# 3. Grundlagen der statistischen Physik

## 3.1. Statistisches Ensemble, fundamentales Postulat, mikrokanonisches Ensemble

Klassische Physik: Zustand von N Teilchen ist durch 3N Koordinaten und 3N Impulse beschrieben:

$\vec{x} = (\vec{p}, \vec{q}) = (p_1, \dots p_{3N}, q_1 \dots q_{3N})$

$\rightarrow$ 6N-dimensionaler Phasenraum

Zeitentwicklung: Hamiltonfunktion $H(\vec{p}, \vec{q})$;

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \quad ; \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$$

$\rightarrow$ Phasenraumgeschwindigkeit $\dot{\vec{x}} = (\dot{\vec{p}}, \dot{\vec{q}})$ - eindeutige Funktion von $\vec{x} = (\vec{p}, \vec{q})$

$\rightarrow$ Trajektorien im Phasenraum, die sich nicht kreuzen


Energie: $H(\vec{x}) = E = \text{const}$

Erhaltungsgröße ($\Leftrightarrow$ Zeit-Translationsinvarianz)

$\rightarrow$ Bewegung erfolgt auf einer $(6N-1)$-dimensionalen Hyperfläche

Es können weitere Erhaltungsgrößen geben; z.B.

Gesamtimpuls $P_{tot}$ $\Longleftrightarrow$ Raum-Translationsinvarianz

Gesamtdrehimpuls $L_{tot}$ $\Longleftrightarrow$ Rotationsinvarianz usw.

Keine Translations-, Rotations-, ... Invarianz $\rightarrow$ nur N und E erhalten

### Statistisches Ensemble (Gesamtheit)

Es ist unmöglich, die tatsächlichen 6N Koordinaten eines Vielteilchen-Systems zu einem gegebenen Zeitpunkt $\vec{x}(t=0)$, und damit auch die weitere Zeitentwicklung $\vec{x}(t)$, anzugeben.

Die Information ist für uns aber ohne Interesse.
Von Interesse ist die Information, welche "Mikrozustände" $\vec{x}$ überhaupt auftreten und mit welcher Wahrscheinlichkeit

→ Ensemble identischer Systeme, charakterisiert durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung (-dichte) $\rho(\vec{x},t)$ im Phasenraum

Normierung: $\int dx\, \rho(x,t) = 1$ ; $\quad dx = C_N\, d^{3N}p\, d^{3N}q$

$C_N$ wird so gewählt, dass $dx$ und $\rho$ dimensionslos sind

Quantenmechanik → $C_N = \dfrac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}$ (kommt später)

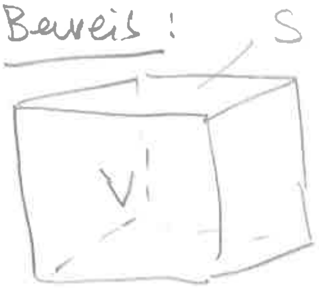
Mittelwert einer physikalischen Größe:

$$\overline{\mathcal{O}}(t) = \int dx\, \mathcal{O}(x)\, \rho(x,t)$$

Zeitentwicklung: $\dfrac{d}{dt}\rho(\vec{x},t) \equiv \dfrac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x},t) + \dot{\vec{x}}\,\vec{\nabla}\rho(\vec{x},t) = 0$

Liouville-Gleichung (-Theorem)

Beweis:




$\rho_V(t) = \int_V d\vec{x}\, \rho(\vec{x},t)$ – die Wahrscheinlichkeit, das System in V zu finden

Einerseits $\dfrac{d}{dt}\rho_V(t) = \int_V d\vec{x}\, \dfrac{\partial \rho(\vec{x},t)}{\partial t}$

Andererseits $\dfrac{d}{dt}\rho_V(t) = -\int_S d\vec{S}\, \underbrace{\dot{\vec{x}}\,\rho(\vec{x},t)}_{\text{Stromdichte}} = -\int_V dx\, \vec{\nabla}\left[\dot{\vec{x}}\rho(x,t)\right]$

Gauß-Satz

V beliebig ⇒ $\dfrac{\partial}{\partial t}\rho(x,t) = -\vec{\nabla}\left[\dot{\vec{x}}\rho(\vec{x},t)\right]$

Hamilton-Gleichungen → $\vec{\nabla}\dot{\vec{x}} = \sum_{j=1}^{3N} \dfrac{\partial}{\partial q_j}\dot{q}_j + \dfrac{\partial}{\partial p_j}\dot{p}_j =$

$$= \sum_j \frac{\partial}{\partial q_j}\frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_j}\frac{\partial H}{\partial q_j} = 0$$

⇒ Phasenraumvolumen bleibt konstant


⇒ $\dfrac{\partial}{\partial t}\rho(x,t) + \dot{\vec{x}}\,\vec{\nabla}\rho(\vec{x},t) = 0$

⇔ Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit

$$\dot{\vec{x}}\,\vec{\nabla}A = \sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial p_j}\frac{\partial A}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j}\frac{\partial A}{\partial p_j}\right) \equiv \{H, A\} \equiv i\hat{L}A$$

Poisson-Klammer; klassischer Liouville-Operator

$$\hat{L}A = -i\{H, A\}$$

Liouville-Gleichung : $i\frac{\partial \rho}{\partial t} = -i\{H,\rho\} \equiv \hat{L}\rho$

## stationäre Lösung der Liouville-Gleichung

Eine Verteilung, die nur über Energie von $\vec{x}$ abhängt, ist eine stationäre Lösung! $i\frac{\partial}{\partial t}\rho(H(x)) = 0$

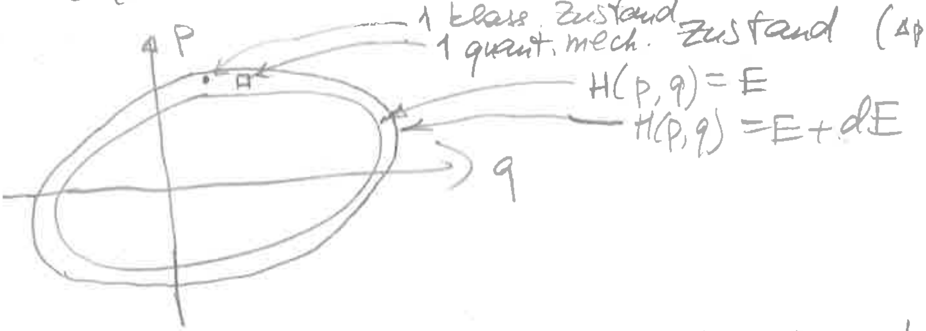
Beweis: $i\frac{\partial}{\partial t}\rho = -i\{H,\rho\}$ ; $\{H,\rho(H)\} = 0$ $\Rightarrow$ QED
(Übung?)

## Phasenraumvolumen

$\Omega(E) = \int dx\, \theta(E - H(x))$ — 6N-dimensionales Volumen im Phasenraum mit $H(x) \leq E$

$\Sigma(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \int dx\, \delta(E - H(x))$ — Oberfläche von $\Omega(E)$

$\Sigma(E)dE$ — Zahl der Zustände mit Energie $E \leq H(x) \leq E + dE$




## Fundamentales Postulat der klassischen statistischen Mechanik:

ein abgeschlossenes System mit erhaltener Energie E. Im Gleichgewicht sind alle Zustände mit $E \leq H(x) \leq dE$ gleich wahrscheinlich:

$$\rho^{eq}(\vec{x}) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(E)dE} & \text{für } E < H(x) < E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

mikrokanonisches Ensemble

Mittelwert einer physikalischen Grösse:

$$\overline{O}_E = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \int\limits_{E<H<E+dE} dx\, O(x) = \frac{1}{\Sigma(E)} \int dx\, \delta(E-H(x))\, O(x)$$

Ergodenhypothese

Nach genügend langer Zeit kommt das System jedem Punkt im Phasenraum, der mit den Erhaltungssätzen verträglich ist (hier nur E) beliebig nahe.

$$\boxed{\overline{O}_E = \overline{O}_t}$$

$\overline{O}_E$ – mikrokanonisches Mittelwert (oben definiert)

$$\overline{O}_t = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\int_0^t dt'\, O(\vec{x}(t'))$$ – Zeitmittelwert

Ergodizität

## 3.2. Quantenstatistik

Quantenmechanisches System: Hamilton-Operator $\hat{H}$

Reine Zustände: $|\psi\rangle$ – Elemente des Hilbert-Raums (linearer Vektorraum mit einem Skalarprodukt)

* Zeitentwicklung: Schrödinger-Gleichung $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$
* $\hat{H}$ – Zeitunabhängig $\longrightarrow$ $|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle$
* Eigenzustände: $|\psi_n(t)\rangle = e^{-iE_nt/\hbar}|\psi_n\rangle$ ; $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$
* Zustandsvektoren können in eine orthogonale, vollständige, normierte Basis (z.B. Eigenzustände von $\hat{H}$) entwickelt werden

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle \;;\quad \langle n|n'\rangle = \delta_{n,n'} \,,\quad \sum_n |n\rangle\langle n| = 1$$

* Physikalische Observablen sind beschrieben durch Operatoren

$$\langle\hat{O}\rangle = \langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle = \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \langle n|\hat{O}|n'\rangle$$ Erwartungswert von $\hat{O}$ im Zustand $|\psi\rangle$

* Schrödinger- und Heisenberg-Bild

Oben – Schrödinger-Bild (Operatoren zeitunabhängig, Zustände entwickeln sich laut Schrödinger-Gleichung):

$$\hat{O}_S = \text{const}, \qquad |\Psi_S(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\Psi_S(0)\rangle$$

Heisenberg-Bild: $|\Psi_H\rangle = |\Psi_S(0)\rangle = \text{const}$

$$\hat{O}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht}\,\hat{O}\,e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{O}_H(t) = [\hat{H}, \hat{O}_H(t)] \qquad \text{Heisenberg-Bewegungsgleichung}$$

$$\langle O(t)\rangle = \langle\Psi_S(t)|\hat{O}_S|\Psi_S(t)\rangle = \langle\Psi_H|\hat{O}_H(t)|\Psi_H\rangle$$

## Gemischte Zustände

Ensemble identischer Quantensysteme

Wahrscheinlichkeit $W_\alpha$, dass das System im Zustand $|\Psi_\alpha\rangle$ ist. ($|\Psi_\alpha\rangle$ – normiert, aber nicht unbedingt orthogonal)

$W_\alpha > 0, \quad \sum_\alpha W_\alpha = 1$

quantenmech. und stat. Mittelung

Erwartungswert $\langle\hat{O}\rangle = \sum_\alpha W_\alpha \langle\Psi_\alpha|\hat{O}|\Psi_\alpha\rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{O})$

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_\alpha W_\alpha |\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha| \quad \text{– Dichtematrix}}$$

Beweis von: $|n\rangle$ – orthonormales System

$$\Rightarrow \sum_\alpha W_\alpha\langle\Psi_\alpha|\hat{O}|\Psi_\alpha\rangle = \sum_{\alpha n} W_\alpha\langle\Psi_\alpha|\hat{O}|n\rangle\langle n|\Psi_\alpha\rangle =$$

$$= \sum_{\alpha, n}\langle n|\Psi_\alpha\rangle W_\alpha\langle\Psi_\alpha|\hat{O}|n\rangle = \mathrm{Tr}\,\hat{\rho}\hat{O} \quad \blacksquare$$

Im Allgemeinen, in einer vorgegebenen Basis $|n\rangle$ ist die Dichtematrix $\hat{\rho}$ nicht-diagonal:

$$|\Psi_\alpha\rangle = \sum_n c_{\alpha n}|n\rangle \quad \rightarrow \quad \hat{\rho} = \sum_{\alpha n n'} W_\alpha c_{\alpha n} c^*_{\alpha n'}|n\rangle\langle n'|$$

$$= \sum_{nn'}|n\rangle\rho_{nn'}\langle n'|$$

mit $\rho_{nn'} = \sum_\alpha W_\alpha c_{\alpha n} c^*_{\alpha n'}$ $\qquad \hat{\rho} = \begin{pmatrix}\rho_{11} & \rho_{12} & \cdots \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \cdots \\ \vdots & & \end{pmatrix}$

Eigenschaften: • $\rho_{nn'} = \rho^*_{n'n} \rightarrow \hat\rho = \hat\rho^+$ hermitesch

• $\mathrm{tr}\,\hat\rho = 1$ normiert $\qquad \sum_j \rho_{jj} = \sum_{j\alpha} W_\alpha |c_{\alpha j}|^2 = \sum_\alpha W_\alpha = 1$

• $\langle\psi|\hat\rho|\psi\rangle \geq 0$ für alle $\psi$
positiv definit

$\rho = \rho^+ \rightarrow$ es existiert eine orthonormale Basis, in der $\hat\rho$ diagonal ist: $\rho = \sum_\mu W_\mu |\mu\rangle\langle\mu|$

Reiner Zustand: $|\psi\rangle \longrightarrow \hat\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Projektor}}}{P_{|\psi\rangle}}$

$$\hat\rho^2 = \hat\rho$$

Diagonalisierung $\rightarrow \hat\rho = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & 0 \\ & & 1 & \\ 0 & & & 0 \ddots \end{pmatrix}$

Gemischter Zustand: $\hat\rho^2 \neq \hat\rho$

Diagonalisierung $\rightarrow \hat\rho = \begin{pmatrix} W_1 & & 0 \\ & W_2 & \\ 0 & & \ddots \end{pmatrix}$

$W_i \geq 0, \quad W_i \neq 1$

Zeitentwicklung:

$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat H|\psi\rangle \quad \Longrightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(|\psi\rangle\langle\psi|\right) = \hat H|\psi\rangle\langle\psi| - |\psi\rangle\langle\psi|\hat H$

$\rightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat\rho = [\hat H, \hat\rho]$ quantenmechanische Liouville-Gleichung = von Neumann-Gleichung

$\underset{\text{klassisch}}{-i\{H, \ldots\}} \longrightarrow \underset{\text{quantenmechanisch}}{\frac{1}{\hbar}[\hat H, \ldots]}$

$$\langle O(t)\rangle = \mathrm{Tr}\left[\hat\rho(t)\,O_S\right] = \mathrm{Tr}\left[\hat\rho(0)\,O_H(t)\right]$$

Schrödinger — Heisenberg

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat\rho(t) = [\hat H,\hat\rho(t)] \qquad -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat O_H(t) = [\hat H,\hat O_H(t)]$$

Stationäre Lösung:

$$\hat\rho = \hat\rho(\hat H) \longrightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat\rho = [\hat H,\hat\rho] = 0$$

Gleichgewicht $\rightarrow \frac{\partial\hat\rho}{\partial t} = 0 \rightarrow [\hat H,\hat\rho] = 0 \rightarrow$

$\rightarrow \hat\rho$ diagonal in der Basis der Energieeigenzuständen

Fundamentales Postulat: Mikrokanonisches Ensemble

abgeschlossenes System im Gleichgewicht, keine Erhaltungsgrößen außer Energie E

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

$\rightarrow \hat\rho$ diagonal im Basis $|\psi_n\rangle$ mit Eigenwerten

$$\rho_{nn} = W_n = \begin{cases} \text{const} & \text{für } E \le E_n \le E+dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Klassischer Grenzfall

Korrespondenz Hilbert-Raum $\xrightarrow[\text{Grenzfall}]{\text{klass.}}$ klassischer Phasenraum

Boltzmann-Gas:

Kasten $L_x, L_y, L_z$; periodische Randbedingungen $\longrightarrow$ Ein-Teilchen-Zustände

$$(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{2\pi\hbar}{L_x}n_x, \frac{2\pi\hbar}{L_y}n_y, \frac{2\pi\hbar}{L_z}n_z\right)$$

$$n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$$

1 Teilchen:

$$\sum_{\text{Zustände}} = \sum_{n_x,n_y,n_z} \rightarrow L_xL_yL_z\int\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \longrightarrow \int\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z\,dq_x\,dq_y\,dq_z}{(2\pi\hbar)^3}$$

N Teilchen:

$$\boxed{\sum_{\text{Zustände}} \longrightarrow \frac{1}{N!}\int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N}}} \quad \equiv \int dx$$

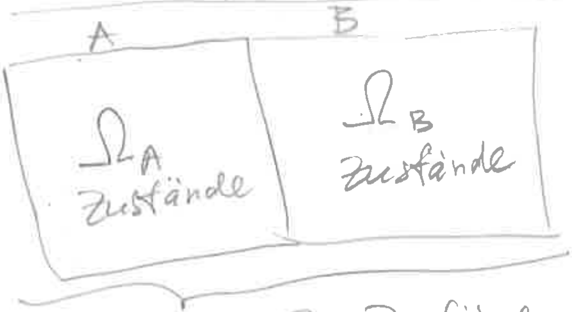
Bemerkungen:

- $\frac{1}{N!}$ Ununterscheidbarkeit von Teilchen ($\leftrightarrow$ "Gibbs'sches Paradoxon")
- Wir haben angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit davon, dass 2 (oder mehr) Teilchen im gleichen quant-mech Zustand sind, ist vernachlässigbar klein $\longrightarrow$ Boltzmann-Gas.
  Sonst: Fermi- / Bose-Statistik (kommt später)

## 3.3. Entropie

Mit Hilfe der Verteilungsfunktion $\rho(\vec{x})$ bzw Dichtematrix $\hat{\rho}$ können wir Erwartungswerte von Energie, Dichte usw. bestimmen. Aber wir brauchen noch eine Definition der Entropie. Das soll eine skalare Funktion der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\vec{x})$ oder $W_\mu$ sein, mit folgenden Eigenschaften:

(i) $S(W_1, W_2, \dots) \geq 0$
(ii) $S = 0$ falls $W_\mu = \delta_{\mu,\mu_0}$
(iii) $S$ extensiv = additiv
(iv) $S$ maximal im Gleichgewicht




$\Omega_A \Omega_B$ Zustände
Gleichverteilung angenommen

$S$ additiv

$$\Rightarrow S(\Omega_A) + S(\Omega_B) = S(\Omega_A \Omega_B)$$

$$\Rightarrow \boxed{S = k \ln \Omega}$$

für Gleichverteilung über $\Omega$ Zustände

($k$: hier beliebig, wird $k = k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J/K$ gewählt)

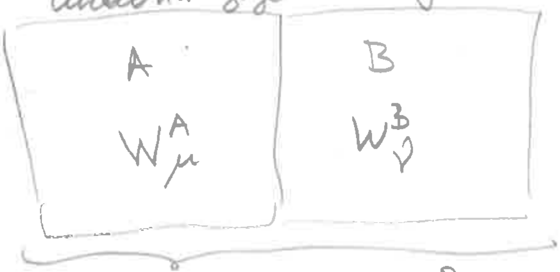
$$W_\mu = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{für } \Omega \text{ Zustände} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$S = k_B \ln \Omega = - k_B \sum_\mu W_\mu \ln W_\mu$$

$$\boxed{S = - k_B \sum_\mu W_\mu \ln W_\mu} \qquad \text{für } \rho = \sum_\mu W_\mu |\mu\rangle\langle\mu|$$

- Additivität:

unabhängige Teilsysteme




$$W_{\mu\nu} = W^A_\mu W^B_\nu$$

$$S_{A+B} = - k_B \sum_{\mu\nu} W_\mu^A W_\nu^B \ln(W_\mu^A W_\nu^B)$$

$$= - k_B \sum_{\mu\nu} W_\mu^A W_\nu^B (\ln W_\mu^A + \ln W_\nu^B)$$

$$= S_A + S_B$$

- $0 \leq W_\mu \leq 1 \implies S \geq 0$
- in einem reinen Zustand

  $W_\mu = \delta_{\mu,\mu_0} \rightarrow S = 0$
- invarianter Ausdruck bezüglich Basistransformationen

$$\boxed{S = - k_B \operatorname{Tr}(\hat\rho \ln \hat\rho)} = - k_B \langle \ln \hat\rho \rangle$$

- Klassisch

$$S = - k_B \int dx\, p(x) \ln p(x)$$

- <u>Mikrokanonisches Ensemble</u>:

Zustände mit Energien zwischen $E$ und $E + dE$ zugänglich; Anzahl der Zustände

$$d\Omega(E) = \Sigma(E) dE, \qquad \Sigma(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE}$$

Maximum der Entropie bei der Nebenbedingung $\sum_\mu W_\mu = 1$: Methode von Lagrange-Multiplikatoren

$$S_L = -k_B \sum_\mu W_\mu \ln W_\mu - \lambda\left(\sum_\mu W_\mu - 1\right)$$

$$\frac{\partial S_L}{\partial W_\mu} = 0 \quad \Rightarrow \quad -k_B(\ln W_\mu + 1) - \lambda = 0$$

$$\Rightarrow \quad W_\mu = const$$

$$\Rightarrow \quad W_\mu = \begin{cases} 1/d\Omega(E) \,, & E < E_\mu < E + dE \\ 0 \,, & \text{sonst} \end{cases}$$

Fundamentales Postulat $\Leftrightarrow$ Maximum von $S'$

$\boxed{\text{Entropie} - \text{Maß für die Unbestimmtheit}}$

Mikrokanonisches Ensemble klassisch: völlig analog

$$S = -k_B \int_{E \le H(x) \le E+dE} dx\, p(x) \ln p(x) \;; \quad \text{Nebenbedingung} \int_{E \le H(x) \le E+dE} p(x)\, dx = 1$$

$$\rightarrow \quad \rho(x) = \begin{cases} 1/[\Sigma(E)dE] & E \le H(x) \le E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\boxed{\Sigma(E) = \frac{d\Omega}{dE}}$$

Bemerkung:

$$\Omega(E) \propto E^{aN} \,, \quad a = O(1) \,, \quad N \ggg 1$$

$$\Sigma(E) = \frac{d\Omega}{dE} = aN E^{aN-1} = \frac{aN}{E}\Omega(E)$$

$$\left.\begin{aligned} S &= k_B \ln(\Sigma(E) dE) \\ &= k_B \ln \Sigma(E) \\ &= k_B \ln \Omega(E) \end{aligned}\right\} \quad \text{äquivalent für } N \to \infty$$

($S \propto N$, wobei Unterschiede sind $\sim 1$ oder $\ln N$)

## Mikrokanonisches Ensemble: Thermodynamik

$$S(E,V,N) = k_B \ln d\Omega(E,V,N) \simeq k_B \ln \Sigma(E,V,N)$$

$$\simeq k_B \ln \Omega(E,V,N)$$

$$\Omega(E) = \int dx\, \Theta(E - H(x)) = \sum_n \Theta(E - E_n)\,;$$

$\Sigma(E) = \frac{d\Omega}{dE}$; $d\Omega(E) = \Sigma(E)dE$

$$\boxed{E \equiv U \quad \text{innere Energie}}$$

$$\rightarrow \quad \boxed{S = S(U,V,N)}$$

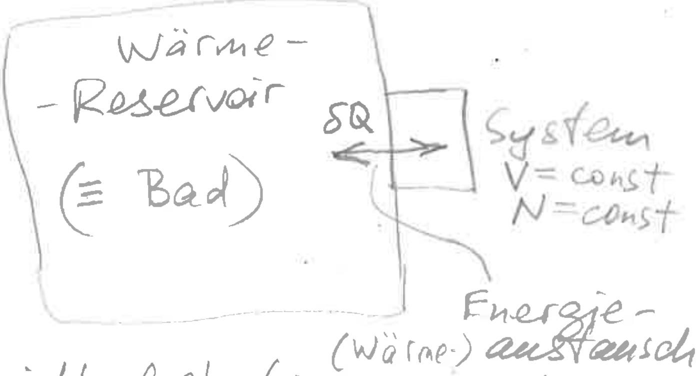
Zustandsgleichung

$$\rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}\,; \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}\,; \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$$

Beispiel: ideales klassisches Gas (Übung)

## 3.4. Wärmeaustausch, Temperatur, kanonisches Ensemble

Kanonisches Ensemble: ein System im Kontakt mit einem Wärmereservoir (≡ Gibbs-Ensemble)




Energie $E$ des Systems ist nicht fest (Energieaustausch), Mittelwert $\langle E \rangle = U$

Verteilungsfunktion / Dichtematrix : 1. Herleitung

Maximale Entropie (Unbestimmtheit) unter Bedingung $\langle E \rangle = U$:

$$\hat{\rho} = \sum_n W_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \quad ; \quad \hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \; ; \; \sum_n W_n = 1$$

$$S = -k_B \sum_n W_n \ln W_n$$

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

Nebenbedingungen $\rightarrow$ Methode von Lagrange-Multiplikatoren

$$S_L = -k_B \sum_n W_n \ln W_n - \lambda\left(\sum_n W_n - 1\right) - \alpha\left(\sum_n W_n E_n - U\right)$$

$$\frac{\partial S_L}{\partial W_n} = 0 \quad \Rightarrow \quad -k_B(\ln W_n + 1) - \lambda - \alpha E_n = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{W_n = \underbrace{e^{-\frac{\lambda}{k_B} - 1}}_{\substack{\text{const} \\ \text{(unabhängig von } E_n)}} \cdot e^{-\frac{\alpha E_n}{k_B}}} \equiv \boxed{\frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}}$$

$\beta \equiv \alpha / k_B$

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

kanonische Zustandssumme (partition function)

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

$$S = -k_B \sum_n W_n \ln W_n$$

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

$$\Rightarrow \ln W_n = -\beta E_n - \ln Z$$

$$\Rightarrow S(\beta, V, N) = k_B \sum_n W_n (\beta E_n + \ln Z) = k_B \beta U + k_B \ln Z$$

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

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

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

$$S = k_B \beta U + k_B \ln Z$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = k_B \beta + k_B U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k_B \underbrace{\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}_{-U} \frac{\partial \beta}{\partial U} = k_B \beta$$

fest überall

kürzen sich

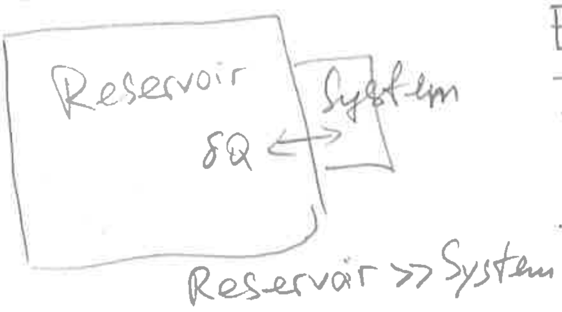
Thermodynamische Relation: $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$

$\Rightarrow$ Identifikation $\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$

$$\Rightarrow \boxed{F(T,V,N) = U - TS = -k_B T \ln Z}$$

$$S = k_B \beta U + k_B \ln Z = \frac{U}{T} + k_B \ln Z$$

## Kanonisches Ensemble: 2. Herleitung




$E = E_S + E_R = \text{const}$

Das Gesamtsystem ist mikrokanonisch

$$W_{n,m} = \begin{cases} \dfrac{1}{d\Omega(E)} & \text{für } E < E_n + E_m^R < E + dE \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$W_{n,m}$: $n$ → S, $m$ → R; $E_n$ → System

$$W_n = \sum_m W_{n,m} = \frac{d\Omega^R(E-E_n)}{d\Omega(E)}$$

(System)

$d\Omega^R(E-E_n)$: Anzahl von Zuständen des Reservoirs mit $E-E_n < E_m^R < E - E_n + dE$

$$k_B \ln W_n = k_B \ln d\Omega^R(E-E_n) - k_B \ln d\Omega(E)$$

$$= S^R(E-E_n) - S_{Gesamt}(E)$$

Entwicklung nach $E_n \ll E$

$$= \underbrace{S^R(E)}_{\text{unabhängig von } E_n} - E_n \underbrace{\frac{\partial S^R(E)}{\partial E}}_{1/T} - \underbrace{S_{Gesamt}(E)}_{\text{unabhängig von } E_n}$$

$1/T$: Temperatur durch das Bad bestimmt

$$= \text{const} - \frac{E_n}{T}$$

$$\Rightarrow \boxed{W_n = \text{const}\; e^{-E_n/k_B T}}$$

## Kanonisches (Gibbs-) Ensemble: Thermodynamik

$$\boxed{\begin{aligned} F(T,V,N) &= -k_B T \ln Z \\ Z(T,V,N) &= \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad \beta = 1/k_B T \end{aligned}}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

## Kanonisches Ensemble: Energie-Schwankungen

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

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

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

$$= \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_V}$$

$$C_V \propto N, \quad U = \langle E \rangle \propto N \quad \Longrightarrow$$

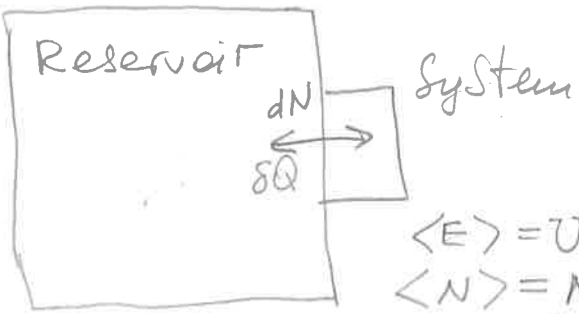
$$\Rightarrow \boxed{\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0}$$

relative Fluktuationen der Energie $\xrightarrow[N\to\infty]{} 0$

$\Rightarrow$ Kanonisches und mikrokanonisches Ensembe sind äquivalent im thermodynamischen Limes $N \to \infty$

## 3.5. Teilchenaustausch, chemisches Potential, großkanonisches Ensemble

Das großkanonisches Ensemble beschreibt Systeme, die sowohl die Wärme als auch Teilchen mit dem Bad austauschen




$\langle E \rangle = U$

$\langle N \rangle = N_{Therm}$

unten einfach N

### Verteilungsfunktion / Dichtematrix:

#### 1. Herleitung

$$\hat{\rho} = \sum_n W_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \quad ; \quad \hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \; ; \quad \hat{N}|\psi_n\rangle = N_n|\psi_n\rangle$$

$$S = -k_B \sum_n W_n \ln W_n$$

Nebenbedingungen:

$$\sum_n W_n = 1, \qquad \sum_n W_n E_n = U, \qquad \sum_n W_n N_n = N$$

Methode von Lagrange-Multiplikatoren →

$$S_L = -k_B \sum_n W_n \ln W_n - \lambda\Big(\sum_n W_n - 1\Big) - \alpha\Big(\sum_n W_n E_n - U\Big) - \gamma\Big(\sum_n W_n N_n - N\Big)$$

$$\frac{\partial S_L}{\partial W_n} = 0 \quad \Rightarrow \quad -k_B(\ln W_n + 1) - \lambda - \alpha E_n - \gamma N_n = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{W_n = \underbrace{e^{-\frac{\lambda}{k_B} - 1}}_{\text{const}} \cdot e^{-\frac{\alpha E_n + \gamma N_n}{k_B}} \equiv \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}$$

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

großkanonische Zustandssumme

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

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

$$S = -k_B \sum_n W_n \ln W_n \; ; \quad \ln W_n = -\ln Z_G - \beta(E_n - \mu N_n)$$

$$\Rightarrow S(\beta, V, \mu) = k_B \beta (U - \mu N) + k_B \ln Z_G$$

$$\left.\begin{aligned} U &= U(\beta, \mu) \\ N &= N(\beta, \mu) \end{aligned}\right| \rightarrow \begin{aligned} \beta &= \beta(U, N) \\ \mu &= \mu(U, N) \end{aligned}$$

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

$$\boxed{-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G = U - \mu N; \quad \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G = \beta N}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -k_B \beta \mu + k_B (U-\mu N)\frac{\partial \beta}{\partial N} - k_B \beta N \frac{\partial \mu}{\partial N}$$

$$+ k_B \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial N} + k_B \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial N} = -k_B \beta \mu$$

Thermodynamik: $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$ ; $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$

chemisches Potential

$\Rightarrow$ Identifikation:

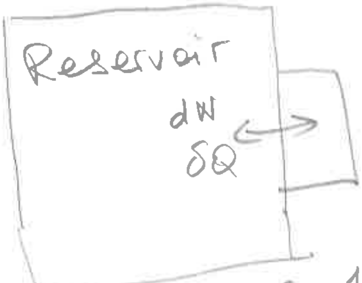
$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T} \; ; \; \mu^{\text{Stat}} = \mu^{\text{Therm}}}$$

$$S(\beta, V, \mu) = k_B \beta (U - \mu N) + k_B \ln Z_G$$

$\Rightarrow$ großes (= großkanonisches) Potential

$$\boxed{\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -k_B T \ln Z_G}$$

2. Herleitung




System

$$E = E_S + E_R \qquad E_S \ll E_R$$
$$N = N_S + N_R \qquad N_S \ll N_R$$

Das Gesamtsystem ist mikrokanonisch

$$W_{n,m} = \begin{cases} 1/d\Omega(E) & \text{für } E < E_n^S + E_m^R < E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

($n$: S, $m$: R)

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

(System)

Zahl der Zustände des Reservoirs mit $E-E_n < E_m^R < E-E_n+dE$ und $N_m^R = N - N_n$

$$k_B \ln W_n = k_B \ln d\Omega^R(E-E_n, N-N_n) - k_B \ln d\Omega(E)$$
$$= S^R(E-E_n, N-N_n) - S_{\text{Gesamt}}(E,N) =$$

Entwicklung nach $E_n \ll E$, $N_n \ll N$

$$= \underbrace{S^R(E,N)}_{} - E_n \underbrace{\frac{\partial S^R(E,N)}{\partial E}}_{1/T} - N_n \underbrace{\frac{\partial S^R(E,N)}{\partial N}}_{-\mu/T} - \underbrace{S_{\text{Gesamt}}(E,N)}_{} =$$

const (unabhängig von $E_n, N_n$)

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

$$\Rightarrow \boxed{W_n = \text{const} \cdot e^{-\frac{E_n - \mu N_n}{k_B T}}}$$

## Großkanonisches Ensemble: Thermodynamik

$$\Omega(T,V,\mu) = -k_B T \ln Z_G$$

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

Z(N) kanonische Zustandssumme

$\boxed{z = e^{\beta\mu} \text{ Fugazität}}$ $\quad = \sum_N z^N Z(N)$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} ; \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} ; \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

## Energie- und Teilchenzahlschwankungen

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0$$ wie im kanonischen Ensemble

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0$$ [Beweis: nächste Seite]

Mikrokanonisches, kanonisches und großkanonisches Ensemble sind äquivalent im thermodyn. Limes $N \to \infty$

Beweis:

$$\langle N\rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial\mu} \ln Z_G(T,V,\mu) = k_B T \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G(T,V,\mu)}{\partial\mu}$$

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial\mu^2} \ln Z_G(T,V,\mu)$$

$$= k_B T \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} \propto \langle N\rangle$$

($\mu$ - intensive Größe)

$$\Rightarrow \quad \frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Bemerkung:

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \frac{\langle N\rangle^2}{V} \varkappa_T \propto N$$

isotherme Kompressibilität

## Zusammenfassung

mikrokanonisch:

$$S(U,V,N) = k_B \ln Z_m \; ; \quad Z_m = d\Omega(E=U) = \sum_{E<E_n<E+dE} 1 \Big|_{E=U}$$

kanonisch:

$$F(T,V,N) = -k_B T \ln Z \; ; \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

großkanonisch:

$$\Omega(T,V,\mu) = -k_B T \ln Z_G \; ; \quad Z_G = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$