Statistische Ensemble

Wir hatten schon das "kanonische Ensemble"

(auch Gibbs-Ensemble
Gibbs 1878)

- Mikrokanonisches Ensemble

  Gesamtheit von Systemen die im
  - isolierten Gleichgewicht sich befinden bei
  - fester Energie E. NVE-Ensemble

- kanonisches Ensemble

  Gesamtheit ... im
  - thermischen Gleichgewicht NVT-Ensemble

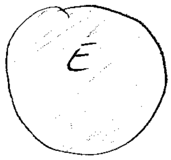
- Makrokanonisches Ensemble (großkanonisches)
  - thermisches Gleichgewicht
  - Austausch von Teilchen

  μVT-Ensemble

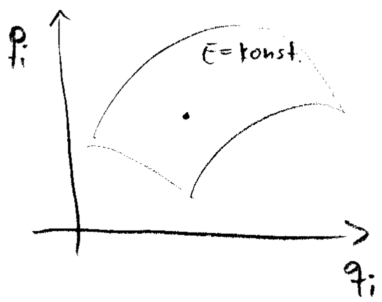
- isotherm-isobares Ensemble (kanonisch-harmonisches)
  - gegeben N
  - gegeben P
  - gegeben T

  NPT Ensemble

Mikrokanonisches Ensemble



Jedes Element im Ensemble hat:
- viele Freiheitsgrade: 3N
- festes E



Phasenraumkoordinaten: q_i und p_i $\quad i = 1, 2, \dots N$

Kurzschreibweise $\Gamma = q_i, p_i$
und $d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} dq_i\, dp_i$

aus $\dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i}$
$\dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p}$

Wie ist die Verteilungfunktion? (Und wofür brauchen wir diese überhaupt?)

$$\boxed{\rho(\Gamma) = C\,\delta(H(\Gamma) - E)} \quad (1)$$

vgl. V (1)
$\rho(E_A) = C\,\Omega_{tot}(E_A)$

Ergodenhypothese

Zeitmittel

$$\langle X \rangle_t = \lim_{\tau \to \infty} \int_0^{\tau} dt\, X(\Gamma)$$

$$\stackrel{!}{=}$$

Scharmittel

$$\langle X \rangle = \int d\Gamma\, X\, \rho(\Gamma)$$

Energieschale der Dicke δE:
Sei $E \leq H(\Gamma) \leq E + \delta E$, dann

$$C^{-1} = \int_{E \leq H(\Gamma) \leq E + \delta E} d\Gamma$$

Maß für Zahl der Energiezustände in Energieschale

$$\Omega(E) = (C\, h^{3N})^{-1}$$ für unterscheidbare Teilchen

$$\Omega(E) = (C\, h^{3N}\, N!)^{-1}$$ für ununterscheidbare Teilchen

$$\boxed{\Omega(E) = e^{\beta T S}} \quad (2)$$

vgl. V (4)
$Z = e^{-\beta F}$

Bemerkungen :

- $Z_m = \Omega(E) = e^{\beta T S}$ mikrokanonische Zustandssumme kann auch als Ausgangspunkt der Definition der Entropie gesehen werden
  $= \frac{1}{h^{3N} N!} \int\limits_{E \le H(\Gamma) \le E + \delta E} d\Gamma$

- $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$ k_B taucht nicht auf, aber klassische Schreibweise ist dies.

- Wozu δE? klassisch nicht nötig, aber praktisch für Einheiten h^{3N} statt $h^{3(N-1)}$ ...
  QM: damit $\Omega(E)$ eine kontinuierliche Fkt.

- $\rho(\Gamma) = c\, \delta(H(\Gamma) - E)$ mikrokanonische Ensemble (auch " Verteilung)

definiert Sphäre (Verallgemeinerung Kugeloberfläche)
wenn $H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} = E$

- Radius $r \sim \sqrt{E}$ für $\frac{\delta E}{E} \lll N$

$S^{3N-1} \sim r^{3N-1}$

$\Rightarrow \Omega \sim E^{\frac{3N}{2}}$ Volumen der Kugelschale δE Dimension $\frac{3N}{2}$

nun genauer ...

$$H(p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p^2}{2m} = E$$

- definiert Kugeloberfläche

Radius $r = \sqrt{2mE}$

im 3N-dimensionalen Raum

(i) $$S^{3N-1} = \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!} \quad \left(\cdot r^{3N-1}\right)$$

(Einheitskugel)

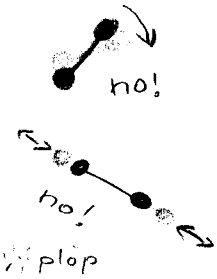
Dirac delt

(ii) $$\delta(x^2 - \alpha_1^2) = \frac{1}{2|\alpha_1|}\left(\delta(x+\alpha_1) + \delta(x-\alpha_1)\right)$$

$$\delta(\alpha_2 x) = \frac{1}{|\alpha_2|}\,\delta(x)$$

"ideales Gas" einatomig

- ausdehnungslos
  - keine Rotation
  - keine Vibration
  - kein Volumen



plop und weg

- kräftefrei
  - keine Potentiale (Wand!)
  - keine Wechselwirkung

trotzdem "inneres" thermisches Gleichgewicht

(iii) 3N-dimensionale Kugelkoordinaten Θ_{3N-1} (Winkel) ; r (Radius)

<u>mikrokanonische Zustandssumme</u>

$$\Omega = \Omega(E,V,N) = \underbrace{\frac{1}{h^{3N}N!}}_{a} \cdot \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{3N}} dq_i}_{b} \cdot \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{3N}} dp_i \; \delta\left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} - E\right)}_{c}$$

$b = V^N$ Volumen des Konfigurationsraums $\{q_i\}$

$$c = \int_{S^{3N-1}} d\Theta_{3N-1} \int_0^\infty dr \; r^{3N-1} \underbrace{\delta\left(\frac{r^2}{2m} - E\right)}_{(ii\,\alpha_1)+(ii\,\alpha_2)}$$

$$= \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!} \cdot \underbrace{\frac{\frac{1}{2}2m}{2\sqrt{2mE}}}_{ii\,\alpha_2} \cdot \left(\sqrt{2mE}\right)^{3N-1}$$

<u>Impulsintegration</u>

$$\Omega(E,V,N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}!} \frac{3N}{2E}$$

Stirling $N! = N^N \cdot e^{-N}$

$$\Omega(E,V,N) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}} \frac{3N}{2E}$$

$$S = k_B \ln \Omega = k_B N \ln\left(\frac{V}{N}\right) + k_B \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{4\pi m E}{3N h^2}\right)$$

$$+ k_B \frac{5N}{2} + \underbrace{k_B \ln\left(\frac{3N}{2E}\right)}_{\text{Ordnung: } \mathcal{O}(\ln N)}$$

$\boxed{\text{Sackur-Tetrode Gleichung}}$

(Otto Sackur brachte sich aus versehen um, beim Studium des N!)

$$S = S(E,N,V)$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P\,dV}{T} - \frac{\mu\,dN}{T}$$

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}^{-1} \; ; \quad \mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \; ; \quad P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E}$$

$$\Longrightarrow \quad T = \frac{2E}{k_B 3N}, \quad E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Longrightarrow \quad P = \frac{N k_B T}{V}, \quad PV = N k_B T$$

$$\Longrightarrow \quad \mu = k_B T \ln\left(\frac{N \lambda^3}{V}\right) \text{ mit } \lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

Thermische Wellenlänge

Umsortieren um thermische Wellenlänge zu bekommen

$$\boxed{S = k_B N \ln\left(\frac{V}{N}\cdot\left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\right) + \frac{3}{2} k_B N \left(\ln\frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{5}{3}\right)}$$

$$\frac{S}{k_B N} = \ln\left(\frac{V}{N\lambda^3}\left(\frac{2}{3}C^*\right)^{\frac{2}{3}}\right) + \frac{5}{2}$$

$E = C^* N k_B T$ $\qquad$ C^* dimensionslose Wärmekapazität

λ: Abschätzung der Quantennatur (später)

---

makrosk. Besonderheiten Quantenstatistik:

(Landau & Lifschitz: Schrödinger-Gleichung "noch hoffnungsloser" als Bewegungsgl. d. kl. Mechanik)

- Ungewöhnliche Verteilungsdichte der Niveaus im Spektrum der Eigenwerte der Energie