Also $\hat{\varrho}_1 = \mathrm{Sp}_2 \dfrac{\delta(\hat{H}-E)}{\Omega_{1+2}(E)}$.

Da ((*), Satz 21)

$$\Omega_2(\tilde{E}) = \mathrm{Sp}_2\, \delta(\hat{H}_2 - \tilde{E})$$

$$\Rightarrow \quad \hat{H}_2 - \tilde{E} = \hat{H} - E = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 - E \quad \Rightarrow \tilde{E} = E - \hat{H}_1$$

$$\Rightarrow \quad \hat{\varrho}_1 = \frac{\Omega_2(E-\hat{H}_1)}{\Omega_{1+2}(E)} = \frac{\Omega_2(E-\tilde{E}_1+\tilde{E}_1-\hat{H}_1)}{\Omega_{1+2}(E)}$$

Wir entwickeln nun um $\tilde{E}_1 - \hat{H}_1$:

$$\ln \Omega_2(E-\tilde{E}_1+\tilde{E}_1-\hat{H}_1) \simeq \ln \Omega_2(E-\tilde{E}_1) + (\tilde{E}_1-\hat{H}_1)\underbrace{\frac{\Omega_2'(E-\tilde{E}_1)}{\Omega_2(E-\tilde{E}_1)}}_{\frac{1}{k}\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\big|_{E-\tilde{E}_1} = \frac{1}{kT}}$$

„e hoch"

$$\Rightarrow \Omega_2(E-\tilde{E}_1+\tilde{E}_1-\hat{H}_1) \simeq \Omega_2(E-\tilde{E}_1)\, e^{(\tilde{E}_1-\hat{H}_1)/kT}$$

$\Rightarrow$ kanonische Dichtematrix

$$\hat{\varrho}_1 = \hat{\varrho}_K = \frac{\Omega_2(E-\tilde{E}_1)}{\Omega_{1+2}(E)}\, e^{(\tilde{E}_1-\hat{H}_1)/kT}$$

$$= \frac{\Omega_2(E-\tilde{E}_1)}{\Omega_{1+2}(E)}\, e^{\tilde{E}_1/kT}\, e^{-\hat{H}_1/kT}$$

$$\hat{\varrho}_K = \frac{1}{Z}\, e^{-\hat{H}_1/kT} \qquad (*)$$

Def $\quad Z = \dfrac{\Omega_{1+2}(E)}{\Omega_2(\tilde{E}_2)}\, e^{-\tilde{E}_1/kT} \qquad \tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$

Zustandssumme

Da
$$Sp_1\, \hat{\rho}_K = 1$$

$$\Rightarrow \quad Sp_1\, \hat{\rho}_K = \frac{1}{Z}\, Sp_1\, e^{-\hat{H}_1/kT} = 1$$

$$\Rightarrow \quad Z = Sp_1\, e^{-\hat{H}_1/kT}$$

- System 2 (Wärmebad) muß garnicht mehr explizit betrachtet werden; dient nur dazu, System 1 auf Temperatur T zu halten

- Zustandssumme ist lediglich Normierungsfaktor, beinhaltet aber schon die gesamte Physik

- Für Observable $\hat{A}$, die nur auf System 1 wirkt
$$\langle A \rangle = Sp_1\left[\left(Sp_2\, \hat{\rho}_{MK}\right)\hat{A}\right] = Sp_1\, \hat{\rho}_K\, \hat{A}$$

- Wie immer $(Sp \to \int d\Gamma) \Rightarrow$ klassisch

$$\rho_K(q_1, p_1) = \int d\Gamma_2\, \rho_{MK}$$
$$= \frac{\Omega_2(E - H_1(q_1, p_1))}{\Omega_{1+2}(E)}$$
$$= \frac{1}{Z}\, e^{-H_1(q_1, p_1)/kT}$$

mit $\quad Z = \int d\Gamma_1\, e^{-H_1(q_1, p_1)/kT}$

(Zustandsintegral).

Beispiel: Barometrische Höhenformel

System 1: ein klassisches Teilchen
System 2: Umgebung, am aktuellen Ort des Teilchens; Temperatur T, $\beta = \frac{1}{kT}$

$$\rho_K(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})\right)}$$

Integration über Ort $\rightarrow$ Impulsverteilung

$$w(\vec{p}) = C\, e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}$$

Mit $w(\vec{p})\, d^3p = w(\vec{p})\, p^2\, dp\, \underbrace{d\Omega}_{\text{Raumwinkel}}$

folgt für die Verteilung (winkelintegriert)

$$\int d\Omega\, w(\vec{p})\, p^2\, dp = \tilde{w}(p)\, p^2\, dp = 4\pi C\, e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}\, p^2\, dp$$

(entspricht Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung).

Integration über Impulse $\rightarrow$ Ortsverteilung

$$w(\vec{r}) = C'\, e^{-\beta V(\vec{r})}$$

Für $V(\vec{r}) = mgz$ (Schwerefeld)

und mit der idealen Gas Zustandsgleichung

$$PV = NkT \Rightarrow P = n\,kT$$

Da Dichte $n \sim w(\vec{r})$

$$\Rightarrow \quad P = C'' e^{-mgz/kT} \cdot kT$$

Bei $z=0$ $\quad P_0 = C''\,kT$

$$\Rightarrow \quad P = P_0\, e^{-mgz/kT}$$

Barometrische Höhenformel

– Hierbei wurde angenommen, daß T konstant bleibt! Stimmt nur bei nicht zu großen Höhenunterschieden.

<u>Entropie des kanonischen Ensembles</u>

$$S_K = -k\,\mathrm{Sp}\,\hat{\rho}_K \ln \hat{\rho}_K$$

Index 1 überall weggelassen

$$= -k\,\mathrm{Sp}\left\{\hat{\rho}_K \left(\ln e^{-\hat{H}/kT} - \ln Z\right)\right\}$$

$$= -k\,\mathrm{Sp}\left\{-\hat{\rho}_K \frac{\hat{H}}{kT} - \hat{\rho}_K \ln Z\right\}$$

$$= \mathrm{Sp}\left\{\hat{\rho}_K \frac{\hat{H}}{T} + \hat{\rho}_K\, k \ln Z\right\}$$

$$= \frac{1}{T}\overline{E} + k\ln Z \quad , \quad \overline{E} = \langle H \rangle$$

Wir können nun wieder die Ungleichung (*), Seite 29 heranziehen:

$$\mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}_1) \leq \mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\ln\hat{\rho})$$

$$-k\,\mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}_1) \geq -k\,\mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}) = S[\hat{\rho}]$$

also wenn sowohl $\hat{\varrho}$ als auch $\hat{\varrho}_k$ Ensembles mit mittlerer Energie $\overline{E}$ beschreiben

$$S[\hat{\varrho}] \leq -k\, Sp(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}_k)$$
$$= \frac{\overline{E}}{T} + k \ln Z = S_k \qquad (*)$$

→ von allen Ensembles mit gleichem $\overline{E}$ hat das kanonische die größte Entropie (und ist daher am vorurteil-freiesten).

<u>Herleitung des kanonischen statistischen Operators aus der Extremalisierung der Entropie</u>

Entropie = Maß für fehlende Information
→ Entropie muß für vorgegebenes Wissen maximiert werden, um so vorurteilsfrei wie möglich zu bleiben

Wir wissen:
$$S = -k\, Sp(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho})$$
$$\overline{E} = Sp(\hat{\varrho} \hat{H})$$
$$Sp(\hat{\varrho}) = 1$$

Variation (mit Lagrangeparametern α, β)

$$\delta(Sp\, \hat{\varrho} \ln \hat{\varrho} + \alpha\, Sp\, \hat{\varrho} + \beta\, Sp\, \hat{\varrho} \hat{H}) = 0$$

$$Sp((\hat{\varrho} + \delta\hat{\varrho}) \ln(\hat{\varrho} + \delta\hat{\varrho})) + \alpha\, Sp(\hat{\varrho} + \delta\hat{\varrho}) + \beta\, Sp(\hat{\varrho} + \delta\hat{\varrho})\hat{H}$$
$$- Sp\, \hat{\varrho} \ln \hat{\varrho} - \alpha\, Sp\, \hat{\varrho} - \beta\, Sp\, \hat{\varrho} \hat{H} = 0$$

$$\Rightarrow \mathrm{Sp}(\delta\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}) + \mathrm{Sp}\,\hat{\varrho}\cdot\frac{1}{\hat{\varrho}}\delta\hat{\varrho}$$
$$+ \alpha\,\mathrm{Sp}\,\delta\hat{\varrho} + \beta\,\mathrm{Sp}\,\delta\hat{\varrho}\hat{H} = 0$$

$$\mathrm{Sp}\left[\delta\hat{\varrho}\left(\ln\hat{\varrho} + 1 + \alpha + \beta\hat{H}\right)\right] = 0 \quad \forall\delta\hat{\varrho}$$

$$\Rightarrow \ln\hat{\varrho} + 1 + \alpha + \beta\hat{H} = 0$$
$$\hat{\varrho} = e^{-(1+\alpha)\hat{1} - \beta\hat{H}}$$

Mit $\mathrm{Sp}\,\hat{\varrho} = 1 \Rightarrow \hat{\varrho} = \dfrac{e^{-\beta\hat{H}}}{\mathrm{Sp}\,e^{-\beta\hat{H}}}$,

also der kanonische statistische Operator.

Virialsatz und Äquipartitionstheorem

Sei $x_i = q_i$ oder p_i.

Wir betrachten (zunächst klassisch)

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\right\rangle = \frac{1}{Z}\int d\Gamma\, x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-H/kT}, \qquad (*)$$

wobei wir die kanonische Verteilungsfunktion verwenden. (*) läßt sich umschreiben

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\right\rangle = -\frac{1}{Z} kT \int d\Gamma\, x_i \frac{\partial e^{-H/kT}}{\partial x_j}$$

partielle Integration

$$= -\frac{kT}{Z}\Big\{ \underbrace{\int d\vec{\Sigma}\, x_i e^{-H/kT}}_{\text{Integral über Rand } \partial\Gamma} - \int d\Gamma\, \underbrace{\frac{\partial x_i}{\partial x_j}}_{\delta_{ij}} e^{-H/kT}\Big\}$$

$$= kT\,\delta_{ij} \qquad (**)$$

denn der zweite Term in der Klammer ist gerade $\delta_{ij} Z$ und der erste fällt weg, sofern $e^{-H/kT}$ ausreichend schnell abfällt (s.u.)

Für $x_i = q_i$ $\longrightarrow$ Virialsatz

$$\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \right\rangle = kT\,\delta_{ij}$$

z.B. für harmonische Oszillatoren mit

$$V = \sum_i V_i = \sum_i \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2$$

$$\Rightarrow \frac{\partial V}{\partial q_j} = \frac{\partial V_i}{\partial q_j}\delta_{ij} = m\omega^2 q_i\,\delta_{ij}$$

$$\Rightarrow \langle q_i\, m\omega^2 q_i\, \delta_{ij} \rangle = kT\,\delta_{ij}$$

$$\Rightarrow \langle V_i \rangle = \frac{kT}{2}$$

$\longrightarrow$ $\frac{1}{2}kT$ Mittelwert an potentieller Energie pro Freiheitsgrad

Für $x_i = p_i$ und allgemein

$$E_{kin} = \sum_{i,k} a_{ik}\, p_i\, p_k\,, \quad a_{ik} = a_{ki}$$

haben wir mit

$$\frac{\partial E_{kin}}{\partial p_j} = \sum_{i,k} a_{ik}\left(\delta_{ij}\, p_k + \delta_{kj}\, p_i\right)$$

$$= \sum_k a_{jk}\, p_k + \sum_i a_{ij}\, p_i$$

$$= \sum_k 2\, a_{jk}\, p_k$$

$$\Rightarrow \sum_j p_j \frac{\partial E_{kin}}{\partial p_j} = \sum_{j,k} 2\, a_{jk}\, p_j\, p_k$$

$$= 2\, E_{kin}$$

$$\Rightarrow \left\langle \sum_j p_j \frac{\partial E_{kin}}{\partial p_j} \right\rangle = 2 \langle E_{kin} \rangle$$

$$= \sum_j kT$$

(**), Seite 46

Da $j = 1, 2, \dots 3N$

$$\Rightarrow \left\langle \sum_j p_j \frac{\partial E_{kin}}{\partial p_j} \right\rangle = 2 \langle E_{kin} \rangle = 3NkT \qquad (*)$$

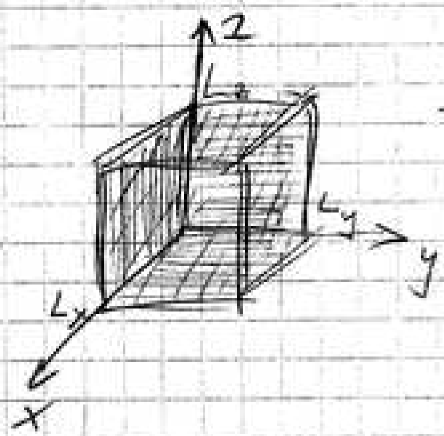
$\rightarrow \frac{1}{2}kT$ Mittelwert an kinetischer Energie pro Freiheitsgrad

- Beim Weglassen des Oberflächenintegrals in (**), Seite 46 haben wir angenommen, daß $e^{-H/kT}$ schnell genug abfällt. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn H Wandterme enthält (bei den harmonischen Oszillatoren haben wir keine Wandpotentiale benötigt, da die Bewegung sowieso gebunden bleibt (Festkörper, Moleküle). Bei Gasen und Flüssigkeiten ist dies nicht der Fall.

Wir lassen außerdem noch eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen $v(|\vec{r}_{mn}|)$, $\vec{r}_{mn} = \vec{r}_m - \vec{r}_n$ zu. $\rightarrow$ Hamiltonfunktion

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m \\ m \neq n}} v(|\vec{r}_{mn}|) + V_{wand},$$

$$\begin{aligned} V_{wand} = V_\infty \sum_{i=1}^{N} \{ & \Theta(x_i - L_x) \\ & + \Theta(y_i - L_y) \\ & + \Theta(z_i - L_z) \\ & + \Theta(-x_i) \\ & + \Theta(-y_i) \\ & + \Theta(-z_i) \} \end{aligned}$$



z.B.

$$\Rightarrow \frac{\partial V_{wand}}{\partial x_j} = V_\infty \, \delta(x_j - L_x) - V_\infty \, \delta(x_j)$$

trägt nicht bei

sodaß

$$\left\langle \sum_n x_n \frac{\partial V_{wand}}{\partial x_n} \right\rangle = \left\langle \sum_n x_n V_\infty \, \delta(x_n - L_x) \right\rangle$$

$$= \left\langle L_x \sum_n V_\infty \, \delta(x_n - L_x) \right\rangle$$

$$= - \left\langle L_x \frac{\partial V_{wand}}{\partial L_x} \right\rangle = - \left\langle L_x \frac{\partial H}{\partial L_x} \right\rangle \qquad (*)$$

Da $V = L_x L_y L_z$

und $$PV = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle V = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial L_x} \right\rangle \frac{V}{L_y L_z}$$

$$= - \left\langle \frac{\partial H}{\partial L_x} \right\rangle L_x$$

$$\Rightarrow PV = - \frac{1}{3} \left\langle L_x \frac{\partial H}{\partial L_x} + L_y \frac{\partial H}{\partial L_y} + L_z \frac{\partial H}{\partial L_z} \right\rangle$$

Also folgt mit (*), Seite 49

$$PV = \frac{1}{3}\left\langle \sum_n \left(x_n \frac{\partial}{\partial x_n} + y_n \frac{\partial}{\partial y_n} + z_n \frac{\partial}{\partial z_n} \right) V_{wand} \right\rangle$$

$$= \frac{1}{3}\left\langle \sum_n (\quad) H \right\rangle$$

$$- \frac{1}{6}\left\langle \sum_n (\quad) \sum_{\substack{ml \\ m \neq l}} v(|\vec{r}_m - \vec{r}_l|) \right\rangle$$

(**), S. 46

$$\stackrel{}{=} kTN - \frac{1}{6}\left\langle \sum_n (\quad) \sum_{\substack{ml \\ m \neq l}} v(|\vec{r}_m - \vec{r}_l|) \right\rangle$$

(*), S. 48

$$= \frac{2}{3}\langle E_{kin}\rangle - \frac{1}{6} \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} \left\langle \vec{r}_{mn} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_{mn}} v(|\vec{r}_{mn}|) \right\rangle \quad (*)$$

- Der letzte Schritt bzgl. des zweiten Terms soll in einer Übungsaufgabe nachvollzogen werden.
- Der zweite Term in (*) heißt Virial. Er berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und kann in Potenzen von N/V entwickelt werden (→ Virialentwicklung, später).
- (*) gilt auch quantenmechanisch, $\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \rangle = kT\,\delta_{ij}$ und $2\langle E_{kin}\rangle = 3NkT$ nur klassisch (fehlende Nullpunktsenergie).

Beispiel: Dulong – Petit

N 3D – Oszillatoren (Festkörper)