

Klassischer Gleichverteilungssatz

Betrachte eine allgemeine Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(q, p)$ eines Systems mit $2N$ Freiheitsgraden

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) = \mathcal{H}(\underbrace{x_1, \dots, x_{2N}}_{2N \text{ Phasenraumkoordinaten}})$$

Wir betrachten nun den kanonischen Erwartungswert

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} &= \frac{1}{Z_1} \int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}(x)} \\ &= \frac{1}{Z_1} \underbrace{(-k_B T)}_{1/\beta} \underbrace{\int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left(e^{-\beta \mathcal{H}(x)} \right)}_{\substack{\text{partielle} \\ \text{Integration}} \rightarrow \begin{cases} 0 & i \neq j \\ -\int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} e^{-\beta \mathcal{H}} = -Z_1 & i = j \end{cases}} \\ &\downarrow \\ &= k_B T \cdot \delta_{ij} \end{aligned}$$

sofern Randterme verschwinden, d.h. $e^{-\beta \mathcal{H}(q, p)}$ für große $|q|$ bzw. $|p|$ hinreichend schnell abnimmt

(Bei abgeschlossenen Systemen muß das Wandpotential berücksichtigt werden.)

Betrachten wir nun eine Hamiltonfunktion der Form

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(q_1, \dots, q_N)$$

so folgt

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = \boxed{\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = k_B T \delta_{ij}} \quad \text{Virialsatz}$$

$\uparrow$
 $= -F_j$ Kraft auf den Freiheitsgrad j

$$\text{Virial: } -\frac{1}{2} \sum_i q_i F_i \quad (\text{Clausius})$$

Wir nehmen jetzt zusätzlich an, daß V quadratisch in den Koordinaten ist

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i,j=1}^N v_{ij} q_i q_j$$

└ symmetrische Matrix $v_{ij} = v_{ji}$

Beispiel: harmonisch gebundene Teilchen

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \quad \text{mit } v_{ij} = \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \delta_{ij}$$

Dann gilt $\frac{\partial V}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^N (v_{ij} + v_{ji}) q_j = 2 \sum_{j=1}^N v_{ij} q_j$

$$\rightarrow \sum_{i=1}^N q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = 2 \sum_{i,j} v_{ij} q_i q_j = 2V$$

$$\rightarrow \langle V \rangle_{\text{kanonisch}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = \frac{1}{2} k_B T \cdot N$$

$$\rightarrow \text{potentielle Energie pro Freiheitsgrad ist } \frac{1}{2} k_B T$$

Speziell für die harmonisch gebundenen Teilchen gilt

$$\underbrace{\left\langle \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right\rangle}_{\text{potentielle Energie des Teilchens } i} = \frac{1}{2} k_B T$$

Entsprechend folgt für die kinetische Energie

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = \left\langle \frac{1}{m_i} p_i^2 \right\rangle = k_B T$$

$$\rightarrow \underbrace{\left\langle \frac{1}{2 m_i} p_i^2 \right\rangle}_{\text{kinetische Energie des Teilchens } i} = \frac{1}{2} k_B T$$

⇒ Klassischer Gleichverteilungssatz

|| Jeder Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, liefert einen Beitrag $\frac{1}{2} k_B T$ zur mittleren Energie.

Anwendungen:

(i) Einatomiges ideales Gas

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2 \rightarrow 3N \text{ Freiheitsgrade}$$

$$\rightarrow \text{Energie } E = \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{kalorische Zustandsgleichung})$$

(ii) Zweiatomiges ideales Gas

$$H = \sum_{v=1}^N h_v \quad h_v = \text{Energie des Moleküls } v$$

Freiheitsgrade: $\left. \begin{array}{l} \text{Translation} \\ \text{Rotation} \\ \text{Vibration} \end{array} \right\}$



$$h_v = \underbrace{\frac{1}{2M} \vec{P}_v^2}_{\text{Translation}} + \underbrace{\frac{1}{2\Theta} \left(\frac{P_\phi^2}{\sin^2 \vartheta} + P_\vartheta^2 \right)}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\left(\frac{P_\xi^2}{2m_r} + \frac{m_r \omega^2 \xi^2}{2} \right)}_{\text{Vibration}}$$

M = Gesamtmasse

m_r = reduzierte Masse

Θ = Trägheitsmoment

ϕ, ϑ = Drehwinkel

→ quadratische Freiheitsgrade: $p_x, p_y, p_z, \vartheta, \phi, \xi, p_\xi$

$$\rightarrow \underline{E = \frac{7}{2} N k_B T}$$

Einige dieser Freiheitsgrade sind bei niedrigen Temp. eingefroren
→ Quanteneffekte

(iii) Regel von Dulong-Petit (Festkörper)

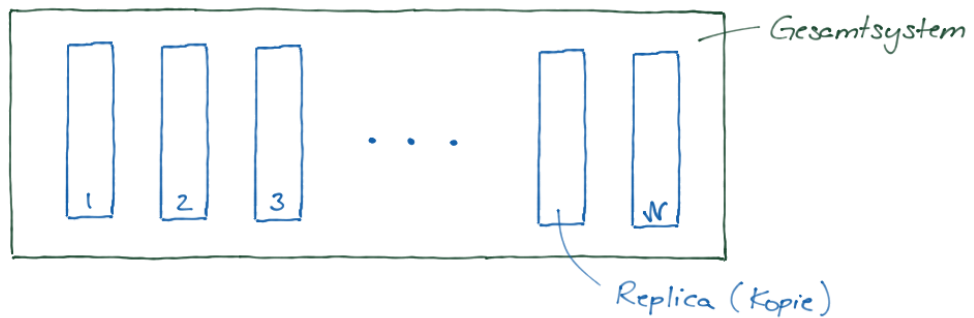
Klassisch gesehen ist ein Festkörper ein System von harmonisch an ihre Gleichgewichtslage gebundene Teilchen mit je 6 quadratischen Freiheitsgraden.



$$\rightarrow E = 3N k_B T$$

Die Gibbs Entropie

Wir betrachten ein Ensemble aus $\mathcal{N}$ Kopien (Replicas) eines Systems, die untereinander im Gleichgewicht sind; die Kopien tauschen untereinander Energie aus, als Ganzes bilden sie ein abgeschlossenes System.



$\mathcal{N}-1$ Kopien bilden Wärmebad für einzelnes System.

Wir betrachten nun die Zahl n_r der Systeme im Mikrozustand r . Es gilt:

$$\sum_r n_r = \mathcal{N}$$

sowie

$$\sum_r n_r \cdot E_r = E$$

Für sehr große $\mathcal{N}$ ist $p_r = \frac{n_r}{\mathcal{N}}$ etwa die kanonische Verteilung.

Die Entropie des Gesamtsystems ist

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\mathcal{N}} &= \ln \frac{\mathcal{N}!}{\prod_r (n_r)!} \approx \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \sum_r (p_r \mathcal{N}) \ln (p_r \mathcal{N}) \\ &= \mathcal{N} (\ln \mathcal{N} - \sum_r p_r \ln (p_r \mathcal{N})) \\ &= \mathcal{N} (\cancel{\ln \mathcal{N}} - \sum_r p_r \ln p_r - \underbrace{\sum_r p_r \ln \mathcal{N}}_{=1}) \\ &= -\mathcal{N} \sum_r p_r \ln p_r \end{aligned}$$

Für ein einzelnes System ist damit die Entropie

$$\beta = - \sum_r p_r \ln p_r$$

Gibbs - Entropie

Die Verteilung mit maximaler Gibbs Entropie ist die Boltzmann-Verteilung.

Um dies zu sehen, maximieren wir $\ln \Omega_N$ unter den Randbedingungen

$$\sum_r n_r = N \quad \text{und} \quad \sum_r n_r E_r = E$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial n_r} \left\{ \ln \frac{N!}{\prod_{r'} n_{r'}!} - \underbrace{\alpha \left(\sum_{r'} n_{r'} - N \right) - \beta \left(\sum_{r'} n_{r'} E_{r'} - E \right)}_{\text{Lagrange-Multiplikatoren}} \right\} = 0$$

$$\rightarrow \underbrace{\frac{\partial}{\partial n_r} \ln \frac{1}{n_r!}} - \alpha - \beta E_r = 0$$

$$= - \frac{\partial}{\partial n_r} \ln n_r! = - \frac{\partial}{\partial n_r} (n_r \ln n_r) = - \ln n_r - 1$$

$$\rightarrow - \ln n_r + 1 - \alpha - \beta E_r = 0$$

$$\rightarrow n_r = e^{1-\alpha-\beta E_r} \propto \underline{\underline{e^{-\beta E_r}}}$$

Das großkanonische Ensemble

Wir betrachten nunmehr ein System, das mit einem Reservoir nicht nur Energie sondern auch Teilchen austauschen kann. Bisher hatten wir Systeme mit einer festen Zahl N von Teilchen betrachtet und daher N als Parameter unterdrückt

$$\Omega_N(E) = \Omega(E, N)$$

Zahl der Mikrozustände mit
Energie zwischen $E - \Delta E$ und E
und N Teilchen

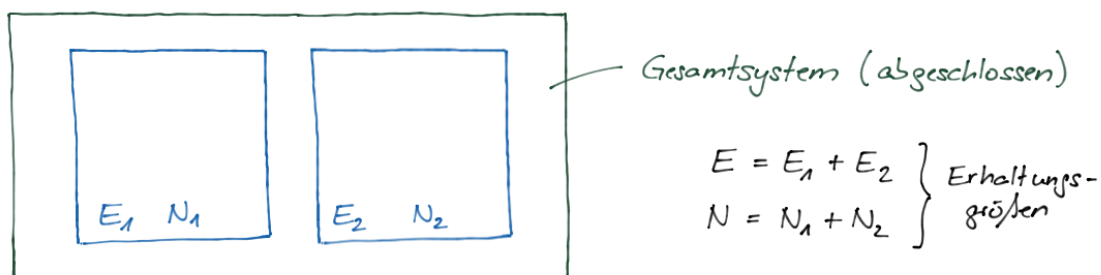
(Neben der Teilchenzahl haben
wir auch das Volumen als expliziten
Parameter unterdrückt.)

In vielen Systemen ist die Teilchenzahl aber keine Erhaltungsgröße, sondern eine fluktuierende Größe. Man denke etwa an die Diffusion von Teilchen über eine (semi)permeable Membran oder den Austausch von Teilchen mit der Atmosphäre.

Um diese Situation einer fluktuierenden Teilchenzahl zu erfassen, benötigen wir keinen neuen konzeptionellen Zugang, sondern können vielmehr die vorhandenen anwenden.

Austausch von Energie und Teilchen

Wir betrachten zwei Systeme mit Energien E_1, E_2 und Teilchenzahl N_1, N_2 .



Zunächst seien die beiden Systeme isoliert, dann können sie über eine Membran Energie und Teilchen austauschen.

Für die Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems gilt

$$\Omega(E, E, N_1, N) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \Omega_1(E_1, N_1) \cdot \Omega_2(E - E_1, N - N_1)$$

Bei welcher Teilchenzahl N_1 wird die Entropie maximiert?

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Omega_1}{N_1!} \right) \frac{N!}{N_2!} \Omega_2 - \frac{N!}{N_1!} \Omega_1 \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{\Omega_2}{N_2!} \right) \quad \left| \times \frac{1}{\Omega_1 \Omega_2} \frac{N_1! N_2!}{N!} \right.$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow 0 &= \frac{N_1!}{\Omega_1} \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Omega_1}{N_1!} \right) - \frac{N_2!}{\Omega_2} \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{\Omega_2}{N_2!} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{\Omega_1}{N_1!} - \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2}{N_2!} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial N_1} \beta_1 - \frac{\partial}{\partial N_2} \beta_2}_{-\frac{\mu_1}{k_B T_1}} = -\frac{\mu_1}{k_B T_1} + \frac{\mu_2}{k_B T_2} \end{aligned}$$

Hierbei haben wir eine neue Größe, das chemische Potential μ , eingeführt.

Das chemische Potential beschreibt, wie sich die Entropie mit der Teilchenzahl ändert.

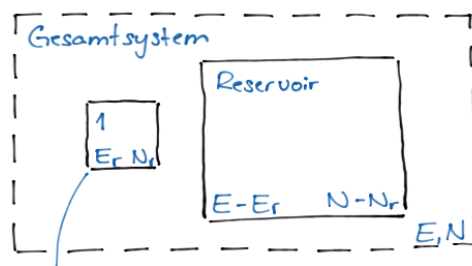
Der zusätzliche Faktor $\left(\frac{1}{T}\right)$ in dieser Definition ist eine Konvention, die dem chemischen Potential die Einheit einer Energie gibt.

Teilchen fließen von einem System mit hohem chemischen Potential zu einem System mit niedrigem chemischen Potential (vgl. Energiefluß durch Temperaturunterschied). Im Gleichgewicht gilt

$$\frac{\partial \beta_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \beta_2}{\partial N_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

Kopplung an ein (Energie + Teilchen) - Reservoir

Wir betrachten ein System 1, das mit einem Reservoir Energie und Teilchen austauschen kann. Für diese Situation wollen wir ein statistisches Ensemble definieren, in dem nicht nur die Energie E_1 sondern auch die Teilchenzahl N_1 fluktuieren.



abgeschlossenes Gesamtsystem

$\rightarrow E, N$ konstant

$E_r \ll E$ und $N_r \ll N$

System im Mikrozustand r mit Energie E_r und N_r Teilchen

Wie bei der Herleitung des kanonischen Ensembles betrachten wir die Wahrscheinlichkeit, daß System 1 sich im Mikrozustand r befindet, wenn alle Mikrozustände des Gesamtsystems mit Energie E und Teilchenzahl N gleichwahrscheinlich sind (Gleichgewicht des abgeschlossenen Gesamtsystems)

$$\Rightarrow p_r = \frac{1 \cdot \Omega_{\text{Reservoir}}(E - E_r, N - N_r)}{\Omega(E, N)} \quad (\text{vgl. kanonisches Ensemble, S. 36})$$

Nun gilt:

$$\ln \Omega_R(E - E_r, N - N_r) \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} \ln \Omega_R(E, N) - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)}_{\frac{1}{k_B T}} E_r - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)}_{-\frac{\mu}{k_B T}} N_r$$

Damit haben wir

$$p_r \propto e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

Die Normierung legt die Proportionalitätskonstante fest

$$p_r = \frac{1}{\gamma(\beta, \mu)} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \quad \text{mit} \quad \gamma(\beta, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

großkanonisches Ensemble

großkanonische Zustandssumme

Die Summe über Mikrozustände r summiert jetzt über Mikrozustände mit unterschiedlichen Teilchenzahlen

$$\gamma(\beta, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_N \underbrace{\sum_{r: N} e^{-\beta E_r + \mu \beta N}}_{\substack{\text{Zustände mit} \\ \text{fixer Teilchenzahl } N}} = \sum_N \underbrace{z(\beta)}_{\substack{\text{kanonische} \\ \text{Zustandssumme}}} \cdot \underbrace{(e^{\mu \beta})^N}_{\substack{\text{Fugazität } z = e^{\mu \beta}}}$$

Erwartungswerte von E_r und N_r lassen sich aus Ableitungen von $\ln Y(\beta, \mu)$ nach der inversen Temperatur β bzw. des chemischen Potentials μ berechnen

$$\langle N_r \rangle_{\text{groß-kanonisch}} = \frac{\sum_r N_r \cdot e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r} z^{N_r}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y(\beta, \mu) = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y(\beta, \mu)$$

$$\langle E_r \rangle_{\text{groß-kanonisch}} = \frac{\sum_r E_r \cdot e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y(\beta, \mu) + \mu \langle N_r \rangle$$

Die Fluktuationen um diese Mittelwerte sind wieder klein $\rightarrow$ scharfe Verteilung. (analog zum kanonischen Ensemble)

Beispiel: Ideales Gas im großkanonischen Ensemble (klassisch)

$$\begin{aligned} Y(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{z(\beta, N)}_{\text{kanonische Zustandssumme}} e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [z_1(\beta)]^N \cdot \underbrace{z^N}_{e^{\beta \mu N}} \\ &= \exp \left\{ z \cdot z_1(\beta) \right\} = \exp \left\{ \frac{V \cdot e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right\}. \end{aligned}$$

Wir werden später explizit zeigen, daß dieses Ensemble dieselben Observablen $E(T), \dots$ liefert wie das kanonische oder mikrokanonische Ensemble.

Zusammenfassung – statistische Ensemble

Ensemble	Statistik
mikrokanonisch	$\Omega(E, V, N) = \sum_r 1$
kanonisch	$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \Omega(E, V, N) e^{-\beta E}$
großkanonisch	$Y(T, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$

Laplace-Transformation $f(x) \rightarrow \int_0^\infty dx e^{-px} f(x) = g(p)$