
15.12.2005

10.4 Die mikrokanonische Gesamtheit+Brückenschlag zur TD

Betrachte: isoliertes System mit U =const, V =const, N =const.
Wegen Messungenauigkeit etc: Alle Trajektorien liegen in Energieschale der Dicke δU (klass.)

$$\Gamma' = \{\underline{\pi} | U - \delta U \leq H(\underline{\pi}) \leq U\} \tag{10.50}$$

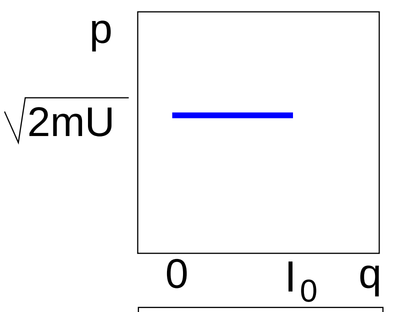
mit Volumen

$$\Omega(U|\delta U) := \int_{\Gamma'} d\underline{\pi} \tag{10.51}$$

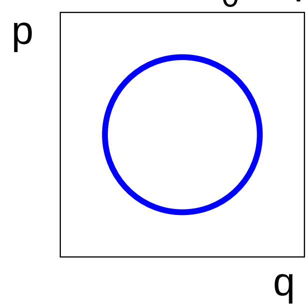
bzw. (QM) im Unterraum $H(U|\delta U)$, der durch Eigenzustände mit $U - \delta U \leq E \leq U$ aufgespannt wird.
Anmerkung: Γ' ist auch math. einfacher zu handhaben als S_U.

Bsp.: N WW-freie Teilchen im Würfel der Kantelänge l_0:

$$\Gamma' = \{(q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N}) | \quad \begin{aligned} &0 \leq q_i \leq l_0, \\ &U - \delta U < \frac{1}{2m}\sum_i p_i^2 \leq U\} \end{aligned}$$



Analog: harmonische Oszillatoren



<u>Mikrokanonische Gesamtheit</u>:
Zustände über Energieschale <u>gleichverteilt</u>. (vorurteilsfreieste Wahl, Ziel: Beweis der Postulate 1-3 $\rightarrow$ Wahl OK): $\Rightarrow$<u>mikrokanonische Verteilungsfunktion</u>(klass.):

$$\rho(\underline{\pi}) = \frac{1}{\Omega(U|\delta U)}\Delta_{\Gamma'}(\underline{\pi}) := \begin{cases} \frac{1}{\Omega(U|\delta U)} & \text{für } \underline{\pi} \in \Gamma' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{10.52}$$

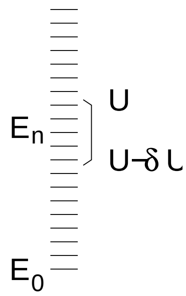
$\Delta_{\Gamma'}(\underline{\pi})$ ist die <u>charakteristische Funktion</u>.

QM:

$$\hat{W} := \frac{1}{\mathrm{Sp}\,\hat{P}}\hat{P} \tag{10.53}$$

$\hat{P}$ = Projektor auf den Raum $\hat{H}(U|\delta U)$.

Annahme H diagonalisiert, $(\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle)$



$$\Rightarrow \qquad \hat{P} = \sum_{n:U-\delta U<E_n\leq U} \underbrace{|n\rangle\langle n|}_{=\hat{P}_n}$$

Es gilt (allgemein, siehe QM): $\mathrm{Sp}\,\hat{P} = \dim\hat{H}(U|\delta U)$ $(\Rightarrow \mathrm{Sp}\,\hat{W} = 1)$

Da $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$ (QM) bzw. $\{H, \rho\}_{\underline{\pi}} = 0$ (klass., da $\rho(\underline{\pi}) = f(H(\underline{\pi}))$)
$\overset{(10.34)(10.49)}{\Rightarrow}$ Gesamtheit ist stationär (wie erforderlich für Gleichgewicht)
$\Rightarrow$Postulat 1 ist trivialerweise erfüllt, da hier nur U, V, N (und vernachlässigbares δU, s.u.) eingehen.

Noch offen: Was ist die Entropie?
Es folgt bald: Definition der statistischen Entropie + Beweis der Entropiepostulate.

Zunächst:
gegeben: diskrete W.-Verteilung mit Wahrscheinl'en p_n

Def. Information

$$I := -\lambda \sum_n p_n \ln p_n = -\lambda\langle \ln p\rangle \tag{10.54}$$

quantitaives Maß für Unsicherheit (λ: hier unbestimmter Parameter)
Maximale Sicherheit: $p_n = \delta_{n,n_0} \Rightarrow I = 0$

Wann wird I maximal?
$\Rightarrow$Variation der p_n mit NB $\sum_n p_n = 1$ und Lagrange-Parameter μ

$$d(I - \mu \sum_n p_n) = \sum_n \left(\frac{\partial I}{\partial p_n} - \mu\right) d_n$$

alle dp_n unabhängig

$$\Rightarrow \quad -\lambda \ln p_n - \lambda - \mu = 0 \quad \forall\, n$$

$\Rightarrow p_n$ unabhängig von n $\Rightarrow$alle p_n gleich
$\Rightarrow p_n = 1/n$: Gleichverteilung ist maximale Unsicherheit
$\Rightarrow I^{\max} = -\lambda \sum_n \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = \lambda \ln n$

Betrachte statistisch unabhängige Verbundexperimente:
Ereignisse $(n, m) \in \{E_1^1, \ldots, E_M^1\} \times \{E_1^2, \ldots, E_M^2\}$ mit $p_{nm} = p_n^1 p_m^2$

$$\begin{aligned} I^{12} &= -\lambda \sum_{nm} p_{nm} \ln p_{nm} = -\lambda \sum_{nm} p_n^1 p_m^2 (\ln p_n^1 + \ln p_m^2) \\ &= -\lambda \underbrace{\left(\sum_m p_m^2\right)}_{=1} \sum_n p_n^1 \ln p_n^1 - \lambda \underbrace{\left(\sum_n p_n^1\right)}_{=1} \sum_m p_m^2 \ln p_m^2 = I^1 + I^2 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$Information ist hier additiv (damit besseres Beschreibungsmaß als Varianz)

Für rein kontinuierliche Verteilungen mit Dichte w:

$$I = -\lambda \int d\underline{x}\, w(\underline{x}) \ln w(\underline{x})$$

(gemischte Zufallsgrößen diskret/kontinuierlich
$\Rightarrow$Aufteilung in $\sum/\int$, da für $w(x) = \sum p_n \delta(x - \xi_n)$ der $\ln \delta(x - \xi_n)$ nicht definiert ist)

Def.: Entropie des mikrokanonischen Gemenges:
= Information für $\lambda = k_B$ (Boltzmann Konstante) $\Rightarrow$

$$\text{(klass.)} \quad S_m = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \int d\underline{\pi}\, \rho(\underline{\pi}) \ln \rho(\underline{\pi}) \tag{10.55}$$

$$\text{(QM)} \quad S_m = -k_B \langle \ln \hat{W} \rangle = -k_B \,\mathrm{Sp}\,(\hat{W} \ln \hat{W}) \tag{10.56}$$

klassisch:

$$S_m \overset{(10.52)}{=} -k_B \int_{\Gamma'} d\underline{\pi}\, \frac{1}{\Omega(U|\delta U)} \ln \frac{1}{\Omega(U|\delta U)} = k_B \ln \Omega(U|\Delta U) \tag{10.57}$$

S_m hängt von δU ab, $S(U, V, N)$ aber nicht
Kein Problem: Für $N \to \infty$ wird die δU-Abhängigkeit marginal:
Satz: Das Gesamtvolumens eines polydimensionalen Kompaktums ist für Dimension $d \to \infty$ in einer dünnen Schicht unter der Oberfläche zusammengedrängt.

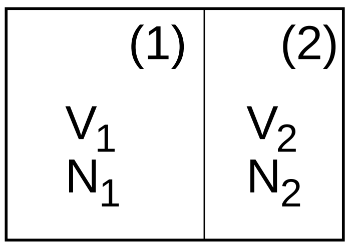
(ohne Beweis, aber):
Bsp. d-dimensionale Kugel mit Radius R mit Oberfläche $F_d(R)$
Volumen: $V_d(R) = \int_0^R dr\, F_d(r) = \int_0^R dr\, F_d^E R^{d-1} = \frac{1}{d} F_d^E R^d$
$\Rightarrow$Kugelschale von $R - \delta R$ bis R: $V_d(R|\delta R) = \frac{1}{d} F_d^E (R^d - (R - \delta R)^d) = V_d(R)(1 - (1 - \frac{\delta R}{R})^d)$
$\Rightarrow \lim_{d\to\infty} \frac{V_d(R|\delta R)}{V_d(R)} = 1$

Also: Man macht keinen Fehler, wenn man $\Omega(U|\delta U)$ durch $\Omega^\star(U) = \int_{H(\underline{\pi}) \leq U} d\underline{\pi}$ ersetzt

$$S_m = k_B \ln \Omega^\star(U) \tag{10.58}$$

Zu Postulat 2

- I Additivität:
  Betrachte System aus zwei voneinander isolierten Teilsystemen
  $\Rightarrow$Phasenraum $\Gamma = \Gamma^1 \times \Gamma^2$



$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \Omega^\star(U = U_1 + U_2) &= \int_{0 \leq H_1 \leq U_1,\, 0 \leq H_1 \leq U_1} d\underline{\pi} \\
&= \int_{0 \leq H_1 \leq U_1} d\underline{\pi_1} \int_{0 \leq H_2 \leq U_2} d\underline{\pi_2} \\
&= \Omega_1^\star(U_1) \Omega_2^\star(U_2) \\
\Rightarrow \quad S_m(U_1 + U_2) &= k_B \ln \Omega^\star(U_1 + U_2) \\
&= k_B \ln \Omega_1^\star(U_1) + k_B \ln \Omega_2^\star(U_2) \\
&= S_m(U_1) + S_m(U_2)
\end{aligned}$$

- II S_m differenzierbar, auch in N (wenn N = Molzahl $\to$ kontinuierlich)
- III Mit U wächst $\Omega^\star(U)$ $\Rightarrow$auch $S_m(U)$ wächst mit U

Zu Postulat 3

Betrachte weiter obiges System, Ausganszustand $U = U_1 + U_2$.

Wand nun *nur* wärmedurchlässig $\Rightarrow$Ausgleichsprozess (U =const, aber Energien der Teilsysteme nicht festgelegt).

$\Rightarrow$Es gibt Wechselwirkung zwischen (1) und (2):

$H(\underline{\pi}) = H(\underline{\pi}_1, \underline{\pi}_2) = H_1(\underline{\pi}_1) + H_2(\underline{\pi}_2) + h(\underline{\pi}_1, \underline{\pi}_2)$

Hier nur an Gleichgewicht interessiert $\Rightarrow$sehr langsamer Ausgleichsprozess erlaubt

$\Rightarrow h(\underline{\pi}_1, \underline{\pi}_2)$ vernachlässigbar (WW z.B. nur durch ein Teilchen)

$\Rightarrow$Phasenraumbereich im Gleichgewicht (Annahme ${}_iH(\underline{\pi}_i) \geq 0$ durch Subtraktion der Grundzustandsenergie)

$$\Gamma'(U) = \{\underline{\pi} = (\underline{\pi}_1, \underline{\pi}_2) | 0 \leq H_1(\underline{\pi}_1) + H_2(\underline{\pi}_2) \leq U\}$$

Definiere für $0 \leq E, E_1 \leq U$

$$\Gamma'_i(E) := \{\underline{\pi}_i | 0 \leq H_i(\underline{\pi}_i) \leq E\}$$

$$\Delta(E) := \Gamma'_1(E_1) \times \Gamma'_2(U - E_1) \subsetneq \Gamma'(U)$$

(Gesamtphasenteilraumbereich, (1) auf E_1 eingeschränkt, (2) auf $U - E_1$.)

$\Rightarrow$Phasenraumvolumen nach Ausgleichsprozess

$$\begin{aligned} \Omega^\star(U) &= \int_{\Gamma'} d\underline{\pi} > \int_{\Delta(E_1)} d\underline{\pi} = \int_{\Gamma'_1(E_1)} \underline{\pi}_1 \int_{\Gamma'_2(E_2)} d\underline{\pi}_2 = \Omega^\star_1(E_1)\Omega^\star_2(U - E_1) \\ (E_1 = U_1) \overset{(10.58)}{\Rightarrow} \quad S_m(U) &> S^1_m(U_1) + S^2_m(U_2) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$Entropie nimmt zu durch Ausgleichsprozess

Anmerkung: Für $N \to \infty$ wird die Energie in den Teilsystemen asymptotisch scharf (analog Kap. 10.2, s.u.)

$\Rightarrow$Es gibt auch U^0_1, U^0_2, so dass $S_m(U) = S^1_m(U^0_1) + S^2_m(U^0_2)$.

Für den vollen Beweis von Postulat 3:

auch Volumen- und Teilchenaustauschprozesse

$\Rightarrow$siehe Spezialliteratur (Beweise aufwändiger)

statistische Interpretation der Temperatur (sehr abstrakt)

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = k_B \frac{\partial}{\partial U} \ln \Omega(U) = k_B \frac{1}{\Omega(U)} \frac{\partial \Omega(U)}{\partial U}$$

Ein frohes Fest und einen guten Rutsch ins neue Jahr !!