

Statistische Physik

Bei der Beschreibung physikalischer Systeme haben wir bisher mikroskopische Theorien kennengelernt.

(i) klassische Mechanik (deterministisch)

Lagrange- und Hamilton-Formalismus

exakte Lösung beschränkt auf wenige Freiheitsgrade

(selbst 3-Körper-Problem schon nicht mehr exakt lösbar)

→ Beschreibung von Gasen + Festkörpern mit $10^{20} - 10^{23}$ Freiheitsgraden
mittels Lösung der Bewegungsgleichungen hoffnungslos

(ii) Quantenmechanik

statistische Theorie: Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten, bei einer Messung ein bestimmtes Ergebnis zu bekommen.

Lösung der Schrödinger-Gleichung für 10^{20} wechselwirkende Freiheitsgrade ebenfalls hoffnungslos.

Ziel der statistischen Physik ist die Erklärung der makroskopischen Eigenschaften (Druck, spezifische Wärme, Leitfähigkeiten etc.) von Vielteilchensystemen, ausgehend von einer mikroskopischen Beschreibung, insbesondere von solchen Begriffen wie "Wärme", "Temperatur", "thermisches Gleichgewicht" etc., die zwar von Menschen erfahr- und beobachtbar sind, aber in den mikroskopischen Theorien bisher nicht vorkommen.

Zunächst mag dieser Versuch hoffnungslos aussehen. Es stellt sich aber heraus, daß der scheinbare Nachteil, viele ($\sim 10^{20}$) Freiheitsgrade beschreiben zu wollen, hier tatsächlich ein Vorteil ist: Für das makroskopische Verhalten kommt es nicht auf die Details der vielen schnellen Variablen an – nur die langsamen Variablen, insbesondere die Erhaltungsgrößen, spielen eine wichtige Rolle.

Wenn alle Kombinationen gleich häufig auftreten, die Dynamik also nicht einzelne Konfigurationen auszeichnet, dann finden wir (in wiederholten Experimenten)

- alle Teilchen in der linken Hälfte in 10^{-29} der Fälle
- alle Teilchen im linken $\frac{3}{4}$ des Gitters in $\frac{5 \cdot 10^{19}}{10^{29}} \approx 5 \cdot 10^{-10}$ der Fälle

Dynamik, die in einer seltenen Konfiguration startet, führt (in einer großen Zahl der Fälle) zu einem Zustand mit großer Zahl an Konfigurationen.

Also etwa startend aus Zustand 1: alle Teilchen in der linken Hälfte

Zustand 2: alle Teilchen im linken $\frac{3}{4}$ des Gitters

⋮

Beispiel 2: Rubik's cube (Zauberwürfel)

Anfangs geordneten Würfel durch die Reihen geben; jede(r) macht einen Zug. Warum verliert der Würfel seine Eigenschaft, dass die Seiten jeweils die gleiche Farbe haben, sehr schnell?

Grund: Es gibt sehr viele Konfigurationen des Würfels, aber nur wenige haben (alle) Seiten in der gleichen Farbe.

Ein 3×3 Würfel mit 6 Farben hat

→ Zahl der Vertauschungen der 12 Kantenwürfel

→ Jeder der 12 Kantenwürfel hat 2 Konfigurationen

$$8! \cdot 3^8 \cdot 12! \cdot 2^{12} = 519\,024\,039\,293\,878\,272\,000 \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ Konfigurationen}$$

→ Jeder der 8 Eckenwürfel kann 3 Konfigurationen annehmen

→ Zahl der Vertauschungen der 8 Eckenwürfel

Die Zahl der Konfigurationen, die sich ohne Auseinandernehmen des Würfels realisieren lässt, ist um einen Faktor $3 \times 2 \times 2 = 12$ kleiner

↳ insgesamt $\Omega \approx 4 \cdot 10^{19}$ Konfigurationen.

Tritt jede Konfiguration gleich häufig auf, so finden wir den "perfekten Würfel" in nur $\frac{1}{4 \cdot 10^{19}}$ Konfigurationen.

Analog lässt sich berechnen, wie häufig eine perfekte Seite, zwei perfekte Seiten usw. auftreten: Zahl der Konfigurationen mit 1, 2, ... perfekten Seiten geteilt durch Gesamtzahl der Konfigurationen

$$\frac{\Omega_{\text{eine Seite}}}{\Omega_{\text{gesamt}}} \rightarrow \text{Häufigkeit des Zustands "eine Seite perfekt"}$$

Beginnen wir in einem Zustand mit niedrigem Ω (z.B. perfekter Würfel $\Omega=1$) so führt eine Dynamik, die keine Konfiguration auszeichnet (z.B. zufällige Züge) rasch zu einem Zustand mit hohem Ω .

Zur Definition von Ω haben wir bestimmte Konfigurationen (etwa alle Konfigurationen mit einer perfekten Seite, ...) zusammengefasst zu einer "makroskopischen Beschreibung": Würfel zu $\frac{1}{6}$ gelöst, ...

In der statistischen Physik betrachten wir Vielteilchensysteme, die sehr viele unterschiedliche Konfigurationen annehmen können. Jede einzelne Konfiguration beschreibt dabei das System auf mikroskopischer Ebene und wird daher auch als Mikrozustand bezeichnet.

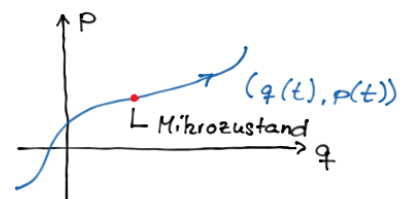
Beispiele:

- klassisches Vielteilchensystem mit N Teilchen
 - ↳ verallgemeinerte Koordinaten $q = (q_1, \dots, q_{3N})$ und Impulse $p = (p_1, \dots, p_{3N})$
 - + Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(q, p)$
 - Wir betrachten stets zeitunabhängige, abgeschlossene Systeme
- quantenmechanische Vielteilchensysteme
 - ↳ Eigenzustände $|\psi\rangle$ des Hamilton-Operators
 - $\mathcal{H}|\psi\rangle = E_\psi |\psi\rangle$
 - $|\psi\rangle$ ist festgelegt durch N Quantenzahlen
 - $\psi = (m_1, m_2, \dots, m_N)$
 - ↳ diskret, endlich oder unendlich viele Werte
 - Bsp.: Drehimpuls $|e, m\rangle$ $e = 0, 1, 2, 3, \dots$ $-e \leq m \leq e$
- Spinzustände $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ in einem Festkörper
 - ↳ etwa Ising Spins $\uparrow, \downarrow$
 - + Wechselwirkung $\mathcal{H}(\{s_1, \dots, s_N\})$
 - ↳ Bsp.: $\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$ Ising-Modell

Ein oft betrachtetes Beispiel wird das ideale Gas sein: N nicht-wechselwirkende Teilchen in einem Würfel der Kantenlänge L und Volumen $V = L^3$.

Der Einfachheit halber bezeichnen wir einen Mikrozustand mit $\Gamma = \{q_i, p_i\}$.

Γ ist ein Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum



Makroskopisch ist das System unter anderem durch Erhaltungsgrößen wie der Energie charakterisiert.

└ Für Systeme ohne Wechselwirkungen oder kurzreichweitigen WW gilt $E \propto N$,
d.h. die Energie pro Teilchen ist konstant $\rightarrow$ extensive Größe

Die Zahl der Mikrozustände mit Energie $E - \Delta E < E(q) \leq E$ nennen wir $\Omega(E)$

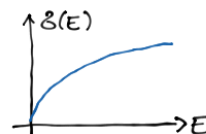
In vielen Fällen wächst Ω exponentiell mit der Zahl der Freiheitsgrade.

Daher betrachten wir für gewöhnlich den Logarithmus von $\Omega(E)$ und nennen

$$S(E) = \ln \Omega(E)$$

die (Boltzmann-) Entropie des Systems bei Energie E .

Die Entropie ist der zentrale Begriff der statistischen Physik.



Randnotiz: Wir haben die Abhängigkeit von ΔE unterdrückt.

Tatsächlich hängt $S(E)$ nur sehr schwach von ΔE ab.

Dies lässt sich durch einen Vergleich von $S_{\Delta E_1}(E)$ und $S_{\Delta E_2}(E)$ bei einer Zustandsdichte $\omega(E)$, d.h. $\Omega_{\Delta E}(E) = \omega(E) \cdot \Delta E$, zeigen lässt

$$\begin{aligned} S_{\Delta E_1}(E) &= \ln \Omega_{\Delta E_1}(E) \\ &= \ln(\omega(E) \Delta E_1) \\ &= \ln(\omega(E) \Delta E_2) + \ln \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} \\ &= \underbrace{S_{\Delta E_2}(E)}_{\substack{\text{skaliert mit der} \\ \# \text{ Freiheitsgrade} \\ O(N)}} + \underbrace{\ln \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}}_{O(\ln N)} \end{aligned}$$

Energieaustausch zwischen zwei thermisch gekoppelten Systemen

Wir betrachten zwei Systeme 1 und 2, die nicht miteinander wechselwirken.

System 1 hat Energie E_1 und $\Omega_1(E_1)$ Mikrozustände

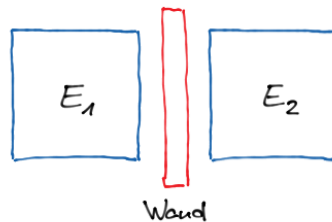
System 2 hat Energie E_2 und $\Omega_2(E_2)$ Mikrozustände

Ein Gesamtsystem aus 1 und 2 hat

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2) \quad \text{Mikrozustände.}$$

Dabei nehmen wir an, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen den Systemen 1+2 vernachlässigbar klein ist. Dies ist etwa für kurzreichweitige Interaktionen der Fall.

Jetzt bringen wir System 1 und 2 in thermischen Kontakt: Eine Wand zwischen den beiden Systemen kann Energie zwischen ihnen austauschen. Die Wand selbst ist allerdings nicht beweglich. Die Gesamtenergie des Systems $E = E_1 + E_2$ ist erhalten.



Durch den thermischen Kontakt kann sich jetzt etwa die Energie E_1 verändern. Entsprechend ändert sich dann (wegen Energieerhaltung) E_2 und entsprechend auch

$$\Omega(E_1, E) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1) .$$

Welchen Wert wird E_1 annehmen?

Wenn alle Mikrozustände unter der Dynamik des Gesamtsystems äquivalent sind (d.h. gleich häufig auftreten), dann nimmt E_1 den Wert an, bei dem

$\Omega(E_1, E) \text{ maximal}$

 ist.

Es soll also gelten

$$0 = \frac{\partial \Omega(E_1, E)}{\partial E_1} = \frac{d\Omega_1}{dE_1} \Omega_2(E - E_1) + \Omega_1(E_1) \frac{d\Omega_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} \stackrel{=-1}{=} \\ = \frac{d\Omega_1}{dE_1} \Omega_2(E - E_1) - \Omega_1(E_1) \frac{d\Omega_2}{dE_2}$$

$$\Leftrightarrow 0 = \frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{d\Omega_1}{dE_1} - \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{d\Omega_2}{dE_2}$$

$$\rightarrow \frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{d\beta_1}{dE_1} = \frac{d\beta_2}{dE_2}}$$

Was passiert also?

Die Systeme tauschen so lange Energie aus, bis E_1 und $E_2 = E - E_1$ den Wert angenommen haben, bei dem $\Omega(E_1, E)$ bzw. $\beta(E_1, E) = \beta_1(E_1) + \beta_2(E - E_1)$ maximal ist.

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{d(\beta_1 + \beta_2)}{dt} = \frac{d\beta_1}{dE_1} \cdot \frac{dE_1}{dt} + \frac{d\beta_2}{dE_2} \cdot \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{d\beta_1}{dE_1} - \frac{d\beta_2}{dE_2} \right) \cdot \frac{dE_1}{dt}$$

E_1 wächst also an, wenn $\frac{d\beta_1}{dE_1} > \frac{d\beta_2}{dE_2}$ ist.

Wir interpretieren den Energieaustausch (bei sonst unveränderten Systemen 1+2) als den Austausch von Wärme.

Mikroskopisch bewegen sich z.B. die Moleküle in einem System etwas schneller und können diese zusätzliche Energie auf das andere System übertragen, ohne daß sich sonst an der Teilchenzahl oder anderen Systemparametern etwas ändert.

Wärme fließt also von einem System mit niedrigem $\frac{d\beta}{dE}$ zu einem System mit hohem $\frac{d\beta}{dE}$.

Dies motiviert uns, die absolute Temperatur zu definieren als

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{d\beta}{dE}$$

Wärme fließt also von einem System hoher Temperatur zu einem System niedriger Temperatur. Bei $\Theta_1 = \Theta_2$ fließt keine Wärme. Man sagt, die beiden Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht $E_1 = E_1^*$ mit

$$\left. \frac{d\beta_1}{dE_1} \right|_{E_1^*} = \left. \frac{d\beta_2}{dE_2} \right|_{E_2^* = E - E_1^*}$$

- ① Wir können natürlich eine beliebige, monotone Funktion von $\frac{d\beta}{dE}$ als Temperatur bezeichnen. Wir werden allerdings finden, daß Θ bis auf eine Wahl der Temperaturskala mit jener Temperatur übereinstimmt, die wir anhand eines Gasthermometers bestimmen können.

$$\Theta = k_B \cdot T \quad \text{mit } k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Joules — | — Grad Kelvin

Boltzmann Konstante

Es ist sinnvoll, den Umrechnungsfaktor k_B auch in die Definition der Entropie aufzunehmen

$$S(E) = k_B \cdot \beta(E) = k_B \cdot \ln \Omega(E) \quad \text{Boltzmann-Entropie}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

Die Boltzmann-Konstante k_B ist eine willkürliche Konstante (keine Naturkonstante), die sich aus den Einheiten von Energie und Temperatur ergibt. Entsprechend ist $S = k_B \cdot \ln \Omega$ die Wahl eines bestimmten Skala für die Entropie.

② Extensivität der Entropie

Betrachten wir nun zwei gleichartige Systeme (etwa 1l Gas + 1l Gas).

Die Zahl der Mikrozustände Ω hänge dabei z.B. von Energie, Volumen und

Teilchenzahl ab $\Omega = \Omega(E, V, N)$

$$\text{Mit } E = E_1 + E_2 = 2E_1$$

$$V = V_1 + V_2 = 2V_1$$

$$N = N_1 + N_2 = 2N_1$$

heben wir für das Gesamtsystem

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \cdot \Omega_2(E_2, V_2, N_2)$$

$$\rightarrow \Omega(2E, 2V, 2N) = \Omega(E, V, N) \cdot \Omega(E, V, N) = [\Omega(E, V, N)]^2$$

$$\rightarrow S(2E, 2V, 2N) = 2 \cdot S(E, V, N)$$

$$\rightarrow S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot S(E, V, N)$$

Wähle nun $\lambda = \frac{1}{N}$, so daß

$$S\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = \frac{S(E, V, N)}{N} \quad \rightarrow \quad S(E, V, N) = N \cdot \underbrace{S\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right)}_{\substack{e \\ v}}$$

Die Entropie ist eine extensive Größe.

Die Temperatur hingegen ist eine intensive Größe.

$$\frac{\partial S}{\partial E} = N \cdot \underbrace{\frac{1}{N}}_{\frac{de}{dE}} \cdot \frac{\partial S(e, v, 1)}{\partial e}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = N \cdot \left(\frac{1}{N}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 S(e, v, 1)}{\partial e^2} = C\left(\frac{1}{N}\right).$$

③ Wie scharf ist das Maximum in $\Omega(E_1, E)$?

Wir entwickeln dazu $S(E)$ nahe E^* in Potenzen von $\eta = E - E^*$

$$S(E) = S(E^*) + \underbrace{\frac{dS}{dE}}_{\frac{1}{T}} \bigg|_{E^*} \eta + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2S}{dE^2}}_{-\lambda} \bigg|_{E^*} \eta^2 + \dots$$

Für die Entropie des Gesamtsystems haben wir dann

$$\underbrace{k_B \ln(\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2))}_{S_1(E_1) + S_2(E_2)} = k_B \ln(\Omega_1(E_1^*) \cdot \Omega_2(E_2^*)) + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \eta - \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \eta^2$$

$\left[\frac{dS_2}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \cdot \frac{dE_2}{dE_1} \right]$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{dS_1}{dE_1} \bigg|_{E_1^*} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{dS_2}{dE_2} \bigg|_{E_2^*}$$

$$\lambda_1 = - \frac{d^2S_1}{dE_1^2} \bigg|_{E_1^*} \quad \lambda_2 = - \frac{d^2S_2}{dE_2^2} \bigg|_{E_2^*}$$

Im thermischen Gleichgewicht verschwindet der lineare Term.

Um nun ein Maximum bei E_1^* zu erhalten, muß gelten

$$\frac{d^2S}{dE^2} < 0 \quad (\text{d.h. } S(E) \text{ ist konkav})$$

Ist nun die Wahrscheinlichkeit $P(E_1)$ von E_1 proportional zu $\Omega(E_1, E)$

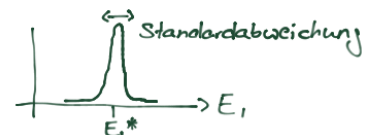
$$\text{dann haben wir} \quad \ln P(E_1) \approx \ln P(E_1^*) - \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \eta^2 / k_B$$

$$\rightarrow P(E_1) \approx P(E_1^*) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot (E_1 - E_1^*)^2 / k_B\right)$$

Die Fluktuationen von ΔE_1 folgen (wenn sie klein sind) einer Gauß-Verteilung.

$$\text{Die Varianz dieser Fluktuationen ist} \quad \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2} = \frac{1}{\underbrace{\left| \frac{d^2S_1}{dE_1^2} \right|}_{O(1/N)} + \underbrace{\left| \frac{d^2S_2}{dE_2^2} \right|}_{O(1/N)}} \propto N$$

$$\rightarrow \frac{\text{Standardabweichung von } \Delta E_1}{E_1^*} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$



E_1 fluktuiert nur sehr wenig im Vergleich zu seinem Mittelwert, d.h.

$\Omega(E_1, E)$ hat ein sehr scharfes Maximum bei E_1^* .

Grund: $\Omega_1(E_1)$ steigt sehr schnell mit E_1 an (exponentiell!),

$\Omega_2(E - E_1)$ fällt sehr schnell mit E_1 ab.

- ④ Als Spezialfall wollen wir die Situation betrachten, in der eines der beiden Systeme sehr viel größer ist als das andere (aber selbst das kleinere System ist immer noch makroskopisch).

Beispiel: Bioflasche im Badeseesee

Gesamtenergie: $E_1 + E_2 = E$

$$\begin{aligned}
 k_B \ln \Omega &= \underbrace{k_B \ln \Omega_1(E_1)}_{\text{kleines System}} + \underbrace{k_B \ln \Omega_2(E-E_1)}_{\text{großes System}} = S_1(E_1) + S_2(E-E_1) \\
 &\approx S_1(E_1) + S_2(E) - \left. \frac{\partial S_2}{\partial E} \right|_E \cdot E_1 \\
 &= S_1(E_1) - \frac{E_1}{T} + \text{Konstante}
 \end{aligned}$$

Das Maximum $\max_{E_1} (S_1(E_1) - \frac{E_1}{T})$ ergibt die Gesamtentropie von System 1 und einem Wärmebad der Temperatur T . Hierbei kann T als fester Parameter aufgefaßt werden.

$S_1(E_1) - E_1/T$ hängt dann nur von E_1 und der entsprechenden Temperatur ab, beschreibt aber das Gesamtsystem von System 1 und dem Wärmebad 2. Das große System 2 ist durch seine Temperatur T ausreichend charakterisiert. System 2 ist ein Wärmebad oder besser Temperaturreservoir, da bei Austausch von Energie mit System 1 seine Temperatur unverändert bleibt.

$T(E-E_1) \approx T(E)$ für alle E_1 , die System 1 annehmen kann.