

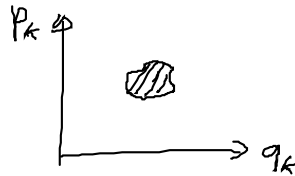
14.7 Der Satz von Liouville

a) Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasen (T)-Raum

im therm. GG:

$$\rho(q_1, \dots, p_{3v}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{v!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3v}} e^{-U(q_1, \dots, p_{3v})/k_B T} \quad (14.55)$$

... Wahrscheinlichkeitsdichte für kanon. Ensemble im Phasenraum



gibt: $\rho(q, p, t)$... im Nicht-GG! $\rightarrow$ allg. Aussagen
 $q_1 \dots q_{3v} \quad p_1 \dots p_{3v}$

b) Hamiltonsche Mechanik: $H = H(q, p, t)$... Hamilton-Fkt. des Systems

• Hamilt. Bewgl:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i=1, \dots, 3v \quad (14.56)$$

$\rightarrow$ Zeitentw. des Systems im T-Raum

$$\underline{x}(t) := [q_1(t) \dots q_{3v}(t), p_1(t) \dots p_{3v}(t)] \quad (14.57)$$

... $6v$ -dim. Vektor

• Zeitentw. Dichte ρ : „anfang der Systembahn!“

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3v} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i$$

$$(14.58) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3v} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{ \rho, H \}_{\mathcal{P}} \quad (14.58)$$

Poisson Hammer

c) Kontinuitätsgl.

- Geschw. im Γ -Raum: $6v$ -dim. Vektor

$$\underline{v} = \frac{d\underline{x}}{dt} = [\dot{q}_1(t), \dots, \dot{p}_{3v}(t)]$$

- Wahrscheinlichkeit ρ Erhalte: $\rightarrow$ Kontgl. für $\rho(\underline{x}, t)$

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \underline{v}) = 0} \quad (14.60)$$

lokale
Anlg

Wahrschlichkeitsstrom dichte
aus lokalem Vol.!

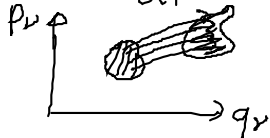
- Ensemble mit ρ = „in kompressible Flüssigkeit“

(i) Umschreibung: (14.60) $\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \underbrace{\underline{v} \cdot \text{grad} \rho}_{\frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt}} + \rho \text{div} \underline{v} = 0$

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div} \underline{v} = 0} \quad (14.61)$$

(ii) aber: $\text{div} \underline{v} = \sum_{i=1}^{3v} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{3v} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0$

(14.61) $\rightarrow \frac{d\rho}{dt} = 0 \dots$



„Für mitbewegtes System ist Wahrschlichkeitsdichte konstant“
 $\leftrightarrow$ „in kompressible Flüssigkeit“

... Satz von Liouville

- Liouville Gl.:

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0} \xleftrightarrow{(14.58)} \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}} \quad (14.62)$$

- Therm. GG:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \leftarrow \rho = \rho(H(q, p))!}$$

... gilt für Boltzmann verteilg

Beweis: $\{H, \rho(H)\} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \{H, H\} = 0$

15. Anwendungen des kanonischen Ensembles

15.1. Die Zustandsdichte

a) allg. Definition

Zustandssumme: $Z = \sum_s e^{-U_s/k_B T}$

$$\xrightarrow{\Delta U_s/k_B T \ll 1} \left[Z = \int_{U_{\min}}^{\infty} e^{-U_s/k_B T} D(U) dU \right] \quad (15.1)$$

... Zustandsintegral

$D(U)$... Zustandsdichte

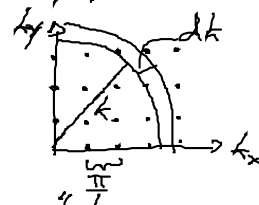
$D(U) dU$... Anzahl von Energie-Zuständen im Intervall $[U, U+dU]$

b) Beispiel: Teilchen im Würfel: $V = L^3$ vgl. Kap. 14.4a)

• Wellenvektor: $\underline{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, $n_i = 1, 2, \dots$

Einteilchen-Energie

$$U(\underline{k}) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \leftrightarrow \boxed{k = \sqrt{\frac{2mU}{\hbar^2}}} \quad (15.2)$$



• Abzählung der Zustände: $\frac{\pi}{L} \ll k \dots$ Quasikontinuum

(i) k -Volumen pro Zustand $(\frac{\pi}{L})^3$

(ii) Anzahl der Zustände in Kugelschale: Radius k , Dicke dk

$$D(k) dk = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{(\pi/L)^3} \rightarrow \boxed{D(k) = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2} \quad (15.3)$$

... Zustandsdichte in k

$\uparrow$
nur $n_i > 0$

(iii) $U \sim k^2 \rightarrow D(U) dU = D(k) dk$

$$\rightarrow \boxed{D(U) = D(k) \frac{dk}{dU} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{U}} \quad (15.4)$$

$\frac{V}{2\pi^2} \frac{2mU}{\hbar^2}$ $\frac{1}{\sqrt{2k^2 U}}$

Bem: 3D: $D(U) \sim \sqrt{U}$

$$\left. \begin{aligned} 2D: D(k) &= \frac{L^2}{2\pi} k \rightarrow D(U) = \frac{L^2}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2} = \text{konst} \\ 1D: D(k) &= \frac{L}{\pi} \rightarrow D(U) = \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 U}} \sim \frac{1}{\sqrt{U}} \end{aligned} \right\} \quad (15.5)$$

c) Teilchen unter period. Randbed.

• statt Kasten $V = L^3 \rightarrow$ period. Fortsetzung von V
 $\rightarrow$ keine Oberflächeneffekte

• Einteilchen Wellenfunkt.: $\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$

freies Teilchen: $\psi(r) = \frac{1}{L^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \stackrel{!}{=} \frac{1}{L^3} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \vec{k}_j L)}$

$$\rightarrow \vec{k}_j L = 2\pi n_j \rightarrow \boxed{\vec{k}_j = \frac{2\pi}{L} n_j} \quad (15.6) \quad , n_j \in \mathbb{Z}$$

... erlaubte $\vec{k}$ -Vektoren

• Vgl. zu Kasten: $\vec{k}_j = \frac{2\pi}{L} n_j \quad , n_j = 1, 2, \dots > 0$

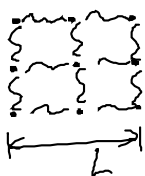
$\rightarrow$ pro Dim. dieselbe Anzahl an Zuständen

$$\rightarrow \boxed{D(k) = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 \quad \& \quad D(u) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [u]} \quad (15.7)$$

für period. Randbed. / Kasten

15.2 Das Debye-Modell für Gitterschwingungen

• Modellsystem: Festkörper $V = L^3$



M Atome im Kristall, harm. gekoppelt

$q_i \dots$ Ortskoord.

$p_i \dots$ Impuls "

$\rightarrow$ Normal Koord

$\rightarrow$ 3M entkoppelte harm.

Oszillatoren

Normalschwingungen

(vgl. Klass. Mech.)

• QM: Energieeigenwerte

$$U(n_1, \dots, n_{3M}) = \sum_{i=1}^{3M} \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (15.8)$$

Eigenfrequenz

Anzahl der Phononen in

$i = (s, \vec{k})$

Polarisation
(long/transv.)

Wellenvektor
mit $\vec{k}_j = \frac{2\pi}{L} n_j$!

a) Zustandsdichte

- Dispersionsrelation:
(akust. Phononen)

$$\omega_i = \omega(s, \underline{k}) = c \cdot k$$

Schallgeschw.

Debye-Annahme: c unabh. von s

- Zustandsdichte im ω -Raum:

$$D(\omega) = D(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (15.10)$$

$(15.7) \quad \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 \quad \frac{1}{c}$
 $\uparrow$
 von s

b) Debye-Frequenz & Temperatur:

- $3M$ -Moden: $\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3M$

$$\xrightarrow{(15.10)} \quad \omega_D = \left(6\pi^2 \frac{M}{V} \right)^{1/3} c \quad (15.11)$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_{\text{Atomdichte}} \dots \text{Debye-Frequenz}$

- Debye-Temp: $k_B \Theta := \hbar \omega_D \quad (15.12)$

Bsp: Fe: $\Theta = 470 \text{ K}$, K: $\Theta = 91 \text{ K}$

c) Zustandssumme:

- Moden: $i = (s, \underline{k})$ unabh. voneinander

→ Einzelmode-Zustandssumme:

$$(i) \quad U(n_i) = \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

$$(ii) \quad z(s, k) = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\hbar \omega_i n_i / k_B T}$$

Energie Nullpunkt bei $n_i = 0$

geometrische Reihe: $\rightarrow z(s, k) = \frac{1}{1 - e^{-\hbar \omega_i / k_B T}} \quad (15.13)$

- (iii) Wahrscheinlichkeit für n_i Phononen/Schwingungsquanten

$$P(s, \underline{k}, n_i) = e^{-n_i \hbar \omega_i / k_B T} (1 - e^{-\hbar \omega_i / k_B T})$$

• Zustandssumme gesamt: vgl. Kap. 14.3

$$Z = \prod_{s,k} z(s,k) = \prod_{s,k} (1 - e^{-\hbar \omega_{s,k}/k_B T})^{-1} \quad (15.16)$$

$$\rightarrow \ln Z = \sum_{s,k} \ln (1 - e^{-\hbar \omega_{s,k}/k_B T})^{-1} = \int_0^{\omega_D} \ln (1 - e^{-\hbar \omega/k_B T})^{-1} D(\omega) d\omega$$

d) Spezifische Wärme

• innere Energie:

$$\left[U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega e^{-\hbar \omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar \omega/k_B T}} D(\omega) d\omega \right] \quad (15.17)$$

• spezif. Wärme: 1 Mol! $V \dots$ Molvolumen

$$(i) \quad c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 e^{\hbar \omega/k_B T}}{[e^{\hbar \omega/k_B T} - 1]^2} D(\omega) d\omega$$

mit $D(\omega) = \dots$

$$= \frac{3V \hbar^2}{2\pi^2 c^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar \omega/k_B T}}{(\dots)^2} d\omega \quad (15.12)$$

$$(ii) \text{ Substitution: } x := \frac{\hbar \omega}{k_B T}, \quad d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx, \quad \boxed{x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta}{T}}$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ & \downarrow \text{1 Mol: } M=L \\ & R = M k_B = L k_B \\ & \omega_D \text{ aus (15.11)} \end{aligned}$$

$$(iii) \text{ Endform: } \boxed{c_v = \frac{9R}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx} \quad (15.13)$$

... innere spezif. Wärme

Dis Gussian:

(1) $T \rightarrow \infty$: $T \gg \Theta$, $x_D \rightarrow 0$

$$C_V \approx \frac{9R}{x_D^3} \int_0^{x_D} x^2 dx \rightarrow \boxed{C_V \approx 3R} \quad (15.20)$$

Taylor in x
 $e^x - 1 \approx x$
 $e^x \approx 1$

(2) $T \rightarrow 0$, $T \ll \Theta$, $x_D \rightarrow \infty$

Schreibe um (15.17) $\xrightarrow{\text{mit } D(\omega)}$ $U = \frac{3V \hbar^2}{2\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$

$\rightarrow \boxed{U = \frac{3\pi^4 R}{5\Theta^3} T^4} \rightarrow \boxed{C_V = \frac{12}{5} \pi^2 R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \sim T^3}$ $\xrightarrow{\frac{\pi^4}{15}, x_D \rightarrow \infty}$

$C_V/3R$

