Sommer-Semester 2011

Moderne Theoretische Physik III

Statistische Physik

Dozent: Alexander Shnirman
Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Di 09:45-11:15, Lehmann HS 022, Geb 30.22
Do 09:45-11:15, Lehmann HS 022, Geb 30.22

http://www.tkm.kit.edu/lehre/ss2011_1017.php

Mikrokanonische Gesamtheit

Quantenmechanisch

$$\rho \equiv \sum_n W_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|$$

$$W_n = \rho_{nn} = \frac{1}{dN(E)} \text{ für } E < E_n < E + dE$$
$$W_n = \rho_{nn} = 0 \text{ sonst}$$

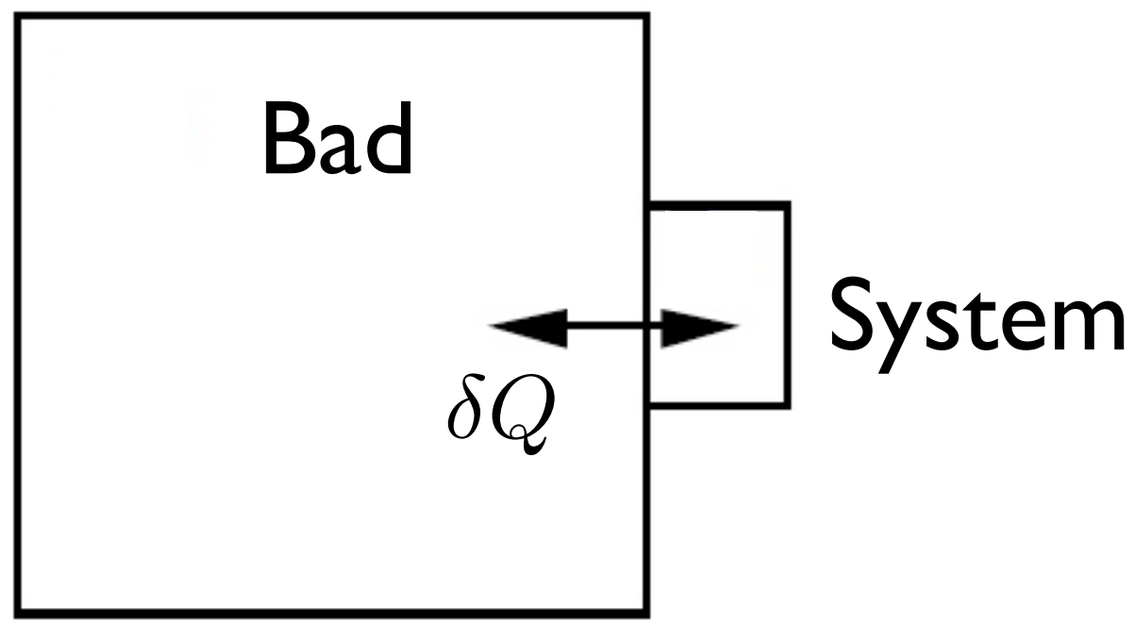
$dN(E)$ - Zahl der Zustände im Energiefenster $[E, E + dE]$

Volle Unbestimmtheit unter Bedingung $E < E_n < E + dE$

$$S \equiv -k_\mathrm{B} \sum_n W_n \ln W_n = k_\mathrm{B} \ln [dN(E)]$$

Kanonische Gesamtheit

Die kanonische Gesamtheit beschreibt Systeme, die an ein Wärmebad fester Temperatur *T* gekoppelt sind.



$$\langle E \rangle = U = const.$$

Das Wärmebad bestimmt den Mittelwert der Energie, außerdem ist *V* = const und *N* = const.

Kanonische Gesamtheit

Maximale Unbestimmtheit unter Bedingung $\langle E \rangle = U$

$$\rho \equiv \sum_n W_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \qquad H|\Psi_n\rangle = E_n\,|\Psi_n\rangle \qquad \sum_n W_n = 1$$

$$S \equiv -k_\mathrm{B} \sum_n W_n \ln W_n$$

$$U = \langle E \rangle = \mathrm{Tr}(\rho H) = \sum_n W_n E_n$$

Nebenbedingung, Methode von Lagrange

$$S_L = -k_\mathrm{B} \sum_n W_n \ln W_n - \lambda \left(\sum_n W_n - 1 \right) - \alpha \left(\sum_n W_n E_n - U \right)$$

$$\frac{\partial S_L}{\partial W_n} = -k_\mathrm{B}(\ln W_n + 1) - \lambda - \alpha E_n = 0 \quad \Rightarrow \quad W_n = const. \cdot e^{-\frac{\alpha E_n}{k_\mathrm{B}}}$$

Kanonische Gesamtheit

Maximale Unbestimmtheit unter Bedingung $\langle E \rangle = U$

$$\rho \equiv \sum_n W_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \qquad H|\Psi_n\rangle = E_n\,|\Psi_n\rangle$$

$$W_n = const. \cdot e^{-\frac{\alpha E_n}{k_\mathrm{B}}} = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta E_n}$$

$$\sum_n W_n = 1 \quad \Rightarrow \quad Z(\beta, V, N) = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$U = \sum_n W_n E_n \quad \Rightarrow \quad U(\beta, V, N) = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

$$S \equiv -k_\mathrm{B} \sum_n W_n \ln W_n \quad \Rightarrow \quad S(\beta, V, N) = k_\mathrm{B}\beta U + k_\mathrm{B} \ln Z$$

Z - Zustandssumme (Engl.: partition function)

Kanonische Gesamtheit

$$W_n = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta E_n}$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

$$\Rightarrow \quad U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$U = U(\beta)$$

$$\beta = \beta(U)$$

$$S = k_\mathrm{B} \beta U + k_\mathrm{B} \ln Z$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = k_\mathrm{B}\beta + k_\mathrm{B} U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k_\mathrm{B} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} = k_\mathrm{B}\beta = \frac{1}{T}$$

Kanonische Gesamtheit

$$W_n = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta E_n} \qquad k_\mathrm{B}\beta = \frac{1}{T} \qquad \beta = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}$$

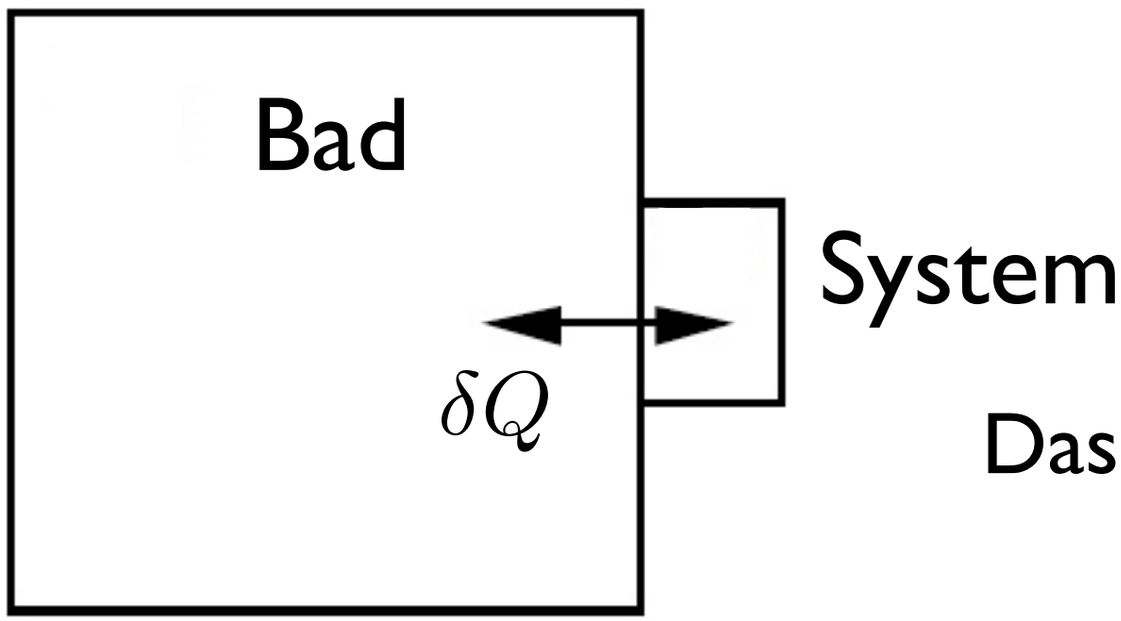
$$Z(T,V,N) = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$S = k_\mathrm{B}\beta U + k_\mathrm{B} \ln Z$$

$$\Downarrow$$

$$F(T,V,N) = U - TS = -k_\mathrm{B}T \ln Z$$

Kanonische Gesamtheit
alternative Herleitung



$$E = E^S + E^B$$

$$E^S \ll E^B$$

Das Gesamtsystem (System + Bad)
ist mikrokanonisch

$$W_{n,m} = \frac{1}{dN(E)} \text{ für } E < E_n^S + E_m^B < E + dE, \text{ sonst } 0$$

$$W_n = \sum_m W_{n,m} = \frac{dN^B(E - E_n)}{dN(E)}$$

$$k_\mathrm{B} \ln W_n = k_\mathrm{B} \ln \left[dN^B(E - E_n)\right] - k_\mathrm{B} \left[dN(E)\right]$$

$$= S^B(E - E_n) - S = S^B(E) - E_n \frac{\partial S^B(E)}{\partial E} - S = const. - \frac{E_n}{T}$$

Kanonische Gesamtheit: Energie Schwankungen

$$W_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \qquad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} - \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle$$

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = (\Delta E)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_\mathrm{B} T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_\mathrm{B} T^2 C_V$$

Da $C_V \propto N$ und $U \propto N$ erhalten wir $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0$

Mikrokanonische und kanonische Gesamtheit sind äquivalent

Kanonische Gesamtheit: Thermodynamik

$$F(T,V,N) = -k_\mathrm{B} T \ln Z$$

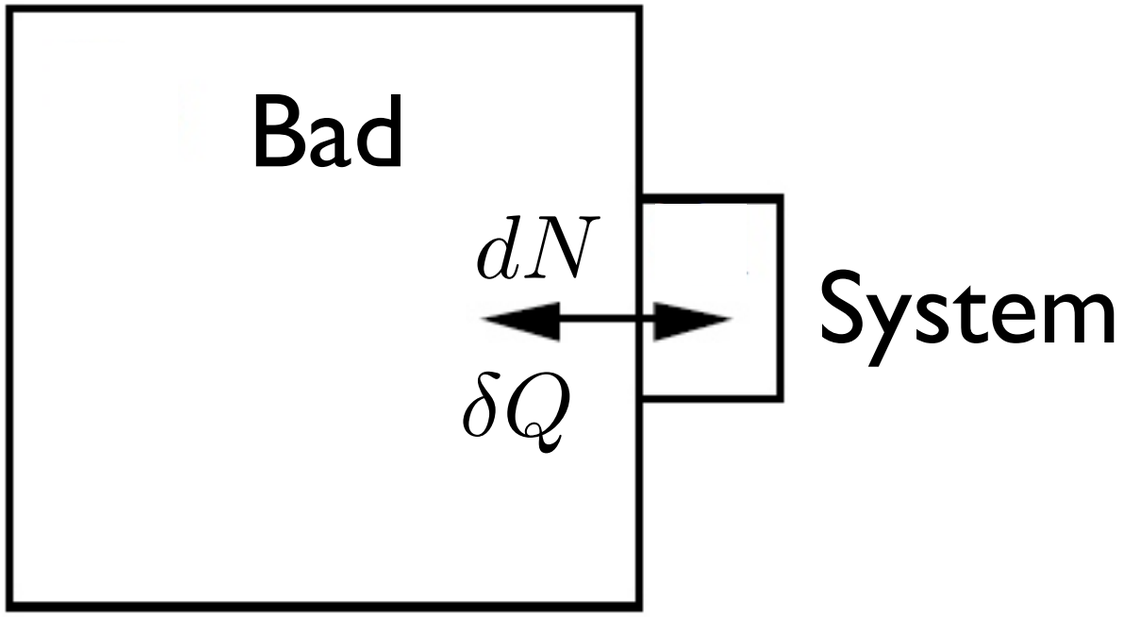
$$Z(T,V,N) = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N} \qquad P = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,N} \qquad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T,V}$$

u.s.w.

Großkanonische Gesamtheit

Die großkanonische Gesamtheit beschreibt Systeme, die sowohl die Wärme als auch Teilchen mit dem Bad austauschen.



$$\langle E \rangle = U = const. \qquad \langle N \rangle = N = const.$$

Das Wärmebad bestimmt den Mittelwert der Energie und der Zahl der Teilchen, außerdem ist V = const.

Großkanonische Gesamtheit

Maximale Unbestimmtheit unter Bedingungen $\langle E \rangle = U$ und $\langle N \rangle = N$

$$\rho \equiv \sum_n W_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \qquad H|\Psi_n\rangle = E_n\,|\Psi_n\rangle \qquad \hat{N}|\Psi_n\rangle = N_n\,|\Psi_n\rangle$$

wir nehmen an, dass

$$S \equiv -k_\mathrm{B} \sum_n W_n \ln W_n \qquad \sum_n W_n = 1 \qquad [H, \hat{N}] = 0$$

Nebenbedingung, Methode von Lagrange

$$S_L = -k_\mathrm{B} \sum_n W_n \ln W_n - \lambda \left(\sum_n W_n - 1 \right) - \alpha \left(\sum_n W_n E_n - U \right) - \gamma \left(\sum_n W_n N_n - N \right)$$

$$\frac{\partial S_L}{\partial W_n} = -k_\mathrm{B}(\ln W_n + 1) - \lambda - \alpha E_n - \gamma N_n = 0$$

$$\Downarrow$$

$$W_n = const. \cdot e^{-\frac{\alpha E_n + \gamma N_n}{k_\mathrm{B}}}$$

Großkanonische Gesamtheit

Maximale Unbestimmtheit unter Bedingungen $\langle E \rangle = U$ und $\langle N \rangle = N$

$$\rho \equiv \sum_n W_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \qquad H|\Psi_n\rangle = E_n\,|\Psi_n\rangle \qquad \hat{N}|\Psi_n\rangle = N_n\,|\Psi_n\rangle$$

$$W_n = const. \cdot e^{-\frac{\alpha E_n + \gamma N_n}{k_\mathrm{B}}} = \frac{1}{Z_G}\, e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$\sum_n W_n = 1 \quad \Rightarrow \quad Z_G(\beta, V, \mu) = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$U = \sum_n W_n E_n \quad \Rightarrow \quad U(\beta, V, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_n E_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$N = \sum_n W_n N_n \quad \Rightarrow \quad N(\beta, V, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_n N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

Z_G - großkanonische Zustandssumme

Großkanonische Gesamtheit

Maximale Unbestimmtheit unter Bedingungen $\langle E \rangle = U$ und $\langle N \rangle = N$

$$W_n = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$Z_G(\beta, V, \mu) = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$U(\beta, V, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_n E_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$N(\beta, V, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_n N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$S \equiv -k_\mathrm{B} \sum_n W_n \ln W_n \quad \Rightarrow \quad S(\beta, V, \mu) = k_\mathrm{B}\beta(U - \mu N) + k_\mathrm{B} \ln Z_G$$

$$U = U(\beta, \mu) \qquad N = N(\beta, \mu) \quad \Rightarrow \quad \beta = \beta(U, N) \qquad \mu = \mu(U, N)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = k_\mathrm{B}\beta + k_\mathrm{B}(U - \mu N)\frac{\partial \beta}{\partial U} - k_\mathrm{B}\beta N \frac{\partial \mu}{\partial U} + k_\mathrm{B}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial U} + k_\mathrm{B}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial U} = k_\mathrm{B}\beta = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -k_\mathrm{B}\beta\mu + k_\mathrm{B}(U - \mu N)\frac{\partial \beta}{\partial N} - k_\mathrm{B}\beta N \frac{\partial \mu}{\partial N} + k_\mathrm{B}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial N} + k_\mathrm{B}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial N} = -k_\mathrm{B}\beta\mu = -\frac{\mu}{T}$$

Großkanonische Gesamtheit

Maximale Unbestimmtheit unter Bedingungen $\langle E \rangle = U$ und $\langle N \rangle = N$

$$W_n = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$Z_G(\beta, V, \mu) = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$U(\beta, V, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_n E_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

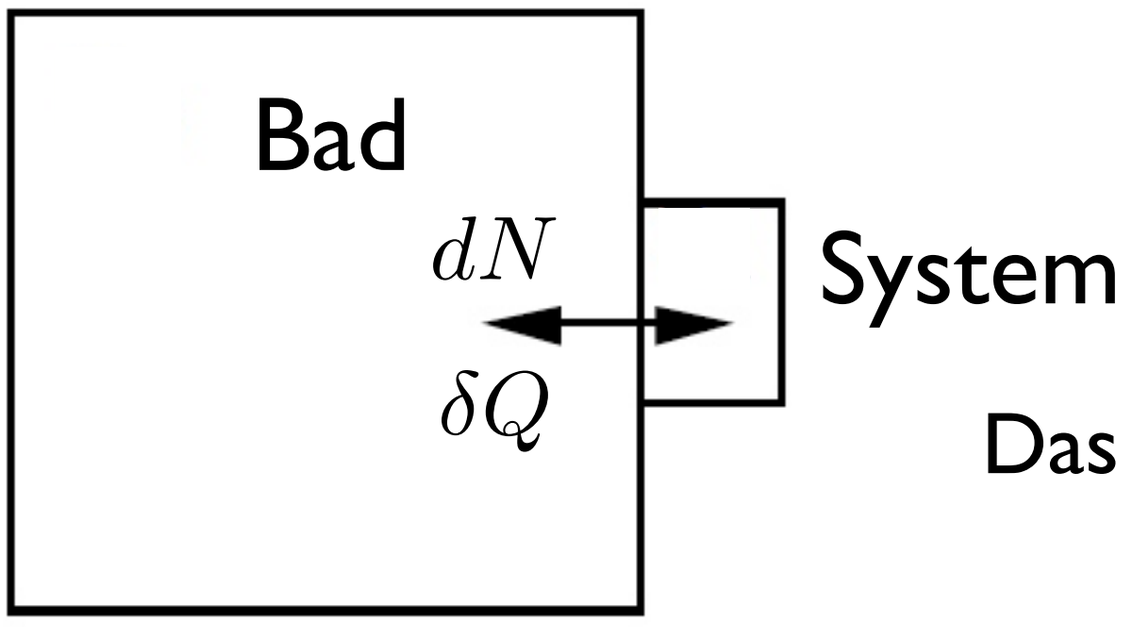
$$N(\beta, V, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_n N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

$$S(\beta, V, \mu) = k_\mathrm{B} \beta (U - \mu N) + k_\mathrm{B} \ln Z_G$$

$$\Downarrow$$

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -k_\mathrm{B} T \ln Z_G$$

Großkanonische Gesamtheit alternative Herleitung



$$E = E^S + E^B \qquad N = N^S + N^B$$

$$E^S \ll E^B \qquad N^S \ll N^B$$

Das Gesamtsystem (System + Bad) ist mikrokanonisch

$$W_{n,m} = \frac{1}{\Delta N(E)} \text{ für } E < E_n^S + E_m^B < E + dE, \text{ sonst } 0$$

$$W_n = \sum_m W_{n,m} = \frac{\Delta N^B(E - E_n, N - N_n)}{\Delta N(E)}$$

$\Delta N(E)$ - Zahl der Zustände im Energiefenster $[E, E + dE]$

$$k_\mathrm{B} \ln W_n = k_\mathrm{B} \ln \left[\Delta N^B(E - E_n, N - N_n)\right] - k_\mathrm{B} \left[\Delta N(E)\right]$$

$$= S^B(E - E_n, N - N_n) - S = S^B(E, N) - E_n \frac{\partial S^B(E)}{\partial E} - N_n \frac{\partial S^B(E, N)}{\partial N} - S$$

$$= const. - \frac{E_n - \mu N_n}{T}$$

Großkanonische Gesamtheit: Energie- und Teilchenzahl-Schwankungen

Übung

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0$$

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0$$

Mikrokanonische, kanonische und großkanonische Gesamtheit sind äquivalent

Großkanonische Gesamtheit: Thermodynamik

$$\Omega(T,V,\mu) = -k_{\mathrm{B}} T \ln Z_G$$

$$Z_G(T,V,\mu) = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_j e^{-\beta E_j(N)} = \sum_N z^N Z(N)$$

$z \equiv e^{\beta\mu}$ **Fugazität**

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T}\Big|_{V,\mu} \qquad P = -\frac{\partial\Omega}{\partial V}\Big|_{T,\mu} \qquad N = -\frac{\partial\Omega}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$$

u.s.w.

Zusammenfassung

mikrokanonisch

$$-S(U,V,N) = -k_\mathrm{B} T \ln Z_m$$

$$\begin{aligned} Z_m &\equiv dN(E=U) \\ &= \sum_{E<E_n<E+dE} 1 \end{aligned}$$

kanonisch

$$F(T,V,N) = -k_\mathrm{B} T \ln Z_K$$

$$Z_K \equiv Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

großkanonisch

$$\Omega(T,V,\mu) = -k_\mathrm{B} T \ln Z_G$$

$$Z_G = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$