Theoretische Physik IV

Thermodynamik und Quantenstatistik

Prof. Dr. Tilo Wettig

21.05.2017

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung

- **Statistische Physik:**
  - Wir betrachten Systeme mit sehr viele Teilchen (z.B. Gas, Flüssigkeit mit $\mathcal{O}(10^4)$ Teilchen)
  - Dynamik der Teilchen durch Mechanik/Quantenmechanik bestimmt, aber Gesamtheit der Bewegungsgleichungen nicht lösbar
  - stattdessen: statistische Behandlung, d.h. Betrachtung von Wahrscheinlichkeiten für Zustände des Systems
- **Thermodynamik:**
  - Aussagen über makroskopische Größen, z.B. Temperatur oder Druck, bzw. deren Beziehungen untereinander
  - kann aus der statistischen Physik hergeleitet werden, aber historisch wurde die Thermodynamik ohne Bezug auf mikroskopische Grundlagen hergeleitet
- betrachte ein statistisches Experiment mit
  - N = Zahl der Versuche
  - i = Index für mögliche Ergebnisse/Ereignisse
  - N_i = Anzahl des Auftretens ders Ergebnisses i
  - **Zeitmittel** ... führe das gleiche Experiment N mal hintereinander durch
  - **Ensemblemittel** ... führe N gleichartige Experimente je einmal durch
  - im Einzelfall muss immer geklärt werden, unter welchen Bedingungen Zeitmittel und Ensemblemittel übereinstimmen
- **Beispiel 1:** Würfel
  - Zeitmittel: würfle N mal mit demselben Würfel
  - Ensemblemittel: würfle je einmal mit N Würfeln
  - Zeit- und Ensemblemittel sind gleich, wenn für alle Würfel die Zahlen eins bis sechs gleich wahrscheinlich sind ($p_i = \frac{1}{6}$)
- **Beispiel 2:** Bestimmung der kinetischen Energie ε_i der Atome in einem Gas
  - die Energie ändert sich ständig durch Stöße der Atome untereinander, mit mittlerer Stoßzeit $\tau \approx 10^{-10}\ s$
  - Zeitmittel: betrachte ein Atom und messe dessen Energie N mal
  - Ensemblemittel: messe einmalig die Energie von N Atomen
  - Zeitmittel=Ensemblemittel, wenn beim Zeitmittel gilt:
Abstand der Messungen $\gg \tau$
- betrachte nun N gleichartige Systeme die in diskreten Zuständen i vorliegen

- in Beispiel 1: System=würfel, Zustände= $1 \dots 6$
- in Beispiel 2: System=Atom, Zustände=Energieintervalle um z_i
- falls sich zwei Zustände ausschließen, gilt:

$$p_{ioderj} = p_i + p_j$$

- Mittelwert und Schwankung:
  - betrachte eine Größe x, die im Zustand i den Wert x_i hat (Würfel: $x_i = i$, Atom: $x_i = \varepsilon_i$)
  - Mittelwert:
  $$\bar{x} = \sum_i p_i x_i$$
  - die x_i weichen vom Mittelwert ab, mit mittlerer Abweichung:
  $$\overline{x - \bar{x}} = \sum_i p_i(x_i - \bar{x}) = \sum_i p_i x_i - \bar{x} \sum_i p_i = \bar{x} - \bar{x} = 0$$
  - daher definiert man als Maß für die Abweichung von Mittelwert die mittlere quadratische Abweichung oder Schwankung
  $$\Delta x = \sqrt{\overline{x - \bar{x}}}$$
  es gilt:
  $$(\Delta x)^2 = \sqrt{\overline{(x - \bar{x})^2}} = \sum_i p_i(x_i - \bar{x})^2 = \sum_i p_i x_i^2 - 2\bar{x} \sum_i p_i x_i + \bar{x}^2 \sum_i p_i \quad (1)$$
  $$= \overline{x^2} - 2\bar{x}^2 + \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \bar{x} \quad (2)$$

- **Schlussbewertung:** strenggenommen muss man unterscheiden zwischen Mittelwert (normalerweise definiert für endliche N) und Erwartungswert (eines Mittelwerts für $N \to \infty$)

2 Mathematische Grundlagen

2.1 Binomialverteilung und Gesetz der großen Zahl

Betrachte nun einen „random walk“ in einer Dimension (x-Achse) mit folgenden Regeln:

- starte bei $x = 0$
- springe mit Wahrscheinlichkeit p (bzw. q) um $\Delta x = 1$ (bzw. $\Delta x = -1$)
- es gilt $p + q = 1$

Die Anzahl der positiven (bzw. negativen) Schritte sei n_+ (bzw.. n_-) und die Gesamtzahl sei $N = n_+ + n_-$. Im Folgenden berechnin wir

- $P_N(m)$ …Wahrscheinlichkeit, bei $x = m = n_+ - n_-$ anzukommen
- $W_N(n)$ …Wahrscheinlichkeit, dass $n = n_+$ positive Schritte durchgeführt werden
- Mittelwerte $\bar{m}$ und $\bar{n}$
- Schwankungen Δm und Δn

Betrachte zunächst als Beispiel $N = 5$.

- der random walk (1, -1, -1, 1, 1) hat die Wahrscheinlichkeit $pqqpp = p^3q^2$ und ergibt $m = 1$ und $n = 3$
- es gibt noch andere Möglichkeiten, bei $m = 1$ anzukommen, z.B. (-1, -1, 1, 1, 1); diese haben auch Wahrscheinlichkeit p^3q^2
- da sich diese Möglichkeiten ausschließen, müssen wir über sie summieren
- Anzahl der Möglichkeiten ist $\binom{5}{3}$ und damit

$$P_5(1) = W_5(3) = \frac{5!}{3! \cdot 2!} p^3 q^2$$

Nun betrachten wir den allgemeinen Fall. Jeder Weg mit n_+ positiven und n_- negativen Schritten hat die Wahrscheinlichkeit $p^{n_+}q^{n_-}$ und die Anzahl der verschiedenen Wege ist $\binom{N}{n_+} = \binom{N}{n}$, woraus folgt:

$$P_N(m) = W_N(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \qquad \text{(Binomialverteilung)}$$

Überprüfe, dass die Summe aller Wahrscheinlichkeiten 1 ist:

$$\sum_{n=0}^{N} W_N(n) = \sum_{n=0}^{N} n \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = 1 \quad \checkmark \tag{3}$$

Berechne Mittelwert:

$$\sum_{n=0}^{N} W_N(n)n = \sum_{n=0}^{N} n \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \tag{4}$$

$$p \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} = pN \tag{5}$$

Analog gilt:

$$\overline{n_-} = qN \qquad \overline{m} = \langle n_+ \rangle - \langle n_- \rangle = (p-q)N \tag{6}$$

Berechne Schwankungen:

$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=0}^{N} n^2 \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p\frac{\partial}{\partial p}\, p\frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \tag{7}$$

$$p\frac{\partial}{\partial p}\, p\frac{\partial}{\partial p}\, (p+q)^N = p\frac{\partial}{\partial p}\, pN(p+q)^{N-1} = pN + p^2 N(N-1) \tag{8}$$

$$= p(1-p)N + (pN)^2 = pqN + \bar{n}^2 \tag{9}$$

Ein Beispiel für einen random walk wären N Gasatome im Volumen V. Teile V in zwei Teilvolumina ein(siehe Abbildung 1). Jedes Atom list mit gleicher Wahrscheinlichkeit am gleichen Ort. Also ist ein Atom mit Wahrscheinlichkeit p (bzw. q) im linken (bzw rechten) Teil. Dann ist $W_N(n)$ die Wahrscheinlichkeit, dass genau n Atome im linken Teil sind. Im Mittel sind $\bar{n} = pN$ Atome im links. Wegen der Bewegung der Gasatome fluktuiert die anzahl der Atome im linken Teil um $\bar{n}$, mit Schwankung Δn. Für $p = q = \frac{1}{2}$ gilt:

$$\bar{n} = 0,5 \cdot 10^{24} \qquad \Delta n = \sqrt{\frac{1}{4}10^{24}} = 0,5 \cdot 10^{12} \qquad \frac{\Delta n}{n} = 10^{-12} \tag{10}$$

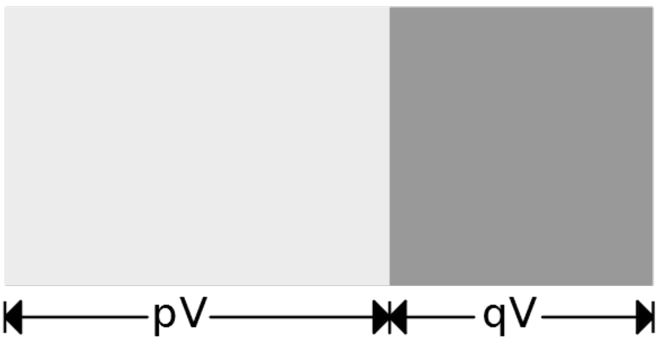

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Volumens beim random walk

2.2 Normalverteilung

Für große N hat $W_N(n)$ ein scharfes Maximum bei $n = \bar{n}$, also entwickeln wir $W_N(n)$ um diesen Punkt. Wegen des Auftretens von Faktoren wie p^n entwickeln wir den Logarithmus:

$$lnW_N(n) = ln\ N! - ln\ n! - ln(N-n)! \tag{11}$$

Für $n \gg 1$ gilt:

$$\frac{d}{dn} \approx \frac{ln(n+1)! - ln\ n!}{1} = ln(n+1) \approx ln\ n \tag{12}$$

und damit:

$$\frac{d}{dn} ln\ W = -ln\ n + ln(N-n) + ln\ p - ln\ q \underbrace{=}_{n=\bar{n}} = 0 \tag{13}$$

Dies gilt für $\bar{n} \gg 1$ und $N - \bar{n} \gg 1$, also für $pqN \gg 1$. $W_N(n)$ hat also bei $n = \bar{n}$ ein Extremum. Berechne zweite und dritte Ableitung (für später):

$$\frac{d}{dn} ln\ W = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} = -\frac{1}{pqN} = -\frac{1}{(\Delta n)^2} < 0 \tag{14}$$

$$\frac{d}{dn^2} ln\ W = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(N-n)^2} = \frac{q^2 - p^2}{(\Delta n)^4} \tag{15}$$

Damit ergibt sich

$$ln\ W_N(n) = ln\ W_N(\bar{n}) - \frac{(n-\bar{n})^2}{2(\Delta n)^4} + \mathcal{O}\left((n-\bar{n})^3\right) \tag{16}$$

Nun berechnen wir $W_N(\bar{n})$ über die Normierung der Wahrscheinlichkeit:

$$1 = \sum_{n=0}^{N} W_N(n) \approx \int_0^N W_N(x)dx \approx \int_{-\infty}^{\infty} W_N(x)dx = \tag{17}$$

$$W_N(\bar{n}) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-\bar{n})^2}{2(\Delta n)^2}\right) dx = W_N(\bar{n})\sqrt{2\pi}\Delta n \tag{18}$$

und damit:

$$W_N(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta n} \exp\left(-\frac{(n-\bar{n})^2}{2(\Delta n)^2}\right) \tag{19}$$

Für die Verallgemeinerung des random walk auf beliebige Schrittlänge l ist:

$$x = nl \qquad \bar{x} = \bar{n}l \qquad \sigma := \Delta x = \Delta n l \tag{20}$$

Wir definieren zusätzlich die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$:

$$P(x)dx = \begin{cases} \textit{Wahrscheinlichkeit, die Zufallsgröße x} \\ \textit{im Intervall (x, x+dx) zu finden} \end{cases} \tag{21}$$

Für ein Intervall mit $\frac{dx}{l} \gg 1$ gilt:

$$P(x)dx = \sum_{n' in dx} W_N(n') \approx \int_{\frac{x}{l}}^{\frac{x+dx}{l}} dn'\ W_N(n') \approx \frac{dx}{l}\ W_N(n) \tag{22}$$

Damit folgt:

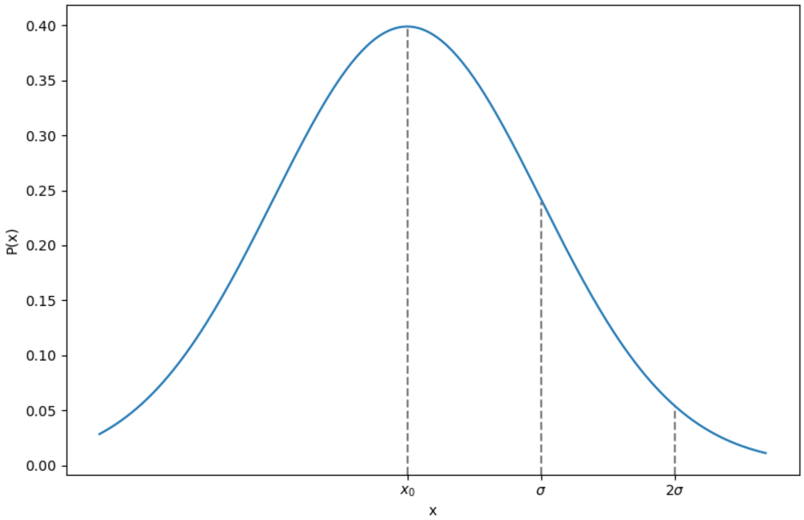

Abbildung 2: Graph der Normalverteilung P(x)

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma}\right) \tag{Normalverteilung}$$

Diese Verteilung gilt auch für stetige Zufallsgrößen x. $\sigma = \Delta x$ heißt Standardabweichung.

Es gilt:

$$\int_{x1}^{x_2} P(x)dx = \textit{Wahrscheinlichkeit, } x \textit{ im Intervall } (x_1, x_2) \textit{ zu finden} \tag{23}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx = 1 \tag{24}$$

$$\int_{\bar{x}-k\sigma}^{\bar{x}+d\sigma} P(x)dx = \begin{cases} 0,683 & k=1 \\ 0,954 & k=2 \\ 0,997 & k=3 \end{cases} \tag{25}$$

Folglich sind Ereignisse außerhalb eines σ -Intervalls 32 % wahrscheinlich, aber außerhalb nur noch $0,3$ % wahrscheinlich. Damit die Normalverteilung gilt, muss in Taylerentwicklung gelten: 3.Ordnung $\ll$ 2.Ordnung:

$$\left| \frac{ln\ W'''\ (n-\bar{n})^3}{ln\ W''\ (n-\bar{n})^2} \right| \leq \frac{|n-\bar{n}|}{(\Delta n)^2} \tag{26}$$

Wegen $n - \bar{n} \approx k\Delta n$ mit $k = \mathcal{O}(1)$ bedeutet dies $\Delta n \gg 1$ bzw. $pqN \gg 1$. Für sehr kleines p (oder q) ergibt sich statt der Normalverteilung eine Poissonverteilung.

2.3 Zentraler Grenzwertsatz

> Wenn die Größe $x = \sum_{i=0}^{N} s_i$ die Summe vieler Zufallszahlen s_i ist, dann ist die Wahrscheinlichkeitsdiche $P(x)$ eine Normalverteilung (unabhängig davon, wie die s_i verteilt sind).
>
> - *Zentraler Grenzwertsatz*

Die Wahrscheinlichkeitsdichte von s_i sei $w_i(s_i)$ und alle Momente der s_i seien endlich mit:

$$\int_{-\infty}^{\infty} w_i(s_i) ds_i = 1 \qquad \overline{s_i^n} = \int_{-\infty}^{\infty} w_i(s_i) s_i^n ds_i < \infty \tag{27}$$

Die Zufallsvariablen s_i seien unabhängig, dann ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, diese bei den Werten $s_1 \dots s_N$ zu finden, gegeben durch:

$$w_1(s_1) ds_1 \dots w_N(s_N) \tag{28}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte von x ist das Integral über alle möglichen s_i-Werte, deren Summe x ergibt, also:

$$P(x) = \int_{-\infty}^{\infty} w_1(x) ds_1 \dots w_N(x) dS_N \delta \left(x - \sum_{i=1}^{N} s_i \right) \tag{29}$$

Check: Nach Integration über x ergibt die delta-Funktion 1, d.h. $\int P(x)dx = 1$. Der Mittelwert von x ist gegeben durch:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x P(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} w_1(s_1) ds_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} w_N(s_N) ds_N \underbrace{(s_1 + \cdots + s_N)}_{=\sum s_i} \tag{30}$$

$$= \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} w_i(s_i) ds_i \cdot s_i}_{=\overline{s_i}} \quad \underbrace{\prod_{k=1, k \neq i}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} w_k(s_k) ds_k}_{=1} \tag{31}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \overline{s_i} \tag{32}$$

Die Schwankung berechnet sich wiefolgt:

$$x - \bar{x} = \sum_i (s_i - \overline{s_i} \tag{33}$$

$$(\Delta x)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)(x-\bar{x})^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} w_1(s_1)ds_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} w_N(s_N)ds_N \left(\sum_i (s_i - \overline{s_i})\right)^2 \tag{34}$$

$$= \left[\prod_k \int_{-\infty}^{\infty} w_k(s_k)ds_k\right] \sum_i (s_i - \overline{s_i} \sum_j (s_j - \overline{s_j}) \tag{35}$$

$$= \left[\prod_k \int_{-\infty}^{\infty} w_k(s_k)ds_k\right] \left\{ \sum_i (s_i - \overline{s_i})^2 + \underbrace{\sum_{i \neq j} (s_i - \overline{s_i})(s_j - \overline{s_j})}_{=0 \text{ nach Integration}} \right\} \tag{36}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} w_i(s_i)ds_i (s_i - \overline{s_i}(s_i - \overline{s_i})ds_i}_{=(\Delta s)^2} \prod_{k \neq i}^{N} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} w_k(s_k)ds_k}_{=1} \tag{37}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} (\Delta s_i)^2 \tag{38}$$

Das ergibt:

$$\frac{\Delta x}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\sum_i (\Delta s_i)^2}}{\sum_i \overline{s_i}} = \frac{\sqrt{\mathcal{O}(N)}}{\mathcal{O}(\mathcal{N})} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \tag{39}$$

Folglich gilt das Gesetz der großen Zahl auch unter allgemeineren Bedingungen al in Unterabschnitt 2.1. Wir betrachten nun als Beispiel ein Gas mit 10^{24}Atomen:

- Wahrscheinlichkeitsdichte für die Energie ε_i des i-ten Atoms: $w_(\varepsilon_i) \propto e^{\varepsilon_i / k_B T}$
- $\bar{\varepsilon}$ und $\Delta\varepsilon$ sind beide $\mathcal{O}(k_B T)$, d.h. die Energie eines einzelnen Atoms ist unscharf: $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \mathcal{O}(1)$
- die Gesamtenergie $E = \sum_i \varepsilon_i$ des Gases ist aber scharf:

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{N(\Delta\varepsilon)^2}}{N\bar{\varepsilon}} = \mathcal{O}(10^{12}) \tag{40}$$

- zur Berechnung von $P(x)$ benutzen wir nun folgende Darstellung der delta-Funktion:

$$\delta(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iky} dk \tag{41}$$

Dann ist:

$$P(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} \prod_{i=1}^{N} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} w_i(s_i)ds_i e^{iks_i}}_{=:W_i(k)\ldots\text{Fouriertransformierte von } w_i(s_i)} \tag{42}$$

Nun entwickeln wir $w_i(k)$ für kleines k:

$$W_i(k) = \int_{-\infty}^{\infty} w_i(s_i) e^{iks_i} ds_i = 1 + ik\overline{s_i} - \frac{1}{2} k^2 \overline{s_i^2} + \ldots \tag{43}$$