^N$$

Großkanon. Zustandssumme

allg.: $\Upsilon = \sum_N Z(T,V,N)\, e^{\beta\mu N}$

sei: $Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad \Rightarrow$

$$\Upsilon = \sum_N \frac{1}{N!}\left(Z_1 e^{\beta\mu}\right)^N = \exp\left(Z_1 e^{\beta\mu}\right)$$

$$J = -\frac{Z_1}{\beta} e^{\beta\mu}$$

$J = -kT \ln \Upsilon$

Der klassischen Grenzfall

QM Unschärfe: $\Delta x_i \, \Delta p_j \geq \delta_{ij} \frac{\hbar}{2}$

betrachte Gas:

sei $\bar{R}$ mittl. Abstand zw. Teilchen

sei $\bar{P}$ mittl. Impuls der Teilchen

$\Rightarrow$ wenn $\bar{R}\,\bar{P} \gg \hbar$ sind QM Effekte vernachlässigbar

es gilt: $\bar{P} \sim \sqrt{mkT}$ $\Rightarrow$ hatten Energie/Teilchen: $\bar{E} \sim kT$, $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$

$$\bar{R} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

$$\Rightarrow \bar{R} \gg \frac{\hbar}{\bar{P}} = \frac{\hbar}{\sqrt{mkT}} \sim \lambda \equiv \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}}\,\hbar$$

λ ... thermische de Broglie Wellenlänge

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda}$$ ... klassisch

Bsp •) $m = m_H$ Wasserstoff

$T = 300\,K \Rightarrow \lambda \approx 0.7\,\text{Å}$

id. Gas bei $T = 300\,K$, $P = 1$ bar

$\Rightarrow \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \approx 35\,\text{Å}$

$\Rightarrow \frac{V}{N\lambda^3} \sim 10^5$ für H
3×10^6 für Ne
$\Rightarrow$ klassisch

•) Elektronengas im Metall:

$\frac{V}{N\lambda^3} \sim 10^{-4} \Rightarrow$ QM Beschreibung notwendig

---

kanon. Zustandssumme für ideales Gas in Box, betrachte ein Teilchen

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{\vec{n}} e^{-\beta E_{\vec{n}}}$$

$$E_{\vec{n}} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

Def.: $\vec{p}_{\vec{n}} = \pi\hbar \begin{pmatrix} n_x/L_x \\ n_y/L_y \\ n_z/L_z \end{pmatrix}$, $E_{\vec{n}} = \frac{\vec{p}_{\vec{n}}^2}{2m}$

klass. Limes: Summe durch Integral ersetzen, $E_{\vec{n}}$ liegen sehr dicht

$\rightarrow e^{-\beta E_{\vec{n}}} \approx$ glatte Funktion von $\vec{n}$ bzw. $\vec{p}$

gut erfüllt, wenn $\frac{V}{N\lambda^3} \gg 1$ gilt

$$\Rightarrow \boxed{\sum_{\vec{n}} \rightarrow \int_{\vec{n}\geq 0} d^3n = \int_{p_i \geq 0} d^3p \frac{L_x L_y L_z}{(\pi\hbar)^3} = \int d^3p \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi\hbar)^3}}$$

$E_{\vec{n}}$ unabh. vom Vorzeichen von p_i

verwende:

$$Z_1 = Sp\left(e^{-\beta\hat{H}}\right)$$

Basistrafo.: Wellenfkt.: $\psi_{\vec{n}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{p}_{\vec{n}} \cdot \vec{x}/\hbar}$

Norm: $\int_V d^3x \; \psi^*_{\vec{n}}(\vec{x}) \psi_{\vec{n}}(\vec{x}) = 1$

$$\Rightarrow Z_1 = \sum_{\vec{n}} \int d^3x \, \psi_{\vec{n}}^*(x) \, e^{-\beta \hat{H}} \, \psi_{\vec{n}}(x)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{x}) \qquad U(\vec{x}) = \begin{cases} 0 & \text{in } V \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

klassischer Limes: (ohne Beweis, s. z.B. Grimus)

$$\psi_{\vec{n}}^*(\vec{x}) e^{-\beta \hat{H}} \psi_{\vec{n}}(\vec{x}) \longrightarrow \frac{1}{V} e^{-\beta H_{kl}}$$

$$H_{kl} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{x}) \qquad \left(-i\hbar\vec{\nabla} \leftrightarrow \vec{p}\right)$$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \, d^3x \, e^{-\beta H_{kl}}$$

↑

„klassische" Größe des Phasenraum-elements

für N ununterscheidbare Teilchen ⇒

$$Z_{kl} = \frac{1}{N!} \int_V d^3x_1 \dots d^3x_N \int \frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \dots \frac{d^3p_N}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H_k(\vec{x}_i, \vec{p}_i)}$$

großkanon. Zustandssumme:

$$Y_{kl} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{kl}(T, V, N)$$

betrachte Erwartungswert eines bel. Operators $\hat{A}$ im kanon. Ensemble:

$$\langle \hat{A} \rangle_k = Sp(\hat{A} \hat{\rho}_k) = \sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} A_r$$

analoge Argumente wie für Z_1:

$$\overline{A} = \frac{1}{N! Z_{kl}} \int_V d^3x_1 \dots d^3x_N \int \frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \dots \frac{d^3p_N}{(2\pi\hbar)^3} A_{kl}(\vec{x}_i, \vec{p}_i) e^{-\beta H_{kl}}$$

Wahrsch.-Verteilung

↑ klassische Mittelwert, vgl.: $\overline{A} = \int dx\, f(x)\, A(x)$

$$\Rightarrow d^3x_1 \dots d^3x_N \frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \dots \frac{d^3p_N}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H_{kl}} \frac{1}{N!\, Z_{kl}}$$

$\frac{1}{N!\, Z_{kl}}$ Wahrscheinlichkeitsdichte

Wahrscheinlichkeit das System im Phasenraumelement $[\vec{x}_i, \vec{x}_i + d\vec{x}_i]$ und $[\vec{p}_i, \vec{p}_i + d\vec{p}_i]$ zu finden

($6N$-dimensionaler Phasenraum)

-) Verallg. auf beliebiges klass. System

$H(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f)$

q_i ... verallgem. Koord.

p_i ... konjugierten Impulse

f ... Anzahl d. Freiheitsgrade

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots dq_f\, dp_1 \dots dp_f\, e^{-\beta H(q,p)}$$

analog f. Wahrsch.-Verteilung