

B Statistische Thermodynamik und Ensembletheorie

Wir haben bisher nur von der Zahl der Mikrozustände (für eine bestimmte Energie, Volumen, ...) gesprochen und unter der Annahme gearbeitet, daß jeder Mikrozustand gleich häufig auftritt.

Doch was bedeutet dies? Und wann ist diese Bedingung erfüllt?

Kurzdarstellung der Antwort:

Wir ordnen jedem Mikrozustand eine Wahrscheinlichkeit zu:

|| Mikrozustand $r \rightarrow$ Wahrscheinlichkeit p_r

Die Wahrscheinlichkeiten p_r definieren einen Makrozustand:

|| Wahrscheinlichkeiten $\{p_r\} \rightarrow$ Makrozustand

Makroskopische Größen, die durch den Makrozustand festgelegt sind, bezeichnen wir als Zustandsgrößen

|| Makrozustand $\rightarrow$ Zustandsgröße

Der Gleichgewichtszustand eines geschlossenen Systems mit Energie zwischen $E - \Delta E$ und E (und weiteren Erhaltungsgrößen) sowie weiteren externen Parametern λ ist

$$p_r = \text{konstant} \quad ||$$

$$\text{Aus } \sum_r p_r = 1 \text{ folgt dann } p_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} \quad ||.$$

Zentrales Postulat der statistischen Thermodynamik

Für ein abgeschlossenes System mit Energie E sind (nach einer grossen Zeit) alle Mikrozustände der Energie E gleich wahrscheinlich; das System nimmt einen Gleichgewichtszustand an, der durch $p_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)}$ charakterisiert ist.

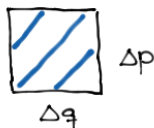
Physikalische Grundlage

(i) Ergodenhypothese: Bei genügend langer Beobachtungszeit werden alle $\Omega_\lambda(E)$ energetisch zugänglichen Mikrozustände durchlaufen.

(ii) Unkenntnis des genauen Anfangszustands und molekulares Chaos



Nach dem Liouville'schem Theorem ist das Phasenraumvolumen des Bildes der Anfangsbedingungen unter Zeitentwicklung konstant. Für große Zeiten durchzieht das Bild der Anfangsbedingungen aber jedes Volumenelement mit gleicher Dichte.



Wenn aber die Abstände der "Spaghetti" im Phasenraum experimentell nicht mehr aufgelöst werden können, bleibt uns nur eine statistische Beschreibung

→ p_r entspricht der "Spaghettidichte" eines Phasenraumzelle (dies kann in Einzelfällen bewiesen werden)

Zeitmittel und Ensemblemittel

Betrachten wir eine Observable $A(q)$, die über ein Zeitintervall $[0, T]$ beobachtet wird

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \underbrace{\frac{1}{T} \int_0^T dt A(q(t))}_{\text{Zeit-Mittel}} \stackrel{\text{Gleichgewicht}}{=} \underbrace{\sum_q A(q) p_q}_{\text{Ensemble-Mittel}}$$

Wir ersetzen die deterministischen Werte $q(t_1), q(t_2), \dots$ durch zufällige Mikrozustände, die mit der Wahrscheinlichkeit p_q gewählt werden.

Wir nennen dies ein Ensemblemittel.

Beispiel: T Würfe eines Würfels.

Die mikroskopische Berechnung des Würfelwurfs ist in der Praxis nicht möglich. Wenn wir nun trotzdem die mittlere Augenzahl berechnen wollen, so greifen wir hier auf das Ensemblemittel zurück

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T A_t = \sum_r p_r \cdot A_r$$

↓
↓

Augenzahl im Wurf t
Wahrscheinlichkeit von Mikrozustand $r \in \{1, 2, \dots, 6\}$

Wahrscheinlichkeiten

Die Wahrscheinlichkeit p eines Ereignisses quantifiziert die Gewissheit, daß dieses Ereignis eintritt. Verschiedene Wahrscheinlichkeitsbegriffe:

- klassisch: Grundlegende Wahrscheinlichkeiten sind "a priori" durch Symmetrien festgelegt. Bsp: faire Münze $\rightarrow p_{\text{Kopf}} = p_{\text{Zahl}} = \frac{1}{2}$
- statistisch: Relative Häufigkeit eines Ereignisses bei (theoretisch) unendlich vielen Wiederholungen unter gleichen Bedingungen
- Bayes: Wahrscheinlichkeit quantifiziert den Grad persönlicher Überzeugung (degree of belief)

Die Wahrscheinlichkeit, daß Ereignis A eintritt, bezeichnen wir als

$$p(A)$$

$$\rightarrow p(\bar{A}) = 1 - p(A) \quad \text{Wahrscheinlichkeit, daß "nicht A" eintritt}$$

Sind A und B zwei unabhängige Ereignisse, dann gilt

$$p(A \text{ und } B) = p(A \cap B) = p(A) \cdot p(B)$$

Schließt Ereignis A das Ereignis B aus ("mutually exclusive")

$$p(A \text{ oder } B) = p(A \cup B) = p(A) + p(B)$$

$$\text{Allgemein: } p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$$

Bedingte Wahrscheinlichkeit - Wahrscheinlichkeit, daß A eintritt gegeben das B eintritt

$$p(A|B) = \frac{p(A \cap B)}{p(B)} \quad \text{aus } p(A \cap B) = p(A|B) \cdot p(B)$$

Die Funktion $p(A)$ gibt die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses A an; dabei kann es unterschiedliche Ereignisse geben. Normierung: $\sum_A p(A) = 1$.

Wenn sich die Ereignisse in Zahlen x ausdrücken lassen, können wir einen

Erwartungswert definieren

$$\langle x \rangle = \sum_x p(x) \cdot x \quad \text{analog } \langle x^2 \rangle = \sum_x p(x) \cdot x^2$$

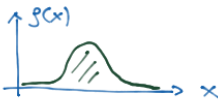
Vergleich zum arithmetischen Mittel: Gegeben n Werte $x_1, x_2, \dots, x_n$.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i = \sum_x \underbrace{f(x)}_{\text{relative Häufigkeit}} \cdot x$$

In der Physik sind die Ereignisse, mit denen wir zu tun haben, oft mit kontinuierlichen Zahlen verknüpft.

Bsp.: Wahrscheinlichkeit, daß die Position eines Teilchens zwischen x_1 und x_2 liegt

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dx \cdot p(x) \approx p\left(\frac{x_1+x_2}{2}\right) \cdot (x_2-x_1) + O((x_2-x_1)^2)$$

$\searrow$ 

Wir definieren daher eine Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x)$, die wir auch als Wahrscheinlichkeitsverteilung bezeichnen.

Bsp.: Größe eines Menschen, Geschwindigkeit eines Moleküls, Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Quantenmechanik

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist normiert

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, p(x) = 1$$

Achtung:
 $p(x) > 1$ möglich!

Der Erwartungswert entspricht dann dem ersten Moment der Verteilung

$$\langle x \rangle = \int dx \, x \cdot p(x)$$

$$\text{analog 2. Moment } \langle x^2 \rangle = \int dx \, x^2 \cdot p(x)$$

Die Varianz ist dann

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int dx \, x^2 \cdot p(x) - \left[\int dx \, x \cdot p(x) \right]^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

und Standardabweichung (Schwankung)

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

$$= \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$$

$$= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle$$

$$= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2$$

$$= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Für unabhängige Größen faktoriisiert die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p_{xy}(x, y) = p_x(x) \cdot p_y(y)$$

Dies gilt auch für die Momente

$$\langle x^n y^m \rangle = \int dx \int dy \, x^n y^m p_{xy}(x, y) = \int dx \, x^n p_x(x) \cdot \int dy \, y^m p_y(y) = \langle x^n \rangle \cdot \langle y^m \rangle$$

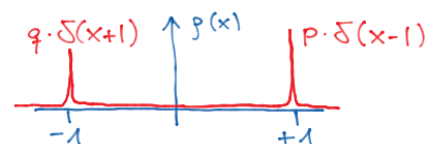
Binomialverteilung

Als ein Beispiel einer Wahrscheinlichkeitsverteilung haben wir in den Übungen bereits die Binomialverteilung kennengelernt.

$$p_N(n) = \binom{N}{n} \cdot p^n \cdot q^{N-n} \quad \text{mit } q = 1-p$$

Die Binomialverteilung beschreibt Systeme, deren Zustände sich durch N binäre Zufallsvariablen X_i mit $i=1,2,\dots,N$ beschreiben lassen, wobei gilt

$$X_i = \begin{cases} +1 & \text{Wahrscheinlichkeit } p \\ -1 & \text{---"--- } q = 1-p \end{cases}$$



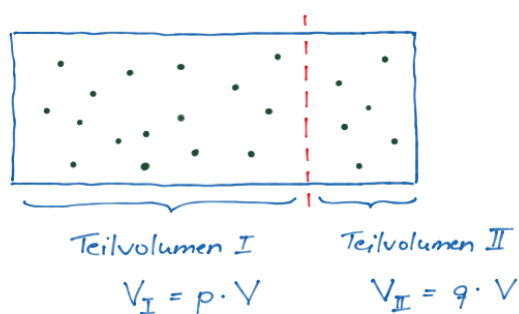
Beispiele: (i) Unabhängige Spins im Magnetfeld

$$X_i = \begin{cases} 1 & \text{Spin up} \\ -1 & \text{Spin down} \end{cases}$$

Bei Temperatur T gilt
$$p = \frac{e^{\mu_B B / k_B T}}{e^{\mu_B B / k_B T} + e^{-\mu_B B / k_B T}}$$

$\mu_B = \text{magn. Moment}$

(ii) ideales Gas aus N Atomen



$$X_i = \begin{cases} 1 & \text{Atom in I} \\ -1 & \text{Atom in II} \end{cases}$$

(iii) DNA-Sequenz

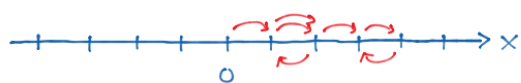
A = Adenin
C = Cytosin

G = Guanine
T = Thymin

A C C G T A A C T T G C A
| | | | | | | | | | | |
T G G C A T T G A A C G T

$$X_i = \begin{cases} 1 & \text{A-T Paar} \\ -1 & \text{G-C Paar} \end{cases}$$

(iv) Eindimensionaler Irrpfad (random walk)



$$x_i = \begin{cases} 1 & \text{Schritt nach rechts} \\ -1 & \text{Schritt nach links} \end{cases}$$

Endpunkt nach N Schritten:

$$X = n_+ - n_- = \sum_{i=1}^N x_i$$

$\searrow \quad \swarrow$
 Schritte nach rechts / links $N = n_+ + n_-$

Normierung: $\sum_{n=0}^N g_N(n) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \underset{\text{binomischer Lehrsatz}}{=} (p+q)^N = 1$

Mittelwert: $\langle n \rangle = N \cdot p$ (siehe Übung)

Schwankung: $\Delta n = \sqrt{N \cdot p \cdot q}$ (siehe Übung)

Gesetz der großen Zahl

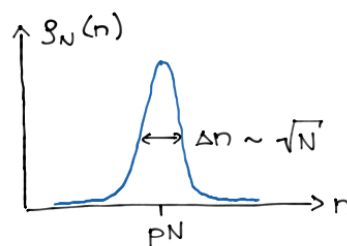
Die Verteilung von n wird mit zunehmendem N scharf, d.h. die relative Schwankung verschwindet:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{q}{pN}} = 0$$

Präzises gilt für jedes $\varepsilon > 0$, daß $\lim_{N \rightarrow \infty} g\left(1 - \left|\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i\right| - \langle x_i \rangle\right) > \varepsilon\right) = 0$.

Über die Schärfe der Verteilung hinaus haben wir in den Übungen gezeigt, daß sich für große N die Binomialverteilung einer Gauß-Verteilung im zentralen

Bereich $\langle n \rangle - \Delta n \leq n \leq \langle n \rangle + \Delta n$ annähert:



$$\frac{n - \langle n \rangle}{\Delta n} \text{ wird für } N \rightarrow \infty \text{ normalverteilt (= Gauß-verteilt).}$$

Dies gilt universell für Summen unabhängiger Zufallsvariablen

$$X = \sum_{i=1}^N x_i \longrightarrow \frac{X - \langle X \rangle}{\Delta X} \text{ normalverteilt für } N \rightarrow \infty, \text{ mit } \langle X \rangle = N \cdot \langle x \rangle$$

→ Zentrale Grenzwertsatz

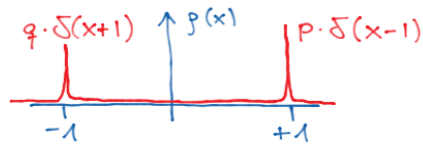
$$\Delta X = \sqrt{N} \cdot \Delta x$$

Zentraler Grenzwertsatz

Wir betrachten einen Set Zufallsvariablen x_i , welche unabhängig voneinander aus einer beliebigen Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x)$ gezogen werden.

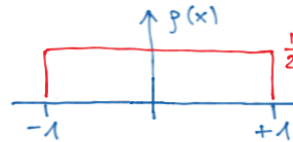
Letztere habe einen Mittelwert $\langle x \rangle$ und eine Varianz Δx^2 .

Beispiele: Binomialverteilung



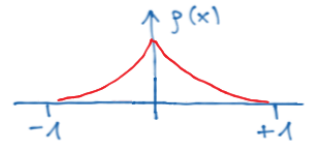
$$p(x) = p \cdot \delta(x-1) + q \cdot \delta(x+1)$$

Boxverteilung



$$p(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} & |x| \leq 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

exp. Verteilung



$$p(x) = \frac{1}{2} e^{-|x|}$$

Es sei $\boxed{X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i}$ die Summe der Zufallszahlen x_i .

Wie sieht die Verteilung $p_x(X)$ für große N aus?

Der zentrale Grenzwertsatz macht dazu eine universelle Aussage:

Die Verteilung $p_x(X)$ von X geht für $N \rightarrow \infty$ gegen eine Gauß-Verteilung unabhängig von der Verteilung $p(x)$ der summierten Zufallszahlen.

Die Gauß-Verteilung hat

- Mittelwert $\langle x \rangle$

- Varianz $\frac{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}{N} = \frac{\Delta x^2}{N}$

- Standardabweichung relativ zum Mittelwert $\frac{\sqrt{\Delta x^2/N}}{\langle x \rangle} < \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$

Für große $N \rightarrow \infty$ wird die Verteilung von X "scharf".

Bemerkungen:

- Von der ursprünglichen Verteilung der Zufallszahlen $g(x)$ überleben im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ nur zwei Zahlen: $\langle X \rangle$ und $\Delta X \Rightarrow$ "Universalität"
- Der zentrale Grenzwertsatz gilt nicht, wenn
 - die x_i stark korreliert sind
 - $\langle x^2 \rangle$ nicht existiert (z.B. für die Cauchy-Verteilung)

Der zentrale Grenzwertsatz ist der mathematische Kern der statistischen Physik: Die Verteilung bestimmter Größen wird für $N \rightarrow \infty$ (thermodynamischer Limes) scharf.

Fragen wir, wo Teilchen #17 in einem Gas ist, ist die statistische Antwort $g(x) = \frac{1}{V}$. (statistische Gleichverteilung)

Fragen wir nach dem Wert von etwa $\frac{1}{N} \sum_i p_i$, $\frac{1}{N} \sum_i p_i^2$, $\frac{1}{N} \sum_i p_i^3$, ... so haben diese extensiven Größen (geteilt durch N) eine scharfe Verteilung - auch wenn diese Größen statistischen Schwankungen unterliegen, sind diese klein relativ zu den Größen selbst.

Beweis des zentralen Grenzwertsatzes

Mittelwert und Schwankung von X folgen (wie im Fall der Binomialverteilung)

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle = \langle x \rangle$$

$$\langle X^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle x_i x_j \rangle = \frac{1}{N} \langle x^2 \rangle + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \langle x \rangle^2 = \langle x \rangle^2 + \frac{1}{N} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)$$

$$\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \Delta x$$

Damit folgt insbesondere das Gesetz der großen Zahl:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta x}{\sqrt{N} \langle x \rangle} \right) = 0.$$

Verteilung von X :

$$g_X(X) = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_N}_{\text{Summation über alle Konfigurationen}} \underbrace{\frac{1}{N!} g(x_i)}_{\text{Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration } (x_1, x_2, \dots, x_N) \text{ — unabhängige(!) Variablen}} \cdot \overbrace{\delta\left(X - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i\right)}^{\text{Nebenbedingung}}$$

Wir betrachten nun die Fourier-Transformierte dieser Verteilung

$$\phi_X(k) = \int dX e^{ikX} g_X(X) \quad \text{"charakteristische Funktion"}$$

$$= \int dX e^{ikX} \int dx_1 g(x_1) \int dx_2 g(x_2) \dots \int dx_N g(x_N) \delta\left(X - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i\right)$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\int dx_i g(x_i) \right) \cdot e^{i \frac{k}{N} \sum_{i=1}^N x_i} = \left[\int dx g(x) e^{i \frac{k}{N} x} \right]^N$$

$$= \left[\phi_x\left(\frac{k}{N}\right) \right]^N$$

$$\text{mit } \phi_x(k) = \int dx g(x) e^{ikx}$$

$$\phi'_x(k) = \int dx (ix) g(x) e^{ikx}$$

$$\phi''_x(k) = \int dx (-x^2) g(x) e^{ikx}$$

Betrachten wir nun die Rücktransformation

$$g_X(X) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ikX} \phi_X(k)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ikX + N \cdot \ln \phi_x\left(\frac{k}{N}\right)}$$

Taylor-Entwicklung

$+ O\left(\frac{1}{N^3}\right)$

$$\phi_x\left(\frac{k}{N}\right) = \underbrace{\phi_x(0)}_1 + \underbrace{\frac{k}{N} \phi'_x(0)}_{i\langle x \rangle} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \phi''_x(0)}_{-\langle x^2 \rangle} + \dots$$

$$\rightarrow \ln \phi_x\left(\frac{k}{N}\right) = \ln \left(1 + i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x^2 \rangle + \dots \right)$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$= i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x^2 \rangle - \frac{i^2}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x \rangle^2 + \dots$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{\overbrace{-ik(X - \langle x \rangle)}^{ik(X - \langle x \rangle)} - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N} \Delta x^2} = i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \left(\underbrace{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}_{\Delta x^2} \right) + \dots$$

Gauß-Integral
(quadr. Ergänzung)

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta x^2 / N}} \cdot e^{-\frac{(X - \langle x \rangle)^2}{2 \Delta x^2 / N}}$$

Gauß-Verteilung!