

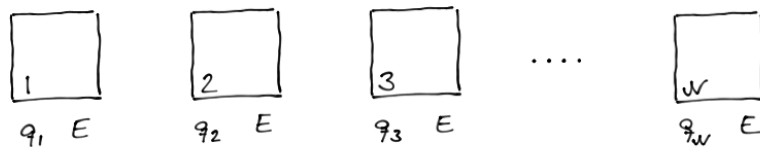
Das mikrokanonische Ensemble

Wir betrachten die Mikrozustände mit Energie $E - \Delta E < H_\lambda(q) \leq E$.

Die statistische Verteilung

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} & \text{für } E - \Delta E < H_\lambda(q) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \Rightarrow \text{Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Mikrozustands } r$$

ist die Gleichverteilung auf der "Energieschale" und beschreibt (nach dem zentralen Postulat) ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht. Diese Verteilung kann als Ensemble (Gesamtheit, Schar) von N Systemen verstanden werden



Die Dynamik des Systems wird ersetzt durch zufällige Ziehungen aus dem Ensemble, mit Mittelwerten

$$\langle A_r \rangle_{\text{mikrokanonisch}} = \sum_r p_r A_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} \sum_{E - \Delta E < H_\lambda(q) \leq E} A_r$$

Bei der Berechnung dieser Mittelwerte können wir (bei extensiven Größen) wieder von einer scharfen Verteilung ausgehen – die einzelnen A_r fluktuieren über die (Mikro-) Zustände des Ensembles, die Fluktuationen sind aber klein im Vergleich zum Mittelwert.

Beispiel: System 1 und System 2 mit Gesamtenergie E werden in thermischen Kontakt gebracht und erreichen ein neues Gleichgewicht.

Das Gesamtsystem ist abgeschlossen.

Wir können nun den Mittelwert der Energie des ersten Systems berechnen

$$\langle E_1 \rangle_{\text{mikrokanonisch}} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{\substack{E - \Delta E < E_r \leq E \\ \text{alle Mikrozustände}}} E_1(r) = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1) \cdot E_1$$

Wir können nun zeigen, daß sowohl der Nenner $\Omega(E)$ als auch der Zähler $\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E-E_1) \cdot E_1$ dominiert sind durch Terme einer Energie $E_1 = E_1^*$.

Um dies zu zeigen, führen wir eine sogenannte Sattelpunktsnäherung aus:

$$\Omega(E) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1) = \sum_{E_1} e^{\beta_1(E_1) + \beta_2(E-E_1)}$$

$$= \int \frac{dE_1}{\Delta E_1} e^{\underbrace{\beta_1(E_1) + \beta_2(E-E_1)}_{\text{extensive Größen}}}$$

$$\beta_1(E_1) = N \cdot \tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1) \quad \tilde{E}_1 = E_1/N$$

$$\beta_2(E_2) = N \cdot \tilde{\beta}_2(\tilde{E}_2) \quad \tilde{E}_2 = E_2/N$$

$$= \int \frac{dE_1}{\Delta E_1} \exp \left(N \cdot \underbrace{[\tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1)]}_{O(1)} \right)$$

Das Integral wird dominiert durch größten Wert im Exponenten

$$\hookrightarrow E_1^* = \operatorname{argmax}_{E_1} [\tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1)]$$

$$\stackrel{N \gg 1}{\approx} C \cdot \exp \left(N \cdot [\tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1^*) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1^*)] \right)$$

$$\left| \text{Vorfaktor } \sqrt{\frac{-2\pi}{N \cdot \underbrace{f''(E_1^*)}_{<0 \text{ am Maximum}}}} \right| \text{ mit } f(E_1) = \tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1)$$

Ähnlich können wir für den Zähler vorgehen

$$\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1) \cdot E_1 \stackrel{N \gg 1}{\approx} C \cdot \exp \left(N \cdot [\tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1^*) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1^*)] \right) \cdot E_1$$

Damit ergibt sich insgesamt

$$\langle E_1 \rangle = \frac{\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1) E_1}{\Omega(E)} \approx E_1^*$$

Analog können auch Fluktuationen $\langle (E_1 - E_1^*)^2 \rangle$ um E_1^* berechnet werden. Es stellt sich auch hier eine scharfe Verteilung um E_1^* ein.

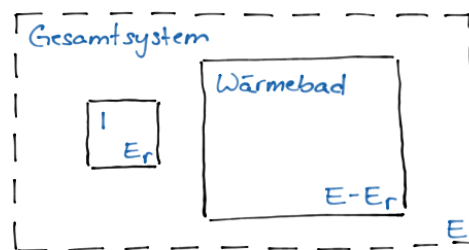
Das kanonische Ensemble

Eine Vielzahl von Systemen ist nicht abgeschlossen, sondern tauscht Energie mit seiner Umwelt aus (vielleicht auch Teilchen oder Volumen $\rightarrow$ später). Bei einem System von Gasatomen könnte dies durch Energieaustausch bei Stößen der Atome mit der Behälterwand geschehen. Dadurch ist die Energie des Systems (Gases) zeitlich nicht konstant, entsprechend kann p_r nicht der mikrokanonischen (Gleich-) Verteilung folgen.

Allerdings ist das Gesamtsystem

abgeschlossen.

System + großes Wärmebad
 (Gas Behälter)



Bad $\gg$ System 1

$\Rightarrow E_r \ll E$

Mit welcher Wahrscheinlichkeit p_r ist das System 1 im Mikrozustand r zu finden? Nach dem zentralen Postulat fordern wir, daß im Gleichgewicht alle Mikrozustände des (abgeschlossenen) Gesamtsystems (= System 1 + Bad) gleich wahrscheinlich sind

$$\Rightarrow p_r = \frac{1 \cdot \Omega_{\text{Bad}}(E - E_r)}{\Omega(E)} = \frac{\text{Anzahl der Mikrozustände mit } E_{\text{Bad}} = E - E_r}{\text{Anzahl aller Mikrozustände}}$$

Wegen $E_r \ll E$ können wir in E_r entwickeln

$$p_r \propto \Omega_{\text{Bad}}(E - E_r) = e^{Z_{\text{Bad}}(E - E_r)} = \exp \left\{ \underbrace{Z_{\text{Bad}}(E)}_{\sim N} - \underbrace{\frac{dZ_{\text{Bad}}}{dE} \Big|_E}_{1} \cdot E_r + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2 Z_{\text{Bad}}}{dE^2} \Big|_E}_{\frac{1}{N}} \cdot E_r^2 + \dots \right\}$$

Da $\delta_{\text{Bad}}(E)$ und E extensiv sind, schreiben wir

$$\delta_{\text{Bad}}(E) = N \cdot \tilde{\delta}_{\text{Bad}}\left(\frac{E}{N}\right) \sim N$$

Größe des Bades

endlich im thermodynamischen
Limes $N \rightarrow \infty$

$$\rightarrow \frac{d\delta_{\text{Bad}}(E)}{dE} = \frac{N}{N} \cdot \tilde{\delta}'_{\text{Bad}}\left(\frac{E}{N}\right) \sim N^0 \sim 1$$

$$\rightarrow \frac{d^2\delta_{\text{Bad}}(E)}{dE^2} \sim \frac{1}{N}$$

Wir brechen daher die obige Reihe nach der ersten Ordnung ab.

Nun gilt aber für genau den ersten Ordnungsterm

$$\frac{d\delta_{\text{Bad}}}{dE} = \frac{1}{k_B T}$$

Wobei T die Temperatur des Wärmebads ist.

Damit haben wir

$$p_r = \underbrace{\frac{\Omega_{\text{Bad}}(E)}{\Omega(E)}}_{\text{Konstante}} \cdot e^{-\underbrace{E_r/k_B T}_{\beta}} \rightarrow \boxed{p_r \propto e^{-\beta E_r}}$$

Die Normierung von p_r legt die Proportionalitätskonstante fest

$$\boxed{p_r = \frac{1}{Z(\beta)} \cdot e^{-\beta E_r} \quad \text{mit} \quad Z(\beta) = \sum_r e^{-\beta E_r}}$$

Boltzmann-Verteilung

kanonische Zustandssumme

kanonisches Ensemble

Die Boltzmann-Verteilung ist das zentrale konzeptionelle Ergebnis und Werkzeug der statistischen Physik. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein System im Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T im Mikrozustand r zu finden.

$Z(\beta)$ wird als Zustandssumme bezeichnet. Wir sehen, daß bei der Temperatur T nur Zustände mit $E_r \lesssim k_B T$ zu $Z(\beta)$ beitragen.

Weitere Bemerkungen:

- Details des Wärmebads sind nicht relevant, es ist vollständig durch seine Temperatur beschrieben.
- Das System 1 muß nicht makroskopisch sein. Das kanonische Ensemble beschreibt auch ein einzelnes Teilchen in Kontakt mit einem Wärmebad.
- Jeder Mikrozustand r hat eine endliche Wahrscheinlichkeit.
Der Boltzmann-Faktor $e^{-\beta E_r}$ gibt die relativen Wahrscheinlichkeiten an.
- Der Mikrozustand mit der höchsten Wahrscheinlichkeit ist jener mit der niedrigsten Energie ($\rightarrow$ Grundzustand).
- Allerdings führen höhere Energien E_r auf eine höhere Entropie – es gibt mehr Mikrozustände. Dies führt zu einem "Wettbewerb" zwischen der Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes und der Zahl der Mikrozustände mit gegebener Energie (d.h. ein Wettbewerb zwischen Entropie des Systems und des Wärmebads)

$$Z(\beta) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \underbrace{\Omega(E)}_{\substack{\text{in Schritten} \\ \text{von } \Delta E}} e^{-\beta E} = \sum_E e^{+\tilde{Z}(E) - \beta E} \\ \approx \int \frac{d\tilde{E}}{\Delta E} \exp \left\{ N \cdot (\tilde{Z}(\tilde{E}) - \beta \tilde{E}) \right\}$$

$\rightarrow$ Sattelpunktsnäherung, Exponent hat Maximum bei

$$\max_{\tilde{E}} (\tilde{Z}(\tilde{E}) - \beta \tilde{E}) \rightarrow \frac{d\tilde{Z}}{d\tilde{E}} - \beta = 0$$

$$\Rightarrow \text{typische Mikrozustände haben Energie } E^* \text{ mit } \left. \frac{d\tilde{Z}}{d\tilde{E}} \right|_{\tilde{E}^*} = \left. \frac{d\tilde{Z}}{dE} \right|_{E^*} = \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Eine Expansion um E^* zeigt, daß das Maximum scharf ist für $N \rightarrow \infty$.

$$\begin{aligned} \bullet \langle E_r \rangle_{\text{kanonisch}} &= \sum_r p_r \cdot E_r = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_r e^{-\beta E_r} E_r = \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{d}{d\beta} \sum_r e^{-\beta E_r} \right) \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{d}{d\beta} Z(\beta) \right) = -\frac{d}{d\beta} \ln Z(\beta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Analog: } \frac{d^2}{d\beta^2} \ln Z(\beta) &= \frac{d}{d\beta} \left(-\frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r \right) \\
 &= \frac{1}{Z} \cdot \underbrace{\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r^2}_{\text{Ableitung von } e^{-\beta E_r}} - \underbrace{\frac{1}{Z^2} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r \right)^2}_{\substack{\text{Ableitung von } \frac{1}{Z} \\ \text{(ohne Quadrat)}}} \\
 &= \langle E_r^2 \rangle - \langle E_r \rangle^2
 \end{aligned}$$

Für Systeme mit extensiver Energie und Entropie ist $\ln Z$ extensiv

$$\rightarrow \frac{\sqrt{\langle E_r^2 \rangle - \langle E_r \rangle^2}}{\langle E_r \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow \text{scharfe Verteilung}$$

- Mikrozustände, die zu $Z(\beta)$ (und seinen Ableitungen) beitragen, liegen auf einer schmalen Energieschale um E_r^* . Wir erwarten also äquivalente Ergebnisse im mikrokanonischen und kanonischen Ensemble. Die beiden Ensemble sind verknüpft durch die Beziehung

$$\underbrace{\frac{1}{k_B T}}_{\text{Wärmebad}} = \underbrace{\frac{dS}{dE}}_{\substack{\text{Entropie im} \\ \text{mikrokanonischen} \\ \text{Ensemble}}}$$

Die thermische Wellenlänge entspricht der Wellenlänge eines Teilchens mit Energie $E = \pi k_B T$. Sie charakterisiert die mittlere räumliche Ausdehnung eines Teilchens und erlaubt dadurch eine einfache Abschätzung der Quantennatur eines Systems. Quanteneffekte setzen dann ein, wenn die thermische Wellenlänge mit anderen charakteristischen Längenskalen des System vergleichbar wird – etwa der linearen Systemgröße oder der mittleren freien Weglänge. Generell wächst die thermische Wellenlänge mit sinkender Temperatur. Die mittlere freie Weglänge hingegen nimmt mit steigendem Druck ab. Zusammengefasst können wir schließen, dass sich ein Gas bei tiefen Temperaturen oder sehr hohen Drücken nicht mehr klassisch verhält. $\Rightarrow$ Quantengase (Thema späterer Vorlesungen)

Ausgedrückt in der Zustandssumme $Z_N(\beta) = \frac{V^N}{\lambda^{3N}}$ sehen wir, dass der Quanteneffekt dann einsetzt, wenn $Z_N(\beta) \approx 1$ wird.

Betrachten wir nun den Mittelwert einer beliebigen Größe $A(\vec{p}_1)$, die nur vom Impuls (oder Ort) eines einzelnen, beliebig ausgewählten Teilchens "1" abhängt

$$\langle A(\vec{p}_1) \rangle = \frac{1}{Z_1} \cdot \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left(\int \frac{d^3 q_i d^3 p_i}{(2\pi \hbar)^3} \right) A(\vec{p}_1) \cdot \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i=1}^N U(\vec{q}_i) \right\}$$

$$= \frac{\frac{1}{N!} V^N \cdot \frac{1}{\lambda^{3(N-1)}} \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi \hbar)^3} A(\vec{p}_1) \cdot e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}_1^2}}{\frac{1}{N!} V^N \cdot \frac{1}{\lambda^{3N}}}$$

$$= \int d^3 p A(\vec{p}) \underbrace{\frac{\lambda^3}{(2\pi \hbar)^3} e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2}}_{\text{Wahrscheinlichkeitsdichte } \rho(\vec{p})}$$

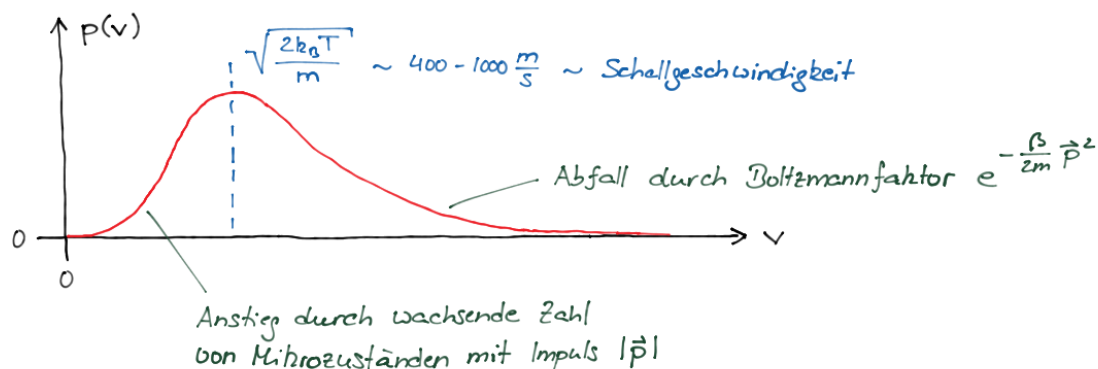
Wir interpretieren $\rho(\vec{p})$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Impuls eines Teilchens. Da die Wahrscheinlichkeitsdichte nur von $\vec{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ abhängt, können wir $d^3 p$ durch $4\pi p^2 dp$ (Kugelkoordinaten) ersetzen. Führen wir noch eine Variablentransformation zu $v = p/m$ durch, so erhalten wir



eine Wahrscheinlichkeitsdichte von

$$4\pi \underbrace{\frac{\lambda^3}{(2\pi h)^3}}_{(2\pi m k_B T)^{-3/2}} m^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = 4\pi \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}}_{\text{Maxwell-Verteilung}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

Die Maxwell-Verteilung quantifiziert die Wahrscheinlichkeit, ein gegebenes Teilchen im Geschwindigkeitsintervall v bis $v+dv$ anzutreffen



Durch Kollisionen mit Teilchen des Wärmebads erhalten die Gasteilchen eine charakteristische Geschwindigkeitsverteilung, die sogenannte Maxwell-Verteilung. Greift man zu einem Zeitpunkt viele Teilchen heraus, erhält man diese Verteilung. Ebenso, wenn man die Geschwindigkeit eines Teilchens über lange Zeiten beobachtet.

Den ersten Fall kann man experimentell durch die Verdampfung eines sich schnell bewegenden Trommels realisieren:



Den zweiten Fall können wir etwa in numerischen Simulationen nachstellen (siehe Demo).