Winter-Semester 2017/18

Moderne Theoretische Physik IIIa

Statistische Physik

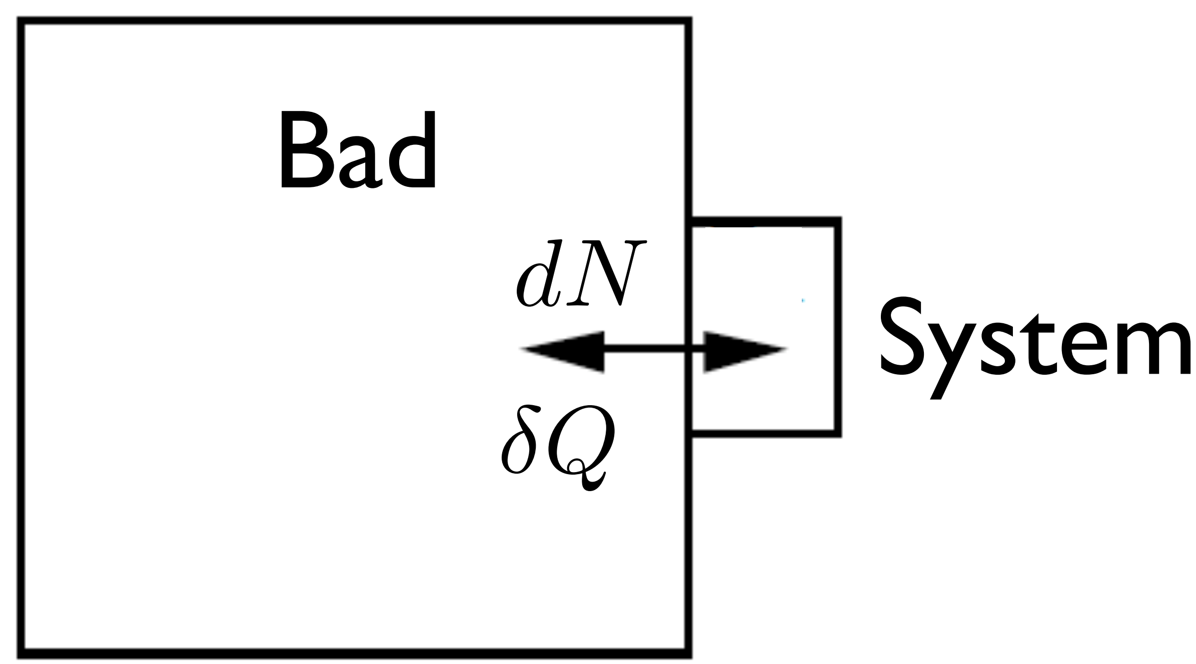
Dozent: Alexander Shnirman
Institut für Theorie der Kondensierten Materie

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

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

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 $\langle N \rangle = N$

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

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

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

$$\begin{aligned} U &= U(\beta, \mu) \\ N &= N(\beta, \mu) \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \beta &= \beta(U, N) \\ \mu &= \mu(U, N) \end{aligned}$$

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

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

Großkanonische Gesamtheit

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

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

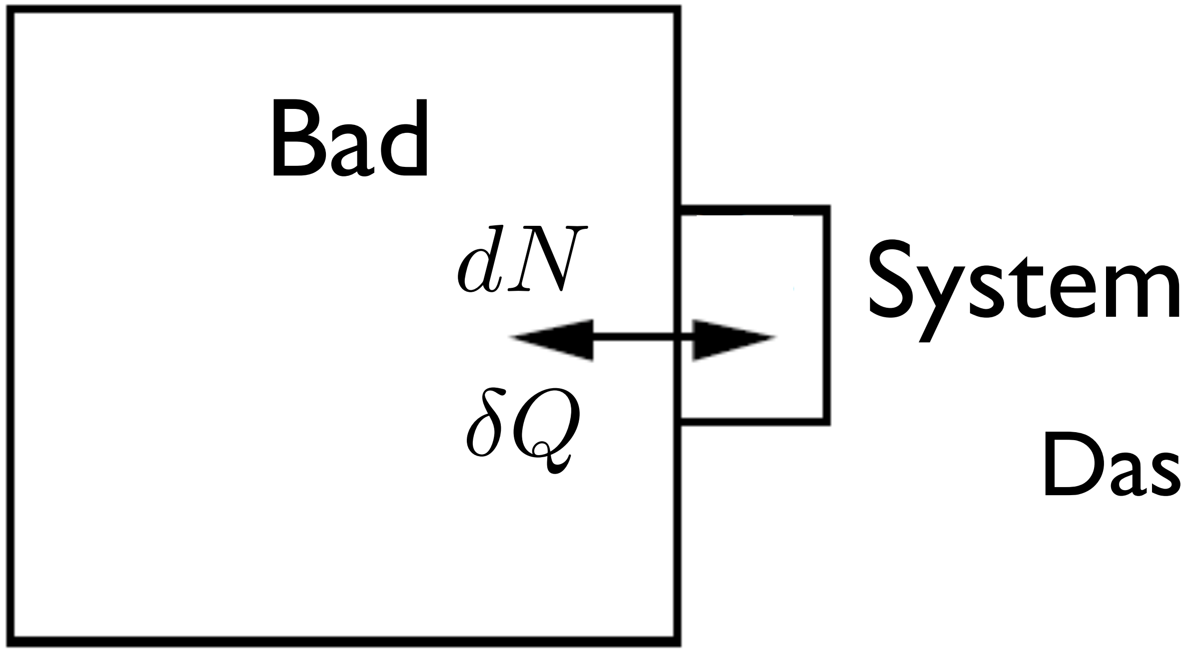
$$U(\beta, V, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_n E_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \qquad N(\beta, V, \mu) = \frac{1}{Z_G} \sum_n N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

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

$$\Downarrow$$

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

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**

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

u.s.w.

Zusammenfassung

mikrokanonisch

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

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

kanonisch

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

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

großkanonisch

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

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

T, V, N, U, μ Makrozustand

n, E_n, N_n Mikrozustand

Ideale Gase

1) Maxwell-Boltzmann-Gas

das ideale klassische Gas

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

kanonisches Ensemble

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{\mathbf{p}_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}}$$

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

Kasten $\quad L_x, L_y, L_z$

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

Maxwell-Boltzmann-Gas

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \qquad \mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x, \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_y, \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_z \right)$$

Kombinatorik

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{\mathbf{p}_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} = \frac{1}{N!} \left(\sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \right)^N = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

Mikrozust 1-Teilchen Zust.

$$Z_1 \equiv \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = V \int \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \, e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = \frac{V}{\lambda_\mathrm{T}^3} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Ein-Teilchen-Zustandssumme

$$\frac{1}{\lambda_\mathrm{T}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \quad \Longrightarrow \quad \lambda_\mathrm{T} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_\mathrm{B} T}}$$

thermische
de Broglie-Wellenlänge

Maxwell-Boltzmann-Gas

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \qquad Z = \frac{1}{N!}\,(Z_1)^N \qquad Z_1 = \frac{V}{\lambda_\mathrm{T}^3} \qquad \lambda_\mathrm{T} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_\mathrm{B} T}}$$

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

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

$$F = -k_\mathrm{B} T N \ln\left[Z_1 N^{-1} e\right] = -k_\mathrm{B} T N \ln\left[\frac{V}{N}\,\frac{e}{\lambda_\mathrm{T}^3}\right]$$

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

Maxwell-Boltzmann-Gas

$$F = -k_\mathrm{B} T N \ln\left[\frac{V}{N}\,\frac{e}{\lambda_\mathrm{T}^3}\right]$$ freie Energie, kanonisches Ensemble

$$\lambda_\mathrm{T} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_\mathrm{B} T}}$$ thermische de Broglie-Wellenlänge

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2} k_\mathrm{B} N \quad \Rightarrow \quad U = \frac{3}{2} N k_\mathrm{B} T$$

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} \quad \Rightarrow \quad PV = N k_\mathrm{B} T$$

$$\mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} \quad \Rightarrow \quad \mu = -k_\mathrm{B} T \ln\left[\frac{V}{N}\,\frac{1}{\lambda_\mathrm{T}^3}\right] = -k_\mathrm{B} T \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{m k_\mathrm{B} T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

Maxwell-Boltzmann-Gas

$$F = -k_\mathrm{B} T N \ln\left[\frac{V}{N}\,\frac{e}{\lambda_\mathrm{T}^3}\right]$$ freie Energie, kanonisches Ensemble

$$\lambda_\mathrm{T} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_\mathrm{B} T}}$$ thermische de Broglie-Wellenlänge

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B} N \ln\left[\frac{V}{N}\,\frac{e}{\lambda_\mathrm{T}^3}\right] + \frac{3}{2} k_\mathrm{B} N$$

$$\frac{V}{N} \sim a^3$$ a - Abstand zwischen den Teilchen

für $a \ll \lambda_\mathrm{T}$ gilt $S < 0$ Versagen der klassischen Physik

Versagen der klassischen Physik

$$\lambda_\mathrm{T} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_\mathrm{B} T}}$$ thermische de Broglie-Wellenlänge

$$S = k_\mathrm{B} N \ln\left[\frac{V}{N}\frac{e}{\lambda_\mathrm{T}^3}\right] + \frac{3}{2} k_\mathrm{B} N$$

$$\frac{V}{N} \sim a^3$$

a - Abstand zwischen den Teilchen

für $a \ll \lambda_\mathrm{T}$ gilt $S < 0$

z.B. : $T = 100\mathrm{K}$

1) H_2 Moleküle $\lambda_\mathrm{T} \approx 1\mathring{A} \ll a$ Maxwell-Boltzmann OK

2) Elektronen im Metal $\lambda_\mathrm{T} \approx 70\mathring{A} \gg a$ Maxwell-Boltzmann nicht OK

Maxwell-Boltzmann-Gas großkanonisch

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \qquad Z = \frac{1}{N!}\left(Z_1\right)^N \qquad Z_1 = \frac{V}{\lambda_{\mathrm{T}}^3} \qquad \lambda_{\mathrm{T}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}T}}$$

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

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

Maxwell-Boltzmann-Gas
großkanonisch

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda_\mathrm{T}^3} \qquad \lambda_\mathrm{T} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_\mathrm{B}T}} \qquad Z_G(T,V,\mu) = \exp\left(e^{\beta\mu} Z_1\right)$$

$$\Omega(T,V,\mu) = -k_\mathrm{B}T \ln Z_G = -k_\mathrm{B}T e^{\beta\mu} Z_1$$

$$N = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right|_{T,V} \Rightarrow N = e^{\beta\mu} Z_1 \Rightarrow \Omega = -k_\mathrm{B}TN$$

$$S = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right|_{V,\mu} \Rightarrow S = -\frac{\Omega}{T} - \frac{\mu N}{T} - \frac{3}{2}\frac{\Omega}{T} \Rightarrow U = -\frac{3}{2}\Omega = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}TN$$

$$P = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right|_{T,\mu} \Rightarrow P = -\frac{\Omega}{V} \Rightarrow PV = k_\mathrm{B}TN$$