23.11.

Heute $16^{00}$ c.t.

PN 202 Prof. S. Orlic

„Licht und Information"

23.11.

Zustandssumme $Z_1 = \dfrac{L^d}{\lambda^d}$ d: Dimension

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_1 k_B T}\right)^{1/2} \quad ; \quad V = L^d$$

$$Z_{gesamt} = \prod_{i=1}^{N} Z_i = \prod_{i=1}^{N} \left(\frac{L}{\lambda_i}\right)^d = \prod_{i=1}^{N} \frac{V}{\lambda_i^d}$$

$$Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}, \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

Freie Energie $F = -\frac{1}{\beta}\ln Z$

$$\boxed{e^{-\beta F} = Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}}$$

$$
\begin{aligned}
F(T,V,N) &= -k_B T \ln Z \\
&= -k_B T \sum_{i=1}^{N} \ln \frac{V}{\lambda_i^d} \\
&= -k_B T \left[ N \ln V - \frac{d}{2} \sum_{i=1}^{N} \ln \frac{2\pi\hbar^2}{m_i k_B T} \right]
\end{aligned}
$$

$$dF = -S\,dT - p\,dV$$

$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = k_B T \frac{N}{V}$$

$$\boxed{pV = N k_B T}$$

therm. Zust.gl.
des idealen Gases
mikroskopisch hergeleitet

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = k_B \sum_{i=1}^{N} \ln \frac{V}{\lambda_i^d} + \frac{Nd}{2} k_B$$

$$U = F + TS = N \frac{d}{2} k_B T \Leftarrow$$ nur von T abhängig

$$\Rightarrow C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,N} = \frac{d}{2} k_B N$$

d=3: $$\boxed{C_V = \frac{3}{2} k_B N}$$ gute Leistung!

Mikrokanonische Gesamtheit
( " " Ensemble )

Ensemble-Begriff: Zeitmittel über ein System $\longmapsto$ „Scharmittel" (stat. Mittel) über viele Systeme

Jetzt abgeschlossene Systeme, Gesamtenergie $E = \text{const}$

Shannon-Information, $J[p_\alpha] = \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha$

jetzt $p_\alpha = \text{const}\ \delta_{E,E_\alpha}$
($E$ diskret)

$J[p_\alpha]$ minimieren $\Rightarrow$

$$0 = \sum_\alpha \delta_{E,E_\alpha}\left(\ln p_\alpha + 1 + \lambda\right)\delta p_\alpha$$

$$\Rightarrow \quad p_\alpha = e^{-1-\lambda}\ \delta_{E,E_\alpha}$$

Normierung: $\sum_\alpha p_\alpha = 1 \rightarrow p_\alpha = \dfrac{\delta_{E,E_\alpha}}{\Omega(E,N)}$

$$\boxed{\Omega(E,N) \equiv \sum_\alpha \delta_{E,E_\alpha}}$$
mikrokanon. Zustandssumme

Entropie $S[p_\alpha] = -k_B \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha$

$$= k_B \ln \Omega(E,N)$$

(Boltzmann) $$\boxed{S_B(E,N) = k_B \ln \Omega(E,N)}$$

$\Omega$: Anzahl aller Mikrozustände des $N$-Teilchensystems mit fester Gesamtenergie $E$.

Zsh mit der kanonischen Verteilung $\delta_{E,E_\alpha}$

$$Z(\beta,N) = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}$$

$$= \sum_E \delta_{E,E_\alpha} \sum_\alpha e^{-\beta E}$$

$$= \underbrace{\sum_E \sum_\alpha \delta_{E,E_\alpha}}_{\Omega(E,N)} e^{-\beta E}$$

$$\Rightarrow \left\| \; Z(\beta,N) = \sum_E \Omega(E,N)\, e^{-\beta E} \; \right\|$$

kan. mikrokan. Zustandssumme

Definition:
$$\sum_\alpha \delta(E-E_\alpha) \equiv \nu_N(E)$$

$N$-Teilchen Zustandsdichte

$$\Rightarrow Z(\beta,N) = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}$$

$$= \int dE \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}\, \delta(E-E_\alpha)$$

$$= \int dE\, \nu_N(E)\, e^{-\beta E}$$

$$Z(\beta,N) = \sum_E \Omega(E,N)\, e^{-\beta E}$$

$$\underbrace{Z(i\beta,N)}_{\text{kan.}} = \int dE\, \underbrace{\nu_N(E)}_{\text{mikrokan. Zustandsdichte}} e^{-i\beta E}$$

Für kontinuierliche Energien $E$ ist $\Omega(E,N)$ durch $\nu_N(E)$ ersetzt worden.

Entsprechend sind die W. für Zustände $\alpha$

$$p_\alpha = \frac{\delta_{E,E_\alpha}}{\Omega(E,N)} \longmapsto p_\alpha = \frac{\delta(E-E_\alpha)}{\nu_N(E)}$$

denn $\displaystyle\sum_\alpha p_\alpha = \frac{\sum_\alpha \delta(E-E_\alpha)}{\nu_N(E)} = \underline{1}$

Damit

$$\nu_N(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\beta\, Z(-i\beta,N)\, e^{i\beta E}$$

<u>Zustandsdichte</u> $\displaystyle\sum_\alpha \delta(E-E_\alpha) = \nu_N(E)$

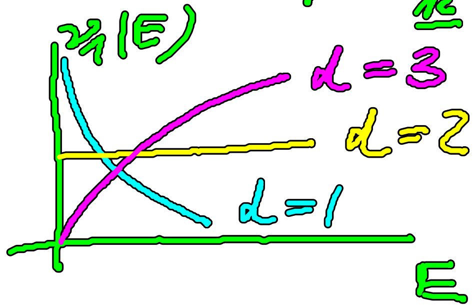
für N-Teilchen

$N=1$ : z.B. in $d=3$, freie Elektronen

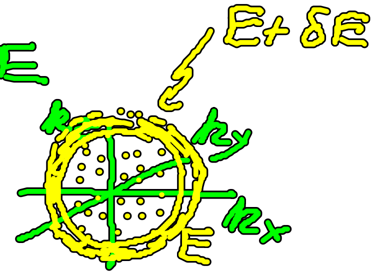
$$\alpha = \underline{k} = (k_x, k_y, k_z)$$

$$\nu_1(E) = \sum_{\underline{k}} \delta(E - E_{\underline{k}}) = \sum_{\underline{k}} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)$$

Aufgabe $d=1$, $d=2$, $d=3$




Im Limes $V \to \infty$




1-Teilchen

$\#$ der Zustände in $[E, E+\delta E]$
$$= \int_E^{E+dE} \nu_1(E')\,dE'$$

Für $N = 10^{20}$ $\quad \alpha = k_1, k_2, \ldots, k_{10^{20}}$

$$E = E_{k_1} + E_{k_2} + \ldots + E_{k_N}$$

hochdimensionale Kugeloberfläche

Nicht-wechselwirkende N-Teilchensysteme

$$\nu_N(E) = \sum_{\alpha_1, \ldots, \alpha_N} \delta\left(E - E_{\alpha_1} - E_{\alpha_2} - \ldots - E_{\alpha_N}\right)$$

$$= \sum_{\alpha_N} \left( \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_{N-1}} \delta(E \;\ldots\; - E_{\alpha_N}) \right)$$

$$= \int dE' \sum_{\alpha_N} \nu_{N-1}(E')\, \delta(E - E_{\alpha_N} - E')$$

$$\ldots = \int dE' \, \nu_1^{(N)}(E-E') \, \nu_{N-1}(E')$$

Faltungsintegral

$$= \int dE' dE'' \ldots dE^{(N-1)} \, \nu_1^{(N)}(E-E') \, \nu_1^{(N-1)}(E'-E'') \ldots$$

$$\cdot \, \nu_1^{(1)}(E^{(N-1)})$$

N-1 faches Faltungsintegral

Faltungssatz

$$Z(i\beta, N) = \int_{-\infty} dE \, \nu_N(E) \, e^{-i\beta E}$$

$$= Z^{(1)}(i\beta, 1) \, Z^{(2)}(i\beta, 1) \ldots Z^{(N)}(i\beta, 1)$$

Produkt der N Zustandssummen

$$Z(\beta, N) = \prod_{i=1}^{N} Z^{(i)}(\beta, 1)$$

hätten wir einfacher bekommen können!

$$Z(\beta, N) = \sum_{\alpha_1, \ldots \alpha_N} e^{-\beta(E_{\alpha_1} + \ldots + E_{\alpha_N})}$$

$$= Z^{(1)}(\beta, 1) \cdot \ldots \cdot Z^{(N)}(\beta, 1)$$

kanonische Zustandssumme einfacher auszurechnen!

<u>Fluktuationen der Energie im kanon. Ensemble</u>

- Mittelwert = innere Energie $U = \langle E \rangle$

$$= \sum_\alpha E_\alpha \, p_\alpha = \sum_\alpha E_\alpha \frac{e^{-\beta E_\alpha}}{Z(\beta, N)}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \underbrace{Z(\beta,N)}_{\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}} = +\frac{\partial}{\partial\beta} \beta F$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

$\Rightarrow$ Wir haben eine W-Verteilung (Dichte) $p(E)$ für die Energien im kanon. Ensemble

$$p_E = \frac{\Omega(E,N)\, e^{-\beta E}}{Z(\beta,N)}$$

$$\left\| \quad p(E) = \frac{\nu_N(E)\, e^{-\beta E}}{Z(\beta,N)} \quad \right\|$$

Wir zeigen, daß für $N \to \infty$ $p(E)$ gegen eine Gauß-Verteilung strebt