

System A
Bad B

$$E_{\text{tot}} = \langle E_A \rangle + \langle E_B \rangle$$

Bemerkung: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{\text{WW}}$
 Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ des zusammengesetzten Systems hat einen Wechselwirkungsanteil $\mathcal{H}_{\text{WW}}$, dieser soll vernachlässigbar sein

Es sei $\Omega_{\text{tot}}(E_A)$: Anzahl zugänglicher Zustände vom Gesamtsystem A + B, wenn in A Energie E_A

$\Rightarrow$ Wahrscheinlichkeit für $\Omega_{\text{tot}}(E_A)$ ist

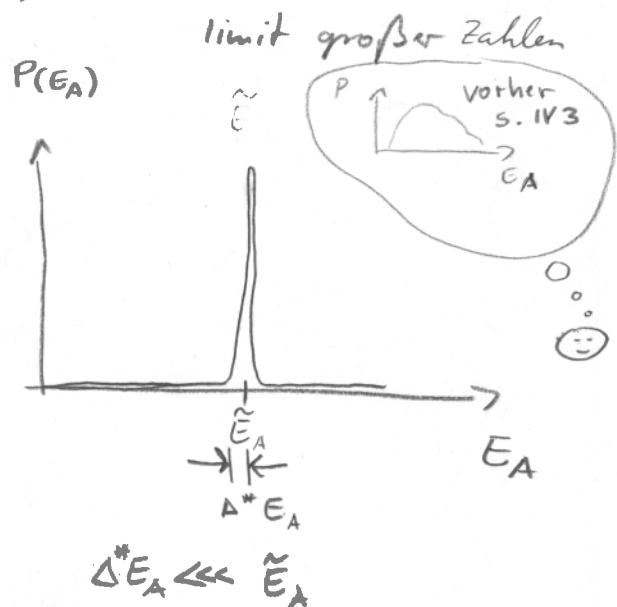
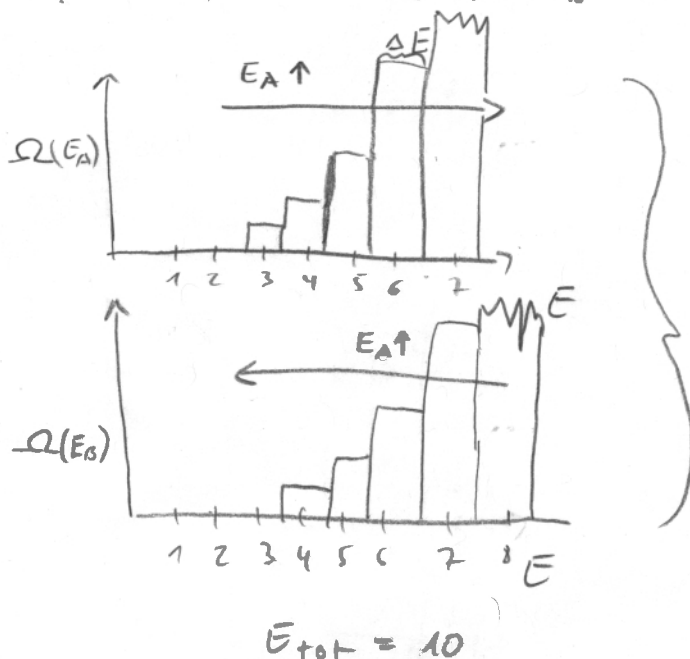
$$P(E_A) = C \Omega_{\text{tot}}(E_A) \quad \text{mit}$$

$$C^{-1} = \Omega_{\text{tot}} = \sum_{E_A} \Omega_{\text{tot}}(E_A)$$

(Wahrscheinlichkeit das zusammengesetzte System mit E_A vorzufinden ist proportional der u.d.U. zugänglichen Zuständen)

Es sei $\Omega_A(E_A)$ und $\Omega_B(E_B) = \Omega_B(E_{\text{tot}} - E_A)$ definiert analog zu $\Omega_{\text{tot}}(E_A)$ (s.o.).

$$P(E_A) = C \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_{\text{tot}} - E_A)$$



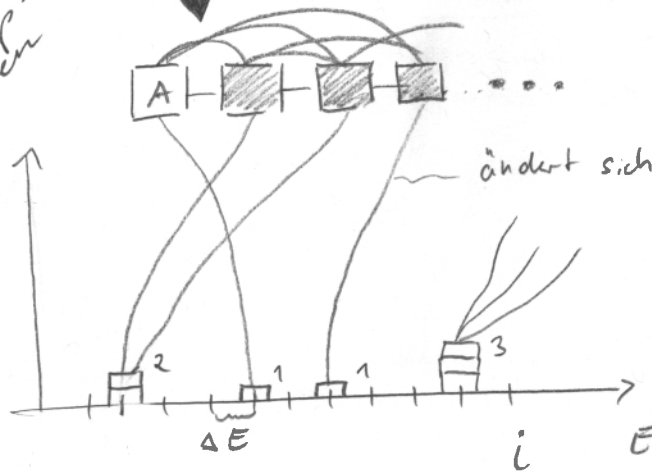
Warum gibt es den super scharfen Peak?

Maxwell - Boltzmann - Verteilung

②

- Trick:
1. Wärmebad sei aus zu A identischen Kopien aufgebaut
 2. Alle Untersysteme (inklusive A) seien direkt mit einander im Kontakt.

Besetzungszahlen n_i



N (fest!); E_{tot} sei auch konstant

ändert sich mit der Zeit

$$\sum_{i=1}^m n_i = N$$

$$\sum_{i=1}^m n_i E_i = E_{tot}$$

Beispiel mit kleinen Zahlen

$$N = 2$$

$$i = \{1, 2, 3\}$$

$$(m = 3)$$

Fall 1

$$n_1 = 2$$

$$n_2 = 0$$

$$n_3 = 0$$

Fall 2

$$n_1 = 1$$

$$n_2 = 1$$

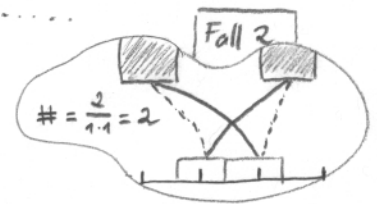
$$n_3 = 0$$

Fall 3

$$\vdots$$

$$\vdots$$

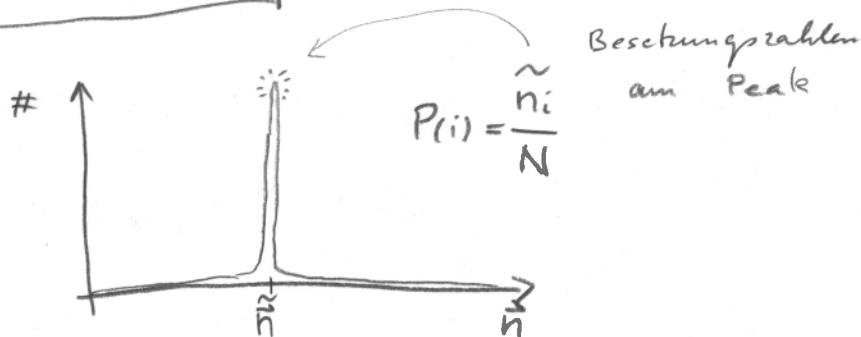
$$\vdots$$



Frage: Gegeben sei festes Tupel von Besetzungszahlen $\vec{n} \equiv \{n_i | i=1, \dots, m\}$, wieviele Zuordnungen von N Systemen auf m Zellen.

$$\# = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

Permutationen (beachte $0! = 1$)



Wir bestimmen nun dieses besondere Tupel von Besetzungszahlen $\vec{n}$.

Wie? Wir müssen , das Maximum von $\#$ finden, wobei

$$\sum_{i=1}^m n_i - N = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^m n_i E_i - E_{tot} = 0 \quad \text{als Nebenbedingung gilt!}$$

Trick: statt Maximum von # suchen wir jenes von $\log \#$

$$\log \# = \log N! - \sum_i \log n_i!$$

$$= N \log N - N - \left(\sum_i n_i \log n_i - n_i \right)$$

$$= N \log N - \sum_i n_i \log n_i$$

$$= -N \sum p(i) \log p(i)$$

$$N! \approx N^N e^{-N} \quad \text{vgl. Übung}$$

$$\log N! \approx N \log N - N$$

mit $n_i = NP(i)$ wird aus Klammer:

$$N \sum p(i) \log(p(i) N) - p(i)$$

$$= N \sum p(i) \log p(i) + N \sum p(i) \log N$$

Das bewährte Verfahren zur Maximierung von einer Funktion vieler Variabler, unter Nebenbedingungen:

Variationsmethode mit Lagrangemultiplikatoren

$$\frac{\partial}{\partial p(i)} \left(- \sum_i p(i) \log p(i) - \alpha \left(\sum_i (p(i)) - 1 \right) - \beta \sum_i (E_i p(i)) - \bar{E} \right) =$$

$$- \log p(i) - 1 - \alpha - \beta E_i \Rightarrow$$

$$p(i) = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_i}$$

$$p(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad (1)$$

Boltzmann Verteilung

Was ist Z ? (Lagrangemultiplikator muß Nbd. erfüllen)

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2)$$

Kanonische Zustandssumme

(4)

Was ist β ?Noch eine Nebenbedingung: E_{tot} erhalten

$$\frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} E_i = E \quad (\text{beachte } E \equiv \bar{E})$$

Gleichung für β bei gegebener mittlererEnergie $E = \frac{E_{\text{tot}}}{N}$. Oft wird aber $E(\beta)$ gesucht, d.h. β ist gegeben!

Vereinfachen:

$$-\frac{1}{Z} \sum \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i} = \boxed{E = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta}} \quad \text{③} \quad \text{mittlere Energie}$$

"log Z" kommt so häufig vor, wir geben ihm einen neuen Namen, d.h.

$$\boxed{F = - \frac{\log Z}{\beta}} \quad \text{④} \quad \text{Freie Energie (Helmholtz Potential)}$$

Beziehungen zwischen Entropie, Energie und freie Energie

$$S = - \sum_i p(i) \log(p(i)) \quad \text{①} \Rightarrow$$

$$S = \sum \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} (\beta E_i + \log Z) \quad \text{③} \Rightarrow$$

$$S = \beta E + \log Z = \beta (E - F)$$

$$\boxed{TS = E - F}$$

Achtung
Einheiten
nächste Seite!

Hinweis Einheiten: $S = k_B \dots$ und $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$k_B T \frac{S}{k_B} = \frac{1}{\beta} S$$

hebt sich heraus! $\Rightarrow$ Rechnung vorher

war aber eigentlich mit T in Einheiten von Energie

oft gegeben: T (d.h. $\frac{1}{\beta}$) und Z

$$\boxed{S = \log Z - \frac{\beta \log Z}{\partial \beta}}$$