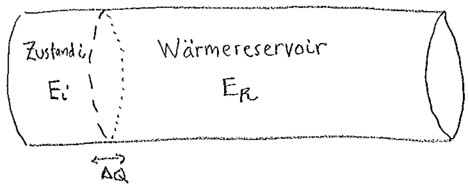
3.7 Kanonisches und grosskanonisches Ensemble [TF 22-23]

Motivation: Wir kehren noch zur statistischen Mechanik zurück, und zeigen, wie zwei unter den neuen Potentialen (F, J) aus neuartigen Zustandssummen bestimmt werden können.

Überblick:

Ensemble	Variablen	
mikrokanonisch	E, V, N	(wie bei S)
kanonisch	T, V, N	(wie bei F)
grosskanonisch	T, V, μ	(wie bei J)

Kanonisches Ensemble: Betrachtet wird ein Gedankenexperiment (ähnlich aber nicht gleich zu S. 36):



$E = E_i + E_R$

Wahrscheinlichkeit (vgl. Seite 13):

$$p_i(E_i, \dots) = \frac{1 \times \Omega_R(E - E_i, \dots)}{\Omega(E, \dots)}$$

andere Parameter wie V, N — eindeutiger Zustand — Anzahl der Zustände des Reservoirs — Gesamtanzahl der Zustände

Wir entwickeln $\ln \Omega_R(E - E_i, \dots)$ in einer Taylor-Reihe:

$$\ln \Omega_R(E - E_i, \dots) = \ln \Omega_R(E, \dots) - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E}}_{\frac{1}{k_B}\frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \text{ (vgl. Seite 14)}} E_i + \mathcal{O}(E_i^2)$$

$$\Rightarrow \Omega_R(E - E_i, \dots) \approx \Omega_R(E, \dots)\, e^{-\beta E_i}, \quad \boxed{\beta := \frac{1}{k_B T}}.$$

Wir bezeichnen auch $\frac{\Omega_R(E, \dots)}{\Omega(E, \dots)} =: \frac{1}{Z}$. Damit folgt

$$\boxed{p_i(E_i, \dots) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}},$$

wobei die kanonische Zustandssumme $Z = Z(T, V, N)$ wegen der Bedingung $\sum_i p_i = 1$ als

$$\boxed{Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\frac{E_i(V, N)}{k_B T}}}$$

berechnet werden kann.*

* Dies gilt im Bezugssystem, in dem das Wärmereservoir ruht. Sonst hätten wir

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\frac{u^0 E_i - \vec{u} \cdot \vec{k}_i}{k_B T}},$$

wobei $u = (u^0, \vec{u})$ die Vierergeschwindigkeit des Wärmereservoirs bezeichnet.

Schwankungen: Die neuen Ausdrücke geben Anlass zu einer wichtigen Betrachtung. Die (mittlere) Energie ist jetzt gegeben durch

$$E(T,V,N) := \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \sum_i \frac{E_i e^{-E_i/k_BT}}{Z} .$$

Wir nehmen eine Ableitung nach Temperatur:

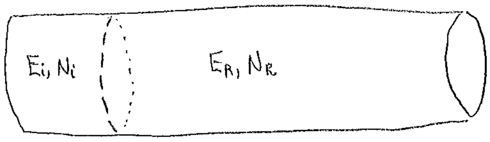
$$\frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} = \sum_i \frac{E_i^2}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_BT}} \cdot \frac{1}{k_B T^2} - \sum_i \frac{E_i e^{-E_i/k_BT}}{Z^2} \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \underbrace{\sum_j e^{-E_j/k_BT}}_{Z}}_{\sum_j \frac{E_j e^{-E_j/k_BT}}{k_B T^2}}$$

$$= \frac{1}{k_B T^2}\left\{ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right\} .$$

Laut Seite 3 steht hier die Schwankung der Energie.
Laut Seite 30 ist $\frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} = C_V$ die Wärmekapazität. Es gilt also

$$\boxed{(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V} .$$

Grosskanonisches Ensemble: Das Gedankenexperiment aus Seite 49 wird verallgemeinert:



$E = E_i + E_R$
$N = N_i + N_R$

Wahrscheinlichkeit:

$$p_i = \frac{\Omega_R(E-E_i, N-N_i, \dots)}{\Omega(E,N,\dots)} .$$

Taylor-Entwicklung:

$$\ln\Omega_R(E-E_i, N-N_i, \dots) \approx \ln\Omega_R(E,N,\dots) - \underbrace{\frac{\partial \ln\Omega_R}{\partial E}}_{\frac{1}{k_BT}} E_i - \underbrace{\frac{\partial \ln\Omega_R}{\partial N}}_{-\frac{1}{k_B}\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\mu}{k_BT} \text{ (Seite 45)}} N_i$$

$$= \ln\left\{ \Omega_R(E,N,\dots)\, e^{-\frac{E_i - \mu N_i}{k_BT}} \right\} .$$

$$\Rightarrow \quad p_i(E_i, N_i, \dots) = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} .$$

Dabei wurde die grosskanonische Zustandssumme Y definiert. Wegen der Normierung $\sum_i p_i = 1$ ist sie wieder eine Summe über Exponentialfunktionen:

$$\boxed{Y(T,V,\mu) = \sum_i e^{-\frac{E_i(V,N_i) - \mu N_i}{k_BT}}} .$$

Wenn wir die Summe über i in Sektoren von fixierten Teilchenzahlen N_i aufteilen, gilt weiterhin

$$Y(T,V,\mu) = \sum_{N_i} Z(T,V,N_i)\, e^{\beta\mu N_i} .$$

Beziehung zu Potentialen: Die Endergebnisse sehen wie folgt aus:

$$\boxed{\begin{array}{lll} S(E,V,N) = k_B \ln \Omega(E,V,N) & & \text{mikrokanonisch} \\ F(T,V,N) = -k_B T \ln Z(T,V,N) & & \text{kanonisch} \\ J(T,V,\mu) = -k_B T \ln Y(T,V,\mu) & & \text{gross kanonisch} \end{array}}$$

Wir verifizieren den zweiten Ausdruck (der dritte folgt ähnlich). Dazu betrachten wir $d\ln Z$:

$$d\ln Z = \underbrace{\frac{\partial \ln Z}{\partial T}}_{\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}\frac{E_i}{k_B T^2}}{Z}} dT + \underbrace{\frac{\partial \ln Z}{\partial V}}_{\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}\left(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)\frac{1}{k_B T}}{Z}} dV + \underbrace{\frac{\partial \ln Z}{\partial N}}_{\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}\left(-\frac{\partial E_i}{\partial N}\right)\frac{1}{k_B T}}{Z}} dN$$

$$= \frac{1}{k_B T^2}\underbrace{\langle E\rangle}_{E} dT - \frac{1}{k_B T}\underbrace{\left\langle\frac{\partial E}{\partial V}\right\rangle}_{-p} dV - \frac{1}{k_B T}\underbrace{\left\langle\frac{\partial E}{\partial N}\right\rangle}_{\mu} dN$$

Seite 45

$$= \frac{1}{k_B T}\left\{\frac{E\,dT}{T} + p\,dV - \mu\,dN\right\}.$$

Laut dem 1. Hauptsatz gilt $dE = TdS - pdV + \mu dN \Leftrightarrow pdV - \mu dN = TdS - dE$

$$\Rightarrow k_B\, d\ln Z = \frac{E\,dT}{T^2} - \frac{dE}{T} + dS = d\left(S - \frac{E}{T}\right).$$

Dies kann integriert werden:

$$S = \frac{E}{T} + k_B \ln Z + \text{const.}$$

Die Konstante kann fixiert werden, indem wir $T \to 0$ schicken und den 3. Hauptsatz berücksichtigen. Wenn wir die niedrigsten Energie-Eigenwerte $E_0, E_1, \dots$ betrachten, und $k_B T \ll E_1 - E_0 =: \Delta E$ wählen, so gilt

$$Z = e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + \dots \approx e^{-\beta E_0}\Big(1 + \underbrace{e^{-\beta\Delta E}}_{\ll 1}\Big)$$

$$\ln Z \approx -\beta E_0 + e^{-\beta \Delta E}, \dots$$

$$E \approx \frac{E_0 e^{-\beta E_0} + E_1 e^{-\beta E_1} + \dots}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + \dots} \approx E_0 + \Delta E\, e^{-\beta\Delta E}$$

$$\Rightarrow S \approx \text{const.} + \underbrace{\frac{E_0}{T} - \frac{E_0}{T}}_{\text{kürzen sich}} + \underbrace{\left(\frac{\Delta E}{T} + k_B\right) e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}_{\to 0 \text{ bei } T \to 0}$$

Die Konstante muss also verschwinden! Es folgt

$$F = E - TS = \cancel{E} - \cancel{E} - k_B T \ln Z \Rightarrow \square.$$

Entropie: Wir verallgemeinern noch die mikroskopische Definition der Entropie ($S = k_B \ln \Omega$ gilt nur im mikrokanonischen Ensemble).

$$\boxed{S := -k_B \sum_i p_i \ln p_i}$$ „Gibbsche Entropie"

Check: (i) mikrokanonisch : $p_i := \frac{1}{\Omega}$

$$\Rightarrow S = -k_B \underbrace{\sum_i p_i}_{1} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k_B \ln \Omega \quad \text{OK!}$$

(ii) kanonisch: $p_i := \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$

$$\Rightarrow S = -k_B \sum_i p_i \left\{ -\ln Z - \frac{E_i}{k_B T} \right\}$$

$$= \underbrace{k_B \ln Z}_{-\frac{F}{T}} + \frac{E}{T} = \frac{E-F}{T}$$

$$\Leftrightarrow F = E - TS \quad \text{OK!}$$

(iii) grosskanonisch: $p_i = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$

$$\Rightarrow S = -k_B \sum_i p_i \left\{ -\ln Y - \frac{E_i}{k_B T} + \frac{\mu N_i}{k_B T} \right\}$$

$$= \underbrace{k_B \ln Y}_{-\frac{J}{T}} + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} \Leftrightarrow J = E - TS - \mu N \quad \text{OK!}$$

Andere Richtung: (anhand vom „(ii)") Was kann über p_i gesagt werden, wenn S mit den „Zwangsbedingungen" $\sum_i p_i = 1$, $\sum_i p_i E_i = E$ maximiert wird? Mechanik II $\Rightarrow$ Lagrange-Multiplikatoren!

$$f(\{p_i\}, \lambda_1, \lambda_2) := -k_B \sum_i p_i \ln p_i + \lambda_1 \sum_i p_i + \lambda_2 \sum_i p_i E_i$$

$$0 = \frac{\partial f}{\partial p_i} = -k_B(\ln p_i + 1) + \lambda_1 + \lambda_2 E_i$$

$$\Leftrightarrow k_B \ln p_i = -k_B + \lambda_1 + \lambda_2 E_i$$

$$\Rightarrow p_i = c\, e^{\frac{\lambda_2 E_i}{k_B}}, \quad c = e^{-1+\frac{\lambda_1}{k_B}} \overset{!}{=}: \frac{1}{Z}.$$

Um λ_2 zu fixieren, bestimmen wir S:

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i p_i \left\{ -\ln Z + \frac{\lambda_2 E_i}{k_B} \right\}$$

$$= k_B \ln Z - \lambda_2 E.$$

Aus $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ (vgl. Seite 14) erhalten wir $\lambda_2 = -\frac{1}{T}$:

$$\Rightarrow p_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad \text{OK!}$$

——— o ——— o ———