

Winter-Semester 2017/18

Moderne Theoretische Physik IIIa

Statistische Physik

Dozent: Alexander Shnirman

Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Do 11:30-13:00, Lehmann Raum 022, Geb 30.22

<http://www.tkm.kit.edu/lehre/>

Wiederholung: Fundamentales Postulat der klassischen statistischen Mechanik (mikrokanonisches Ensemble)

Stationäre Lösung der Liouville-Gleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho = -i \{H, \rho\} \qquad i \frac{\partial}{\partial t} \rho(H(\mathbf{x})) = 0$$

Mikrokanonisches Ensemble

$$\rho(\mathbf{x})^{\text{eq}} = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \text{ für } E < H(\mathbf{x}) < E + dE$$

$$\rho(\mathbf{x})^{\text{eq}} = 0 \text{ sonst}$$

Mittelwert einer physikalischen Größe

$$\bar{O}_E = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \int_{E < H < E + dE} dx O(\mathbf{x})$$

Wiederholung:
Fundamentales Postulat in der Quantenstatistik
Mikrokanonisches Ensemble

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho] \quad \text{stationäre Lösung} \quad \rho^{\text{st}} = \rho(H)$$

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

$$W_n = \rho_{nn} = \text{const. für } E < E_n < E + dE$$

$$W_n = \rho_{nn} = 0 \text{ sonst}$$

Entropie

Quantenmechanisch

$$S \equiv -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho) = -k_B \langle \ln \rho \rangle$$

Klassisch

$$S \equiv -k_B \int dx \rho(x) \ln \rho(x)$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Eigenschaften von Entropie

$$S \equiv -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho) \quad \text{invariant unter Basistransformationen}$$

In Diagonalbasis

$$S \equiv -k_B \sum_{\mu} W_{\mu} \ln W_{\mu} \quad \rho \equiv \sum_{\mu} W_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu|$$

In einem reinen Zustand

$$\rho^2 = \rho \quad \Rightarrow \quad S = 0$$

Eigenschaften von Entropie

Extensiv = Additiv

Klassisch

unabhängige Teilsysteme !!!

$$x = (x_A, x_B)$$

$$\rho(x) = \rho_A(x_A)\rho_B(x_B)$$

$$S_{A+B} \equiv -k_B \int dx \rho(x) \ln \rho(x)$$

$$= -k_B \int dx_A dx_B \rho_A(x_A)\rho_B(x_B) [\ln \rho_A(x_A) + \ln \rho_B(x_B)]$$

$$= S_A + S_B$$

Eigenschaften von Entropie

Extensiv = Additiv

Quantenmechanisch

unabhängige Teilsysteme !!!

$$|\Psi\rangle = |\Psi_A\rangle |\Psi_B\rangle$$

$$\rho = \rho_A \otimes \rho_B$$

$$W_{\mu,\nu} = W_{\mu}^A W_{\nu}^B$$

$$S_{A+B} \equiv -k_B \sum_{\mu,\nu} W_{\mu,\nu} \ln W_{\mu,\nu}$$

$$= -k_B \sum_{\mu,\nu} W_{\mu}^A W_{\nu}^B [\ln W_{\mu}^A + \ln W_{\nu}^B] = S_A + S_B$$

Eigenschaften von Entropie

$$S = -k_B \sum_{\mu} W_{\mu} \ln W_{\mu} \geq 0 \quad \rho \equiv \sum_{\mu} W_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu| \quad , \quad 0 \leq W_{\mu} \leq 1$$

Entropie - Maß für die Unbestimmtheit

Entropie ist maximal für volle Unbestimmtheit $\sum_{\mu} W_{\mu} = 1$

$$S_L = -k_B \sum_{\mu} W_{\mu} \ln W_{\mu} - \lambda \left(\sum_{\mu} W_{\mu} - 1 \right) \quad \text{Nebenbedingung, Methode von Lagrange}$$

$$\frac{\partial S_L}{\partial W_{\mu}} = -k_B (\ln W_{\mu} - 1) - \lambda = 0 \quad \longrightarrow \quad W_{\mu} = \text{const.}$$

Mikrokanonische Gesamtheit

Klassisch

$$\rho(\mathbf{x})^{\text{eq}} = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \text{ für } E < H(\mathbf{x}) < E + dE$$

$$\rho(\mathbf{x})^{\text{eq}} = 0 \text{ sonst}$$

Volle Unbestimmtheit unter Bedingung $E < H(x) < E + dE$

$$S \equiv -k_B \int dx \rho(x) \ln \rho(x) = k_B \ln [\Sigma(E)dE]$$

Quantenmechanisch

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

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

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

$$W_n = \rho_{nn} = 0 \text{ sonst}$$

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

$$S \equiv -k_B \sum_n W_n \ln W_n = k_B \ln [dN(E)]$$

Näherung für große Systeme

Klassisch

$$S = k_B \ln [\Sigma(E) dE] \approx k_B \ln [\Omega(E)]$$

$$\Omega(E) \propto E^{aN}$$

$$a = O(1)$$

$$\Omega(E) = \int dx \theta(E - H(\mathbf{x}))$$

$$\Sigma(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \int dx \delta(E - H(\mathbf{x}))$$

Quantenmechanisch

Zustandsdichte wächst sehr stark mit Energie

$$S = k_B \ln [dN(E)] \approx k_B \ln [N(E)]$$

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

$N(E)$ - Zahl der Zustände
im Energiefenster
 $[0, E]$

Beispiel: ideales klassisches Gas

$$S = k_B \ln [\Omega(E)] \qquad \Omega(E) = \int dx \theta(E - H(\mathbf{x}))$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

Klassischer Grenzfall:

Korrespondenz zwischen dem klassischen
Phasenraum und dem Hilbert-Raum

Kasten L_x, L_y, L_z

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

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \rightarrow L_x L_y L_z \sum \frac{dp_x dp_y dp_z}{2\pi\hbar} \rightarrow \int \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{2\pi\hbar}$$

Für N Teilchen

$$\sum_{\text{Zust.}} \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad \frac{1}{N!} \quad \text{Ununterscheidbarkeit}$$

Gibbs-Paradoxon

Beispiel: ideales klassisches Gas

$$S = k_B \ln [\Omega(E)] \quad \Omega(E) = \int dx \theta(E - H(\mathbf{x}))$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right)$$

$$\frac{1}{N!}$$

Ununterscheidbarkeit

Gibbs-Paradoxon

Beispiel: ideales klassisches Gas

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right)$$

$$V_N(R) = \frac{\pi^{\frac{N}{2}} R^N}{\Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} \quad \text{Volumen einer N-dim. Kugel mit Radius R}$$

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt \quad \Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \quad \Gamma(1) = 1 \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{V^N}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V_{3N} \left(\sqrt{2mE} \right) \\ &= \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

Beispiel: ideales klassisches Gas

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

Stirling-Formel $N! \approx 2\pi\sqrt{N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N$

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \sim \left(\frac{3N}{2}\right)! \sim \left(\frac{3N}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$S = k_B \ln [\Omega(E)] = k_B N \ln \left[\frac{V}{N} e^{\frac{5}{2}} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

Mikrokanonische Gesamtheit: Thermodynamik

$$S(E, V, N) = k_B \ln [\Omega(E, V, N)] \quad \Omega(E) = \int dx \theta(E - H(\mathbf{x}))$$

$U \equiv E$ **innere Energie**

$$S = S(U, V, N)$$

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} \quad \frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V}$$

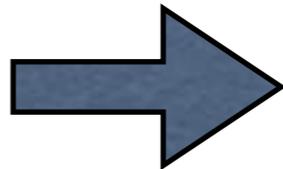
Beispiel: ideales klassisches Gas

$$S = k_B \ln [\Omega(E)] = k_B N \ln \left[\frac{V}{N} e^{\frac{5}{2}} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$U \equiv E$ innere Energie

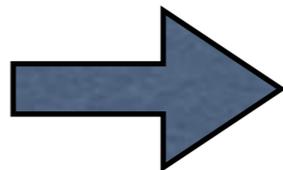
$$S = S(U, V, N)$$

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N}$$



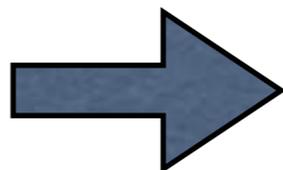
$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N}$$



$$PV = N k_B T$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V}$$



$$\begin{aligned} \mu &= -k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mU}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \end{aligned}$$

Beispiel: ideales klassisches Gas

$$S = k_B \ln [\Omega(E)] = k_B N \ln \left[\frac{V}{N} e^{\frac{5}{2}} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$U \equiv E$ innere Energie

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} \quad \longrightarrow \quad U = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\delta Q = C dT = T dS$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \longrightarrow \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

Nach dem 3. Hauptsatz soll $C_V \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$

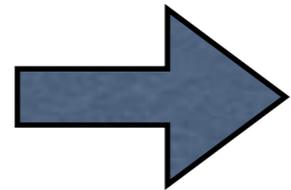
Versagen der klassischen Physik

Eigenschaften und Probleme von Entropie

$$S \equiv -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho)$$

Wenn von Neumann-Gleichung (Liouville-Gleichung) gilt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho]$$



$$S = \text{const.}$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho = -i\{H, \rho\}$$

Für abgeschlossene Systeme ist Entropie konstant

Relaxation !?!