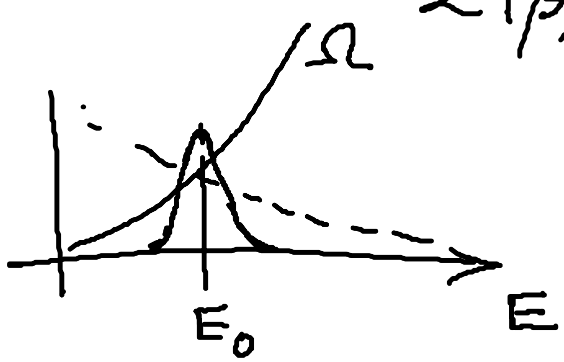
Vorlesung: Kumulanten. Klassischer Limes

$$p_E = \frac{\Omega(E,N)\, e^{-\beta E}}{Z(\beta,N)} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$



Boltzmann-Entropie

$$p_E = \frac{e^{-\beta E + \ln \Omega}}{Z} = \frac{e^{-\beta f_B(E)}}{Z}$$

$$f_B(E) = E - T S_B(E,N)$$

Bestimme Maximum E_0 von $f_B(E)$!

E hat nur diskrete Werte. Jetzt kontinuierlich fortsetzen zu beliebigen Energien E

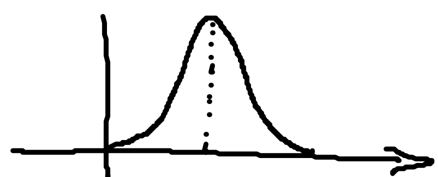
$$\Rightarrow 0 = \frac{d}{dE} f_B(E) = 1 - T \left.\frac{\partial S_B(E,N)}{\partial E}\right|_{N, E=E_0}$$

Vergleich mit TD: $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Rightarrow$

identifiziere $\frac{\partial S_B}{\partial E} = \frac{1}{T}$ also $S_B = S$

$E_0 = U$,

U : innere Energie der TD.



$\langle E \rangle = E_0 = U$

Breite der Verteilung:

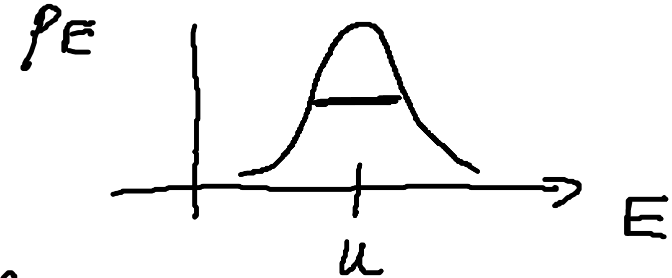
2. Abl. von $f_B(E)$:

$$\left. f''_B(E)\right|_{E=U} = -T \left.\frac{\partial^2 S_B(E,N)}{\partial E^2}\right|_{E=U}$$

$$= -T \frac{\partial}{\partial E}\frac{1}{T}\Big|_{E=u,V} = -T\frac{-1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial E}\Big|_{E=u,V}$$

$$= \frac{1}{T}\frac{1}{\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{E=u,V}} = \frac{1}{T C_V} \qquad C_V \equiv \left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_V$$

$$\rho_E = \frac{e^{-\beta g_B(E)}}{Z} \propto \underbrace{e^{-\frac{(E-u)^2}{2k_B T^2 C_V}}}\, e^{-\beta(u-TS)}$$



Gauß-Verteilung: $e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2}$

Wir haben: $$\boxed{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = k_B T^2 C_V}$$

Abhängigkeit von N:

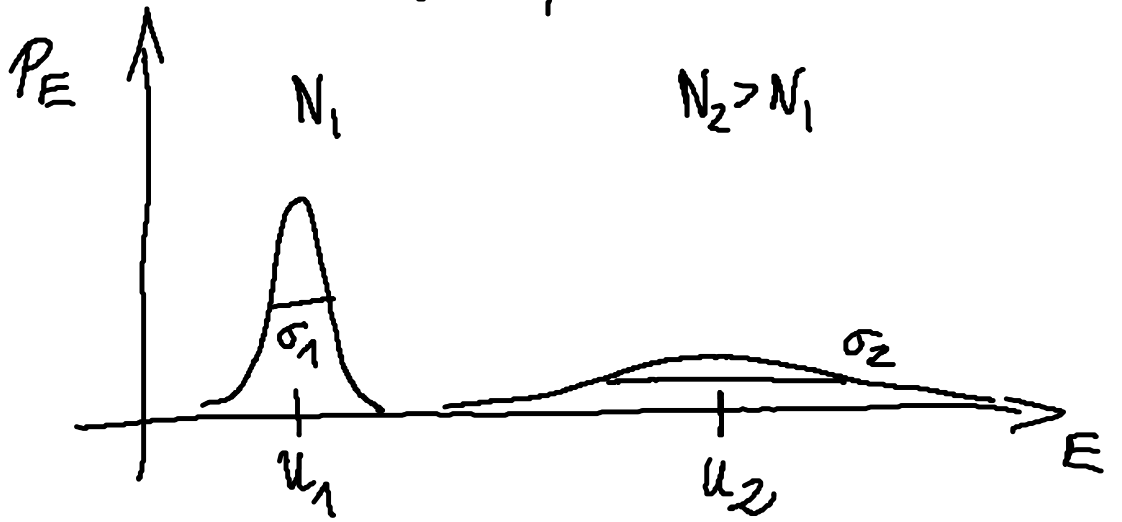
$$C_V \propto N \text{, denn } u \propto N$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\text{Breite}}{\text{Maximum}} = \frac{\sqrt{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}}{\langle E\rangle}$$

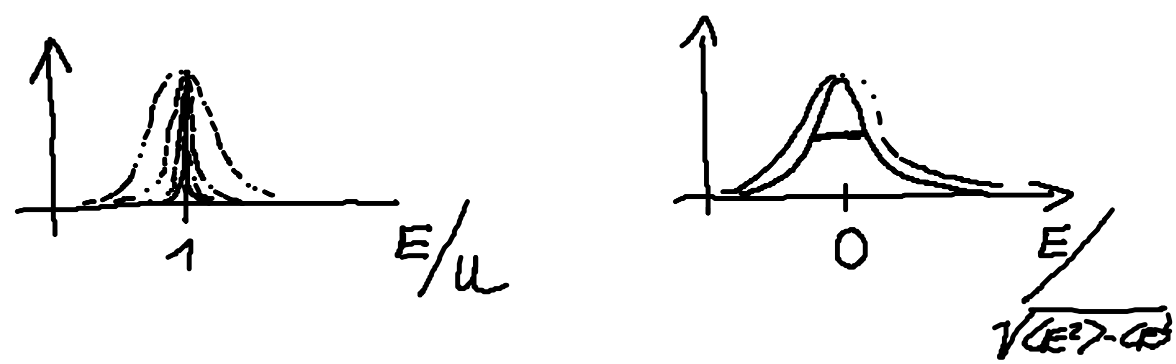
$$\propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$\xrightarrow[N\to\infty]{} 0$$

Die Verteilung wird (auf der Energieskala $U = \langle E \rangle$) immer schärfer für $N \to \infty$.



Wir zeigen:



Einschub:

Def: Kumulanten-erzeugende Funktion $f(\chi)$ einer W-Verteilung p_E ist

$$e^{-f(\chi)} = \langle e^{i\chi E} \rangle = \sum_E p_E e^{i\chi E}$$

Kumulanten:

$$-f(\chi) = \ln \langle e^{i\chi E} \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\chi)^m}{m!} \kappa_m$$

κ_m heißt m-te Kumulante. Es gilt

$$\kappa_m = -(-i)^m \frac{\partial^m}{\partial \chi^m} f(\chi) \Big|_{\chi=0}$$

Beispiel $m=1$, $m=2$:

$$\kappa_1 = \langle E \rangle$$

$$\kappa_2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$= \langle (\underbrace{E - \langle E \rangle}_{\Delta E})^2 \rangle$$

Vergleich mit den MOMENTEN $\mu_m = \langle E^m \rangle$.

2. Einschub: $p(x)$ W Dichte für Z variable X

W Dichte $P(y)$ für die Funktion

$$y = f(x)$$

$$P(y) = \int \delta(y - f(x))\, p(x)\, dx \quad \text{kont. Fall.}$$

$$P_y = \sum_x \delta_{y, f(x)}\, p_x \quad \text{diskreter Fall.}$$

Anwendung: Kumulanten-erzeugende Funktion der Energie E im kan. Ensemble

$$e^{-f(\chi)} \equiv \int dE\, p(E)\, e^{i\chi E} = \left[p(E) = \frac{e^{-\beta E}\nu_N(E)}{Z(\beta,N)}\right]$$

$$= \frac{\int dE\, e^{-\beta E}\nu_N(E)\, e^{i\chi E}}{Z(\beta,N)}$$

$$= \left[Z(\beta,N) = \int dE\, \nu_N(E)\, e^{-\beta E}\right]$$

$$= \frac{Z(\beta - i\chi, N)}{Z(\beta,N)} = e^{-\beta\left[F(\beta-i\chi,N) - F(\beta,N)\right]}$$

$$\| \; f(\chi) = \beta\left(F(\beta - i\chi, N) - F(\beta,N)\right) \; \|$$

Jetzt Taylor-entwickeln um $\chi = 0$

$$f(\chi) = -i\chi\frac{\partial}{\partial\beta}\beta F(\beta,N) - \frac{1}{2!}\chi^2\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\beta F(\beta,N) + \dots$$

$$= -i\underline{\chi}\,\mathcal{U} - \frac{1}{2}\underline{\chi^2}\,(-)\,k_B T^2 C_V + O(\chi^3)\dots$$

<u>Aufgabe</u> (Nachrechnen)

alle Vorfaktoren sind Ableitungen der freien Energie $F \propto N$

Alle Kumulanten sind $\propto N$.

Einführung einer neuen, dimensionslosen Energie

$$\varepsilon \equiv \frac{E-\mathcal{U}}{\sqrt{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}} \equiv \frac{E-K_1}{\sqrt{K_2}}$$

Jetzt zeigen: ε ist für $N \to \infty$ normalverteilt mit Mittel 0 und Breite 1.

Kumulantenerz. Fkt. für ε:

$$e^{-K(\chi,N)} = \int d\varepsilon\, P(\varepsilon)\, e^{i\chi\varepsilon} =$$

$$= \int d\varepsilon \int dE\, \delta\left(\varepsilon - \frac{E-K_1}{\sqrt{K_2}}\right) e^{i\chi\varepsilon} p(E)$$

$$= \int dE\, p(E)\, e^{i\chi\left[\frac{E-K_1}{\sqrt{K_2}}\right]}$$

$$= e^{-i\frac{\chi K_1}{\sqrt{K_2}}} \int dE\, p(E)\, e^{i\frac{\chi E}{\sqrt{K_2}}}$$

$$= e^{-i\frac{\chi K_1}{\sqrt{K_2}}}\, e^{-\beta\left[F\left(\beta - i\frac{\chi}{\sqrt{K_2}}, N\right) - F(\beta,N)\right]}$$

Jetzt Entwickeln von $K(\chi,N)$ um $\chi = 0$!

$$\underline{K(\chi,N)} = \cancel{i\chi\frac{K_1}{\sqrt{K_2}}} - \cancel{i\frac{\chi}{\sqrt{K_2}}\mathcal{U}} + \frac{1}{2!}\frac{\chi^2}{\cancel{K_2}}\cancel{K_2} +$$

$$+ \frac{1}{3!}\underbrace{\left(\frac{\chi}{\sqrt{K_2}}\right)^3 O(N)}\, , \quad \sqrt{K_2} = O(\sqrt{N})$$

$$= \frac{1}{2}\chi^2 + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \xrightarrow[N\to\infty]{} \underline{\frac{1}{2}\chi^2},$$

$$\Rightarrow P(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi}\int d\chi\, e^{-i\chi\varepsilon}\, e^{-K(\chi)}$$

$$\left(\text{denn } e^{-K(\chi)} = \int d\varepsilon\, P(\varepsilon)\, e^{i\chi\varepsilon}\right)$$

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi}\int d\chi\, e^{-i\chi\varepsilon - \frac{1}{2}\chi^2}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{1/2}}\; e^{\frac{i^2\varepsilon^2}{4\cdot\frac{1}{2}}} = \boxed{\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}}}$$

Gauß-integral: $\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-ax^2+bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}\, e^{+b^2/4a}$

$\Rightarrow$ Für große Teilchenzahlen $N \to \infty$ wird die Energieverteilung $P(\varepsilon)$ exakt Gaußisch.

Der klassische Limes „($\hbar \to 0$)"

$$Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = \sum_\alpha \langle\alpha| e^{-\beta\hat{H}} |\alpha\rangle$$

$$\hat{H}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$$

Hamiltonian: $\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left\{\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V(x_i)\right\} + \sum_{i,j=1}^{N} U(x_i, x_j)$

Wir benutzen eine Basis aus ebenen Wellen,

$$|K\rangle \equiv |k_1, \dots, k_N\rangle, \quad k_i \text{ d-dimens. Wellenvektor}$$

$$\hat{1\!\!1} = \sum_{k_1 \dots k_N} |k_1 \dots k_N\rangle\langle k_1 \dots k_N| = \sum_K |K\rangle\langle K|$$

(Vollständigkeitsrelation)

Jetzt Einschieben in $Z = \sum_\alpha \langle\alpha| e^{-\beta\hat{H}} |\alpha\rangle$

$$= \sum_\alpha \sum_K \sum_{K'} \langle\alpha|K\rangle\langle K| e^{-\beta\hat{H}} |K'\rangle\langle K'|\alpha\rangle$$

$$= \Big[\sum_\alpha \langle K'|\alpha\rangle\langle\alpha|K\rangle = \langle K'| \underbrace{\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|}_{1\!\!1} K\rangle = \delta_{KK'} = \delta_{k_1,k_1'} \cdots \delta_{k_N,k_N'} \Big]$$

$$= \sum_K \langle K| e^{-\beta\hat{H}} |K\rangle.$$

Jetzt ebene Wellen (für $N=1$) $\langle x|k\rangle = \varphi_k(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L^d}}$

$$\langle k| e^{-\beta\hat{H}} |k\rangle = \frac{1}{L^d} \int d^d x \; e^{-ikx} \underbrace{e^{-\beta\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)\right]} e^{ikx}}_{e^{ikx} e^{-\beta\left[\frac{1}{2m}\left(\underbrace{\hbar k}_{p} - i\hbar\vec{\nabla}\right)^2 + V(x)\right]}}$$

rüber tauschen

(ÜA)

$\hbar \to 0$

Verallgemeinerung für $N > 1$:

$$e^{-\beta \mathcal{H}} \, e^{ik_1x_1+\dots+ik_Nx_N}$$

$$= e^{ik_1x_1+\dots+ik_Nx_N} \, e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i}(\hbar k_i - i\hbar \vec{\nabla}_i)^2 + V(x_i) + \sum_{i,j=1}^{N} U(x_i, x_j)}$$

Damit wird

$$Z = \frac{1}{L^{Nd}} \sum_{k_1 \dots k_N} \int dx_1 \dots dx_N \, e^{-\beta\left[\sum_i \frac{1}{2m_i}(\hbar k_i - i\hbar\vec{\nabla}_i)^2 + V(x_i) + \sum_{ij} U(x_i x_j)\right]}$$

$$\overset{L\to\infty}{=} \frac{1}{(2\pi)^{Nd}} \int dk_1 \dots dk_N \int dx_1 \dots dx_N \, e^{-\beta[\quad]}$$

$[p_i = \hbar k_i]$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N \cdot$$

$$\cdot \, e^{-\beta\left[\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i}\left(p_i - i\hbar\vec{\nabla}_i\right)^2 + V(x_i) + \sum_{ij} U(x_i x_j)\right]}$$

Hier noch exakt. Jetzt $\hbar \to 0$ im Exponenten, d.h.

$$p_i - i\hbar\vec{\nabla} \longmapsto p_i$$

Damit

$$Z \mapsto Z_{kl} = \frac{1}{\underline{\underline{(2\pi\hbar)^{Nd}}}} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N$$

$$e^{-\beta \mathcal{H}(\{x_i, p_i\})}$$