# Vorlesung Thermodynamik und Statistische Physik (I)

Version vom WS 2013/2014\*

Universität Mainz Institut für Physik Theorie der kondensierten Materie Prof. Dr. Friederike Schmid<sup>†</sup>

Inhalt: Rekapitulation empirischer Tatsachen Mikroskopischer Zugang: Grundlagen der statistischen Physik Mikroskopische Dynamik Einschub: Kurze Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie Entropie in der statistischen Mechanik Statistische Gesamtheiten Nichtwechselwirkende Teilchen Kontakt zur Wärmelehre **Temperatur und Druck** Zustandsgrößen Thermodynamischer Limes Anwendung: Ideale Quantengase Thermodynamik Postulate der Thermodynamik (Entropiepostulate) Gibbs'sche Grundform Thermodynamische Potentiale Prozesse und zweiter Hauptsatz Nicht-einfache Systeme Phasengleichgewichte und Phasenübergänge Computersimulationen in der statistischen Physik Anhang: Wahrscheinlichkeitsrechnung/Statistik

<sup>\*</sup>Elektronisch: Letzte Änderung der PDF-Datei am 12.02.2014 <sup>†</sup>Staudingerweg 9, 03-534, <friederike.schmid@uni-mainz.de>

© Copyright 2007 Friederike Schmid

Die Verteilung dieses Dokuments in elektronischer oder gedruckter Form ist gestattet, solange sein Inhalt einschließlich Autoren- und Copyright-Angabe unverändert bleibt und die Verteilung kostenlos erfolgt, abgesehen von einer Gebühr für den Datenträger, den Kopiervorgang usw.

Das im Original handschriftlich vorliegende Skript entspricht dem Tafelbild bei der Vorlesung. Es wurde 1:1 mit  $LAT_EX$  umgesetzt<sup>‡</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>‡</sup>von C. Schmid, **<christhardschmid@gmx.de>**, mit Aktualisierungen von F. Schmid

# Inhaltsverzeichnis

Ei	nleit	ung		1
1	Rek	apitul	ation empirischer Tatsachen	<b>5</b>
	1.1	Begrif	ffe	5
		1.1.1	Druck	5
		1.1.2	Temperatur	5
		1.1.3	Wärme	6
	1.2	Konze	epte	7
		1.2.1	Zustandsgrößen	7
		1.2.2	Thermisches Gleichgewicht	8
		1.2.3	Reversibilität und Irreversibilität	9
	1.3	Wisse	nsfragen	9
<b>2</b>	Mił	rosko	pischer Zugang: Grundlagen	11
	2.1	Mikro	skopische Dynamik	11
		2.1.1	Klassische Mechanik	11
		2.1.2	Quantenmechanik	15
	2.2	Wahrs	scheinlichkeitstheorie	23
		2.2.1	Einleitung und Fragestellung	23
		2.2.2	Wahrscheinlichkeitsraum	26
		2.2.3	Bedingte Wahrscheinlichkeit, Statistische Unabhängigkeit	27
		2.2.4	Zufallsvariablen und Wahrscheinlichkeitsverteilungen	27
		2.2.5	Erwartungswert, Streuung, Korrelationen	29
		2.2.6	Spezielle Erwartungswerte und Verteilungen	30
		2.2.7	Grenzverteilungen und zentraler Grenzwertsatz	33
	2.3	Entro	pie in der statistischen Mechanik	37
		2.3.1	Ignoranz und Informationsentropie	37
		2.3.2	Das Jaynesche Prinzip	41
		2.3.3	Entropie in der klassischen Mechanik	42
		2.3.4	Entropie in der Quantenmechanik	43
		2.3.5	Zusammenfassung des Abschnitts 2.3	44
	2.4	Statis	tische Gesamtheiten	45
		2.4.1	Vorab: Charakterisierung der Systeme	45
		2.4.2	Mikrokanonische Gesamtheit	46
		2.4.3	Kanonische Gesamtheit	49
		2.4.4	Großkanonische Gesamtheit	51

		2.4.5	Weitere Gesamtheiten	53
		2.4.6	Zusammenfassung des Abschnitts 2.4	55
	2.5	Nichty	wechselwirkende Teilchen	56
		2.5.1	Einteilchenzustände und Zustandsdichte	56
		2.5.2	Zustandssummen und großkanonisches Potential	57
		2.5.3	Mittlere Energie und Besetzung von Zuständen	58
		2.5.4	Übergang Quantenstatistik zu klassischer Statistik	59
		2.5.5	Zusammenfassung des Abschnitts 2.5	61
	2.6	Zusan	nmenfassung des Kapitels 2	61
	2.7	Wisse	nsfragen	62
3	Koi	ntakt z	zur Wärmelehre	65
	3.1	Äquip	partitionsprinzip und Virialsatz	66
		3.1.1	Äquipartitionsprinzip	66
		3.1.2	Virialsatz	67
		3.1.3	Folgerungen für Temperatur und Druck	68
	3.2	Zusta	ndsgrößen	68
		3.2.1	Extensive Zustandsgrößen und Additivität	68
		3.2.2	Intensive Zustandsgrößen und Ausgleich	69
	3.3	Thern	nodynamischer Limes und Äquivalenz der Gesamtheiten	71
	3.4	Bezieł	hungen zwischen Zustandsgrößen	72
		3.4.1	Vorüberlegung	72
		3.4.2	Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen für die wich-	
			tigsten statistischen Gesamtheiten "einfacher" Systeme . $\ .$	72
		3.4.3	Beweis einiger Formeln für "Abgeleitete Zustandsgrößen"	74
	3.5	Statis	tische Fluktuationen und Suszeptibilitäten	75
	3.6	Zusan	nmenfassung des Kapitels 3 (bis hier)	77
	3.7	Anwei	ndung: Ideale Quantengase	78
		3.7.1	Zustandsgleichungen allgemein	78
		3.7.2	Schwach entartete Quantengase	79
		3.7.3	Stark entartete Fermionengase und Fermikugel	80
		3.7.4	Stark entartete Bosegase, Bose-Einstein Kondensation $\ . \ .$	81
	3.8	Wisse	nsfragen	88
4	The	ermody	ynamik	89
	4.1	Postu	late der Thermodynamik	89
		4.1.1	Die Entropiepostulate	89
		4.1.2	Diskussion der Postulate	90
		4.1.3	Folgerungen aus den Postulaten	91
	4.2	Gibbs	sche Grundform	92
	4.3	Thern	nodynamische Potentiale	94
		4.3.1	Legendre-Transformation	94
		4.3.2	Definition der thermodynamischen Potentiale	96
		4.3.3	Eigenschaften der thermodynamischen Potentiale	97
		4.3.4	Thermodynamische Koeffizienten	99
	4.4	Proze	sse und zweiter Hauptsatz	102
		4.4.1	Prozesstührung und Reversibilität	102

iv

		4.4.2 Wärmekraftmaschinen und 2. Hauptsatz 103
		4.4.3 Diskussion: Muss der zweite Hauptsatz gelten? 105
	4.5	Nicht einfache Systeme
		4.5.1 Allgemeine Bemerkungen
		4.5.2 Chemische Reaktionen
		4.5.3 Elektromagnetische Zustandsgrößen
	4.6	Zusammenfassung des Kapitels 4
	4.7	Wissensfragen
5	Pha	sengleichgewichte und Phasenübergänge 117
	5.1	Beispiele für Phasenübergänge
		5.1.1 Übergang Gas-Flüssigkeit
		5.1.2 Magnetismus $\ldots \ldots 119$
		5.1.3 Weitere Beispiele $\ldots \ldots 120$
		5.1.4 Folgerungen: Beschreibung von Phasenübergängen 122
	5.2	Thermodynamik von Phasenübergängen
		5.2.1 Phasenübergänge als makroskopisches Phänomen 123
		5.2.2 Phasengleichgewichte und Phasendiagramme 124
		5.2.3 "Klassifizierung" von Phasenübergängen
		5.2.4 Gibbssche Phasenregel
		5.2.5 Übergänge erster Ordnung und Clausius-Clapeyron-Gleichung126
		5.2.6 Kontinuierliche Übergänge und kritische Exponenten 127
	5.3	Ausblick: Statistische Physik von Phasenübergängen 127
		5.3.1 Phasenkoexistenz in der Statistischen Physik
		5.3.2 Kritische Phänomene
	5.4	Wissensfragen
6	Con	nputersimulationen 137
	6.1	Molekulardynamik
	6.2	Monte Carlo Simulationen
A	"Dy	mamik" von Zufallsvariablen: Stochastische Prozesse 143
	A.1	Begriffe und Definitionen
	A.2	Beispiele für Markov-Prozesse
	A.3	Dynamische Gleichungen für Markov-Prozesse
В	Wal	hrscheinlichkeitsrechnung/Statistik 147
	B.1	Allgemeines
		B.1.1 Kombinatorik
		B.1.2 Charakterisierung von Verteilungen
	B.2	Eindimensionale diskrete Verteilungen
		B.2.0 Tabelle der diskreten Verteilungen
		B.2.1 Die hypergeometrische Verteilung
		B.2.2 Die negative hypergeometrische Verteilung 151
		B.2.3 Die Binomialverteilung
		B.2.4 Die Poissonverteilung
		B.2.5 Die geometrische Verteilung

 $\mathbf{V}$ 

		B.2.6	Die negative Binomialverteilung
	B.3	Eindir	nensionale kontinuierliche Verteilungen
		B.3.0	Tabelle der kontinuierlichen Verteilungen    155
		B.3.1	Die Gaußverteilung $(N_{\mu\sigma}$ -Verteilung)
		B.3.2	Die Cauchy-Verteilung $(C_{\mu\lambda})$
		B.3.3	Die Chi-Quadrat-Verteilung $(\chi^2)$
		B.3.4	Die nichtzentrale Chi-Quadrat-Verteilung $(\chi^2)$ 164
		B.3.5	Die Student-Verteilung $(t_n)$
		B.3.6	Die nichtzentrale Student-Verteilung $(t_{nn})$
	B.4	Mehrd	limensionale Verteilungen $\ldots \ldots 168$
		B.4.1	Die n-dimensionale Gauß-Verteilung $(,, N_{\mu\sigma}^n)$ 168
		B.4.2	Die 2-dimensionale Gauß-Verteilung $(,, N_{u\sigma}^{2})^{*}$
	B.5	Mathe	ematische Stichproben (Messreihen) $\dots \dots \dots$
		B.5.1	Mittelwert und Varianz einer Stichprobe
		B.5.2	Verteilung der Stichprobenmomente bei Gaußverteilung $% \left( {{{\rm{C}}}} \right)$ . 171
		B.5.3	Konfidenzintervall für die Streuung $\sigma^2$
		B.5.4	Konfidenzintervall für den Erwartungswert $\mu$ 173
		B.5.5	Die Berechnung des notwendigen Stichprobenumfangs $\ .$ . 176
		B.5.6	Signifikanztest
С	Mat	themat	tische Hilfsmittel 181
-	C.1	Substi	tutionsregel für Mehrfachintegrale
	C.2	Integra	ale
	C.3	Deltaf	unktion
	C.4	Reche	nregeln für Kumulanten
			0

INHALTSVERZEICHNIS

# Einleitung

 $\bigcirc$  Copyright 2007 Friederike Schmid<sup>1</sup>

## (i) Wozu diese Vorlesung?

Dazu <u>Bestandsaufnahme</u>

Bisherige Gegenstände der theoretischen Phyik:

- Mechanik, Elektrodynamik, Quantenmechanik, (Spezielle Relativitätstheorie)
- $\sim$  Teilchen bzw. Wellen, Kräfte, Felder
  - · Gehorchen "einfachen" Gesetzen
  - · Charakterisiert durch Symmetrien
    - z.B. Translationsinvarianz in Raum und Zeit,
      - Isotropie des Raums, Äquivalenz der Inertialsysteme,
      - Spiegelsymmetrien,
      - Zeitumkehrinvarianz
  - · Naturgesetze sind "glatt"
    - Teilchen (Wellen) und Felder folgen partiellen Differentialgleichungen in Raum und Zeit.

Im "wirklichen Leben" aber

• Eindeutiger Zeitpfeil

Wir leben "vorwärts", werden geboren, altern, sterben. Wir lernen und machen Fortschritte. Wir erinnern uns an Vergangenheit, aber nicht an die Zukunft.

- $\rightarrow$ Umkehr der Zeit ist de facto undenkbar.
- Weitere Symmetriebrechungen
  - z.B. Paritätsverletzung (Wu 1957): Elektron beim <br/>  $\beta\text{-}\mathrm{Zerfall}$ 
    - von  $Co^{60}$  hat bevorzugte Emissionsrichtung
    - Magnete: Brechen Isotropie
    - Kristalle: Brechen Translationsinvarianz
    - Bose-Einstein Kondensation, Supraleitung

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Prof. Dr. Friederike Schmid, Vorlesung Thermodynamik und Statistische Physik, Universität Mainz, WS 2013/2014. Letzte Änderung der PDF-Datei am 12.02.2014.

Entstehung von <u>Mustern</u> und <u>Strukturen</u> (Wäre die Welt so symmetrisch wie ihre Naturgesetze,

dann wäre das ziemlich langweilig.)

• Man beobachtet in der Natur häufig <u>Unstetigkeiten</u> Im Raum: Oberflächen, Grenzflächen In der Zeit: Instabilitäten, Phasenübergänge

Beispiele für Phasenübergänge im "Gleichgewicht" "Gleichgewicht": Ohne äußere Einwirkung unendlich lange stabil



Beobachtung: In mikroskopisch grundverschiedenen Systemen tauchen immer wieder quantitativ ähnliche Gesetzmäßigkeiten auf.

#### Beispiele

• <u>Diffusion</u>:

Gesamtdichteverteilung ergibt sich aus der Mittelung über alle möglichen Wege, die ein einzelnes Partikel nehmen kann.

Falls Anfangsverteilung punktförmig ("delta-Funktion")  $\rightarrow$  verbreiternde Gaußverteilung (*D* Diffusionskonstante)

 $\rho(\vec{r},t) \propto \mathrm{e}^{-r^2/4Dt}$ 

Das gilt unabhängig davon, wie sich Partikel im einzelnen bewegt.

Allgemeiner: Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(\vec{r},t) = D\triangle\varrho(\vec{r},t)$$

 $\rightarrow$  in gewisser Weise eine universelle Gleichung, beschreibt viele sehr unterschiedliche Systeme.

• <u>Potenzgesetze</u>: In der Natur beobachtet man oft <u>Potenzgesetze</u> mit <u>universellen Exponenten</u>.

(z.B. spezifische Wärme am Curie-Punkt von Magneten, Erdbebenverteilung in Kalifornien, Zugriffe auf Webseiten mit FAQs)

Voraussetzungen für universelle Gesetzmäßigkeiten scheint zu sein:

(1) <u>Großes System</u>

Sehr viele (oft makroskopisch viele:  $\sim 10^{23}$ ) Elemente (Teilchen, Felder, ...)

(2) <u>Kollektives Verhalten</u> Elemente wechselwirken miteinander

 $\rightsquigarrow$ schafft eine ganz neue Physik

<u>Neue Begriffe</u>: Entropie, Thermodynamischer Limes, Temperatur, Wärme <u>Neue Phänomene</u>: Irreversibilität, Phasenübergänge, Komplexität Neue Konzepte, die sehr breit angewendet werden können:

- in Physik und Chemie (praktisch überall)

- in der Biologie

(- Organisation von Molekülen in Zellen,

- Organisation von Zellen und Organismen,

- Evolution)

- in der Gesellschaft (Verkehr, Börse, Internet)

# (ii) Inhalt der Vorlesung

Darstellung verschiedener Zugänge zu diesem Problemkreis:

(Grendlagen)	Makioskepische bechacht	CAnwendunger
Themodynami		Phâvomendogische
	makroskopische Welf Wele Teilchen	Theoney
Stahishische Phy	Isihi	Madellsysteme
	Tukroshopische Grundla	zus

#### Aufbau

- **0)** Einleitung (das hier)
- 1) <u>Rekapitulation empirisch bekannter Tatsachen</u> (aus Praktikum, Experimentalphysikvorlesung etc.)
- 2) Mikroskopischer Zugang: Grundlagen der statistischen Physik
- 3) Thermodynamik
- 4) Anwendungen: Quantenstatistik
  - Phasenübergänge
    - Dynamik
  - Computer simulation

# (iii) Literatur

Alle gängigen Lehrbücher, z.B.

Reif: Fundamentals of Statistical and Thermal Physics
Diu, Guthmann, Lederer, Roulet: Grundlagen der Statistischen Physik
Jellito: Thermodynamik und Statistik
Landau,Lifshitz: Statistische Physik
Brenig: Statistische Theorie der Wärme
Callen: Thermodynamics and Introduction to Thermal Statistics
Schwabl: Statistische Mechanik
Brenig: Statistische Theorie der Wärme
Huang: Statistische Theorie der Wärme
Huang: Statistical Mechanics
Plischke, Bergersen: Equilibrium Statistical Physics

4

# Kapitel 1

# Rekapitulation empirischer Tatsachen

## 1.1 Begriffe

- 1.1.1 Druck
  - messbar Kraft pro Fläche



• Bei mechanischem Kontakt: Druckausgleich

1.	TIT	
7	K	
Veisi	Liebbare	Wand

•  $\sim$  Druck überall vorhanden (nicht nur an Oberfläche), überall gleich.

### 1.1.2 Temperatur

- physiologisch wahrnehmbar mit der Haut
- einordenbar (kälter, wärmer)
- Bei "Wärme"-Kontakt (s.u.) Temperaturausgleich

1		7 1	
m	h	fn	11
		1	

- Temperaturausgleich ermöglicht Messvorschrift für <u>Temperaturmessung</u>: "Thermometer"
  - z.B. basierend auf Volumenausdehnung von Flüssigkeiten

100 Grad	Celsius:	Fahrenheit:
193 Shoke	100°C≙ Wasser siedet	100F: Körpertemperatur
(CTr.)	0°C≙ Eis schmilzt	0F: Wasser + 50 Prozent
Control Har	(bei Atmosphärendruck)	Salz schmilzt
Quecksither	(bei Atmospharendruck)	Salz schmilzt

Weitere Messmethoden:

Elektrischer Widerstand, Strahlungsthermometer



→ Motiviert Definition einer absoluten Temperatur:  $T = \vartheta + 273.15^{\circ}$ C; Einheit: <u>Kelvin</u>

 $\underline{\text{Gasgleichung:}} \quad \underline{P \cdot V}_{T} = \text{const.} = \underbrace{\nu}_{\substack{\text{Anzahl} \\ \text{Mole}}} \cdot R = \underbrace{N}_{\substack{\text{Anzahl} \\ \text{Teilchen}}} \cdot k_{B}$  mit R = 8.3146 J/K  $1 \text{ Mol} \triangleq 6 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}$ 

bzw. 
$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$$
 Boltzmann-Konstante (1.1)

#### 1.1.3 Wärme

- Temperaturerhöhung wird erreicht durch Zuführung von Energie z.B. - Mechanische Arbeit (Aufheizung durch Reibung)
  - Elektromagnetische Bestrahlung
  - Kontakt mit einem wärmeren Körper
- Energiemenge, die im letzteren Fall übertragen wird, wird Wärme genannt

	2			1
not	phy.	1 Peter	11.7	1
VII TI	VZITZ	1 121	1 VZI	T

Temperaturausgleich  $Q = c_1\nu_1(T_1 - T) = c_2\nu_2(T - T_2)$ mit  $c_1, c_2$ : spezifische Molwärmen  $\hat{=}$  Energien, die benötigt werden, um 1 Mol um 1 K zu erhitzen; substanzabhängig

Beim Wärme<br/>austausch geht keine Wärme verloren  $\sim$  "Erster Haupt<br/>satz der Thermodynamik"

$$\underbrace{\bigtriangleup U}_{\text{Energieänderung}} = \underbrace{\bigtriangleup Q}_{\text{zugeführte}} + \underbrace{\bigtriangleup W}_{\text{zugeführte oder geleistete Arbeit}}$$

• Kinetische Interpretation des Wärmeflusses

Frage: Falls Wärmefluss  $\equiv$  Energiefluss: Welche Energie?

### Vermutung (Boltzmann)

Kinetische Energie von ungeordneter Bewegung der Teilchen.

Argument: Ideales Gas

 $\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Impulsübertrag}}{\text{Fläche} * \text{Zeit}}$ mir Geschwindigkeitsverteilung im Gas sei  $P(\vec{v})$ bzw.  $P_x(v_x), P_y(v_y), \cdots$ Hadp und  $dN(v_x)$  = Anzahl der Teilchen der elxodt 1) Geschwindigkeit  $v_x \in [v_x - \frac{\mathrm{d}v_x}{2}, v_x + \frac{\mathrm{d}v_x}{2}],$ die in Zeit dt auf Fläche A treffen.  $A \cdot \mathrm{d}t \cdot v_{x_{\star}}$  $\Rightarrow dN(v_x) =$  $\cdot \mathbf{P}_x(v_x) \cdot \mathrm{d}v_x$  $\rho$ Dichte Volumen, in dem Teilchen Oberfläche in dt erreichen  $\Rightarrow$  Impulsübertrag:  $F \cdot dt = \int dN(v_x)$  $2v_x \cdot m$  $\Rightarrow \operatorname{Druck} P = \frac{F}{A} = 2\varrho \ m \int_{0}^{\infty} \operatorname{d} v_x \operatorname{P}_x(v_x) v_x^2 = \varrho \ m \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{d} v_x \operatorname{P}_x(v_x) v_x^2 = \varrho \ m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \varrho \ m \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} \varrho \ \underbrace{\langle \varepsilon_{\mathrm{kin}} \rangle}_{\text{intelieve kinetische}}$  $\Rightarrow P \cdot V = N \cdot \frac{2}{3} \cdot \left\langle \varepsilon_{\rm kin} \right\rangle \stackrel{!}{=} N \cdot k_B \cdot T$  $k_{\scriptscriptstyle B}T = \frac{2}{3} \langle \varepsilon_{\rm kin} \rangle$  $\rightsquigarrow$  Identifikation Temperatur  $\equiv$  kinetische Energie:

Achtung: Gilt hier, aber nicht immer! (Mehr dazu später).

### 1.2 Konzepte

#### 1.2.1 Zustandsgrößen

Betrachte zwei Systeme, die in verschiedener Weise in Kontakt sind, z.B.



Jedenfalls gibt es eine Größe, die ausgeglichen wird.

 $\rightsquigarrow$  <u>Fazit</u>: Es gibt Größen, die sich wenn möglich so einstellen, dass sie im ganzen System <u>konstant</u> sind

 $\sim$  intensive Zustandsgrößen (Druck, Temperatur, chemisches Potential)

Der Ausgleich findet durch Austausch zugeordneter additiver Größen statt

(Das Produkt zusammengehöriger intensiver und extensiver Zustandsgrößen hat die Dimension einer Energie!)

In der Wärmelehre werden Systeme durch ihre Zustandsgrößen charakterisiert:

	mechanischer	Wärme-	Teilchen-
	Austausch	Austausch	Austausch
intensiv	Druck	Temperatur	"chemisches Potential"
extensiv	Volumen	"Entropie" $S$ d $S = \delta Q/T$	Teilchenzahl

Dazu kommt noch: Energie (extensive Zustandsgröße)

#### 1.2.2 Thermisches Gleichgewicht

Empirische Beobachtung: Bringt man Systeme in Kontakt und schließt sie dann nach außen ab (keine weitere Energie- bzw. Teilchenzufuhr), so stellt sich nach genügend langer Zeit ein makroskopisch stationärer Zustand ein: Der thermische Gleichgewichtszustand.

Makroskopische Zustandsgrößen ändern sich dann nicht mehr, und im System gibt es keine <u>Flüsse</u>.

Im Gleichgewicht beobachtet man eindeutige Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen: Zustandsgleichungen.

Beispiel: Zustandsgleichungen des idealen monoatomaren Gases

$$P V = N k_B T$$
; Innere Energie  $U = \frac{3}{2} N k_B T$ 

Gleichgewicht unabhängig von Entstehungsgeschichte (kein "Gedächtnis")

8

#### Reversibilität und Irreversibilität 1.2.3

Gedankenexperiment: Betrachte Gas in "Druckbehälter", Serie von Zustandsänderungen



ständig nahezu im thermodynamischen Gleichgewicht gehalten wird.

Sobald es aus dem Gleichgewicht kommt: Irreversible Änderungen

(z.B.	Wand raws	Prozess	läuft	nur	$_{\mathrm{in}}$	eine	Richtung	ab.)

 $\sim$  "Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik"

Verschiedene Formulierungen :

- "Es gibt kein "perpetuum mobile 2. Art", bei dem Arbeit nur durch Abkühlung eines Reservoirs gewonnen werden kann."
- "Bei irreversiblen Prozessen nimmt die Entropie zu." (Zeitpfeil)
- etc.

Darauf kommen wir noch zurück.

#### 1.3Wissensfragen

- 1. Was ist Druck? Wie kann man ihn messen?
- 2. Wie kann man Temperatur messen?
- 3. Welche Temperaturskalen kennen Sie? Wie sind sie definiert?
- 4. Wie lautet die Zustandsgleichung idealer Gase?
- 5. Was versteht man unter extensiven und intensiven Zustandsgrößen? Zählen Sie einige auf.
- 6. Was versteht man unter dem thermischen Gleichgewicht?
- 7. Welchen Wert hat die Boltzmann-Konstante?

## 10 KAPITEL 1. REKAPITULATION EMPIRISCHER TATSACHEN

# Kapitel 2

# Mikroskopischer Zugang: Grundlagen der statistischen Physik

#### 2.1Mikroskopische Dynamik

Ausgangspunkt: <u>Klassische Mechanik</u> oder Quantenmechanik

#### 2.1.1Klassische Mechanik

#### 2.1.1.1Mikroskopische Charakterisierung eines Systems

(a) <u>Mikrozustand</u>: N Teilchen, Orte  $\{\vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_N\} \equiv q$ , Impulse  $\{\vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N\} \equiv p$ 

Mögliche Mikrozustände bilden zusammen den <u>Phasenraum</u>  $\Omega = \{\Gamma\}$  mit  $\Gamma = (q, p)$ : Phasenraumpunkt. Ein Phasenraumpunkt enthält <u>alle</u> Information über einen mikroskopischen Zustand, inklusive seiner Vergangenheit und Zukunft. Er legt bei spezifizierter Dynamik die komplette Trajektorie  $\Gamma(t)$  fest:

- (b) <u>Phasenraumdichte</u>: De facto sind Anfangsbedingungen nie ganz genau bekannt, sondern nur innerhalb einer gewissen Verteilung.
  - $\rightarrow \underline{\text{Phasenraumdichte}} \ \varrho(\Gamma,t) = \varrho(\underline{q},\underline{p},t)$
  - $\Rightarrow \underline{\rho}(\underline{q},\underline{p},t) \, \mathrm{d}^{3N}q \, \mathrm{d}^{3N}p \stackrel{\sim}{=} \left\{ \begin{array}{c} \mathrm{Wahrscheinlichkeit,} \ (\underline{q},\underline{p}) \, \mathrm{zur \ Zeit} \ t \ \mathrm{in} \\ \mathrm{Volumenelement} \ \mathrm{d}^{3N}q \, \mathrm{d}^{3N}p \, \mathrm{anzutreffen} \end{array} \right.$
- (c) Dynamik und Bewegungsgleichungen Beschrieben durch <u>Hamiltonfunktion</u>  $\mathscr{H}(\underline{p},\underline{q},t)$ Hamiltonsche Bewegungsgleichungen:  $\dot{q}_{i,\alpha} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_{i,\alpha}}; \ \dot{p}_{i,\alpha} = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_{i,\alpha}}$  legen den zeitlichen Verlauf nach Vorgabe der Anfangsbedingungen fest.
- (d) Annahmen in dieser Vorlesung:
  - $\mathscr{H}$  nicht explizit zeitabhängig.
    - $\mathscr{H} = \mathscr{H}(p,q)$  (sonst: kein Gleichgewicht).
  - $\mathscr{H}$  nach unten beschränkt. (Es gibt "Grundzustand").

#### 2.1.1.2 Eigenschaften der Dynamik

• <u>Liouvillescher Satz</u>: Phasenraumdichte entlang einer Trajektorie

bleibt erhalten:  $\varrho(\Gamma(t);t) = \text{const.}$ 

(Herleitung aus Hamiltongleichungen und Kontinuitätsgleichung: - Definiere <u>Hamiltonschen Fluss</u>:  $\dot{\Gamma} = (\underline{\dot{q}}, \underline{\dot{p}}) = (\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \underline{p}}, -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \underline{q}})$  (2.2) - Der Hamiltonsche Fluss ist <u>inkompressibel</u>:  $\boxed{\operatorname{div} \dot{\Gamma} = 0}$  (2.3)

$$(\nabla_{\!\!\Gamma} \dot{\Gamma} = \sum_{n} \left(\frac{\partial \dot{q}_{n}}{\partial q_{n}} + \frac{\partial \dot{p}_{n}}{\partial p_{n}}\right) = \sum \left(\frac{\partial^{2} \mathscr{H}}{\partial q_{n} \partial p_{n}} - \frac{\partial^{2} \mathscr{H}}{\partial p_{n} \partial q_{n}}\right) = 0 \checkmark)$$
- Kontinuitätsgleichung:  $\frac{\partial}{\partial t} \varrho = -\nabla_{\!\!\Gamma} \underbrace{(\varrho \dot{\Gamma})}_{\text{Strom}}$  (2.4)

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \varrho(\Gamma(t); t) = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + (\nabla_{\!\!\Gamma} \varrho) \dot{\Gamma} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla_{\!\!\Gamma} (\varrho \dot{\Gamma}) - \varrho \underbrace{\nabla_{\!\!\Gamma} \dot{\Gamma}}_{0} = 0 \checkmark$$

- Da ${\mathscr H}$ nicht explizit zeitabhängig:
  - Dynamik zeitlich <u>reversibel</u>
  - Energieerhaltung Trajektorien liegen auf Hyperfläch<br/>e $\mathscr{H}(p,q)\equiv E$ im Phasenraum
- Eventuell weitere Erhaltungssätze

z.B. Impulserhaltung (bei Translationsinvarianz),

Drehimpulserhaltung (bei Isotropie des Raums) etc.

Falls  $\mathscr{H}$  integrabel (d.h. es gibt 3N Konstanten der Bewegung):

Trajektorien liegen auf 3N-dimensionalen Mannigfaltigkeiten ("Tori").

1	
4	A Phasenraum 6A
G.	D Energiefläche
	Ton JN-olim
fair or the fair is a sparse of the set for any	and the second

Phasenraum 6N-dimensional Energiefläche (6N-1)-dimensional ( $\mathscr{H}(\underline{p},\underline{q}) \equiv E$ ) Tori 3N-dimensional

Beispiel: linear gekoppelte harmonische Oszillatoren

Aber: Integrabilität ist ziemlich spezielle Eigenschaft.

Auch die symmetriebedingten Erhaltungssätze (Impuls, Energie) in der Praxis oft nicht gültig, zum Beispiel bei Anwesenheit von Wänden (keine Translationsinvarianz, keine Isotropie des Raums).

• Hier wird stattdessen Ergodizität bzw. (noch stärker) <u>Mischungseigenschaft</u> angenommen. Mehr dazu im nächsten Abschnitt.

#### 2.1.1.3 Ergodizitätsannahme und Mischungsannahme

#### (a) Ergodizität

• <u>"Anschaulich":</u>

Trajektorien berühren "fast" alle Punkte der Energiefläche für "fast" alle Anfangsbedingungen  $\Gamma_0$ ("fast"  $\cong$  bis auf eine Menge vom Maß 0)



(2.1)

#### 2.1. MIKROSKOPISCHE DYNAMIK

• Ergodentheorem:

Ist ein System ergodisch, so gilt für beliebige "glatte" Messgrößen  $\mathscr{A}(t;\Gamma_0) := \mathscr{A}(\Gamma(t))\Big|_{\Gamma(0)=\Gamma_0}$  (z.B. Dichte:  $\mathscr{A}(\vec{x},t) = \sum_{n=1}^N \delta(\vec{x}-\vec{q}_n(t)))$ 

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} dt \,\mathscr{A}(t;\Gamma_{0}) = \int_{\Omega} d\mu(\Gamma) \,\mathscr{A}(\Gamma) 
 _{\Omega} \operatorname{Zeitmittel}^{"} = \operatorname{"Scharmittel}^{"} \qquad d\mu = \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p \, \delta(\mathscr{H}(\Gamma) - E)}{\int_{\Omega} d^{3N}q \, d^{3N}p \, \delta(\mathscr{H}(\Gamma) - E)} 
 (normiertes Maß)$$
(2.5)

(Mathematisch etwas präzisere Formulierung:

Ist der zugängliche Phasenraum  $\Omega$  (Energiefläche) bezüglich eines endlichen, normierten Maßes  $\mu$  metrisch unzerlegbar, d.h. es gibt keine Zerlegung  $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2$  mit  $\Omega_i \longrightarrow_{\text{Zeitentwicklung t}} \Omega_i$  und  $\mu(\Omega_i) \neq 0$ für i = 1, 2, und ist das Maß  $\mu$  bzgl. der Zeitentwicklung t <u>invariant</u> (Liouvillesatz), dann gilt (2.5) für glatte, integrable Funktionen  $\mathscr{A}$ und fast alle Anfangsbedingungen  $\Gamma_0$ .)

- Ergodizität ist eine sehr "tiefe" Eigenschaft, allgemeine Voraussetzungen schwer zu zeigen
- Ergodizität ist schwächste Form der <u>Unordnung</u> in einem nichtlinearen System.
   Stärker ungeordnete Systeme: Mischende Systeme und chaotische Systeme.



#### (b) Mischungseigenschaft

• <u>"Anschaulich":</u>

Teilgebiete der Energiefläche verformen sich mit der Zeit so, dass sie nach unendlich langer Zeit die gesamte Energiefläche gleichmäßig bedecken. (NB: Die Fläche der Gebiete nimmt natürlich nicht zu (Liouvillesatz!), aber sie verteilen sich immer feiner. Analogie: Verrühren von wechselseitig nicht löslichen Flüssigkeiten  $\rightarrow$  Keine mikroskopische Mischung, aber immer feinere Durchdringung).

• Mathematisch etwas präziser: Für  $\sigma \subset \Omega$ ,  $\sigma' \subset \Omega$ und  $\sigma \xrightarrow[Zeitentwicklung]{} \sigma_t$  gilt:  $\frac{\mu(\sigma)}{\mu(\Omega)} = \lim_{t \to \infty} \frac{\mu(\sigma' \cap \sigma_t)}{\mu(\sigma')}$ mit  $\mu$ : Maß auf dem zugänglichen Phasenraum  $\Omega$ 

(Energiefläche)

(c) Chaos

(der Vollständigkeit halber; für uns hier nicht so wichtig).

Benachbarte Trajektorien (Abstand  $d\Gamma(t)$ ) entfernen sich exponentiell voneinander  $\lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \ln(\frac{d\Gamma(t)}{d\Gamma_0}) = h > 0$ (positiver Lyapunov-Exponent)





#### 2.1.1.4 Mikroskopische "Begründung" der statistischen Mechanik

Grundprinzip der statistischen Mechanik des Gleichgewichtes: <u>Messgrößen</u> im Gleichgewicht werden über <u>Scharmittelwerte</u> berechnet, unabhängig von Anfangszustand und mikroskopischer Dynamik.

#### Argumente

(i) Ergodizitätsannahme

Bei einer makroskopischen Messung wird die Messgröße  $\mathscr{A}(\underline{p},\underline{q})$  immer über einen Zeitraum gemittelt. Spezifische "Zeitpunkte" sind experimentell prinzipiell nicht zugänglich. Wenn die Ergodizitätsannahme erfüllt und die Zeiträume genügend lange sind, können zur Berechnung der Messgröße auch Scharmittel herangezogen werden.

$$\bar{\mathscr{A}} = \int_{\Omega} \mathrm{d}\mu(\Gamma) \mathscr{A}(\Gamma) = \langle \mathscr{A} \rangle_{\mu}$$

<u>Nachteil:</u> Was heisst "genügend lange"? (Man kann nicht wirklich warten, bis eine Trajektorie die gesamte Energiefläche abgedeckt hat ...)

(ii) Alternativer Ansatz: Prinzip des kleinsten Vorurteils

(Gibbs, Einstein, Tolman)

Da der mikroskopische Zustand nicht bekannt ist, müssen wir jeden möglichen mikroskopischen Zustand als gleichwahrscheinlich annehmen.  $\sim$  gleiche Scharmittel, andere Interpretation

Nachteil: Elegant, aber fällt vom Himmel.

#### (iii) Mischungsannahme

(eine Art Kombination von (i) und (ii))

Nimm an, wir führen eine Schar von gleichartigen Versuchen durch. Systeme seien zu einem Referenz-Zeitpunkt  $t_0$  identisch präpariert. Da die Anfangsbedingung unscharf sind, haben wir zu Beginn eine Phasenraumdichte-Verteilung  $\varrho(\underline{q},\underline{p};t_0)$ . (Die konkrete Form von  $\varrho$  ist hier beliebig!) Falls die Mischungsannahme erfüllt ist, sind die Trajektorien nach langer Zeit gleichmäßig auf die Energiefläche verteilt. Dann ist  $\varrho(\underline{q},\underline{p};t)$  – auf genügend grober Skala betrachtet – fast homogen.

Miss jeweils  $\mathscr{A}$  und mittle  $\rightsquigarrow$  Mittelwert entspricht wieder Scharmittel.

Vorteile:

- Mikroskopische Unterfütterung der Annahme von (ii)
- Erklärt auch Beobachtung, das ein System das Gleichgewicht erst erreichen muss.

<u>Nachteil:</u> (gilt ebenso für (i))

Mischungseigenschaft (wie auch Ergodizitätseigenschaft) für konkrete dynamische Systems <u>schwer zu beweisen</u>!. Muss postuliert werden.

#### Fazit: Drei unterschiedliche Begründungen, eine Folgerung:

 $Messgrößen \leftrightarrow Scharmittel$ 

(Jede für sich unbefriedigend, aber immerhin gleiches Ergebnis).

#### **Bemerkung:**

(ii) und (iii)  $\rightarrow$  Probabilistischer Zugang: Messgrößen werden als <u>Zufallsvariablen</u> aufgefasst.

#### 2.1.2 Quantenmechanik

#### 2.1.2.1 Mikroskopische Charakterisierung

(a) <u>Mikrozustand</u>: Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  im Hilbertraum. (NB: Hilbertraum für Vielteilchenzustände, mehr dazu später)

Erwartungswert einer Messgröße;  $\langle \psi | A | \psi \rangle$ mit A: selbstadjungierter Operator (Observable).

(Analogie zur klassischen Mechanik:  $\Gamma \to |\psi\rangle$ ;  $\mathscr{A}(q,p) \to \langle \psi | A | \psi \rangle$ ).

- (b) Dynamik und Bewegungsgleichung (Schrödingerbild) Schrödingergleichung:  $i\hbar\partial_t |\psi\rangle = H |\psi\rangle$  mit *H*: Hamiltonoperator <u>Annahme</u> hier wieder: *H* nicht explizit zeitabhängig (anaolog zu 2.1.1)
- (c) Eigenschaften der Dynamik
  - Unitäre Zeitentwicklung:  $|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$  mit  $U^{-1} = U^+$ . (Unitarität: Quantenmechanisches Äquivalent des Liouvillesatzes)
  - DaHnicht explizit zeitabhängig
    - \*  $U(t,t_0) = U(t-t_0) = \exp(-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0))$
    - \* zeitlich reversibel:  $U(t,0) = U(-t,0)^+$
    - \* Energie ist Erhaltungsgröße
  - Nimm wieder an: Keine weiteren Erhaltungsgrößen (analog 2.1.1.2: Symmetrien aufgehoben durch Wände etc.)

#### 2.1.2.2 Statistische Quantenmechanik

Analog zur klassischen Mechanik: Mikrozustand i.A. nicht genau bekannt, statistische Unschärfe zusätzlich zur quantenmechanischen Unschärfe.

- $\rightarrow$ Schar von Zuständen  $\{|\psi_i\rangle\}$ mit Wahrscheinlichkeit  $p_i$ 
  - $(\sum_{i} p_{i} = 1; \langle \psi_{i} | \psi_{i} \rangle = 1; | \psi_{i} \rangle$  nicht notwendig orthogonal!)
- $\rightarrow$  Statistischer Erwartungswert der Messgröße A:  $\langle A \rangle_{\text{stat}} = \sum_{i} p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle$ .
- NB: <u>Statistische</u> Überlagerung, unterscheidet sich wesentlich von der quantenmechanischen Überlagerung: Inkohärent, keine Interferenz.

Suche nun nach quantenmechanischem Analogon zur klassischen Phasenraumdichte  $\rho(\Gamma, t)$ . Nach Möglichkeit ("Geist" der Quantenmechanik): Linearer Operator, wohldefiniertes Transformationsverhalten bei Darstellungswechsel, enthält nur messbare Information.

 $<sup>\</sup>sim$  Genauere Beschäftigung mit <u>Wahrscheinlichkeitstheorie</u> wird notwendig werden (Kapitel 2.2).

#### (a) Der statistische Operator

Vorüberlegung: Klassische Phasenraumdichte könnte auch operativ definiert werden über  $\langle \mathscr{A} \rangle_{\text{stat}} = \int d^{3N}q \, d^{3N}p \, \mathscr{A}(\underline{q},\underline{p}) \, \varrho(\underline{q},\underline{p})$  für alle  $\mathscr{A}$  (falls ein solches  $\varrho(q,p)$  existiert). Analog schreibe  $\langle \overline{A} \rangle_{\text{stat}}$  geeignet um:

$$\langle A \rangle_{\text{stat}} = \sum_{i} p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle \underset{\text{Schiebe 1} \text{ ein}}{=} \sum_{n} \sum_{i} \langle b_n | \psi_i \rangle p_i \langle \psi_i | A | b_n \rangle$$

$$\Rightarrow \qquad \boxed{\langle A \rangle_{\text{stat}} = \text{Sp}(\varrho A)} \qquad \text{für alle Observablen } A \qquad (2.6)$$

mit 
$$\varrho = \sum_{i} |\psi_i\rangle p_i \langle \psi_i|.$$
(2.7)

#### (b) Eigenschaften des statistischen Operators

- -Linear, erwünschtes Transformationsverhalten  $\checkmark$
- Selbstadjungiert ( $\rho^+ = \rho$ )
- $\begin{aligned} & \text{Positiv semidefinit: } \langle \psi | \varrho | \psi \rangle \geq 0 \; \forall \; | \psi \rangle \\ & (\text{da } \langle \psi | \varrho | \psi \rangle = \sum_{i} p_i \langle \psi | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \psi \rangle = \sum_{i} \underbrace{p_i}_{\geq 0} \underbrace{|\langle \psi_i | \psi \rangle|^2}_{\geq 0} \checkmark ) \\ & \text{Sp}(\varrho) = 1 \qquad (\text{da } \text{Sp}(\varrho = \sum_{i} p_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{i} p_i = 1) \end{aligned}$
- (c) Dynamik (Schrödingerbild)

Bewegungsgleichung:  

$$i\hbar\partial_{t}\varrho = [H, \varrho] \qquad (2.8)$$

$$(\text{von-Neumann Gleichung})$$

$$(\text{check:} \quad i\hbar\partial_{t}|\psi_{i}\rangle = H|\psi_{i}\rangle \\ \quad -i\hbar\partial_{t}\langle\psi_{i}| = \langle\psi_{i}|H \\ \Rightarrow i\hbar\partial_{t}\varrho = \sum_{i}H|\psi_{i}\rangle p_{i}\langle\psi_{i}| - \sum_{i}|\psi_{i}\rangle p_{i}\langle\psi_{i}|H = [H, \varrho] \checkmark)$$
bzw. Zeitentwicklung:  

$$\varrho(t) = U(t, t_{0}) \, \varrho(t_{0}) \, U^{+}(t, t_{0}) \qquad (2.9)$$

Abschlussbemerkungen

- Oft Unterscheidung "reiner Fall": ρ = |ψ⟩⟨ψ| (nur ein Zustand trägt bei ⇒ ρ<sup>2</sup> = ρ) vs. "gemischter Fall" (mehrere Zustände tragen bei, ρ<sup>2</sup> ≠ ρ).
- Im gemischten Fall kann i.A. derselbe statistische Operator  $\rho$  durch mehrere Kombinationen  $\{|\psi_i\rangle, p_i\}$  generiert werden. Aber:  $\rho$  bestimmt die Eigenschaften des Gemisches vollständig (alle Erwartungswerte).
  - $\rightsquigarrow$  Zwei Gemische gelten als <u>identisch</u>, wenn sie durch denselben statistischen Operator  $\varrho$  beschrieben werden.

16

#### 2.1.2.3 Quantenmechanische Vielteilchensysteme

#### Unterscheidbare Teilchen

(z.B. Wasserstoffatom: Proton + Elektron)

<u>Ein</u> Teilchen  $\rightarrow$  Zustandsraum  $\mathscr{H}$  der Einteilchenzustände  $|\psi\rangle$ 

<u>Mehrere</u> Teilchen  $\rightarrow$  Erweiterung des Zustandsraums über Produktbildung.

- z. B. zwei Teilchen a, b mit Einteilchenzuständen  $|\psi\rangle_a \in \mathscr{H}_a, |\phi\rangle_b \in \mathscr{H}_b$
- $\sim$  Gemeinsamer Zustandsraum wird von Zuständen  $|\psi\rangle_a |\phi\rangle_b$  aufgespannt, Hilbertraum  $\mathscr{H} = \mathscr{H}_a \otimes \mathscr{H}_b$
- NB: Mit  $|\psi_i\rangle_a |\phi_j\rangle_b$  ist natürlich auch jede Linearkombination  $|\psi_{i_1}\rangle_a |\phi_{j_1}\rangle_b + |\psi_{i_2}\rangle_a |\phi_{j_2}\rangle_b$  Element des Zustandsraums.
- $\sim$  Zwei-Teilchen-Zustände faktorisieren i. A. nicht in Einteilchenzustände.

#### Identische Teilchen

(z.B. Vielelektronensystem)

<u>Identisch</u> heisst: Man kann keine Messvorschrift angeben, mit der ein Teilchen von einem anderen unterschieden werden kann  $\leftrightarrow$  gleiche Masse, Ladung, Spin etc.  $\rightsquigarrow$  <u>ununterscheidbar</u>.

#### (a) Austauschentartung und Symmetrisierungspostulat (kurze, unvollständige Darstellung)

Frage: Wie sieht ein Vielteilchenzustand für identische Teilchen aus?

Erster (falscher) Ansatz: Wieder einfach Produktbildung.

Einteilchenbasis  $|b_i\rangle \sim N$ -Teilchenbasis  $|b_{i_1}\rangle \cdots |b_{i_N}\rangle$ .

- Ununterscheidbarkeit: Es kann nur Observablen geben, die nicht zwischen Teilchen unterscheiden.
  - $\rightarrow$  Zustände, in denen Teilchen vertauscht sind, können durch <u>keine</u> Observable unterschieden werden.
  - $\rightarrow$  Der Zustand enthält Information, die durch keine Messung extrahiert werden kann. Es gibt kein VSKO (vollständiges System kommutierender Observablen)!
  - $\rightsquigarrow$  "Austauschentartung"
- Problematisch, da dem Grundgedanken der Quantenmechanik zutiefst zuwiderlaufend.

#### Richtige Lösung: Symmetrisierung

Es stellt sich heraus – in der Natur gibt es keine Austauschentartung. Stattdessen gilt für Systeme identischer Teilchen ein <u>zusätzliches</u> <u>Postulat</u>, das den Zustandsraum reduziert und die Austauschentartung aufhebt: Das Symmetrisierungspostulat.

#### Symmetrisierungspostulat

Der Gesamtzustand  $|\psi\rangle$  eines Systems ist so beschaffen, dass er sich bei Vertauschung von Teilchen höchstens das Vorzeichen ändert.

Speziell paarweise Vertauschung: Zwei Möglichkeiten

$ \psi\rangle \rightarrow  \psi\rangle$ ("völlig symmetrisch"	) <u>Bosonen</u>
---	------------------

 $|\psi\rangle \rightarrow -|\psi\rangle$  ("völlig antisymmetrisch") <u>Fermionen</u>

Beispiel: Zwei Teilchen, Einteilchenzustände  $|\psi_1\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle$ .

Bosonen:  $|\psi\rangle \propto |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle + |\psi_2\rangle |\psi_1\rangle$ 

Fermionen:  $|\psi\rangle \propto |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle - |\psi_2\rangle |\psi_1\rangle$ 

Mehr Teilchen: Komplizierter, aber Bosonen- bzw. Fermionenzustand modulo Vorfaktor nach wie vor eindeutig.

#### Spin-Statistik-Theorem

Ergebnis aus der Quantenfeldtheorie.

Bosonen  $\leftrightarrow$  ganzzahliger Spin (z.B. Photonen, He<sup>4</sup>)

Fermionen  $\leftrightarrow$  halbzahliger Spin (z.B. Elektronen)

Es gibt keine Übergänge zwischen Bosonen und Fermionen (nur in manchen exotischen zweidimensionalen Systemen).

#### (b) Folgerungen

Pauliprinzip: Zwei Elektronen haben nie exakt den gleichen Zustand. (Sehr grundlegend: Deshalb kollabiert Materie nicht trotz der Anwesenheit elektrostatischer Kräfte)

<u>Statistik:</u> Im Vergleich zu unterscheidbaren Teilchen sind Bosonen häufiger im gleichen Zustand und Fermionen seltener (nie).

 $\sim$  Fermionen meiden einander ("Pauli-Abstoßung")

Kennzeichen der <u>Pauli-Dirac-Statistik</u>

Bosonen suchen einander ("Bose-Anziehung") Kennzeichen der <u>Bose-Einstein-Statistik</u>

### Beispiel: Zwei Teilchen, zwei mögliche Zustände $|1\rangle,\,|2\rangle$

Mögliche Kombinationen für den Gesamtzustand

	Beide in $ 1\rangle$	$ 1\rangle$ und $ 2\rangle$	Beide in $ 2\rangle$
Unterscheidbar	$\underline{ 1\rangle 1\rangle}$	$\underbrace{ 1\rangle 2\rangle, 2\rangle 1\rangle}$	$ 2\rangle 2\rangle$
	Anteil $1/4$	Anteil $1/2$	Anteil 1/4
Bosonen	$\underbrace{ 1\rangle 1\rangle}$	$\underbrace{ 1\rangle 2\rangle+ 2\rangle 1\rangle}$	$\underline{ 2\rangle 2\rangle}$
	Anteil $1/3$	Anteil $1/3$	Anteil $1/3$
Fermionen	Antoil 0	$\underbrace{ 1\rangle 2\rangle -  2\rangle 1\rangle}_{1}$	Antoil 0
Fermionen	Anteil $1/3$ — Anteil 0	Anteil 1/3 $\underbrace{ 1\rangle 2\rangle -  2\rangle 1\rangle}_{\text{Anteil 1}}$	Anteil

#### (c) Formale Beschreibung

Einteilchenbasis  $|b_n\rangle$ spannt Einteilchen-Hilbertraum  $\mathscr H$ auf. Mögliche Beschreibungen des Vielteilchen-Hilbertraums:

#### 1. <u>Reduzierter Produktraum</u>

Konstruktion eines total symmetrischen bzw. total antisymmetrischen Unterraum  $\mathscr{H}_{S/A}^{(N)}$  des  $\mathscr{H}^N$  mittels Permutationsoperatoren.  $\sim$  nicht schwierig, für grosse Teilchenzahlen etwas mühsam.

- (z. B. Basisvektoren für Zwei-Teilchen-System
  - Bosonen:  $\sim |b_i\rangle|b_j\rangle + |b_j\rangle|b_i\rangle$ Fermionen:  $\sim |b_i\rangle|b_j\rangle - |b_j\rangle|b_i\rangle \ (\neq 0 \text{ nur für } i \neq j) \ ).$
- 2. Besetzungszahldarstellung und Fockraum

(für unsere Zwecke etwas transparenter)

Basisvektoren werden formal notiert als  $|n_1, n_2, \cdots \rangle$ 

→ stehen repräsentativ für symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustand mit  $n_i$  Teilchen im Einteilchenzustand  $|b_i\rangle$ Bosonen:  $n_i$  beliebig; Fermionen:  $n_i = 0, 1$ ; Gesamtteilchenzahl:  $N = \sum_i n_i$ .

"Natürlicher" Zustandsraum in dieser Darstellung: Fockraum

- $\hat{=}$  Hilbertraum mit <u>freier</u> Teilchenzahl N.
- $\stackrel{\circ}{=}$  Direkte Summe  $\overset{}{\mathscr{H}^{\scriptscriptstyle \mathrm{Fock}}} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathscr{H}^{(N)}_{S/A}$

(Weiterhin: Observablen können formal durch sogenannte "Leiteroperatoren" ausgedrückt werden, die Teilchen erzeugen bzw. vernichten. Analogie zur algebraischen Behandlung des harmonischen Oszillator, daher gelegentlich der Name "Zweite Quantisierung". Mehr dazu siehe Vorlesung Quantenmechanik II.)

### 2.1.2.4 Ergodizität und mikroskopische "Begründung" der statistischen Mechanik für quantenmechanische Systeme

- Suche in Analogie zu Abschnitt 2.1.1.4 "Begründung" oder zumindest Plausibilitätsargumente für eine statistische Mechanik des Gleichgewichts:
- $\frac{\text{Messgrössen} \text{ im Gleichgewicht werden durch } \underline{\text{Scharmittel}} \text{ berechnet, unabhängig}}{\text{von Vorgeschichte und mikroskopischer Dynamik.}}$ 
  - Hier heisst das: statistische Mittelung mit einem statistischen Operator, der zeitunabhängig ist und unabhängig vom Anfangszustand des Gemisches.

#### Argumente

(i) Prinzip des kleinsten Vorurteils (analog zu 2.1.1.4 (ii) )

Kann hier natürlich auch postuliert werden: Jeder mögliche mikroskopische Zustand ist gleichwahrscheinlich.

- ⇒ Da Energie die einzige Größe, die vorgegeben werden kann, kann der statistischer Operator  $\rho$  allenfalls von H abhängen:  $\rho = \rho(H)$ .
- $\Rightarrow \rho$  ist in Energiedarstellung <u>diagonal</u>. Bei entarteten Energieeigenwerten *E* müssen die verschiedenen Eigenzustände von *E* im statistischen Operator gleich gewichtet sein.

Mehr dazu in Kapitel 2.3 und 2.4.

(ii) Mikroskopische "Begründung" aus Ergodizitäts- bzw. Mischungsannahme Wie in der klassischen Mechanik aktuelles Forschungsgebiet. Selbst grundlegende Begriffe wie "Quantenergodizität" werden in der Literatur nicht immer einheitlich verwendet. <u>Hier:</u> Im wesentlichen Zugang nach <u>Felix Bloch</u>  $(1964)^1$ 

#### Vorgehen:

- (a) Zeige, dass statistische Mittelwerte von Messgrößen sich im Gleichgewicht mit einem effektiven statistischen Operator berechnen lassen, der in Energiedarstellung diagonal ist.
- (b) Argumentiere, dass in diesem statistischen Operator alle Eigenzustände eines (quasi-)entarteten Eigenwertes E gleich gewichtet sind.

#### zu (a) von-Neumann Ergodizität

Eigenschaft (a) folgt aus einer Form der Ergodizität, die <u>allen</u> quantenmechanischen Systemen inhärent ist: In quantenmechanischen Systemen ist das Zeitmittel über den Erwartungswert beliebiger Messgrössen A gleich dem Erwartungswert bzgl. eines effektiven statistischen Operators, der in Energiedarstellung diagonal ist.

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathrm{d}t \, \langle A(t) \rangle = \mathrm{Sp}(\bar{\varrho}A) \quad \forall A \quad \mathrm{mit} \quad \langle E_n | \bar{\varrho} | E_m \rangle = \delta_{nm} \; \bar{\varrho}_n \; (2.10)$$

(denn: Betrachte reinen oder gemischten Zustand  $\varrho(t)$ , Zeitentwicklung  $\varrho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \varrho(0) e^{\frac{i}{\hbar}Ht}$  (Schrödingerbild)

$$\begin{array}{ll} \Rightarrow \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \mathrm{d}t \left\langle A(t) \right\rangle &= \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \mathrm{d}t \operatorname{Sp}(\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \varrho \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Ht} A) \\ &= \lim_{T \to \infty} \sum_{n,m} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \mathrm{d}t \left\langle E_{n} | \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \varrho(0) | E_{m} \right\rangle \langle E_{m} | \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}Ht} A | E_{n} \right\rangle \\ &= \lim_{T \to \infty} \sum_{n,m} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \mathrm{d}t \, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(E_{n}-E_{m})t} \langle E_{n} | \varrho(0) | E_{m} \rangle \langle E_{m} | A | E_{n} \rangle \quad (\operatorname{Setze} \tau = t - T/2) \\ &= \lim_{T \to \infty} \sum_{n,m} \frac{1}{T} \int_{0}^{T/2} \mathrm{d}\tau \, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(E_{n}-E_{m})\tau} \, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}(E_{n}-E_{m})\frac{T}{2}} \langle E_{n} | \varrho(0) | E_{m} \rangle \, \langle E_{m} | A | E_{n} \rangle \\ &= \sum_{n} \langle E_{n} | \varrho(0) | E_{n} \rangle \langle E_{n} | A | E_{n} \rangle =: \sum_{n} \bar{\varrho}_{n} \langle E_{n} | A | E_{n} \rangle \quad \checkmark \quad ) \end{array}$$

#### zu (b) Ergodizität in einem entarteten Unterraum

Argument, dass Eigenzustände zu entarteten Energie<br/>eigenwerten in dem effektiven Operator  $\bar{\varrho}$  unter gewissen Umständen ("Ergodizität des Phasen<br/>orbits") gleichwahrscheinlich besetzt sind, d.h. für Eigenzustände<br/>  $|\mu\rangle$ ,  $|\nu\rangle$  zu demselben Eigenwert  $E_n$  gilt:<br/>  $\langle \nu | \bar{\varrho} | \mu \rangle = \delta_{\mu\nu} \bar{\varrho}_n$ .

\* Vorbedingung:

Energiezustände sind nicht strikt entartet, sondern nur <u>"quasi-entartet"</u>: Die Entartung wird durch eine kleine Kopplung (Störung) aufgehoben (z.B. Umgebungseinfluss).

NB: Strikte Entartung würde einer Situation entsprechen, in der neben es neben der Energie auch noch andere Erhaltungsgrößen gibt. Diesen Fall hatten wir ausgeschlossen!

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> "Fundamentals of Statistical Mechanics: Manuscripts and Notes of Felix Bloch", Zusammengestellt von John Walecka, World Scientific, Singapore)

#### 2.1. MIKROSKOPISCHE DYNAMIK

#### \* Störungstheorie erster Ordnung:

Betrachte also System mit quasi-entartetem Energieeigenwert  $E_0$ ,

Eigenraum von  $E_0$ : Unterraum: aufgespannt durch orthogonale Zustände  $|\nu_1\rangle, \cdots, |\nu_q\rangle$ ; Entartungsgrad g.

Separiere:  $H = H_0 + V$ 

mit  $H_0 = E_0 \sum_i |\nu_i\rangle \langle \nu_i|$ : "Ungestörtes System"

und V: kleine Störung, hebt Entartung auf.

Störungstheorie erster Ordnung: Zustände im Eigenraum von  $E_0$  verlassen diesen nicht.  $\Rightarrow$  Entwickle einzelnen Zustand gemäß

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i} |\nu_{i}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{0}t} c_{i}(t) \text{ mit } \sum_{i} |c_{i}|^{2} = 1$$
 (2.11)

Zeitentwicklung: 
$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}c_i(t) = \sum_j \langle \nu_i | V | \nu_j \rangle c_j(t)$$
 (2.12)

#### ★ Geometrische Interpretation:

Es gilt:  $\sum_i |c_i|^2 = 1$ ;  $c_i = a_i + ib_i \implies \sum_i (a_i^2 + b_i^2) = 1$   $\rightsquigarrow$  Koeffizienten  $(a_1, b_1, \cdots, a_g, b_g)$  bilden zusammen 2g-dimensionalen Vektor der Länge 1. Gleichung (2.12) beschreibt Bewegung dieses Vektors auf der Oberfläche der Einheitskugel ("Phasenorbit").

Damit können Begriffe aus Abschnitt 2.1.1.3 übertragen werden:

- "Ergodizität": Fast alle Phasenorbits laufen durch fast alle Punkte auf der Einheitskugel.
- "Mischungseigenschaft": Anfangsbedingung sei unscharf, d.h. Anfangszustand ist Gemisch aus Zuständen aus einem Gebiete auf der Einheitskugel.  $\sim$  Nach hinreichend langer Zeit wird die Kugel von den Zuständen des Gemisches gleichmäßig überdeckt.
- Folgerung: Falls das System in diesem Sinne mischend ist, liegt nach hinreichend langer Zeit ein Gemisch vor, in dem alle Vektoren  $(a_1, b_1, \cdots, a_q, b_q) - \{c_i\}$  gleichwahrscheinlich sind.

#### ★ Effektiver statistischer Operator:

Der statistische Operator zu diesem Gemisch hat die erhoffte Form eines Einsoperators:  $\bar{\varrho} \propto \sum_i |\nu_i\rangle \langle \nu_i |$ 

$$\begin{array}{ll} \text{(Allgemeiner Zustandsvektor: } |\psi_c\rangle = \sum_i c_i |\nu_i\rangle \mathrm{e}^{-i/\hbar \ E_0 t}; \ |\psi_c\rangle \langle\psi_c| = \sum_{ij} c_i |\nu_i\rangle \langle\nu_j| c_j^* \\ \Rightarrow \bar{\varrho} &= \underbrace{\mathcal{N}}_{\text{Normierung}} \int \mathrm{d}^g c \sum_{ij} c_i |\nu_i\rangle \langle\nu_j| c_j^* = \mathcal{N} \int \mathrm{d}^g a \ \mathrm{d}^g b \sum_{ij} (a_i + ib_i) (a_j - ib_j) |\nu_i\rangle \langle\nu_j| \\ & \text{(Terme mit ungeraden Potenzen von } a_i, \ b_i \ \text{verschwinden, nur } i = j \ \text{trägt bei.} ) \\ &= \underbrace{\sum_i |\nu_i\rangle \langle\nu_i|}_{\text{Zahl, unabhängig von } i} \underbrace{\int \mathrm{d}^g a \ \mathrm{d}^g b (a_i^2 + b_i^2)}_{\text{Zahl, unabhängig von } i} \propto \underbrace{\sum_i |\nu_i\rangle \langle\nu_i|}_{\text{Zahl, unabhängig von } i} \end{array}$$

#### Folgerungen und Zusammenfassung:

- Bei vorgegebener Energie  $E_0$  gilt
  - Messgrößen: Scharmittelwerte mit statistischem Operator  $\bar{\varrho}$ , in dem Energieeigenzustände  $|\nu_i\rangle$  zu  $E_0$  gleichwahrscheinlich sind.

$$\langle A \rangle = \operatorname{Sp}(\bar{\varrho}A) \quad \operatorname{mit} \quad \bar{\varrho} = \operatorname{const.} \cdot \sum_{i} |\nu_i\rangle \langle \nu_i|$$
 (2.13)

- Allgemeiner: Falls Energie <u>nicht</u> vorgegeben, gilt
  - Messgrößen: Scharmittelwerte mit statistischem Operator  $\bar{\varrho}$ , der in Energiedarstellung diagonal ist. Diagonalelemente innerhalb eines Blocks, der zu dem Eigenraum eines entarteten Energieeigenwerts gehört, sind identisch.

$$\bar{\varrho} = \sum_{n} \bar{\varrho}_n \sum_{i=1}^{g_n} |\nu_i^{(n)}\rangle \langle \nu_i^{(n)}|$$
(2.14)

 $(g_n:$  Entartungsgrad des Eigenwertes  $E_n;\,|\nu_i^{(n)}\rangle:$  Eigenvektoren)

• Damit kann man formal auch schreiben:

$$\boxed{\bar{\varrho} = \bar{\varrho}(H)},\tag{2.15}$$

wobei  $\varrho(x)$  definiert ist über geeignete Interpolation von  $\varrho(E_n) := \varrho_n$ .

# 2.2 Einschub: Kurze Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie

#### 2.2.1 Einleitung und Fragestellung

Situation: Das Ergebnis eines Versuchs lässt sich nicht genau vorhersagen.

- Prinzipiell; falls ein Kontinuum an Messwerten möglich ist: <u>Punkte</u> im Kontinuum sind physikalisch nicht messbar.
- Selbst wenn nur diskrete Messwerte möglich sind, lässt sich meistens nicht hundertprozentig vorhersagen, wie ein Versuch ausgehen wird. (Krasses Beispiel: Wurf einer Münze)
- ⇒ Üblicherweise sagt man, man erhält ein bestimmtes Ergebnis mit einer gewissen <u>"Wahrscheinlichkeit</u>". Was meint man damit?

Präzisierungsversuch:

- "Wahrscheinlichkeit" eines Ereignisses  $E_i$ 
  - := relative Häufigkeit dieses Ergebnisses nach  $\infty$  vielen Versuchen  $\sim$ ,  $P(E_i) = \lim_{N \to \infty} \frac{n(E_i)}{N}$  "

Probleme mit dieser "Definition"

- Setzt voraus, dass im Prinzip unendlich viele Versuche durchgeführt werden könnten  $\leftrightarrow$  de facto nicht möglich
- Selbst wenn man davon absieht, ist die Definition nicht kompatibel mit der mathematischen Definition eines Grenzwertes.  $\frac{\text{Cauchy-Kriterium:}}{\text{Das <u>kann</u>}} \lim_{n \to \infty} x_n = x \stackrel{\frown}{=} \forall \varepsilon > 0 \exists N_0 > 0 : |x_n - x| < \varepsilon \forall n > N_0$ Das <u>kann</u> bei einer Zufallsfolge nicht erfüllt sein!

 $\Rightarrow \underline{\text{Fragen:}} (A) \text{ Was bedeutet , Wahrscheinlichkeit''?} (B) \text{ Wie ermittelt man Wahrscheinlichkeiten?}$ 

Diskutiere zunächst Frage (B), dann Frage (A)

#### 2.2.1.1 zu Frage (B): Wie ermittelt man Wahrscheinlichkeiten?

Es gibt keinen rigorosen Zugang. Man muss <u>Annahmen</u> machen.

- (B1) Häufig <u>"klassische</u>" Annahme: Die Wahrscheinlichkeit ist gleichverteilt auf sogenannte Elementarereignisse.
- (B2) Klassische Annahme einfachstmögliche Vermutung, muss eventuell auf der Basis bisheriger Erfahrungen oder physikalischer Kenntnisse modifiziert werden.

#### Beispiele für klassische Wahrscheinlichkeiten (Fall B1)

(i) Wurf einer Münze Elementarereignisse: Wappen (W) oder Zahl (Z)  $\Rightarrow P(W) = P(Z) = \frac{1}{2}$  (ii) Gegeben Schüssel mit zwei weißen und zwei schwarzen Kugeln. Ziehe zwei davon: Mit welcher Wahrscheinlichkeit erwischt man zwei weiße, zwei schwarze, eine schwarze und eine weiße Kugel?

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{Elementar-} \\ \text{ereignisse:} \end{array} & \begin{array}{c} (1,2) & (2,1) & (3,1) & (4,1) \\ (1,3) & (2,3) & (3,2) & (4,2) \end{array} \Rightarrow 12 \text{ Fälle}, \\ \text{P}((i,j)) = \frac{1}{12} \end{array} \\ \text{Aber: } \text{P}((\bullet\bullet)) = \text{P}((1,2)) + \text{P}((2,1)) = 2/12 = 1/6; \\ \text{P}((\circ\circ)) = \text{P}((3,4)) + \text{P}((4,3)) = 1/6; \\ \text{P}(\{(\bullet\circ), (\circ\bullet)\}) \widehat{=} \text{ alle anderen Fälle} = 8/12 = 2/3 \end{array}$$

 $\sim$  Allgemeine Regel für beliebiges "nicht elementares" Ereignis E

$$P(E) = \frac{\text{Anzahl der günstigen Fälle}}{\text{Anzahl der möglichen Fälle}}$$
(2.16)

- (iii) N Würfe einer Münze;
  - Mit welcher Wahrscheinlichkeit erhält man n Mal Wappen?
    - Mögliche Fälle:  $2^N$

- Günstige Fälle 
$$\frac{N!}{N!}$$
 :  $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ 

 (Beweis: Verteile <br/>n Wappen auf N Würfe $\to N(N-1)\cdots(N-n+1)$  Möglichkeiten. "Reihenfolge" der Wappen <br/>egal $\to$ je n! Möglichkeiten äquivalent.)

$$\Rightarrow \mathbf{P}(n) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \binom{N}{n} \tag{2.17}$$

mit 
$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$
: Binomialkoeffizient (2.18)

(iv) Weitere Beispiele siehe Anhang. (hypergeometrische Verteilung (B.2.1), negative hypergeometrische Verteilung (B.2.2))
 Allgemein: Klassische Wahrscheinlichkeiten können häufig mit den Methoden der Kombinatorik berechnet werden (siehe Anhang, B.1.1).

#### Beispiele für modifizierte klassische Wahrscheinlichkeiten (Fall B2)

 (i) "Quantenkugeln": Wieder Schüssel mit zwei weißen und zwei schwarzen Kugeln, <u>aber</u>: Kugeln gleicher Farbe seien <u>ununterscheidbar</u>. Kugeln werden gleichzeitig gezogen.

Elementare reignisse sind nun (••), (••), (••)  $\rightarrow P((\bullet\bullet)) = P((\bullet\bullet)) = 1/3$ 

$$\Rightarrow P((\bullet\bullet)) = P((\circ\circ)) = ((\circ\bullet)) = 1/3$$

(ii) Verbogene Münze: N Würfe einer Münze, <u>aber</u> Münze ist gezinkt. Aus vergangenen Beobachtungen vermutet man, dass die Münze mit Wahrscheinlichkeit p auf Wappen fällt und mit (1 - p) auf Zahl.

24

 $\Rightarrow$  Wahrscheinlichkeit, n Mal Wappen zu werfen:

$$P(n) = \underbrace{p^n (1-p)^{N-n}}_{(\star)} \underbrace{\binom{N}{n}}_{(\star\star)} \quad \underline{\text{Binomialverteilung}} \quad (2.19)$$

 $((\star)$ Wahrscheinlichkeit, überhaupt <br/>n Mal Wappen und (N-n) Mal Zahl zu werfen. <br/>  $(\star\star)$ Zahl der Möglichkeiten, in N<br/> Würfen <br/>n Mal Wappen zu erhalten. )

NB: Wichtige Approximationen der Binomialverteilung:

Poissonverteilung:  $N \to \infty$ ,  $p \to 0$ ,  $Np = \text{const.} =: \lambda$ .

$$\Rightarrow \qquad P(n) \to e^{-\lambda} \frac{\lambda^n}{n!}$$

$$(2.20)$$

$$(n) = (\frac{\lambda}{n!})^n (1 - \frac{\lambda}{n!})^{N-n} (N)$$

(Beweis: 
$$P(n) = (\frac{\lambda}{N})^n (1 - \frac{\lambda}{N})^{N-n} {N \choose n}$$
  
=  $\lambda^n \underbrace{(1 - \frac{\lambda}{N})^N (1 - \frac{\lambda}{N})^{-n}}_{\rightarrow e^{-\lambda}} \underbrace{N^{-n} N(N-1) \cdots (N-n+1)}_{\rightarrow 1} \frac{1}{n!} \checkmark$ 

<u>Anwendung</u>: Wahrscheinlichkeit für das Eintreten von <br/>nseltenen Ereignissen, z.B. Autos auf einem Straßenstück pro<br/> Zeiteinheit, Telefongesprächen in einer Zelle pro Zeiteinheit, Störungen pro<br/> Telefongerät, größeren Streiks in Großbritannien pro Woche, Druckfehlern pro<br/> Seite einer Zeitung, Kunden in einem Büro pro Zeiteinheit, in eine Klinik eingelieferte Patienten pro Nacht, weißen Blutkörperchen pro kleine Blutprobe, atomaren Zerfällen in einer Substanz pro Zeiteinheit, durch Hufschlag getöteten Soldaten pro Jahr (Bortkiewicz um 1900), Blitzen pro Gewitter, im Fundbüro abgegebenen Gegenständen pro Tag, Unfällen eines Arbeiters pro Jahr, Defekten auf einem Drahtstück pro Längeneinheit, Schmutzpartikeln auf einer lackierten Fläche, Bläschen auf einer optischen Linse, und vielen anderen seltenen Ereignissen )

Gaußverteilung: N groß , p nicht sehr nahe bei 0 oder 1.

$$\Rightarrow \qquad P(n) \approx \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n-\mu)^2}{2\sigma^2}} \qquad \text{mit} \quad \begin{array}{l} \mu = Np \\ \sigma^2 = Np(1-p) \end{array} . (2.21)$$
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(xN) \underset{\substack{\text{Stirlingformel} \\ m \approx m^m}}{\approx} x \log(\frac{x}{p}) + (1-x) \log(\frac{1-x}{1-p})$ 
(Beweis: Definiere  $f(x) := -\frac{1}{N} \log P(x)$ )
(Beweis: Defi

Anwendungen in Kapitel 2.2.7 (zentraler Grenzwertsatz))

Zahlenbeispiel:

(2.22)



Binomialverteilung N = 25, p = 0.9approximiert durch Gaußverteilung mit  $\mu = Np = 22.5, \sigma^2 = Np(1-p) = 2.29$ 



25, p = 0.9 Poissonverteilung  $\lambda = Np = 22.5$ approximiert durch Gaußverteilung mit -p) = 2.29  $\mu = \sigma^2 = Np = 22.5$ 



### 2.2.1.2 zu Frage (A): Was "ist" überhaupt Wahrscheinlichkeit?

- "Antwort": Kontroverse Diskussion
- Pragmatisch: <u>Schätzwert</u> für relative Häufigkeiten, Prognose für Messergebnisse
- Axiomatisch: Man kann sich der Diskussion entziehen, indem man eine Größe "Wahrscheinlichkeit" mit bestimmten Eigenschaften einfach <u>postuliert</u>  $\rightarrow$  Axiomatischer Zugang.
- Ziel: Definition einer mathematischen Struktur, die unseren intuitiven Begriff von "Messergebnis" und "Wahrscheinlichkeit" präzisiert.
- Im allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die physikalische Welt kontinuierlich ist. Punkte im Kontinuum sind jedoch nicht messbar.
  - $\rightarrow$  Eine passende mathematische Struktur muss auf "Intervallen" bzw. auf Teilmengen aufbauen (Kolmogorov 1903-1987).

### 2.2.2 Wahrscheinlichkeitsraum

Ein Wahrscheinlichkeitsraum  $(\Omega, \mathscr{F}, \mu)$ ] ist definiert durch:

- Die Menge $\Omega$ der möglichen Ergebnisse eines Versuchs
- Die  $\sigma$ -Algebra  $\mathscr{F}$  der möglichen Ereignisse:

Menge von Teilmengen von  $\Omega$  mit den Eigenschaften:

-  $\Omega \in \mathscr{F}$ 

- Falls 
$$A \in \mathscr{F} \Rightarrow \Omega \setminus A \in \mathscr{F}$$

- Falls  $A, B \in \mathscr{F} \Rightarrow A \cap B \in \mathscr{F}$
- Falls  $A_i \in \mathscr{F}$  für  $i = 1, 2, \ldots \Rightarrow \bigcup_{i=1}^{\infty} A_i \in \mathscr{F}$
- Ein Wahrscheinlichkeitsmaß $\mu \mathrel{\hat{=}}$  Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses

Funktion  $\mu: \mathscr{F} \longrightarrow \mathbb{R}^+$  mit den Eigenschaften

$$\begin{split} \mu(\varnothing) &= 0, \ \mu(\Omega) = 1\\ \mu(\bigcup_{i=1}^{\infty} A_i) &= \sum_{i=1}^{\infty} \mu(A_i), \ \text{falls } A_i \cap A_j = \varnothing \ \text{für alle } i, j \end{split}$$

Beispiele:

(i) Diskreter Wahrscheinlichkeitsraum: Wurf einer Münze

$$\begin{split} & \cdot \ \Omega = \{ \text{Wappen, Zahl} \} \\ & \cdot \ \mathscr{F} = \left\{ \begin{array}{c} \{W, Z\}, \\ & \underset{\text{oder Zahl}}{\text{Wappen}} \end{array}, \underbrace{\{\}}_{\text{weder Wappen}}, \underbrace{\{Z\}, \\ \text{Wappen}}_{\text{Zahl}} \end{array} \right\} \\ & \cdot \ \mu(\{W, Z\}) = 1; \ \mu(\{\}) = 0; \ \mu(\{Z\}) = p; \ \mu(\{W\}) = 1 - p \\ & (\text{klassische Annahme: } p = 1 - p = \frac{1}{2}) \end{split}$$

#### 2.2. WAHRSCHEINLICHKEITSTHEORIE

(ii) Kontinuierlicher Wahrscheinlichkeitsraum:

Mikroskopischer Zustand eines klassischen N-Teilchensystems



#### 2.2.3 Bedingte Wahrscheinlichkeit, Statistische Unabhängigkeit

• <u>Unbedingte Wahrscheinlichkeit</u>: P(A) = (A)

$$P(A) = \mu(A) \tag{2.23}$$

• Bedingte Wahrscheinlichkeit:

$$P(A|B) = \frac{\mu(A \cap B)}{\mu(B)}$$
(2.24)

(Wahrscheinlichkeit, dass A eintritt, falls feststeht, dass B eintritt)

Beispiel: Schüssel mit 2 weißen und schwarzen Kugeln

Wahrscheinlichkeit, als zweites eine weiße Kugel zu ziehen, wenn erste schon weiß war

Analyse: 
$$\Omega = \{(\circ\circ), (\circ\bullet), (\bullet\circ), (\bullet\circ)\};$$
  
 $\mu(\{\circ\circ\}) = \mu(\{\bullet\bullet\}) = \frac{1}{6}; \mu(\{\circ\bullet\}) = \mu(\{\bullet\circ\}) = \frac{1}{3}$   
Ereignisse:  $E_1 = , 1$ . Kugel weiß" =  $\{(\circ\circ), (\circ\bullet)\}$   
 $E_2 = , 2$ . Kugel weiß" =  $\{(\circ\circ), (\bullet\circ)\}$   
 $\Rightarrow P(E_2|E_1) = \frac{\mu(E_1 \cap E_2)}{\mu(E_1)} = \frac{\mu(\{(\circ\circ)\})}{\mu(\{(\circ\circ)\}, \{(\circ\bullet)\})} = \frac{1/6}{1/6+1/3} = \frac{1}{3}$ 

• Statistische Unabhängigkeit:

Zwei Ereignisse heißen statistisch unabhängig, falls

$$P(A|B) = P(A) \Leftrightarrow P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B)$$
(2.25)

#### 2.2.4 Zufallsvariablen und Wahrscheinlichkeitsverteilungen

#### 2.2.4.1 Zufallsvariablen

Zufalls variable:  $\mu$ -integrable Funktion  $\underline{Z}: \begin{array}{c} \Omega \to \mathbb{R} \\ \omega \to \underline{Z}(\omega) \end{array}$ 

Notation: Unterstrichene (Groß)buchstaben

Beispiele:

- Münzwurf: "Gewinn", etwa  $\underline{G}(\text{Zahl}) = 10$  (Euro),  $\underline{G}(\text{Wappen}) = 0$
- Teilchen in der Box: Kinetische Energie  $\underline{E}=E_k=p^2\!/2m$

#### 2.2.4.2 Wahrscheinlichkeitsverteilungen

(i) (Kumulative) Verteilungsfunktion (cumulative distribution function)

$$F_{\underline{Z}}(z) := \mathbb{P}(\underline{Z}(\omega) \le z) = \mu \big( \{ \omega \in \Omega : \underline{Z}(\omega) \le z \} \big)$$

$$(2.26)$$

NB: Es gilt 
$$F_{\underline{Z}}(-\infty) = 0, \quad F_{\underline{Z}}(\infty) = 1$$
  
 $F_{\underline{Z}}$  nicht abnehmend  
 $1 - F_{\underline{Z}} = P(\underline{Z}(\omega) > z)$   
 $P(a < \underline{Z}(\omega) \le b) = F(b) - F(a)$ 

$$(2.27)$$

Beispiele:

Kinetische Energie eines Telichens in der Box:

- Weitere kumulative <u>diskrete</u> Verteilungen ergeben sich aus Tabelle (B.16)Spalte 1, wenn man  $f_{\underline{z}}(z)$  durch  $F_{\underline{z}}(z)$  und  $\delta$  durch  $\Theta$  ersetzt.
- Weitere kumulative <u>kontinuierliche</u> Verteilungen:
  - Gauß-Verteilung: siehe (B.32)
  - Cauchy (Breit-Wigner, Lorentz)-Verteilung: siehe (B.44)
  - Student-Verteilung: siehe (B.68) etc.
- Beispiele: Binomial- und Poissonverteilung mit Gauß-Fit



28

#### 2.2. WAHRSCHEINLICHKEITSTHEORIE

(ii) (Wahrscheinlichkeits-)Dichtefunktion (density function)

$$\begin{split} f_{\underline{Z}}(z)\mathrm{d}z &= \mathrm{P}(z \leq \underline{Z}(\omega) \leq z + \mathrm{d}z) = \mu \big( \{\omega \in \Omega : \underline{Z}(\omega) \in [z, z + \mathrm{d}z] \} \big) \quad (2.28) \\ & \sim \quad f_{\underline{Z}}(z) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} F_{\underline{Z}}(z), \ \int_{-\infty}^{z} \mathrm{d}\xi f_{\underline{Z}}(\xi) = F_{\underline{Z}}(z), \ \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}z f_{\underline{Z}}(z) = 1 \quad (2.29) \end{split}$$

 $\underline{\text{Bemerkung:}} \ (\mathbb{R}, B, f_{\underline{z}}(z) \mathrm{d}z) \text{ ist dann wieder ein Wahrscheinlichkeitsraum,} \\ \underline{\text{Wobei}} \ B: \text{Intervalle auf } \mathbb{R}.$ 

Beispiele:

Kinetische Energie eines Teilchens in einer Box:

- Weitere diskrete Beispiele in Tabelle (B.16).
- Weitere kontinuierliche Beispiele in Tabelle (B.26). Diese Verteilungen sind wichtig z.B. für die Experimentalphysik und für Computersimulation (Verständnis statistischer Aussagen, Stichproben, Vertrauensbereiche, statistische Messfehler, etc.). Näheres im Anhang B.

#### (iii) Multidimensionale Verteilungen

Erweiterung von (2.28) auf mehrere Zufallsvariablen  $\underline{Z}_1 \cdots \underline{Z}_n$ :

$$f_{\underline{Z}_1\cdots\underline{Z}_n}(z_1\cdots z_n)\mathrm{d}z_1\cdots\mathrm{d}z_n = \mu\big(\{\omega\in\Omega:\underline{Z}_i(\omega)\in[z_i,z_i+\mathrm{d}z_i]\}\big) \quad (2.30)$$

Analog zu (2.25) heißen Zufallsvariablen <u>statistisch unabhängig</u>, wenn die Verteilung <u>faktorisiert</u>:

$$f_{\underline{Z}_1\cdots\underline{Z}_n}(z_1\cdots z_n) = f_{\underline{Z}_1}(z_1)\cdots f_{\underline{Z}_n}(z_n)$$
(2.31)

#### 2.2.5 Erwartungswert, Streuung, Korrelationen

• Erwartungswert einer Zufallsvariablen  $\underline{Z}$ :

(falls Integral existiert) 
$$\langle \underline{Z} \rangle = \int_{\Omega} \underline{Z}(\omega) \, \mathrm{d}\mu(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}z \, z \, f_{\underline{Z}}(z)$$
 (2.32)

30
• Erwartungswert einer beliebigen Funktion  $g(\underline{Z})$ :

(falls Integral existient) 
$$\langle g(\underline{Z}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dz \ g(z) \ f_{\underline{Z}}(z)$$
 (2.33)

• Streuung oder <u>Varianz</u>:

$$\sigma_{\underline{Z}}^{2} = \left\langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^{2} \right\rangle = \langle \underline{Z}^{2} \rangle - \langle \underline{Z} \rangle^{2}$$
(2.34)

• <u>Korrelation</u> zweier Zufallsvariablen  $\underline{Z}_1, \underline{Z}_2$ :

$$K_{\underline{Z}_1\underline{Z}_2} = \left\langle (\underline{Z}_1 - \langle \underline{Z}_1 \rangle)(\underline{Z}_2 - \langle \underline{Z}_2 \rangle) \right\rangle = \left\langle \underline{Z}_1\underline{Z}_2 \right\rangle - \left\langle \underline{Z}_1 \right\rangle \left\langle \underline{Z}_2 \right\rangle \quad (2.35)$$

mit 
$$\langle \underline{Z}_1 \underline{Z}_2 \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}z_1 \, \mathrm{d}z_2 \, z_1 \, z_2 \, f_{\underline{Z}_1 \underline{Z}_2}(z_1, z_2)$$
 (2.36)

 $K_{\underline{Z}_1\underline{Z}_2}$  wird häufig als Indikator dafür benutzt, ob zwei Variablen statistisch abhängig sind. Für statistisch unabhängige Zufallsvariablen  $\underline{Z}_1,\underline{Z}_2$ gilt $K_{\underline{Z}_1\underline{Z}_2}=0$ . Die Umkehrung gilt jedoch nicht unbedingt, d.h. zwei unkorrelierte Zufallsvariablen können statistisch abhängig sein.

# 2.2.6 Spezielle Erwartungswerte und Verteilungen

# 2.2.6.1 Spezielle Erwartungswerte

(i) Verteilung von Funktionen einer zufälligen Variablen

Gegeben Funktion  $h(\underline{Z})$  einer Zufallsvariablen  $\underline{Z} \to \underline{Y} = h(\underline{Z})$  ist neue Zufallsvariable und verteilt nach:

$$f_{\underline{Y}}(y) = \left\langle \delta \left( h(\underline{Z}) - y \right) \right\rangle = \int \mathrm{d}z \ \delta \left( h(z) - y \right) f_{\underline{Z}}(z) \tag{2.37}$$

(denn: dann gilt für alle Erwartungswert<br/>e $\langle g(\underline{Y})\rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}y\;g(y)\;f_{\underline{Y}}(y)$ 

$$\stackrel{(2.37)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ g(y) \ \int_{-\infty}^{\infty} dz \ \delta(h(z) - y) f_{\underline{Z}}(z) = \int_{-\infty}^{-\infty} dz \ f_{\underline{Z}}(z) \ g(h(z)) \quad \checkmark \ )$$

Speziell  $\underline{Y} = \underline{Z}$ : Verteilung ist selber ein Erwartungswert.

$$f_{\underline{Z}}(z) = \left\langle \delta(\underline{Z} - z) \right\rangle \xrightarrow{(2.29)} F_{\underline{Z}}(z) = \left\langle \theta(\underline{Z} - z) \right\rangle$$
(2.38)

(ii) <u>Charakteristische Funktion</u> (Fouriertransformierte von  $f_{\underline{Z}}(z)$ )

$$\chi_{\underline{z}}(k) := \langle e^{ik\underline{Z}} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dz f_{\underline{z}}(z) e^{ikz}$$
(2.39)

$$\rightsquigarrow f_{\underline{Z}}(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k \ \chi_{\underline{Z}}(k) \mathrm{e}^{-ikz}$$
(2.40)

30

#### 2.2. WAHRSCHEINLICHKEITSTHEORIE

Bedeutung: Generiert <u>Momente</u> und <u>Kumulanten</u> von  $\underline{Z}$ 

$$\chi_{\underline{Z}}(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \underbrace{\langle \underline{Z}^n \rangle}_{\text{\tiny Momente''}} = \exp\left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \underbrace{\underbrace{C_{\underline{Z}}^{(n)}}_{\text{\tiny Def.:}}}_{\text{\tiny Wumulanten''}}\right)$$
(2.41)

m.a.W. Momente: 
$$\langle \underline{Z}^n \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}k^n} \chi_{\underline{Z}}(k) \Big|_{k=0}$$
 (2.42)

Kumulanten: 
$$C_{\underline{Z}}^{(n)} = \frac{1}{i^n} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}k^n} \ln(\chi_{\underline{Z}}(k)) \Big|_{k=0}$$
 (2.43)

# (iii) <u>Kumulanten</u> (Allgemeine Definition: Gleichung (2.43))

Kumulanten niedrigster Ordnung:

$$C_{\underline{Z}}^{(0)} = \ln \langle e^{ik\underline{Z}} \rangle \Big|_{k=0} = 0$$
(2.44)

$$C_{\underline{Z}}^{(1)} = -i \frac{\langle i\underline{Z}e^{ik\underline{Z}} \rangle}{\langle e^{ik\underline{Z}} \rangle} \Big|_{k=0} = \langle \underline{Z} \rangle$$
(2.45)

$$C_{\underline{Z}}^{(2)} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k} \frac{\langle i\underline{Z}\mathrm{e}^{ik}\underline{Z}\rangle}{\langle \mathrm{e}^{ik}\underline{Z}\rangle} \Big|_{k=0} = \langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z}\rangle)^2 \rangle = \sigma_{\underline{Z}}^2$$
(2.46)

$$C_{\underline{Z}}^{(3)} = \cdots = \langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^3 \rangle$$
(2.47)

$$C_{\underline{Z}}^{(4)} = \dots = \langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^4 \rangle - 3\sigma_{\underline{Z}}^4$$
(2.48)

3.6

Beweis: entweder durch Ableiten gemäß (2.43) (mühsam für k>2)oder durch Koeffizientenvergleich der Potenzen von k (bzw. ik) in:

$$\ln(\chi_{\underline{Z}}(k)) \stackrel{(2.41)}{=} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{\overbrace{(ik)^n C_{\underline{Z}}^{(n)}}^{a_n}}_{n=1} = \ln(1 + \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \underbrace{\overbrace{(ik)^n \langle \underline{Z}^n \rangle}^{b_n}}_{x=b_1 + \frac{1}{2}b_2 + \frac{1}{6}b_3 + \frac{1}{24}b_4 + \cdots}}_{x-\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + \cdots}}_{a_1 + \frac{1}{2}a_2 + \frac{1}{6}a_3 + \frac{1}{24}a_4 + \cdots} = b_1 + \frac{1}{2}b_2 + \frac{1}{6}b_3 + \frac{1}{24}b_4 + \cdots}_{-\frac{1}{2}b_1^2 - \frac{1}{2}b_1b_2 - \frac{1}{6}b_1b_3 - \frac{1}{8}b_2^2 + \cdots}_{-\frac{1}{4}b_1^4 + \cdots} + \frac{1}{3}b_1^3 + \frac{1}{2}b_1^2b_2 + \cdots}_{-\frac{1}{4}b_1^4 + \cdots} \checkmark$$

NB: Die Kumulanten  $C^{(n)}_{\underline{Z}}$  sind für  $n \geq 2$  translations<br/>invariant (denn:  $\chi_{\underline{Z}}(k) = \langle \mathrm{e}^{ik\underline{Z}} \rangle = \mathrm{e}^{ik\langle \underline{Z} \rangle} \langle \mathrm{e}^{ik(\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)} \rangle).$  Daher werden sie auch Semiinvarianten genannt.

Anschauliche Bedeutung der Kumulanten



 $C_{\underline{Z}}^{(1)}$  ist der Mittelwert,  $C_{\underline{Z}}^{(2)}$  die Varianz der Verteilung. Alle Kumulanten der Ordnung 3 oder höher verschwinden für eine Gauß-Verteilung.  $C_{\underline{Z}}^{(3)}$  misst die <u>Asymmetrie</u>,  $C_{\underline{Z}}^{(4)}$  die <u>Schärfe</u> der Verteilung im Vergleich zur Gauß-Verteilung. In der dritten Kumulante  $C_{\underline{Z}}^{(3)}$  spiegelt sich die Symmetrie der Verteilung um den Mittelwert wider, d.h. wenn mehr Gewicht bei positiven Fluktuationen liegt, ist  $C_{\underline{Z}}^{(3)}$  positiv, sonst negativ.  $C_{\underline{Z}}^{(3)}$  gibt auch an, wie der Mittelwert vom wahrscheinlichsten Wert abweicht. Der Quotient  $\gamma_1 = C_{\underline{Z}}^{(3)} / \sigma_{\underline{Z}}^3$  heißt Maßzahl der Asymmetrie oder Schiefe der Verteilung.

Ein negatives  $C_{\underline{Z}}^{(4)}$  bedeutet, dass die Ausläufer der Verteilung ausgeprägter sind als bei der Gauß-Verteilung. Den Ausdruck  $\gamma_2 = C_{\underline{Z}}^{(4)} / \sigma_{\underline{Z}}^4$  nennt man den *Exzess der Verteilung*.

Es gilt: 
$$\gamma_2 \ge \gamma_1^2 - 2$$
 (ohne Beweis).

Kumulantenvergleich Binomial-, Poisson- und Gauß-Verteilung

	Binomial	Poisson	Gauß
$C_z^{(1)}$	Np	$\lambda$	$\mu$
$C_{\overline{Z}}^{\overline{(2)}}$	$C_{z}^{(1)}(1-p)$	$\lambda$	$\sigma^2$
$C_{\overline{z}}^{\overline{(3)}}$	$C_{z}^{(\bar{2})}(1-2p)$	$\lambda$	0
$C^{\overline{(4)}}_{\underline{Z}}$	$C^{\overline{(2)}}_{\underline{Z}}(1-6p(1-p))$	$\lambda$	0

(iv) Verallgemeinerungen auf mehrere Zufallsvariablen  $\underline{Z}_1, \cdots, \underline{Z}_n$ 

$$f_{\underline{Z}_{1}\cdots\underline{Z}_{n}}(z_{1}\cdots z_{n}) = \left\langle \prod_{j=1}^{n} \delta(\underline{Z}_{j} - z_{j}) \right\rangle \qquad \underbrace{\left( = \prod_{j=1}^{n} \left\langle \delta(\underline{Z}_{j} - z_{j}) \right\rangle \right)}_{\text{falls } \underline{Z}_{j} \text{ unabhängig}} \quad (2.49)$$

$$\chi_{\underline{Z}_{1}\cdots\underline{Z}_{n}}(k_{1}\cdots k_{n}) = \left\langle e^{i\sum_{j=1}^{n} k_{j}\underline{Z}_{j}} \right\rangle \qquad \underbrace{\left( = \prod_{j=1}^{n} \left\langle e^{ik_{j}\underline{Z}_{j}} \right\rangle \right)}_{\left( = \prod_{j=1}^{n} \left\langle e^{ik_{j}\underline{Z}_{j}} \right\rangle \right)} \quad (2.50)$$

z.B. 
$$K_{\underline{Z}_1\underline{Z}_2} = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}k_1\mathrm{d}k_2} \ln \chi_{\underline{Z}_1\underline{Z}_2}(k_1k_2)\Big|_{k_1=k_2=0}$$
 (2.51)

Gegeben <u>Funktion</u>  $g(\underline{Z}_1, \dots, \underline{Z}_n)$  von n Zufallsvariablen  $\underline{Z}_1, \dots, \underline{Z}_n$  $\rightarrow \underline{Y} = g(\underline{Z}_1, \dots, \underline{Z}_n)$  ist neue Zufallsvariable und verteilt nach:

$$f_{\underline{Y}}(y) = \left\langle \delta \left( g(\underline{Z}_1, \cdots \underline{Z}_n) - y \right) \right\rangle$$
(2.52)

$$= \int \int dz_1 \cdots dz_n \, \delta \big( g(z_1 \cdots z_n) - y \big) f_{\underline{z}_1 \cdots \underline{z}_n}(z_1 \cdots z_n)(2.53)$$

$$\chi_{\underline{Y}}(k) = \left\langle e^{ikg(\underline{Z}_1, \cdots, \underline{Z}_n)} \right\rangle$$
(2.54)

$$= \int \int dz_1 \cdots dz_n e^{ikg(z_1 \cdots z_n)} f_{\underline{z}_1 \cdots \underline{z}_n}(z_1 \cdots z_n)$$
(2.55)

Name	Verteilungs- dichtefunktion	Mittel- wert	Streuung	Charakteristi- sche Funktion
Allgemein	$f_{\underline{Z}}(z) = \langle \delta(z - \underline{Z}) \rangle$	$\langle \underline{Z} \rangle$	$\langle \underline{Z}^2 \rangle - \langle \underline{Z} \rangle^2$	$\chi_{\underline{Z}}(k) = \langle \mathrm{e}^{ik\underline{Z}} \rangle$
Einpunkt- Verteilung	$\delta(z\!-\!a)$	a	0	$e^{ika}$
Gleich- Verteilung	$\theta(b-z)\theta(z-a)rac{1}{b-a}$	$\frac{b+a}{2}$	$\frac{(b-a)^2}{12}$	$\frac{\mathrm{e}^{ikb} - \mathrm{e}^{ika}}{ik(b-a)}$
Binomial- Verteilung	$\sum_{m=0}^{N} \delta(z-m) \binom{N}{m} p^m (1-p)^{N-m}$	Np	Np(1-p)	$[1\!-\!p(1\!-\!{\rm e}^{ik})]^N$
Poisson- Verteilung	$\sum_{m=0}^{\infty} \delta(z\!-\!m) \mathrm{e}^{-\lambda} \frac{\lambda^m}{m!}$	λ	$\lambda$	$\exp\left(\lambda(\mathrm{e}^{ik}\!-\!1)\right)$
Gauß- Verteilung	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{(z-\mu)^2}{\sigma^2}\right)}$	$\mu$	$\sigma^2$	$e^{i\mu k - \sigma^2 k^2/2}$
Exponen- tialvert.	$ heta(z)rac{1}{eta}\mathrm{e}^{-z/eta}$	eta	$\beta^2$	$1/(1-ik\beta)$
Cauchy- (Lorentz-) Verteilung	$\frac{1}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{\lambda^2 + (z-\mu)^2}$	(existiert eigentlich nicht) " $\mu$ "	$\infty$	$\mathrm{e}^{i\mu k-\lambda k }$

#### 2.2.6.2 Einige spezielle Verteilungen

Eine Übersicht über weitere wichtige Verteilungen findet sich im Anhang B.

#### 2.2.7 Grenzverteilungen und zentraler Grenzwertsatz

#### 2.2.7.1 Historischer Exkurs zur Gaußverteilung

- Abraham de Moivre (1667-1754), ein als Hugenotte aus Frankreich vertriebener Mathematiker, der für seinen Lebensunterhalt in London Ratschläge an Glücksspieler erteilte, skizzierte in seiner Schrift "Doctrine of Chances" (12.11.1733) erstmals den Übergang von der Binomialverteilung zur Normalverteilung.
- Carl Friedrich Gauß (1777-1855) arbeitete eine Theorie der Beobachtungsfehler aus, die aufs engste verknüpft ist mit der Normalverteilung, der Streuung und der Methode der kleinsten Quadrate. Seine Erklärung für die Normalkurve: Unzählige Einzeleinflüsse tragen dazu bei, die mehr oder minder großen Abweichungen vom "Durchschnitt" hervorzurufen, die wir überall beobachten können - und diese Zufallskombination zufälliger Einflüsse unterliegt letztlich den "Gesetzen" des Glücksspiels, den Regeln der Binomialverteilung mit einer nahezu endlosen Zahl von "Versuchen".
- Adolphe Quételet (1796-1874), belgischer Astronom und Statistiker, Schüler von Jean Baptiste Fourier (1768-1830), errechnete aus der Vielfalt menschlicher Individuen den "homme moyen" als den von der Natur angestrebten und in unterschiedlichem Maße verfehlten Idealtyp. Bei der Messung des Brustumfangs von 5738 schottischen Soldaten (1844 ?) entdeckte er eine verblüffende Übereinstimmung der beobachteten Werte mit der Normalverteilung (Mittelwert 39.8 Zoll). Quételet hat gezeigt, dass statistische

Größen in gewissem Sinne existieren, ohne dafür Erklärungen zu geben - darum bemühte sich:

- Sir Francis Galton (1822-1911), Biologe, Kriminologe und Afrikaforscher, befasste sich unter anderem mit der Verfeinerung von Quételets Vorstellung vom "homme moyen" und mit der Gesetzmäßigkeit von Zufallsabweichungen. Als einer der ersten führte er quantitative Methoden in die Biologie ein, wobei er unter anderem Messskalen für alle nur erdenklichen Körpermerkmale entwarf - sogar für die weibliche Schönheit. Er schrieb: "Ich kenne kaum etwas, das unsere Phantasie so mitreißen kann wie die wundervolle Form kosmischer Ordnung, die das Gesetz der Fehlerhäufigkeit ausdrückt. Hätten die Griechen es gekannt, sie hätten es personifiziert und als Gottheit angebetet. In der wildesten Konfusion verbreitet es harmonische Ruh; je ärger die Anarchie, um so souveräner ist seine Herrschaft. Hinter dem Schleier des Chaos tritt es als unerhoffte und wunderschöne Form der Regelmäßigkeit hervor."
- Clerk Maxwell (1831-1879) übernahm Quetelets Normalverteilung als Verteilung der Geschwindigkeit von Gasmolekülen. Er hatte eine Buchbesprechung von Herschel über Quételet gelesen, in der über die Geschwindigkeit von Gasmolekülen spekuliert wurde.
- Karl Pearson (1857-1936), der Vater der modernen mathematischen Statistik, stellte fest, dass es in der Natur durchaus auch nicht-normal verteilte Größen gab, fand jedoch, dass so manche sich als eine Verflechtung von zwei und mehr Normalverteilungen entpuppte.
- Alexander Michailowitsch Liapunow (1857-1918) bewies 1901 erstmalig den zentralen Grenzwertsatz: Die Summe von genügend vielen unabhängigen Zufallsgrößen ist näherungsweise normalverteilt, wie immer auch jede einzelne dieser Zufallsgrößen verteilt sein mag. Dieser Satz erklärt das häufige Auftreten der Normalverteilung in der Natur; denn viele Größen (Körpergröße, Gewicht, ...) werden durch die Überlagerung vieler unabhängiger Einflüsse (Zufallsgrößen) bestimmt.

#### 2.2.7.2 Zentraler Grenzwertsatz nach Lindenberg-Lévy

Seien <br/>n unabhängige Zufallsvariablen alle nach derselben Verteilungsdicht<br/>e $f_{\underline{Z}}$ verteilt:  $\overline{f_{\underline{Z}}}$ besitze einen Erwartungswer<br/>t $\langle \underline{Z} \rangle$ und eine Varianz $\sigma_{\underline{Z}}^2 < \infty$ . Dann strebt die Verteilungsdichte<br/>  $f_{\underline{Y}_n}(y)$  der Zufallsvariablen

$$\underline{Y}_{n} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \underline{Z}_{i} - \langle \underline{Z} \rangle\right) / \frac{\sigma_{\underline{Z}}}{\sqrt{n}}$$
(2.56)

im Grenzwert $n \to \infty$ gegen eine Normalverteilung

$$\lim_{n \to \infty} f_{\underline{Y}_n}(y) = \mathscr{N}(y) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-y^2/2}$$
(2.57)

(Für praktische Zwecke: Normalverteilung gut ab etwa $n\sim 30)$ 

<u>Beweis</u>: Über charakteristische Funktion  $\chi_{_{Z}}(k) = \langle e^{ik\underline{Z}} \rangle$ 

- Definiere  $\underline{X} = \frac{\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle}{\sigma_{\underline{Z}} \sqrt{n}} \Rightarrow \chi_{\underline{X}}(k) = \langle \mathrm{e}^{ik(\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)/\sigma_{\underline{Z}} \sqrt{n}} \rangle = \mathrm{e}^{-ik \langle \underline{Z} \rangle/\sigma_{\underline{Z}} \sqrt{n}} \chi_{\underline{Z}}(\frac{k}{\sigma_{\underline{Z}} \sqrt{n}})$ 

- Damit ist 
$$\underline{Y}_n = \sum_{i=1}^n \underline{X}_i \Rightarrow \chi_{\underline{Y}_n}(k) = \left\langle e^{ik\sum_{i=1}^n \underline{X}_i} \right\rangle = \prod_{\substack{\text{unab} \\ \text{hängig}}} \prod_{i=1}^n \left\langle e^{ik\underline{X}_i} \right\rangle = \left(\chi_{\underline{X}}(k)\right)^n$$
  
- Taylorentwicklung:  $\ln \chi_n(k) = C_{in}^{(0)} + iC_{in}^{(1)}k - \frac{1}{2}C_{in}^{(2)}k^2 + \dots$ 

- Taylorentwicklung: 
$$\ln \chi_{\underline{X}}(k) = C_{\underline{X}}^{-\gamma} + iC_{\underline{X}}^{-\gamma}k^{-\frac{1}{2}}C_{\underline{X}}^{-\gamma}k^{-\frac{1}{2}} + \dots$$
  
mit:  $C_{\underline{X}}^{(0)} = 0; C_{\underline{X}}^{(1)} = \langle \underline{X} \rangle = 0$   
 $C_{\underline{X}}^{(2)} = \langle \underline{X}^2 \rangle - \underbrace{\langle \underline{X} \rangle^2}_{=0} = \frac{1}{\sigma_{\underline{Z}}^{2n}} \underbrace{\langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^2 \rangle}_{\sigma_{\underline{Z}}^2} = \frac{1}{n}$   
 $C_{\underline{X}}^{(m)} = (-i)^m \frac{d^m}{dk^m} \ln \left\langle e^{ik\underline{X}} \right\rangle \Big|_{k=0}$  Setze nun  $q = k/\sigma_{\underline{Z}}\sqrt{n}$   
 $= (-i)^m (\frac{1}{\sigma_{\underline{Z}}\sqrt{n}})^m \frac{d^m}{dq^m} \ln \left\langle e^{iq(\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)} \right\rangle \Big|_{q=0} \propto n^{-\frac{m}{2}} C_{\underline{Z}}^{(m)}$   
- Einsetzen:  $\chi_{\underline{X}}(k) = \exp\left(-\frac{k^2}{2m} + \mathcal{O}(n^{-3/2})\right)$ 

insetzen: 
$$\chi_{\underline{X}}(k) = \exp\left(-\frac{k^2}{2n} + \mathcal{O}(n^{-3/2})\right)$$
  
 $\chi_{\underline{Y}_n}(k) = \left(\chi_{\underline{X}}(k)\right)^n = \exp\left(-\frac{k^2}{2} + \mathcal{O}(n^{-1/2})\right) \xrightarrow[n \to \infty]{} \exp\left(\frac{-k^2}{2}\right)$ 

- Ursprüngliche Verteilung aus Rücktransformation:  $\chi_{\underline{Y}}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \ f_{\underline{Y}}(y) e^{iky}$ 

$$\begin{array}{l} \Rightarrow f_{\underline{Y}}(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k \; \mathrm{e}^{-iky} \chi_{\underline{Y}}(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k \; \mathrm{e}^{-iky} \mathrm{e}^{-k^2/2} \qquad (\text{quadratische Ergänzung}) \\ = \frac{1}{2\pi} \mathrm{e}^{-y^2/2} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}k \; \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(k+iy)^2} \\ \underbrace{-\infty}_{\sqrt{2\pi}} \end{array}$$

Bemerkung: Gilt auch für nicht identisch verteilte Zufallsvariablen.

Zusatzbedingung an dritte Momente:  $\lim_{n \to \infty} \frac{\left(\langle \underline{Z}_1^3 \rangle + \cdots \langle \underline{Z}_n^3 \rangle\right)}{\left(\sigma_1^2 + \sigma_n^2\right)^{3/2}} = 0$ 

 $\underline{\text{Ergänzung:}} \text{ Eine Verteilung, gegen die die Verteilung des Mittelwerts von } \\ \hline n \text{ identisch verteilten Zufallsvariablen im Limes } n \to \infty \text{ strebt, heißt} \\ \underline{\text{stabile Grenzverteilung.}} \text{ Auch Verteilungen ohne zweites Moment (z.B. Cauchy-Verteilung) können stabile Grenzverteilungen haben } \\ \hline \end{array}$ 

 $\rightarrow$  Lévy-Verteilungen (Lévy, Khintchin).

## 2.2.7.3 Allgemeines zu Lévy-Verteilungen (ohne Beweis)

- Beispiele für Lévy-Verteilungen: Gauß-Verteilung, Cauchy-Verteilung, Gamma-Verteilung
- <u>"stabil</u>": Die Summe zweier <u>unabhängiger</u>, Gauß-(bzw. Cauchy-/Gamma-/...) verteilter zufälliger Variablen ist wieder Gauß-(bzw. Cauchy-/Gamma-/...) verteilt. ("Reproduktivität")

Äquivalent: Faltung zweier Verteilung(sdicht)en hat wieder die gleiche Form.

( Für vorgegebene  $a_i, b_i$  gibt es a, b, so dass  $f(a_1z + b_1) * f(a_2z + b_2) := \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta f(a_1(z - \zeta) + b_1)f(a_2\zeta + b_2) = f(az + b)$ )

#### • Allgemeine Form der charakteristischen Funktion

Eine Zufallsgröße  $\underline{Z}$  ist genau dann stabil, wenn der Logarithmus ihrer charakteristischen Funktion darstellbar ist in der Form

$$\ln \chi_{\underline{Z}}(k) = i\gamma k - c|k|^{\alpha} (1 + i\beta \frac{k}{|k|} \cdot \omega(k, \alpha)) \text{ mit } \omega(k, \alpha) = \begin{cases} \tan \frac{\pi \alpha}{2} & \alpha \neq 1 \\ -\frac{1}{\pi} \ln k & \alpha = 1 \end{cases}$$

wobe<br/>i $\gamma \in \mathbb{R}$  beliebig,  $c \geq 0, \, 0 < \alpha \leq 2, \, -1 \leq \beta \leq 1$ 

Bedeutung:  $\gamma, c$ : nicht so wichtig, Lage und Skalierung (z.B.  $f(z) \rightarrow f(z - \gamma) \Rightarrow \chi(k) = \langle e^{ikZ} \rangle \rightarrow \langle e^{ik(Z+\gamma)} \rangle = e^{ik\gamma}\chi(k),$ für c = 0 besitzt  $\underline{Z}$  eine ausgeartete (Einpunkt-)Verteilung)  $\alpha, \beta$ : Definieren Form der Funktion

 $\alpha, \beta$ : Definieren Form der Funktion

 $\sim$  Grenzverteilungen werden durch  $\alpha, \beta$  parametrisiert:  $L_{\alpha,\beta}(z)$ 

 $\alpha$ : charakteristischer Exponent  $\leftrightarrow$  Verhalten bei großen |z|

 $\begin{array}{l} \alpha < 2 : L_{\alpha,\beta}(z) \sim \frac{1}{|z|^{1+\alpha}} \mbox{ für } z \to \pm \infty \\ \alpha = 2 : L_{2,\beta}(z) \mbox{ Gaußverteilung, unabhängig von } \beta \ (\omega(k,2) = 0) \end{array}$ 

Bemerkung:  $\alpha < 2$ : 2. Moment existi<br/>ert nicht  $\alpha < 1$ : Erwartungswert existi<br/>ert nicht

- $\beta$ : Asymmetriefaktor ( $\beta = 0 \Rightarrow L_{\alpha,\beta}(z) = L_{\alpha,\beta}(-z)$  gerade)
- $L_{\alpha,\beta}(z)$  ist genau dann die Grenzverteilung einer Verteilung  $f_{\underline{Z}}(z)$  wenn genau dann, wenn

 $\alpha = 2 : f_{\underline{Z}}(z) \text{ hat zweites Moment} \qquad (\text{zentraler Grenzwertsatz, Gaußverteilung})$   $\alpha < 2 : f_{\underline{Z}}(z) \propto \frac{\alpha \cdot a^{\alpha} c_{\pm}}{|z|^{1+\alpha}} \quad \text{für } z \to \pm \infty \text{ mit } c_{\pm} > 0 \text{ und } a > 0$   $\text{Dann ist } \beta = \begin{cases} \frac{c_{-} - c_{+}}{c_{+} + c_{-}} & \text{für } \alpha \neq 1 \\ \frac{c_{+} - c_{-}}{c_{+} + c_{-}} & \text{für } \alpha = 1 \end{cases}; c = \begin{cases} \frac{\pi(c_{+} + c_{-})}{2\alpha\Gamma(\alpha)\sin(\pi\alpha/2)} & \alpha \neq 1 \\ \frac{\pi}{2}(c_{+} + c_{-}) & \alpha = 1 \end{cases}$ 

- Anwendungen
  - Phasenübergänge am kritischen Punkt
  - Selbstorganisation

(- Börse)

# 2.3 Entropie in der statistischen Mechanik

- Erinnerung: Kapitel 2.1: Motivierung bzw. Begründung der statistischen Mechanik des Gleichgewichts: "Messergebnisse  $\equiv$  Scharmittel"
  - Mikroskopisch aus der Dynamik (Ergodizität, Mischungseigenschaft)
  - Alternativ: Prinzip der maximalen Ignoranz

Dieses Prinzip wollen wir nun näher beleuchten.

- <u>Idee:</u> Gegeben sei ein makroskopisches System. Wir nehmen an, wir kennen einige makroskopische Größen, z.B. E, V, N, aber wir wissen nichts über den mikroskopischen Zustand.
- → Man kann für den voraussichtlichen mikroskopischen Zustand des Systems nur eine Prognose abgeben. Prognose muss verfügbare Information berücksichtigen, aber sonst <u>vorurteilsfrei</u> sein.
- Konkret: Falls E, V, N feststeht, bedeutet Vorurteilslosigkeit: Kein Zustand bevorzugt, Gleichverteilung.
- $\frac{\text{Frage: Was passiert, wenn } E \text{ nicht rigoros erhalten ist, sondern das System}}{\text{z.B. im Austausch mit einem Wärmebad steht? An die Stelle der festen Bedingung an die Energie tritt dann eine andere Randbedingung.}$
- Um auch allgemeinere Fälle behandeln zu können, muss das Prinzip der maximalen Ignoranz noch besser quantifiziert werden: Was ist "Ignoranz"?

# 2.3.1 Ignoranz und Informationsentropie

#### 2.3.1.1 Informationsentropie als quantitatives Maß für Ignoranz

"Ignoranz"  $\cong$  Fehlen von Information, oder

Der Informationsgewinn, den man erzielen würde, wenn es einem gelänge, den mikroskopischen Zustand genau zu bestimmen.

Allgemeiner: Gegeben sei ein Ergebnisraum  $\Omega$ 

 $\label{eq:Ignoranz} \stackrel{\scriptscriptstyle \sim}{=} \mbox{Ignoranz} \stackrel{\scriptscriptstyle \sim}{=} \mbox{Informationsgewinn nach einem idealen Versuch, der einem genau ein Ergebnis } \omega \in \Omega \mbox{ liefert.}$ 

Gesucht: Quantitatives Maß für Informationsgewinn

Betrachte zur Vereinfachung zunächst diskreten Ergebnisraum  $\Omega = \{\omega_1 \cdots \omega_M\}$ 

- Falls Ergebnisse gleichverteilt sind
  - → Vernünftiges Maß für Informationsgewinn wäre z.B. die Anzahl von Ja/Nein-Fragen, die nötig sind, um ein Ergebnis zu spezifizieren (Bits)  $\rightarrow \log_2 M$



- Falls Ergebnisse nicht gleichverteilt sind, z.B.
  - $\sim$  Zu erwartender Informationsgewinn nicht hoch, da Versuch fast immer  $\omega_{n_0}$  liefert (vorhersagbar).



- $\sim$  Definition über Anzahl der Ja/Nein-Fragen nicht so sinnvoll
- $\rightsquigarrow$  Fragen müssen verschieden gewichtet werden. Aber wie?

#### (a) Erster, pragmatischer Ansatz

Betrachte statt <u>einem</u> Versuch eine sehr lange Reihe von N Versuchen

- $\sim$  Sequenz von Ergebnissen  $\{\omega_{n_1}, \cdots, \omega_{n_N}\}$ .
- $\sim$  Ergebnis  $\omega_i$  kommt jeweils  $\sim (p_i N)$  Mal vor; nimm an <u>exakt</u>  $(p_i N)$  Mal.
- $\stackrel{\text{$\sim$}}{\to} \text{Anzahl, der Möglichkeiten, eine solche Sequenz zu produzieren:} \\ A_N = \frac{N!}{(p_1N)^{\text{L}}(P_MN)!} \underset{m! \approx (m/e)^m}{\approx} \frac{N^N}{(p_1N)^{p_1N} \cdot (p_MN)^{p_MN}} = \frac{1}{p_1^{p_1N} \cdot p_M^{p_MN}}.$
- $\sim$  Anzahl Ja/Nein Fragen, um gesamte Sequenz zu bestimmen:  $\log_2 A_N = \frac{\ln A_N}{\ln 2} = -\frac{N}{\ln 2} \sum_i p_i \ln p_i.$
- $\rightsquigarrow$  Anzahl Fragen pro Versuch:  $-\frac{1}{\ln 2} \sum_{i} p_i \ln p_i$ .

Sinnvolles Mass für Informationsgewinn wäre also z.B.  $I = -\frac{1}{\ln 2} \sum_{i} p_i \ln p_i$ 

### (b) Allgemeiner: Der Satz von Shannon

d.h. der damit verknüpften Ereignisse)

⇒ Gesucht ist eine Funktion  $J(p_1, ..., p_M)$ , die die Ignoranz der Verteilung  $W = \{p_1 ... p_M\}$  (mit  $\sum p_i = 1$ ) sinnvoll <u>bewertet</u>. (Funktion von W, unabhängig von der konkreten "Bedeutung" der  $p_i$ ,

Forderungen an Ignoranz  $J(p_1, \ldots p_M)$ 

- (i) Sollte symmetrisch sein bzgl. Vertauschung von  $p_i$  und  $p_j$ ("Nummerierung" der Ergebnisse egal) Sollte stetig von  $p_i$  abhängen
- (ii) Sollte für Gleichverteilung <u>maximal</u> sein  $J(p_1, \dots p_M) = J(\frac{1}{M}, \dots, \frac{1}{M}) = L(M)$ Sollte im Fall von Gleichverteilung mit der Zahl der Ereignisse
  - Sollte im Fall von Gleichverteilung mit der Zahl der Ereignisse zunehmen ( $\Rightarrow L(M)$  wächst monoton mit M)
- (iii) Sollte bei "Vergöberung" <u>additiv</u> sein.



 $\sim$  Der Informationsgewinn nach einzelnen Fragen sollte sich ad<br/>dieren.

Beispiel: Ziehe zwei Kugeln aus einer Urne

 $\rightsquigarrow \Omega = \{(\circ\circ), (\circ\bullet), (\bullet\circ), (\bullet\bullet)\} = \{\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4\}$ 

zu (ii) Maximale Ignoranz  $\rightarrow p_i = \frac{1}{4}$ 

Zusatzinformation: Urne enthält anfangs 2 weiße und 2 schwarze Kugeln  $\Rightarrow$  (siehe 2.2.3 S.27)  $p_1 = p_4 = \frac{1}{6}, p_2 = p_3 = \frac{1}{3}$ 

 $\Rightarrow$  nicht mehr maximal ignorant wegen Zusatzinformation

zu (iii) z.B. Frage "Sind Kugeln gleichfarbig?"

 $\hat{=}$  Vergröberung  $\bar{\Omega}_1 = \{\omega_1, \omega_4\}, \bar{\Omega}_2 = \{\omega_2, \omega_3\}$ 

Satz von Shannon (1948)

Forderungen (i) - (iii) legen Funktion J bis auf eine Konstante fest:

$$J(p_1, \dots p_M) = -\kappa \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i \quad \text{mit } \kappa > 0$$
(2.58)

 $\rightsquigarrow$  Shannon-Entropie oder Informationsentropie

(Beweis:

(i) Stetigkeit  $\rightsquigarrow$  Es genügt,  $J(\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_n)$  für rationale  $\bar{p}_{\alpha}$  zu berechnen.  $\rightsquigarrow$  Berechne  $J(\frac{q_1}{Q}, \dots, \frac{q_n}{Q})$ , wobei Q: kleinstes gemeinsames Vielfaches der  $\bar{p}_{\alpha}$   $q_{\alpha} = \bar{p}_{\alpha}Q, \sum q_{\alpha} = Q$ (iii)  $L(Q) = J(\frac{1}{Q}, \dots, \frac{1}{Q}) = J(\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_n) + \sum \frac{\bar{p}_{\alpha}}{Q}J(\frac{1}{\bar{p}_{\alpha}}, \dots, \frac{1/Q}{\bar{p}_{\alpha}})$   $= J(\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_n) + \sum \frac{q_{\alpha}}{Q}J(\frac{1}{q_{\alpha}}, \dots, \frac{1}{q_{\alpha}})$   $\Rightarrow J(\frac{q_1}{Q}, \dots, \frac{q_n}{Q}) = L(Q) - \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{Q}L(q_{\alpha})$  (\*) Zeige nun: Aus (\*) und (ii) folgt:  $L(N) = \kappa \ln N$  für alle N mit  $\kappa > 0$ - (\*), wähle  $q_{\alpha} \equiv q \Rightarrow q \cdot n = Q \Rightarrow J(\frac{q}{Q}, \dots, \frac{q}{Q}) = L(n) = L(Q) - L(q)$   $\Rightarrow L(q) + L(n) = L(q \cdot n)$  (\*\*) - Definiere für <u>ein</u> Q:  $\kappa = \frac{L(Q)}{\ln Q}$  (\* \*\*) Es gilt L(Q) > L(1) und  $L(1) = L(1 \cdot 1) = L(1) + L(1) \Rightarrow L(1) = 0 \Rightarrow \kappa > 0$ - Betrachte beliebiges N. Bestimme m, n so, dass  $(\ln Q)\frac{n}{m} \le \ln N \le (\ln Q)\frac{n+1}{m}$   $\Rightarrow \ln Q^n \le \ln N^m \le \ln Q^{n+1} \Rightarrow Q^n \le N^m \le Q^{n+1}$   $\Rightarrow L(Q^n) \le L(N^m) \le L(Q^{n+1}) \Rightarrow \frac{m}{m}L(Q) \le L(N) \le \frac{n+1}{m}L(Q)$   $\Rightarrow \frac{n}{m}L(Q) \le L(N) \le \frac{n+1}{m}L(Q) \Rightarrow (\ln Q)\frac{n}{m} \le \frac{1}{k}L(N) \le (\ln Q)\frac{n+1}{m}$ Vergleiche, gilt für beliebig große  $m \Rightarrow L(N) = \kappa \ln N \quad \forall N$ 

# 2.3.1.2 Erweiterung auf kontinuierliche Verteilungen

- Gegeben sei statt  $\{p_1 \cdots p_M\}$  kontinuierliche Verteilungsdichte  $p(\vec{x})d\vec{x}$ mit  $\int p(\vec{x})d\vec{x} = 1$
- "Naive" Erweiterung  $\sum p_i \ln p_i \to \int d\vec{x} \ p(\vec{x}) \ln (d\vec{x} \ p(\vec{x}))$  geht natürlich nicht, da  $d\vec{x}$  infinitesimal ist.

Stattdessen: "Auflösung"  $\Delta$  (mit derselben Dimension wie "d $\vec{x}$ ")

$$J_{\Delta}(p) = -\kappa \int d\vec{x} \, p(\vec{x}) \ln\left(\Delta \cdot p(\vec{x})\right)$$
(2.59)

NB: -  $\Delta \cdot p(\vec{x})$  muss dimensions los sein (Argument eines Logarithmus). -  $J_{\Delta}(p) - J_{\Delta'}(p) = \kappa \ln \frac{\Delta'}{\Delta} \Rightarrow J_{\Delta}(p), J_{\Delta'}(p)$  gleich bis auf eine Konstante.

#### 2.3.1.3 Eigenschaften der Informationsentropie

• Konkavität

Gegeben zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $W = \{p_1, \dots p_M\}, \, \bar{W} = \{\bar{p}_1, \dots \bar{p}_M\}$ Betrachte  $W^{(\lambda)} = \{p_1^{(\lambda)}, \dots p_M^{(\lambda)}\} \text{ mit } p_i^{(\lambda)} = \lambda p_i + (1 - \lambda)\bar{p}_i \ (0 \le \lambda \le 1)$ Dann gilt:  $\overline{J(W^{(\lambda)}) \ge \lambda J(W) + (1 - \lambda)J(\bar{W})}$  (2.60) (Bew.: Gilt schon für jeden einzelnen Beitrag  $\checkmark$  )

• Extremalität

Vergleiche zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $W = \{p_1, \dots, p_M\}, \ \bar{W} = \{\bar{p_1}, \dots, \bar{p_M}\}$ 

Dann gilt:  $J(W) \leq -\kappa \sum_{i=1}^{M} p_i \ln \bar{p}_i$  mit " = "  $\Leftrightarrow p_i = \bar{p}_i$  (2.61)

$$(\text{Beweis: Es gilt: } y - 1 \ge \ln y \text{ mit } , = " \Rightarrow y = 1$$
$$\longrightarrow \sum_{i} p_i \ln \bar{p}_i - \sum_{i} p_i \ln p_i = \sum_{i} p_i \ln \frac{\bar{p}_i}{p_i} \le \sum_{i} p_i (\frac{\bar{p}_i}{p_i} - 1)$$
$$= 1 - 1 = 0$$
$$\Rightarrow -\kappa \sum_{i} p_i \ln p_i \le -\kappa \sum_{i} p_i \ln \bar{p}_i \quad \checkmark \quad )$$

• Additivität

Gegeben zwei unabhängige Ergebnisräume  $\Omega_{I} = \{\omega_{1}^{(I)}, \cdots , \omega_{M}^{(I)}\}, \ \Omega_{II} = \{\omega_{1}^{(II)}, \cdots , \omega_{M}^{(II)}\}$ mit Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $W_{I} = \{p_{1}^{(I)}, \cdots , p_{M}^{(I)}\}, \ W_{II} = \{p_{1}^{(II)}, \cdots , p_{M}^{(II)}\}$ 

Betrachte zusammengesetzten Raum  $\Omega = \Omega_I \times \Omega_{II} = \{(\omega_i^{(I)}, \omega_j^{(II)})\}$   $\sim$  Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W = W_I \cdot W_{II} = \{(p_i^{(I)}, p_j^{(II)})\} \equiv \{p_{ij}\}$ mit  $p_{ij} = p_i^{(I)} \cdot p_j^{(II)}$  = Wahrscheinlichkeit, dass sowohl  $\omega_i^{(I)}$ als auch  $\omega_j^{(II)}$  eintritt.

Dann gilt: 
$$J(W_I \cdot W_{II}) = J(W_I) + J(W_{II})$$
(2.62)

(Beweis:

$$\sum_{j,j} p_{ij} \ln p_{ij} = \sum_{i,j} p_i^{(I)} \cdot p_j^{(II)} \ln p_i^{(I)} + \ln p_j^{(II)} = \sum_i p_i^{(I)} \ln p_i^{(I)} + \sum_j p_j^{(II)} \ln p_j^{(II)} \quad \checkmark \quad )$$

Anschaulich: unabhängige Systeme

 $\rightsquigarrow$  Informationsentropie addiert sich auf!

#### 2.3.2 Das Jaynesche Prinzip

Mathematische Präzisierung des Prinzips der maximalen Ignoranz

Diskrete Version:

Sei  $\Omega = \{\omega_1, \ldots, \omega_M\}$  ein Ergebnisraum, und seien die Erwartungswerte  $\langle Z_{\alpha} \rangle$  von einigen Zufallsvariablen  $Z_{\alpha}(W)$  bekannt. Dann ist die maximal ignorante Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\overline{W} = \{\overline{p}_1 \cdots \overline{p}_M\}$  gegeben durch

$$W = \bar{W} \Leftrightarrow \max_{\{p_i\}} J(p_1 \cdots p_M) = J(\bar{p}_1 \cdots \bar{p}_M)$$
  
unter den Nebenbedingungen  $\sum p_i = 1$  und  $\sum p_i Z_{\alpha}(\omega_i) = \langle Z_{\alpha} \rangle$  (2.63)

Kontinuierliche Version: analog

Maximal ignorante Verteilung  $\overline{W} = \{\overline{p}(\vec{x})\}$  erfüllt:

$$W = \bar{W} \Leftrightarrow \max_{\{p\}} J_{\Delta}(p) = J_{\Delta}(\bar{p})$$
  
mit Nebenbedingungen  $\int d\vec{x} \ p(\vec{x}) = 1$  und  $\int d\vec{x} \ p(\vec{x}) \ Z_{\alpha}(\vec{x}) = \langle Z_{\alpha} \rangle$  (2.64)

Antwort: Lagrange Multiplikatoren (bekannt aus der Mechanik)

Rezept: (i) Maximiere 
$$f(\vec{x}) - \sum \lambda_{\alpha} a_{\alpha}(\vec{x})$$
 für allgemeine  $\lambda_{\alpha}$   
 $\rightsquigarrow$  Gleichung  $\vec{\nabla} f(\vec{x}) - \sum \lambda_{\alpha} \vec{\nabla} a_{\alpha}(\vec{x}) = 0$   
 $\rightsquigarrow$  Lösung  $\vec{x}_0(\{\lambda_{\alpha}\})$ 

(ii) Bestimme  $\lambda_{\alpha}$  so, dass Nebenbedingung  $a_{\alpha}(\vec{x}_0)$  erfüllt ist.

Begründung: Maximum  $\vec{x}_0$  von  $f(\vec{x})$  bei Nebenbedingung  $a_{\alpha}(\vec{x}) = 0$ muss erfüllen:

- Nebenbedingung  $a_{\alpha}(\vec{x}_0) = 0$  (klar wegen (ii))
- $\delta f = \delta \vec{x} \cdot \vec{\nabla} f = 0$  für alle Verschiebungen  $\delta \vec{x}$ , die mit Nebenbedingungen verträglich sind, also  $a_{\alpha}(\vec{x}_0 + \delta \vec{x}) = 0$  $\Rightarrow \delta a_{\alpha} = \delta \vec{x} \cdot \vec{\nabla} a_{\alpha} = 0$

(erfüllt wegen (i): 
$$\vec{\nabla}f = \sum \lambda_{\alpha}\vec{\nabla}a_{\alpha}(\vec{x}) \Rightarrow \delta\vec{x} \cdot \vec{\nabla}f = \sum \lambda_{\alpha} \underbrace{\delta\vec{x} \cdot \vec{\nabla}a_{\alpha}(\vec{x})}_{\substack{=0 \text{ laut} \\ \text{Variaussetzung}}} = 0$$

#### <u>Geometrisch</u>:



- $\vec{x}$ : D-dimensional, k Nebenbedingungen
- $\rightarrow$  definieren (D-k)-dimensionale Hyperfläche H
- Gradientenvektoren  $\vec{v}_{\alpha} = \vec{\nabla} a_{\alpha}$  stehen senkrecht auf H
- $\rightarrow$  Tangentenvektoren  $\vec{u}$  zur Hyperfläche stehen senkrecht auf allen  $\nabla a_{\alpha}$ :  $\vec{u} \cdot \nabla a_{\alpha} = 0$

Gesuchtes Minimum: f ändert sich nicht bei infinitesimaler Verschiebung entlang Hyperfläche:  $\Rightarrow \vec{u} \vec{\nabla} f = 0$ 

 $\underbrace{\text{Beispiel: Jaynesches Prinzip mit einer Nebenbedingung } \sum p_i = 1 \\
\underbrace{\text{(i) Maximiere } J(p_1, \dots p_M) - \lambda(\sum p_i - 1) = -\kappa \sum p_i \ln p_i - \lambda(\sum p_i - 1)}_{\Rightarrow \frac{\partial}{\partial p_\alpha}} (J - \lambda(\sum p_i - 1)) = -\kappa \cdot (1 + \ln p_\alpha) - \lambda \stackrel{!}{=} 0 \\
\Rightarrow \ln p_\alpha = -\frac{\lambda}{k} - 1 \Rightarrow p_\alpha = e^{-1 - \lambda/\kappa} = \text{const.} \\
\underbrace{\text{(ii) Bestimme } \lambda \text{ so, dass } \sum p_i = 1 \Rightarrow M e^{-1 - \lambda/\kappa} = 1 \Rightarrow \lambda = \kappa(\ln M - 1) \\
\Rightarrow p_\alpha = e^{-1 - \ln M + 1} = \frac{1}{M} \quad \underbrace{\text{Gleichverteilung}} \quad (\text{surprise!})$ 

(Jaynes, 1957)

Bemerkung: Additivität von J

→ Jaynesches Prinzip f
ür Gesamtsystem begr
ündet Jaynesches Prinzip f
ür jedes unabh
ängige Teilsystem.

## 2.3.3 Entropie in der klassischen Mechanik

Ausdruck  $J_{\Delta}(p) = -\kappa \int d\vec{x} \, p(\vec{x}) \ln \left(\Delta \cdot p(\vec{x})\right)$  kann fast übernommen werden.

(a) Festlegung von  $\kappa$ 

$$\kappa = \boxed{k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K} \quad \underline{\text{Boltzmann-Konstante}}$$
(2.65)

(willkürlich, definiert Einheit 1K)

(b) Festlegung von  $\Delta$ 

Kontinuierlicher Phasenraum, N Teilchen

$$\begin{array}{l} \text{Entropie} \leftrightarrow \int \mathrm{d}\Gamma \; p(\Gamma) \; \ln(\Delta \; p(\Gamma)) & (\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}^{3N}x \; \mathrm{d}^{3N}p) \\ \text{mit } \Delta \widehat{=} \; \text{,} \mathrm{Auflösung}^{\text{``}}, \; \mathrm{Dimension} \; [\Delta] = [x]^{3N} [p]^{3N} = [\mathrm{Wirkung}]^{3N} \end{array}$$

Quantenmechanik: Unschärferelation

kleinstmögliche Auflösung wären Zellen der Größe  $h^{3N}$ 

$$\rightsquigarrow$$
 motiviert Wahl  $\Delta = h^{3N}$  (2.66)

# (c) System von N gleichen Teilchen

Forderung: Teilchen sollen nicht "nummeriert" sein,

d.h. nebenstehende Konfigurationen sollen als <u>absolut identisch</u> angesehen werden.



Begründung:

- (i) Quantenmechanik: Identische Teilchen sind ununterscheidbar.
- (ii) Ohne diese Forderung würde Entropie den Makrozustand nicht eindeutig charakterisieren. Betrachte z.B.

ideales Gas in einem geteilten Behälter, gleiche Teilchensorte rechts und links, gleiche mittlere Energie pro Teilchen, gleiche Dichte.



Entferne trennende Wand: Zustand ändert sich nicht, aber Entropie würde sich ändern, falls Teilchen numeriert wären.

(Gibbssches Paradoxon)

(iii) Für nummerierte Teilchen wäre Entropie nie <u>extensiv</u>. ( $S_{\text{gesamt}} \neq S_1 + S_2$ ). Extensivität wird für uns wichtig werden.

Folgerung: Betrachte immer  $\frac{1}{N!} \int d\Gamma p(\Gamma)$  anstelle von  $\int d\Gamma p(\Gamma)$ 

 $\Rightarrow$  Entropie der klassischen statistischen Mechanik:

$$S = -k_B \cdot \frac{1}{N!} \int d\Gamma \ p(\Gamma) \ln \left( h^{3N} p(\Gamma) \right)$$
(2.67)

42

#### (d) Verallgemeinerungen

- z.B. Verallgemeinerung auf k Teilchensorten j, jeweils  $N_j$  Teilchen  $\int d\Gamma \ p(\Gamma) \rightarrow \frac{1}{N_1! \cdots N_k!} \int d\Gamma \ p(\Gamma)$
- z.B. schwankende Teilchenzahlen, schwankendes Volumen ...

Zusammenfassend: Die Entropie der klassischen statistischen Mechanik kann allgemein in der folgenden Form geschrieben werden.

$$S = -k_B \langle \ln (h^{3N} p(\Gamma)) \rangle \qquad (\text{kontinuierliche Zuständ} \notin 2.68)$$
  

$$S = -k_B \langle \ln p_{\Gamma} \rangle \qquad (\text{diskrete Zustände } \Gamma) \quad (2.69)$$

# 2.3.4 Entropie in der Quantenmechanik

Quantenmechanik: Keine Verteilung  $p(\Gamma)$ , dafür statistischer Operator  $\rho$ . Analogie zum klassischen Fall lässt sich im Eigensystem von  $\rho$  herstellen:

$$\varrho = \begin{pmatrix} p_1 & 0 \\ \ddots & p_m \\ 0 & p_m \end{pmatrix} = \sum p_m |m\rangle \langle m|.$$

 $\Rightarrow$  Entropie wäre dann  $S = -k_B \sum p_m \ln p_m$ , bzw. (koordinatenfrei)

$$S = -k_B \operatorname{Sp}(\rho \ln \rho) = -k_B \langle \ln \rho \rangle :$$
von-Neumann Entropie (2.70)

Bemerkungen:

- $\star$ von-Neumann Entropie ist <u>minimal</u> im reinen Zustand.
- \* Quantenmechanische Entropie wird <u>nicht negativ</u>. (Klassisch kann das in einem kontinuierlichen Phasenraum schon passieren.)
- \* Dynamik:
  - Schrödingerdynamik:  $\frac{dS}{dt} = 0$ . (S hängt nur von den Eigenwerten von  $\varrho$  ab, die ändern sich bei Zeitentwicklung nicht.)
  - Messdynamik (Messung in einem offenen Teilsystem): Entropie in dem Teilsystem des gemessenen Objektes kann zunehmen. (vgl. Übungsaufgabe)
- ★ Entropie und Information:
  - Klassisch: Shannon-Entropie 

     Anzahl binärer Informationsträger (Bits), die mindestens nötig sind, um die Information in einer Botschaft (Sequenz von Bits) zu übermitteln (optimale Kompression).

     Quantenmechanisch: Analoges Theorem (ohne Beweis)
    - Informationsträger sind hier <u>Qubits</u>: Zweidimensionalen Hilbertr aume  $(\alpha|0\rangle + \beta|0\rangle)$ . von-Neumann Entropie: <u>Mittlere</u> Anzahl der benötigten Qubits, um bei optimaler Kompression eine Botschaft (Sequenz von Qubits) zu übermitteln.
- $\star$ Jaynesches Prinzip kann 1:1 übertragen werden.
  - (Maximiere S bzgl.  $\rho$  unter den Nebenbedingungen  $\text{Sp}(\rho) = 1$ , und evtl. weiteren)

# 2.3.5 Zusammenfassung des Abschnitts 2.3

44

Da wir mikroskopischen Zustand nicht kennen, nehmen wir an, er sei gemäß einer "maximal ignoranten" Verteilung verteilt.

Jaynesches Prinzip: Bezeichnet, was "maximal ignorant" heisst.

Maximal ignorante Verteilung bzw. maximal ignoranter statistischer Operator maximiert unter vorgegebenen Nebenbedingungen (Normierung der Verteilung bzw. des statistischen Operators, evtl. weitere) die Entropie S.

Entropie: Zentraler Begriff in der statistischen Physik.

klassisch: 
$$S = -k_B \langle \ln(h^{3N} p(\Gamma)) \rangle$$
 (kontinuierlicher Phasenraum)  
(2.71)

quantenmechanisch: 
$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle$$
, (2.72)

wobei bei der <u>Auswertung</u> der Erwartungswerte im klassischen Fall die Ununterscheidbarkeit der Teilchen durch einen Faktor 1/N! berücksichtigt werden muss: Bei fester Teilchenzahl und festem Volumen etwa

$$\langle \mathscr{A} \rangle = \frac{1}{N!} \int d\Gamma \, p(\Gamma) \, \mathscr{A}(\Gamma).$$
 (2.73)

Eine rigorose Begründung der Faktoren  $h^{3N}$  und 1/N! aus dem klassischen Limes der Quantenmechanik wird noch folgen (Kapitel 2.5).

#### Statistische Gesamtheiten 2.4

#### 2.4.1Vorab: Charakterisierung der Systeme

#### \* Isoliertes System

```
Charakterisiert durch "Natürliche Variablen" E, V, N
```

Frage: Warum genau diese?

Antwort: Erhaltungsgrößen

Falls das System ergodisch ist, wird jeder Punkt des Phasenraums, der mit Erhaltungsgrößen kompatibel ist, aufgesucht.

- $\Rightarrow$  mikroskopische Nebenbedingung Nebenbedingung an jeden einzelnen Mikrozustand.
- \* Nichtisolierte Systeme

Mikroskopische Nebenbedingungen nicht mehr gegeben

Stattdessen Erwartungswerte  $\langle E \rangle, \langle V \rangle, \langle N \rangle$ 

 $\Rightarrow$  makroskopische Nebenbedingung

Nebenbedingung an gesamte Schar (Gesamtheit)

Frage: Warum gerade diese?

(und nicht z.B.  $\langle E^2 \rangle$ ,  $\kappa \propto \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$  etc.)

Antwort: Gedankenexperiment

• Betrachte M (schwach) gekoppelte, identische Systeme: Insgesamt isoliert  $\Rightarrow E_{ges} = \sum E_i = \text{const.}$  $E_{\text{ges}} = \langle E_{\text{ges}} \rangle = \langle \sum E_i \rangle = M \overline{\langle E_i \rangle}$  $\Rightarrow \langle E_i \rangle = E_{\text{ges}}/M$  kann mit Erhaltungsgröße verknüpft werden (geht bei  $\langle E^2 \rangle$  nicht)



• Wahrscheinlichkeitsverteilung für System *i*: Randbedingung:  $\sum_{j \neq i} E_j = E_{ges} - E_i \rightsquigarrow P(E_i | \sum_{j \neq i} E_j = E_{ges} - E_i)$ Aber: Im Grenzfall  $M \to \infty$  darf Wahrscheinlichkeitsverteilung

nicht von M abhängen  $\Rightarrow P(E_i)$  hängt nur von  $E_i$  ab.

• Jetzt: Einzelnes System im makroskopischen Wärmebad. Man weiß nicht, worin Wärmebad besteht,  $P(E_i)$  hängt nicht davon  $ab \sim gleiches Ergebnis.$ 

Wichtig für dieses Argument: E muss additiv (extensiv) sein.

Folgerung: Natürliche Variablen müssen

- (i) in isolierten Systemen Erhaltungsgrößen sein (ii) additiv sein.
- Falls nur (i) erfüllt: Man kann nur in isolierten Systemen ohne weiteres statistische Physik machen (mikrokanonische Gesamtheit)
- Falls (i) und (ii) erfüllt: Entwicklung eines allgemeinen Formalismus auf der Basis des Jayneschen Prinzips (kanonisch, großkanonisch)
- NB: Unter bestimmten Umständen (siehe 4.5 S.106) kann Forderung (i) fallengelassen werden.

System	mikroskop.	makroskop.	Gesamtheit	
	Nebenbed.	Nebenbed.		
isoliert	V, N, E	-	mikrokanonisch	Warneled
geschlossen	V, N	$\langle E \rangle$	kanonisch	E Turmebad
offen	V	$\langle N \rangle, \langle E \rangle$	großkanonisch	Teilchenreservo

\* Wichtigste Gesamtheiten

Jaynesches Prinzip kann in all diesen Fällen angewendet werden.

- Isoliert  $\rightarrow$  klar
- Nichtisoliert  $\rightarrow$  betrachte wieder isoliertes Gesamtsystem von N schwach gekoppelten, identischen Einzelsystemen.

gekoppelten, identischen Ennece, sein Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{\text{ges}}(E_1, \dots E_N) = \prod_j \underbrace{P(E_i)}_{\text{Einzelsystem}}$ 

(Schwache Kopplung  $\Rightarrow$  Systeme praktisch unabhängig)

- $\Rightarrow$ Gesamte Ignoranz:  $I_{\rm ges} = \sum_j I_j$ ist maximal, wenn jedes einzelne der  $I_j$  maximal  $\checkmark$
- NB: Argument funktioniert wegen Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen (in klassischen Systemen Faktor 1/N!, vergl. Abschnitt 2.3.3). Anderenfalls wären die Verteilungen nicht unabhängig!

Jaynesches Prinzip liefert

- klassisch: Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(\Gamma)$  für den Mikrozustand  $\Gamma = (\vec{r_1} \cdots \vec{r_N}, \vec{p_1} \cdots \vec{p_N})$  in der jeweiligen Gesamtheit
- bzw. quantenme<br/>chanisch: Dichte<br/>operator  $\rho$

#### 2.4.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Mikroskopische Nebenbedingungen: N, V, E fest.

### 2.4.2.1 Klassisch

Lockere Bedingung etwas (damit noch über Phasenraumvolumina mit "Auflösung"  $h^{3N}$  integriert werden kann):  $\mathscr{H}(\Gamma) \in [E - \Delta E, E]$  (Energieschale)  $\rightsquigarrow$  Nur Mikrozustände in  $\Omega_{\Delta E} = \{\Gamma \in \Omega : \mathscr{H}(\Gamma) \in [E - \Delta E, E]\}$  sind erlaubt.

46

#### 2.4. STATISTISCHE GESAMTHEITEN

\* <u>Gesucht</u> also: Mikroskopische Verteilung  $p(\Gamma)$  mit

$$p(\Gamma) = 0 \text{ für } \Gamma \notin \Omega_{\Delta}$$

- $p(\Gamma) = 0 \text{ for } \Gamma \notin \Omega_{\Delta E}$   $\cdot S(p) = -k_B \cdot \frac{1}{N!} \int_{\Omega_{\Delta E}} d\Gamma p(\Gamma) \ln \left(h^{3N} p(\Gamma)\right) \text{ maximal}$
- $\cdot\,$  unter der Nebenbedingung  $\frac{1}{N!}\int\mathrm{d}\Gamma\;p(\Gamma)=1$

$$\begin{split} & \text{Berechnung:} \quad \delta \Big( S(p) - \lambda \big[ \frac{1}{N!} \int \mathrm{d} \Gamma \; p(\Gamma) - 1 \big] \Big) = 0 \\ & \Rightarrow \; \frac{1}{N!} \int \mathrm{d} \Gamma \; \{ -k_B \, \delta \Big( p(\Gamma) \ln \left( h^{3N} p(\Gamma) \right) \Big) - \lambda \; \delta p(\Gamma) \} \\ & = \; \frac{1}{N!} \int \mathrm{d} \Gamma \; \delta p(\Gamma) \; \{ -k_B \left( 1 + \ln \left( h^{3N} p(\Gamma) \right) \right) - \lambda \} = 0 \quad \forall \; \delta p(\Gamma) \\ & \Rightarrow \; k_B \left( 1 + \ln \left( h^{3N} p(\Gamma) \right) \right) + \lambda = 0 \Rightarrow p(\Gamma) = \; \frac{1}{h^{3N}} \mathrm{e}^{-1 - \frac{\lambda}{k_B}} \equiv \bar{p} = \mathrm{const.} \\ & \text{Nebenbedingung:} \; \frac{1}{N!} \int_{\Omega_{\Delta E}} \mathrm{d} \Gamma \; p(\Gamma) = 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{p} = N! \Big/ \int_{\Omega_{\Delta E}} \mathrm{d} \Gamma \end{split}$$

- \* Lösung:
  - Mikrokanonische Verteilung

$$h^{3N}p_{_{MK}}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{_{MK}}} \begin{cases} 1 & : \quad \mathscr{H}(\Gamma) \in [E - \Delta E, E] \\ 0 & : \quad \text{sonst} \end{cases}$$
(2.74)

– mit der mikrokanonischen Zustandssumme

$$Z_{_{MK}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Omega_{\Delta E}} \mathrm{d}\Gamma = Z_{_{MK}}(E, V, N)$$
(2.75)

 $- \underline{\text{Erwartungswert}} \text{ einer Größe } \mathscr{A} : \langle \mathscr{A} \rangle = \frac{1}{N!} \int_{\Omega_{\Delta E}} d\Gamma \ p_{_{MK}}(\Gamma) \mathscr{A}(\Gamma) \ (2.76)$ 

- \* Bemerkungen:
  - $Z_{\scriptscriptstyle MK}$  bzw. (wichtiger) l<br/>n $Z_{\scriptscriptstyle MK}$ hängt von E,V,Nab, aber im Grenzwer<br/>t $N\to\infty$  <u>nicht</u> von  $\Delta E.$

Begründung: Definiere 
$$v(E) = \int d\Gamma$$
  
 $\{\Gamma \in \Omega: \mathscr{H} \leq E\}$ ;  $v_{\Delta E}(E) = \int d\Gamma$   
 $\Omega_{\Delta E}$   
Hamiltonian  $\mathscr{H}(\Gamma) = V(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) + \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$  mit min  $\mathscr{H}(\Gamma) =: E_0$   
 $\sim v(E)$  wächst an wie  $(E - E_0)^{3N/2}$  (~ Anteil des  $p^{3N}$ -Raums) oder schneller  
 $\sim v_{\Delta E}(E)$  wächst mit  $E$  monoton an  
 $m = (E - E_0)/\Delta E$ 

$$\begin{array}{l} \Rightarrow v_{\Delta E}(E) < v(E) = \underbrace{\sum_{k=1}^{CT}}_{k=1} v_{\Delta E}(k \cdot \Delta E) < \frac{(E-E_0)}{\Delta E} v_{\Delta E}(E) \\ \Rightarrow \ln(\frac{1}{h^{3N}} v_{\Delta E}(E)) < \underbrace{\ln(\frac{1}{h^{3N}} v(E))}_{\tilde{\alpha} 3N/2 \ln(E-E_0)} < \ln(\frac{1}{h^{3N}} v_{\Delta E}(E)) + \underbrace{\ln(\frac{E-E_0}{\Delta E})}_{\propto \ln(E-E_0)} \\ \Rightarrow \text{ Im Grenzwert } N \to \infty \text{ ist } \ln(\frac{1}{h^{3N}} v_{\Delta E}(E)) = \ln(\frac{1}{h^{3N}} v(E)) \text{ unabhängig von } \Delta E \ ! \end{array}$$

– In der Praxis wird E oft mit  $\delta$ -Funktion auf einen Wert festgelegt:  $p(\Gamma) \sim \delta(\mathscr{H}(\Gamma) - E)$ . Ist hier für die Herleitung nicht so günstig wegen des  $\ln(h^{3N}p(\Gamma))$ -Terms.

Das ganze Volumen v(E) ist in einer dünnen Haut bei E konzentriert.

#### 2.4.2.2 Quantenmechanisch

Bedingung: E vorgegeben.

Zustände mit Energie E: Eigenraum aufgespannt von Vektoren  $|\psi_{\nu}\rangle$ .

- $\star$  <u>Gesucht</u>: Statistischer Operator  $\rho$ 
  - · in dem Unterraum der  $|\psi_{\nu}\rangle$ ,
  - · für den  $S = -k_{\rm B} {\rm Sp}(\rho \ln \rho)$  maximal
  - · unter der Nebenbedingung  $\operatorname{Sp}(\varrho) = 1$ .

```
\begin{array}{ll} \text{Berechnung:} & \text{W\"ahle Basisvektoren } |\psi_{\nu}\rangle \text{ so, dass } \varrho \text{ diagonal } \Rightarrow \varrho = \sum_{\nu} \varrho_{\nu\nu} |\psi_{\nu}\rangle \langle\psi_{\nu}| \\ \Rightarrow S = -k_B \operatorname{Sp}(\varrho \ln \varrho) = -k_B \sum_{\nu} \varrho_{\nu\nu} \ln \rho_{\nu\nu}. \\ \text{Minimiere } S \text{ mit Nebenbedingung } \operatorname{Sp}(\varrho) = 1 \Rightarrow \sum_{\nu} \varrho_{\nu\nu} = 1. \\ \text{Rechnung wurde praktisch schon in Kapitel 2.3.2 durchgeführt (Beispiel).} \end{array}
                            \implies \rho_{\nu\nu} = \text{const.}, \ \rho \propto 1.
```

- \* Lösung:
  - Mikrokanonischer statistischer Operator

$$\varrho_{\scriptscriptstyle MK} = \frac{1}{Z_{\scriptscriptstyle MK}} \sum_{\nu} |\psi_{\nu}\rangle \langle \psi_{\nu}| = \frac{1}{Z_{\scriptscriptstyle MK}} \mathbb{1}_E$$
(2.77)

– mit der quantenmechanischen mikrokanonischen Zustandssumme

$$Z_{MK} = \operatorname{Sp}(\sum_{\nu} |\psi_{\nu}\rangle\langle\psi_{\nu}|) = \operatorname{Sp}(\mathbb{1}_{E})$$
(2.78)

 $\mathbb{1}_E$ : Einsoperator in dem Eigenraum von E

#### 2.4.2.3 Allgemeine Zusammenhänge

Entropie ist in beiden Fällen

$$S = k_B \ln(Z_{MK}) = S(E, V, N).$$
(2.79)
(klassisch:  $S \stackrel{(2.74)}{=} -k_B \cdot \underbrace{\frac{1}{N!} \int_{\Omega_{\Delta E}} d\Gamma \cdot p_{MK} \cdot \ln\left(\underbrace{h^{3N} p_{MK}}_{=1/Z_{MK}}\right) \checkmark$ 
quantenmech.:  $S \stackrel{(2.77)}{=} -k_B \cdot \operatorname{Sp}(\frac{1}{Z_{MK}} \mathbf{1}_E \ln(\frac{1}{Z_{MK}} \mathbf{1}_E)) = -k_B \cdot \ln Z_{MK} \cdot \frac{1}{Z} \operatorname{Sp}(\mathbf{1}_E) \checkmark$ 

=1

C MK $^{2}MK$ MK

#### 2.4.3 Kanonische Gesamtheit

Mikroskopische Nebenbedingungen: N, V fest. Makroskopische Nebenbedingung:  $\langle E \rangle$  vorgegeben.

# 2.4.3.1 Klassisch

Makroskopische Nebenbedingung:  $\langle E\rangle=\frac{1}{N!}\int\mathrm{d}\Gamma\;p(\Gamma)\,\mathscr{H}(\Gamma)$ vorgegeben.

 $\star$  <u>Gesucht</u>: Mikroskopische Verteilung  $p(\Gamma),$  für die

$$S(p) = -k_B \cdot \frac{1}{N!} \int_{\Omega} d\Gamma \ p(\Gamma) \ln \left(h^{3N} p(\Gamma)\right) \text{ maximal,}$$
  
 
$$\cdot \text{ mit Nebenbedingungen } \frac{1}{N!} \int d\Gamma \ p(\Gamma) = 1 \text{ und } \frac{1}{N!} \int_{\Omega} d\Gamma \ p(\Gamma) \mathscr{H}(\Gamma) = \langle E \rangle$$

Berechnung: 
$$\delta(S(p) - \lambda_1[\frac{1}{N!}\int d\Gamma p(\Gamma) - 1] - \lambda_2[\frac{1}{N!}\int d\Gamma p(\Gamma)\mathscr{H}(\Gamma) - \langle E\rangle]) = 0$$
  
 $\Rightarrow \frac{1}{N!}\int d\Gamma \,\delta p(\Gamma) \left\{-k_B\left(1 + \ln\left(h^{3N}p(\Gamma)\right)\right) - \lambda_1 - \lambda_2\mathscr{H}(\Gamma)\right\} = 0 \quad \forall \,\delta p(\Gamma)$   
 $\Rightarrow \ln\left(h^{3N}p(\Gamma)\right) = -1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2}{k_B}\mathscr{H}(\Gamma) \Rightarrow p(\Gamma) = e^{-\frac{\lambda_2}{k_B}\mathscr{H}(\Gamma)} \cdot \text{const.}$   
Notation:  $\beta \equiv \frac{\lambda_2}{k_B} \Rightarrow p(\Gamma) \propto e^{-\beta\mathscr{H}(\Gamma)}$   
Nebenbedingungen:  $\langle E \rangle \leftrightarrow \beta$ ; Normierung: Normierungsfaktor  $\leftrightarrow \lambda_1$ 

★ Lösung:

– Kanonische Verteilung

$$h^{3N}p_{K}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{K}} e^{-\beta\mathscr{H}}$$
(2.80)

– mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z_{\kappa} = \frac{1}{h^{3N}N!} \int_{\Omega} d\Gamma \ e^{-\beta \mathscr{H}} = Z_{\kappa}(\beta, V, N)$$
(2.81)

$$- \underline{\text{Erwartungswert}} \text{ einer Größe } \mathscr{A} : \langle \mathscr{A} \rangle = \frac{1}{N!} \int_{\Omega} d\Gamma \ p_{\kappa}(\Gamma) \mathscr{A}(\Gamma) \ (2.82)$$

 $\star$  Bemerkung:

$$\begin{split} & \text{Mit} \ \mathscr{H} = \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_{pot}(\vec{r}_1, -, \vec{r}_N) \text{ kann die Zustandssumme auch vereinfacht} \\ & \text{werden: } Z_K = \frac{1}{h^{3N}N!} \int \! \mathrm{d}\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N \mathrm{e}^{-\beta U} \prod_{i=1}^N \underbrace{\int \! \mathrm{d}\vec{p}_i \mathrm{e}^{-\beta \vec{p}_i^2/2m}}_{\sqrt{2\pi m/\beta}^3} \end{split}$$

$$\Rightarrow Z_K = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{\lambda_T^3}\right)^N \int d\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N e^{-\beta U_{\text{pot}}}$$
(2.83)

mit  $\lambda_T = h\sqrt{\beta/2\pi m}$ : thermische de-Broglie Wellenlänge (2.84)

(NB: Gilt so nur <u>klassisch</u> und <u>nichtrelativistisch</u>!)

#### 2.4.3.2 Quantenmechanisch

Makroskopische Nebenbedingung:  $\langle E \rangle = \operatorname{Sp}(\varrho H)$  vorgegeben.

- $\star$  <u>Gesucht</u>: Statistischer Operator  $\rho$ ,
  - · der  $S = -k_{\scriptscriptstyle B} {\rm Sp}(\rho \ln \rho)$  maximiert
  - · mit Nebenbedingungen  $\operatorname{Sp}(\varrho) = 1$  und  $\operatorname{Sp}(\varrho H) = \langle E \rangle$ .

Berechnung: Variiere  $I[\varrho] = S - \lambda_1(\operatorname{Sp}(\varrho) - 1) - \lambda_2(\operatorname{Sp}(\varrho H) - \langle E \rangle)$  bzgl. Operator  $\varrho$ .

$$\begin{split} &\Rightarrow \underbrace{\delta I}_{I[\varrho+\delta\varrho]-I[\varrho]} = \underbrace{\delta S}_{S[\varrho+\delta\varrho]-S[\varrho]} -\lambda_1 \underbrace{\delta[\operatorname{Sp}(\varrho)]}_{\operatorname{Sp}(\varrho+\delta\varrho)-\operatorname{Sp}(\varrho)} -\lambda_2 \underbrace{\delta[\operatorname{Sp}(\varrho H)]}_{\operatorname{Sp}(\varrho+\delta\varrho)H)-\operatorname{Sp}(\varrho H)} \stackrel{!=0 \quad \forall \, \delta\varrho}{=0 \quad \forall \, \delta\varrho} \\ &\delta S = -k_B \left( \operatorname{Sp}((\varrho+\delta\varrho)\ln(\varrho+\delta\varrho)) - \operatorname{Sp}(\varrho\ln\varrho) \right) \\ &\operatorname{mit} \ln(\varrho+\delta\varrho) = \ln(\varrho(1+\varrho^{-1}\delta\varrho)) = \ln \varrho + \ln(1+\varrho^{-1}\delta\varrho) + \operatorname{Terme}\{[\varrho^m, (1+\varrho^{-1}\delta\varrho)^n]\} \\ &= \ln \varrho + \varrho^{-1}\delta\varrho + \operatorname{Terme}\{[\varrho^m, \varrho^{-1}\delta\varrho]\} + \mathcal{O}(\delta\varrho^2) \\ &\Rightarrow \operatorname{Sp}((\varrho+\delta\varrho)\ln(\varrho+\delta\varrho)) - \operatorname{Sp}(\varrho\ln\varrho) \\ &= \operatorname{Sp}(\delta\varrho\ln\varrho) + \operatorname{Sp}(\delta\varrho) + \operatorname{Sp}(\operatorname{Terme}\{\varrho[\varrho^m, \varrho^{-1}\delta\varrho]\}) + \mathcal{O}(\delta\varrho^2) \\ &\operatorname{mit} \operatorname{Sp}(\varrho[\varrho^m, \varrho^{-1}\delta\varrho]) = \operatorname{Sp}(\varrho(\varrho^{m-1}\delta\varrho - \varrho^{-1}\delta\varrho \, \varrho^m)) = \operatorname{Sp}(\varrho^m\delta\varrho - \delta\varrho \, \varrho^m) = 0 \\ &\Rightarrow \, \delta S = -k_B \operatorname{Sp}(\delta\varrho(\ln \varrho+1)) \\ &\Rightarrow \, \delta I = \operatorname{Sp}(\delta\varrho\{-k_B (\ln \varrho+1) - \lambda_1 \mathbf{1} - \lambda_2 H\}) \stackrel{!=0 \quad \forall \, \delta\varrho}{=} \\ &\Rightarrow \{\cdots\} = 0 \Rightarrow \ln \varrho = -\frac{1}{k_B} ((k_B + \lambda_1) \mathbf{1} + \lambda_2 H) \Rightarrow \rho \propto e^{-\frac{\lambda_2}{k_B}H} =: e^{-\beta H} \end{split}$$

 $\star$  Lösung:

- Kanonischer statistischer Operator

$$\varrho_{\kappa} = \frac{1}{Z_{\kappa}} \mathrm{e}^{-\beta H} \tag{2.85}$$

– mit der quantenmechanischen <u>kanonischen Zustandssumme</u>

$$Z_{K} = \operatorname{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H}) \tag{2.86}$$

- ★ Bemerkungen:
  - Da die einzige Nebenbedingung, die von einem anderen Operator als  $\rho$  abhängt, die Bedingung  $\operatorname{Sp}(\rho H) = \langle E \rangle$  ist, darf  $\rho$  nur von H abhängen. Alles andere wäre eine Zusatzinformation.
  - $\rho$  ist in Energiedarstellung diagonal, im Einklang mit den Überlegungen aus der mikroskopischen Dynamik (Abschnitt 2.1.2.4).

## 2.4.3.3 Allgemeine Zusammenhänge

 $\star$ Die Entropie ist in beiden Fällen

$$S = k_B \ln(Z_K) + k_B \beta \langle E \rangle = S(\beta, V, N).$$
(2.87)

$$\begin{array}{ll} ( \mbox{ klassisch: } & S = -k_B \left\langle \ln(h^{3N} p_K(\Gamma) \right\rangle \stackrel{(2.80)}{=} -k_B \left\langle \ln(\frac{1}{Z_K} e^{-\beta \mathscr{H}} \right\rangle = k_B \left\langle \left(\ln Z_K + \beta \mathscr{H} \right) \right\rangle & \checkmark \\ \mbox{ quantenmech: } & S = -k_B \left\langle \ln \varrho \right\rangle \stackrel{(2.85)}{=} -k_B \left\langle \ln(\frac{1}{Z_K} e^{-\beta H} \right\rangle = k_B \left\langle \left(\ln Z_K + \beta H \right) \right\rangle & \checkmark ) \end{array}$$

50

#### 2.4. STATISTISCHE GESAMTHEITEN

 $\star$  Definiere noch "Freie Energie" F

$$\boxed{Z_{K} =: \mathrm{e}^{-\beta F}} \quad \mathrm{bzw.} \quad \boxed{F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{K}} = F(\beta, V, N) \tag{2.88}$$

 $\star$ Nützliche Beziehungen:

$$F = \langle E \rangle - \frac{1}{\beta k_B} S \qquad (\text{Klar!}) \tag{2.89}$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F) = \langle E \rangle \tag{2.90}$$

$$\begin{split} &(\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{K} = -\frac{1}{Z_{K}}\frac{\partial}{\partial\beta}Z_{K} \\ &= \begin{cases} \text{klassisch:} & -\frac{1}{Z_{K}}\frac{1}{h^{3N}N!}\int_{\Omega}d\Gamma\frac{\partial}{\partial\beta}e^{-\beta\mathscr{H}(\Gamma)} \quad \checkmark \\ & \text{quantenmech.:} & -\frac{1}{Z_{K}}\frac{\partial}{\partial\beta}\text{Sp}(e^{-\beta H}) = \frac{1}{Z_{K}}\text{Sp}(He^{-\beta H}) = \text{Sp}(H\varrho) \quad \checkmark) \end{cases} \end{split}$$

- $\star$  Bemerkungen:
  - $\begin{array}{l} \ Z_{\scriptscriptstyle K} \ {\rm und} \ S \ {\rm hängen} \ {\rm nun} \ {\rm von} \ \beta, V, N \ {\rm ab}. \\ \sim \ {\rm Unabhängiger} \ {\rm Parameter} \ \langle E \rangle \ {\rm wird} \ {\rm de} \ {\rm facto} \ {\rm durch} \ {\rm unabhängigen} \\ {\rm Parameter} \ \beta \ {\rm ersetzt}. \end{array}$
  - Es gibt einen <u>monotonen</u> Zusammenhang zwischen  $\beta$  und  $\langle E \rangle$ :  $\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = \cdots = -(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) = -\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle < 0.$   $\rightsquigarrow$  Falls es zu vorgegebenem  $\langle E \rangle$  ein  $\beta$  gibt, so ist dieses eindeutig. (Rechnung: Übungsaufgabe)

# 2.4.4 Großkanonische Gesamtheit

Mikroskopische Nebenbedingungen: V fest. Makroskopische Nebenbedingung:  $\langle E \rangle, \langle N \rangle$  vorgegeben.

# 2.4.4.1 Klassisch

- \* <u>Gesucht</u>: Mikroskopische Verteilung  $p(\Gamma)$ ,
  - · die  $S(p) = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Omega} d\Gamma \ p(\Gamma) \ln \left(h^{3N} p(\Gamma)\right)$  maximiert
  - $\begin{array}{l} \cdot \mbox{ mit den Nebenbedingungen } \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma \ p(\Gamma) = 1, \\ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma \ p(\Gamma) \mathscr{H}(\Gamma) = \langle E \rangle \mbox{ und } \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma \ p(\Gamma) \ N = \langle N \rangle. \end{array}$

Berechnung:

$$\begin{split} &\delta \big( S(p) - \lambda_1 \big[ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma_N \ p(\Gamma_N) - 1 \big] - \lambda_2 \big[ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma_N \ p(\Gamma_N) \ \mathscr{H}(\Gamma_N) - \langle E \rangle \big] \\ &\quad - \lambda_3 \big[ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma_N \ p(\Gamma_N) \ N - \langle N \rangle \big] \big) = 0 \\ &\Rightarrow \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma_N \ \delta p(\Gamma_N) \big\{ -k_B \left( 1 + \ln \left( h^{3N} p(\Gamma_N) \right) \right) - \lambda_1 - \lambda_2 \ \mathscr{H}(\Gamma_N) - \lambda_3 \ N \big\} = 0 \quad \forall \ \delta p(\Gamma_N) \\ &\Rightarrow \ln \left( h^{3N} p(\Gamma_N) \right) = -1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2}{k_B} \ \mathscr{H}(\Gamma_N) - \frac{\lambda_2}{k_B} \ N \\ &\Rightarrow p(\Gamma_N) \propto \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B}} \ \mathscr{H}(\Gamma_N) - \frac{\lambda_3}{k_B} \ N \\ &\text{Notation:} \ \beta = \frac{\lambda_2}{k_B} \quad \mu = -\frac{\lambda_3}{\lambda_2} \quad \Rightarrow \quad p(\Gamma_N) \propto \mathrm{e}^{-\beta \left(\mathscr{H}(\Gamma_N) - \mu \ N \right)} \\ &\text{Nebenbedingungen:} \ \langle E \rangle \leftrightarrow \beta; \ \langle N \rangle \leftrightarrow \mu; \qquad \text{Normierung} \leftrightarrow \lambda_1 \end{split}$$

- \* Lösung:
  - Großkanonische Verteilung

$$h^{3N} p_{GK}(\Gamma_N) = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta (\mathscr{H}(\Gamma_N) - \mu N)}$$
(2.91)

– mit der großkanonischen Zustandssumme

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Omega_N} \mathrm{d}\Gamma_N \, \mathrm{e}^{-\beta(\mathscr{H}-\mu N)} = Z_{GK}(\beta, V, \mu) \quad (2.92)$$

$$-\underline{\text{Erwartungswerte}}: \langle \mathscr{A} \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Omega_N} d\Gamma_N \ p_{GK}(\Gamma_N) \mathscr{A}(\Gamma_N) \quad (2.93)$$

\* Bemerkung:

Wie im kanonischen Fall ist Vereinfachung möglich:

Für 
$$\mathscr{H} = \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_{\text{pot}}$$
 gilt:  

$$Z_{GK} = \sum_N \frac{1}{N!} \left( e^{\beta \mu} / \lambda_T^3 \right)^N \int d\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N \, e^{-\beta U_{\text{pot}}}.$$
(2.94)

#### 2.4.4.2 Quantenmechanisch

- \* <u>Gesucht</u>: Statistischer Operator  $\rho$  im Fockraum (Teilchenzahl N frei, vgl. 2.1.2.3),
  - · der  $S = -k_B \operatorname{Sp}(\rho \ln \rho)$  maximiert
  - · mit Nebenbedingungen  $\operatorname{Sp}(\varrho) = 1$ ,  $\operatorname{Sp}(\varrho H) = \langle E \rangle$  und  $\operatorname{Sp}(\varrho N) = \langle N \rangle$ (N: Teilchenzahloperator).

Berechnung: Analog dem kanonischen Fall, vergl. Abschnitt 2.4.3  
Variiere 
$$I[\varrho] = S - \lambda_1(\operatorname{Sp}(\varrho) - 1) - \lambda_2(\operatorname{Sp}(\varrho H) - \langle E \rangle) - \lambda_3(\operatorname{Sp}(\varrho N) - \langle N \rangle)$$
 bzgl.  $\varrho$ .  
 $\Rightarrow \delta I = \operatorname{Sp}(\delta \varrho \{-k_B (\ln \varrho + 1) - \lambda_1 \mathbf{1} - \lambda_2 H - \lambda_3 N\}) \stackrel{!}{=} \quad \forall \, \delta \varrho$   
 $\Rightarrow \rho \propto e^{-\frac{\lambda_2}{k_B}H - \frac{\lambda_3}{k_B}H} =: e^{-\beta(H - \mu N)}$ 

- ★ Lösung:
  - Großkanonischer statistischer Operator

$$\varrho_{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H-\mu N)}$$
(2.95)

– mit der quantenmechanischen großkanonischen Zustandssumme

$$Z_{GK} = \operatorname{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu N)})$$
(2.96)

 $\star \ \underline{\text{Bemerkung:}} \ \varrho \ \text{hängt von } N \ \text{und } H \ \text{ab. Da aber } N \ \text{eine Erhaltungsgröße} \\ \hline \\ \hline \\ ist, \ \text{vertauscht } N \ \text{mit } H \ \text{und } \varrho \ \text{bleibt in Energiedarstellung diagonal, im} \\ \\ \hline \\ \\ Einklang \ \text{mit Abschnitt } 2.1.2.4. \\ \hline \end{array}$ 

#### 2.4. STATISTISCHE GESAMTHEITEN

#### 2.4.4.3 Allgemeine Zusammenhänge

 $\star$ Die Entropie ist in beiden Fällen

$$S = k_B \ln(Z_{GK}) + k_B \beta(\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) = S(\beta, V, \mu).$$
(2.97)

(Rechnung: Analog dem kanonischen Fall (2.4.3), Übungsaufgabe)

 $\star$  Definiere noch "<u>Grosskanonisches Potential</u>"  $\Omega$ 

$$\boxed{Z_{GK} =: e^{-\beta\Omega}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{GK}} = \Omega(\beta, V, \mu) \qquad (2.98)$$

 $\star$  Dann gilt:

$$\Omega = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - \frac{1}{\beta k_B} S \tag{2.99}$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta\Omega) = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle; \qquad \frac{\partial}{\partial\mu}\Omega = -\langle N \rangle \tag{2.100}$$

(Beweis: Wieder analog zum kanonischen Fall, Abschnitt 2.4.3)

- ★ Bemerkungen:
  - $Z_{\scriptscriptstyle GK}$  und S hängen nun von  $\beta, V, \mu$  ab.
  - Es gibt wieder monotone Zusammenhänge, diesmal zwischen  $\mu$  und N, und zwischen  $\beta$  und  $\langle E - \mu N \rangle$ :  $\frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle = \cdots = \beta (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) > 0$   $\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E - \mu N \rangle = \cdots = -(\langle (E - \mu N)^2 \rangle - \langle (E - \mu N) \rangle^2) < 0$ (Rechnung: Übungsaufgabe)

    - $\sim$  Falls es zu vorgegebenem  $\langle N \rangle$  ein  $\mu$  bzw. zu vorgegebenem  $\langle E - \mu N \rangle$  ein  $\beta$  gibt, so sind diese eindeutig.

#### 2.4.5Weitere Gesamtheiten

Beispiele weiterer, in Lehrbüchern weniger "populärer" Gesamtheiten.

#### 2.4.5.1Enthalpische Gesamtheit

Mikroskopische Nebenbedingungen: N fest. Makroskopische Nebenbedingung:  $\langle E \rangle, \langle V \rangle$  vorgegeben.  $\rightsquigarrow$ Fluktu<br/>ierendes Volumen

 $\star$  Erwartungswerte:

$$- \text{ klassisch} : \langle \mathscr{A} \rangle = \frac{1}{N!} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_0} \int_{\Omega_V} \mathrm{d}\Gamma \ p_G(\Gamma) \mathscr{A}(\Gamma)$$
(2.101)  
mit der Notation: 
$$\int_{\Omega_V} \mathrm{d}\Gamma = \int_{V^N} \mathrm{d}\vec{r}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{r}_N \int \mathrm{d}\vec{p}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{p}_N$$

- quantenmechanisch : 
$$\langle A \rangle = \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_0} \operatorname{Sp}(\varrho_G A)$$
 (2.102)

(Spur im N-Teilchen Hilbertraum für festes Volumen V)

Hier ist  $V_0$ ein Referenzvolumen, das beliebig gewählt werden kann. (Naheliegende Wahl:  $V_0=\lambda_T^3)$ 

 $\star$  <u>Verteilung</u> bzw. statistischer Operator, die die Entropie maximieren für die vorgegebenen Randbedingungen:

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \text{klassisch:} & h^{3N} p_G(\Gamma) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\mathscr{H}(\Gamma) + \Pi V)} \\ \text{quantenmechanisch:} & \varrho_G = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(H + \Pi V)} \end{vmatrix}$$
(2.103)

– mit der enthalpischen Zustandssumme

$$Z_{G} = \begin{cases} \text{klassisch: } \frac{1}{h^{3N}N!} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_{0}} \int_{\Omega_{V}} \mathrm{d}\Gamma \ \mathrm{e}^{-\beta \left(\mathscr{H}(\Gamma) + \Pi \ V\right)} \\ \text{quantenmechanisch: } \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_{0}} \mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta \left(H + \Pi \ V\right)}) \end{cases} = Z_{G}(\beta, \Pi, N)$$
(2.104)

(2.104)

 $\star\,$  Die Entropie ist

$$S = k_B \ln(Z_G) + k_B \beta(\langle E \rangle + \Pi \langle V \rangle) = S(\beta, \Pi, N).$$
(2.105)

 $\star$  Definiere noch "Freie Enthalpie" G

$$\overline{Z_G} =: e^{-\beta G}$$
 bzw.  $\overline{G} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G = G(\beta, \Pi, N)$  (2.106)

 $\star$  Dann gilt:

$$G = \langle E \rangle + \Pi \langle V \rangle - \frac{1}{\beta k_B} S \tag{2.107}$$

$$\frac{\partial}{\partial\beta}(\beta G) = \langle E \rangle + \Pi \langle V \rangle; \qquad \frac{\partial}{\partial\Pi} G = \langle V \rangle$$
(2.108)

#### 2.4.5.2 Gesamtheiten mit verschiedenen Teilchensorten

- <u>Mikrokanonisches Ensemble</u>:  $E, V, N_1 \cdots N_k$  fest klassisch:  $Z_{MK} = \frac{1}{h^{3N}N_1! \cdots N_k!} \int_{\Omega_{\Delta E}} d\Gamma;$  $S_{MK} = k_B \ln(Z_{MK}) = S_{MK}(E, V, N_1 \cdots N_k)$
- <u>Kanonisches Ensemble</u>:  $V, N_1 \cdots N_k$  fest,  $\langle E \rangle$  vorgegeben klassisch  $Z_{\kappa} = \frac{1}{h^{3N}N_1! \cdots N_k!} \int_{\Omega} d\Gamma e^{-\beta \mathscr{H}(\Gamma)};$  $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\kappa} = F(\beta, V, N_1 \cdots N_k)$

#### 2.4. STATISTISCHE GESAMTHEITEN

- <u>Großkanonisches Ensemble</u>: V fest,  $\langle E \rangle$  und  $\langle N_1 \rangle \cdots \langle N_k \rangle$  vorgegeben klassisch:  $Z_{GK} = \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_k=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N_1!\cdots N_k!} \int d\Gamma \ e^{-\beta \left(\mathscr{H}(\Gamma) - \sum \mu_j \ N_j\right)}$ quantenmechanisch:  $Z_{GK} = \operatorname{Sp}(e^{-\beta \left(H - \sum \mu_j \ N_j\right)})$  $\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{GK} = \Omega(\beta, V, \mu_1 \cdots \mu_k)$
- Diverse "semigroßkanonische" Ensemble, z.B.
  - $\begin{array}{c} N_1 \ \text{fest, } \langle N_2 \rangle \ \text{vorgegeben} \\ \text{(Osmose, semipermeable Membran)} \end{array}$
  - ·  $\sum \alpha_j N_j$  fest für vorgegebene  $\alpha_j$ , aber  $\langle N_j \rangle$  frei in diesem Rahmen. (chemische Reaktionen)

# 2.4.6 Zusammenfassung des Abschnitts 2.4

Gesamtheiten oder "Ensemble":

beschreiben verschiedene physikalische Situationen (abgeschlossene Systeme, geschlossene Systeme, ...).

Gesamtheit wird charakterisiert durch Bedingungen an additive Erhaltungsgrößen *I*: bei "einfachen Systemen" sind das die Energie (E), das Volumen (V), die Teilchenzahl (N).

- mikroskopische Nebenbedingungen: *I* strikt vorgegeben (Bedingung an jeden Mikrozustand).
- makroskopische Nebenbedingungen:  $\langle I\rangle$ vorgegeben (Bedingung an gesamte Schar).
- Herleitung der <u>Verteilungsfunktion</u> bzw. des <u>statistischen Operators</u> für verschiedene Gesamtheiten aus dem <u>Prinzip der maximalen Ignoranz</u> – d.h. Maximierung der <u>Entropie</u> unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen.

#### Konkret:

- Mikrokanonische Gesamtheit: Abgeschlossene Systeme, E, V, N
- Kanonische Gesamtheit: Geschlossene Systeme (Wärmebad),  $\langle E \rangle, V, N$
- Großkanonische Gesamtheit: Offene Systeme (Wärmebad und Teilchenreservoir),  $\langle E \rangle, V, \langle N \rangle$
- Enthalpische Gesamtheit: (Wärmebad und konstanter Druck)  $\langle E \rangle, \langle V \rangle, N$

Dabei wichtige Hilfsgrößen kennengelernt: Zustandssummen Z. Ihre Bedeutung wird im Kapitel 3 offenbar werden.

# 2.5 Anwendung: Nichtwechselwirkende Teilchen

Betrachte Vielteilchensystem mit N nichtwechselwirkenden Teilchen. Klassisch:  $\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{N} \mathscr{H}_{i}^{(1)}$  mit  $\mathscr{H}_{i}^{(1)}$ : Einteilchen-Hamiltonfunktion. Quantenmechanisch:  $H = \sum_{i=1}^{N} H_{i}^{(1)}$  mit  $H_{i}^{(1)}$ : Einteilchen-Hamiltonoperator.

# 2.5.1 Einteilchenzustände und Zustandsdichte

Analysiere zunächst Einteilchenzustände mit Hamiltonian  $\mathscr{H}^{(1)}$  bzw.  $H^{(1)}.$ 

#### 2.5.1.1 Zustandsdichte

 $\star$  Quantenmechanisch:

Stationäre Schrödingergleichung  $H^{(1)}|\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle$ 

 $\rightsquigarrow$  Einteilcheneigenwerte  $\varepsilon_n$ mit zugehörigen Eigenzuständen.

Erwartungswerte sind oft Summen über  $\varepsilon$ :  $\sum_n f(\varepsilon)$ Falls Zustände eng aneinanderliegen: Übergang zu Integral sinnvoll: Dazu: Definiere <u>Zustandsdichte</u>  $\mathscr{D}(\varepsilon)$  über

 $V d\varepsilon \mathscr{D}(\varepsilon) :=$  Anzahl Zustände zwischen  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ :

 $\Rightarrow \sum_n f(\varepsilon_n) \approx V \int\!\mathrm{d}\varepsilon \,\, \mathscr{D}(\varepsilon) f(\varepsilon)$  für genügend glatte Funktionen  $f(\varepsilon)$ 

 $\star$  <u>Klassisch:</u>

Einteilchenenergien  $\widehat{-}$  Werte der Einteilchen-Hamiltonfunktion  $\mathscr{H}^{(1)}(\vec{r},\vec{p})$ . In Analogie zum quantenmechanischen Fall definiere:

$$\frac{1}{h^d} \int d\vec{r} \, d\vec{p} \, f(\mathscr{H}^{(1)}(\vec{r},\vec{p})) =: V \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, f(\varepsilon) \text{ mit } d: \text{ Raumdimension,}$$

$$\Rightarrow \quad \mathscr{D}(\varepsilon) = \frac{1}{h^d V} \int d\vec{r} \, d\vec{p} \, \delta(\mathscr{H}^{(1)}(\vec{r},\vec{p}) - \varepsilon). \tag{2.109}$$

### 2.5.1.2 Speziell: Freie Teilchen

Keine externen Potentiale; Hamiltonian  $\mathscr{H}^{(1)}$  bzw. $H^{(1)}$  ist gegeben durch  $\vec{p}^2/2m$ ; Teilchen in einem Kasten des Volumens  $V = L^d$ 

- $\star$  Zustandsdichte quantenmechanisch:
  - Eigenwerte  $\varepsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m$  mit Eigenzuständen  $|\vec{p}\rangle, \langle \vec{r}|\vec{p}\rangle \equiv \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \propto \exp(\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}).$
  - <u>Randbedingungen</u> der Box  $\Rightarrow$  nur diskrete Werte von  $\vec{p}$  zugelassen. Hier einfache Wahl: "Periodische Randbedingungen":  $\psi(r_{\alpha} \pm L) = \psi(r_{\alpha})$  für alle Koordinaten  $\alpha$

$$\Rightarrow \exp(\frac{i}{\hbar}p_{\alpha}(r_{\alpha} \pm L)) = \exp(\frac{i}{\hbar}p_{\alpha}r_{\alpha}) \Rightarrow \frac{1}{\hbar}p_{\alpha}L = 2\pi n_{\alpha}, \ n_{\alpha} \text{ ganzzahlig.}$$
$$\Rightarrow \vec{p} = \frac{h}{L}\vec{n} \quad \text{mit } \vec{n} \text{: ganzzahliger Vektor.}$$
(2.110)

 $\rightarrow$  Anzahl Zustände  $\vec{p}$  im Volumen  $d\vec{p}$ :  $(\frac{L}{h})^d d\vec{p} = \frac{V}{h^d} d\vec{p}$ .

#### 2.5. NICHTWECHSELWIRKENDE TEILCHEN

Berücksichtige noch Möglichkeit der Spinentartung: (2s + 1)

$$\Rightarrow \qquad \mathscr{D}(\varepsilon) = \frac{\omega_d}{2}(2s+1)\sqrt{\frac{2m}{h^2}}\varepsilon^{\frac{d-2}{2}} \tag{2.111}$$

mit  $\omega_d$ : Oberfläche der *d*-dimensionalen Einheitskugel.

Konkret:  $\omega_1 = 2, \omega_2 = 2\pi, \omega_3 = 4\pi$ ; Allgemein:  $\omega_d = 2\sqrt{\pi^d}/\Gamma(d/2)$ .

- NB: Einteilchen-Grundzustandsenergie:  $\varepsilon_0 = \vec{p}_{min.}^2/2m = 0.$  (2.112) Angeregte Energien:  $\varepsilon_{\vec{n}} = \varepsilon_0 + \vec{n}^2 \Delta \varepsilon \text{ mit } \Delta \varepsilon = (\frac{h}{L})^2 \frac{1}{2m}.$  (2.113)
- $\star$  <u>Zustandsdichte klassisch</u>:

 $\sim$  Gleiches Ergebnis wie quantenmechanisch, bis auf Spinentartung.

★ Speziell:

~



# 2.5.2 Zustandssummen und großkanonisches Potential

Nun: N-Teilchen-System, am bequemsten in der großkanonischen Gesamtheit.

#### 2.5.2.1 Quantenmechanisch

\* <u>Zustandsraum</u>: Fockraum (bekannt aus 2.1.2.3) Aufgespannt von Vektoren  $|n_0, \dots, n_m \dots \rangle$ , wobei  $n_m$ : Anzahl Teilchen im Einteilchenzustand  $\varepsilon_m$ . mit  $n_m \ge 0$  (Bosonen) oder  $n_m = 0, 1$  (Fermionen). Basisvektoren sind Eigenzustände der <u>Gesamtteilchenzahl</u> N mit Eigenwerten  $N = \sum_m n_m$ .

## $\star$ <u>Zustandssumme</u>

$$\begin{split} Z_{GK} &= \operatorname{Sp}(e^{-\beta(H-\mu N)} = \sum_{n_0} \cdots \sum_{n_m} \cdots \underbrace{\langle n_0 \cdots n_m \cdots | e^{-\beta(H-\mu N)} | n_0 \cdots n_m \cdots \rangle}_{e^{-\beta \sum_m (\varepsilon_m - \mu) n_m}} \\ &= \prod_m \left[ \sum_n e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)n} \right] =: \prod_m Z_m \quad \text{mit} \quad Z_m = \sum_n (e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)})^n \\ \text{Bosonen:} \sum_n \widehat{=} \sum_{n=0}^{\infty} \Rightarrow Z_m = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}} \\ \text{Fermionen:} \sum_n \widehat{=} \sum_{n=0}^1 \Rightarrow Z_m = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)} \\ \Rightarrow \boxed{Z_{GK} = \prod_m Z_m} \quad \text{mit} \quad \boxed{Z_m = \left\{ \begin{array}{c} 1/\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)}\right) &: \text{Bosonen} \\ 1 + e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu)} &: \text{Fermionen} \end{array} \right\}} \\ \end{split}$$

(2.115)

 $\star$  Großkanonisches Potential

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{GK} = -\frac{1}{\beta} \sum_{m} \ln Z_{m}$$
  
Einsetzen der Zustandsdichte:  $\sum_{m} f(\varepsilon_{m}) \to V \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) f(\varepsilon)$ 
$$\Rightarrow \boxed{\Omega = \pm V \frac{1}{\beta} \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, \ln \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\right)}$$
(2.116)

für Bosonen (oberes Vorzeichen) bzw. Fermionen (unteres Vorzeichen).

### 2.5.2.2 Klassisch

 $\star$  <u>Zustandssumme</u>

$$Z_{GK} = \sum_{N} \frac{1}{h^{dN} N!} e^{\beta \mu N} \underbrace{\int_{\Omega_{N}} d\Gamma_{N} e^{-\beta \mathscr{H}}}_{\prod_{i=1}^{N} \int d\vec{r}_{i} \, d\vec{p}_{i} \, e^{-\beta \mathscr{H}_{i}^{(1)}}}_{\prod_{i=1}^{N} \int d\vec{r}_{i} \, d\vec{p}_{i} \, e^{-\beta \mathscr{H}_{i}^{(1)}}} = \left[ \int d\vec{r} \, d\vec{p} \, e^{-\beta \mathscr{H}^{(1)}} \right]^{N}$$

$$\Rightarrow Z_{GK} = \boxed{\exp\left(e^{\beta \mu} \underbrace{\frac{1}{h^{d}} \int d\vec{r} \, d\vec{p} \, e^{-\beta \mathscr{H}^{(1)}}}_{\text{Einteilchen-Zustandssumme}}\right)}$$
(2.117)

 $\star$  Grosskanonisches Potential

$$\begin{split} \Omega &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\scriptscriptstyle GK}; \\ \text{Setze wieder Zustandsdichte ein: } \tfrac{1}{h^d} \int \mathrm{d}\vec{r} \, \mathrm{d}\vec{p} \, f(\mathscr{H}^{(1)}) \to V \int \!\mathrm{d}\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, f(\varepsilon). \end{split}$$

$$\Rightarrow \Omega_{\text{class.}} = -V \frac{1}{\beta} \int d\varepsilon \, \mathscr{D}_{\text{class.}}(\varepsilon) \, e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$$
(2.118)

# 2.5.3 Mittlere Energie und Besetzung von Zuständen

 $\star\,$  Mittlere Energie

Wegen  $\frac{\partial\beta\Omega}{\partial\beta} = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle$  und  $\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = -\langle N \rangle$  (Gleichung. (2.100)) folgt:  $\langle E \rangle = \frac{\partial\beta\Omega}{\partial\beta} - \mu \frac{\partial\Omega}{\partial\mu}$ . Damit ergibt sich für die mittlere Energie:

Quantenmech.: 
$$\langle E \rangle = \cdots = V \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \cdot \varepsilon$$
  
Klassisch:  $\langle E \rangle = \cdots = V \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \cdot \varepsilon$ 

58

#### 2.5. NICHTWECHSELWIRKENDE TEILCHEN

 $\rightsquigarrow$  Mittlere Energie hat die allgemeine Form

$$\langle E \rangle = V \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, n(\varepsilon) \, \cdot \varepsilon$$
 (2.119)

mit 
$$n(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} & \vdots & \text{```-'': Bosonen} \\ e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} & \vdots & \text{Klassische Teilchen} \end{cases}$$
(2.120)

für beliebige Zustandsdichten  $\mathscr{D}(\varepsilon)$ .

 $\star$  Interpretation: Besetzungszahlen

Die Größe  $n(\varepsilon)$  ist die mittlere <u>Besetzung</u> eines Zustandes der Energie  $\epsilon$  für gegebenes  $\beta$  und  $\mu$  (d.h., quantenmechanisch, die mittlere Anzahl Teilchen in diesem Zustand).



#### ★ Bemerkungen:

- Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen verschwindet bei  $\beta(\varepsilon \mu) \gg 1$ bzw.  $n(\varepsilon) \ll 1$ . Genau dort gehen beide Verteilungen in Maxwell-Boltzmann-Verteilung über (klassischer Limes).
  - $\Rightarrow$  Nachträgliche Rechtfertigung für die <u>Ununterscheidbarkeitskorrektur</u> 1/N! bei der Bildung der klassischen Erwartungswerte (Abschnitt 2.3.3). Ohne sie würde die klassische Theorie nicht mit dem klassische Grenzfall übereinstimmen.
- Spezialfall <u>freie Teilchen</u> ohne Spin: Dafür wurde in 2.5.1 gezeigt, dass die Zustandsdichten  $\mathscr{D}(\varepsilon)$  klassisch und quantenmechanisch gleich sind.
  - $\Rightarrow \Omega \text{ und } \langle E \rangle \text{ gehen in den klassischen Limes über, falls } \beta(\varepsilon \mu) \gg 1 \text{ bzw.}$  $n(\varepsilon) \ll 1 \text{ für alle } \varepsilon. \qquad (\langle E \rangle: \text{ klar; } \Omega: \pm \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon \mu)}) \approx e^{-\beta(\varepsilon \mu)})$
  - ⇒ Nachträgliche Rechtfertigung für die Wahl der Auflösung  $\Delta = 1/h^{dN}$ in 2.3.3. Bei einer anderen Wahl wäre die klassische Theorie nicht identisch mit dem klassischen Grenzfall.
- Klassischer Limes trotzdem noch etwas undurchsichtig. Was bedeutet  $\beta(\varepsilon \mu) \gg 1$ ? Welcher Situation entspricht das physikalisch?  $\sim$  nächster Abschnitt.

# 2.5.4 Übergang Quantenstatistik zu klassischer Statistik

Frage: Wann wird klassische Statistik gültig?

Betrachte dazu der Einfachkeit halber freie Teilchen.

(Ergebnis wird qualitativ auch für wechselwirkende Teilchen gelten.)

<u>Voraussetzung</u> laut 2.5.3:  $n(\varepsilon) \ll 1$  bzw.  $\beta(\varepsilon - \mu) \gg 1$  für <u>alle</u>  $\varepsilon$  $\Leftrightarrow e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)} \approx e^{\beta\mu} \ll 1$  (da  $\varepsilon_0 \approx 0$ ).

<u>Umschreiben</u> in "physikalischen" Parameter  $\mu \leftrightarrow \langle N \rangle$ .

$$\begin{split} &\text{Abschätzung im klassischen Limes } e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \ll 1. \text{ Dort sollte gelten:} \\ &\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \cdots = V \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, n(\varepsilon) \approx V \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \\ &\Rightarrow \mathrm{e}^{\beta\mu} = \frac{\langle N \rangle}{V} \big[ \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon} \big]^{-1}. \\ &\text{Einsetzen der Zustandsdichte für freie Teilchen (Gl. (2.111)):} \\ &\int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon} = \sqrt{\frac{2m}{h^2}}^{\frac{d}{\omega_d}} \underbrace{\int_{0}^{\infty} d\varepsilon \, \varepsilon^{\frac{d-2}{2}} \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}_{\beta^{-1}(1/2)} (2s+1) = \frac{1}{\omega_d} \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2\beta}}^{d} (2s+1) = \frac{1}{\lambda_T^d} (2s+1) \\ &\Rightarrow \text{Bedingung } e^{\beta\mu} \ll 1 \text{ bedeutet also:} \quad \boxed{\frac{\langle N \rangle}{V} \ll \lambda_T^{-d}(2s+1)} \quad (2.121) \end{split}$$

mit der thermischen de-Broglie Wellenlänge  $\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2\beta}{2\pi m}}$  (Gl. (2.84)).

Interpretation:

• Thermische de-Broglie Wellenlänge entspricht ungefähr (größenordnungsmäßig) der Ortsunschärfe laut Unschärferelation für Teilchen mit der für den Parameter  $\beta$  charakteristischen Impulsunschärfe  $\langle \bar{p}^2 \rangle$ .

(Klassisch gilt für alle Koordinaten  $\alpha$ :  $\langle p_{\alpha}^2/m \rangle = 1/\beta$  (Gleichverteilungssatz, siehe Kapitel 3.1).

Mit der Unschärferelation schätzt man ab:  $\langle r_{\alpha}^2 \rangle \langle p_{\alpha}^2 \rangle \sim \frac{\hbar^2}{4}$  $\Rightarrow \sqrt{\langle \vec{r}^2 \rangle} = \sqrt{d \langle r_{\alpha}^2 \rangle} \sim \sqrt{\frac{\hbar^2/4}{m/\beta}d} = \lambda_T \sqrt{d/8\pi}.)$ 

 $\sim \lambda_T$  ist etwa mittlere Ausdehnung eines Wellenpaketes.

- Bedingung  $V/\langle N \rangle \gg \lambda_T^d$  bedeutet: Klassische Näherung zulässig, wenn Wellenpakete nicht überlappen.
- Erfüllt, wenn:
  - (i) N/V klein  $\longrightarrow$  geringe <u>Dichte</u>
  - (ii)  $m \operatorname{groß} \longrightarrow \operatorname{grosse} \underline{\text{Massen}}$ ( $\rightsquigarrow$  bei gleicher kinetischer Energie ist  $\langle \vec{p}^2 \rangle$  kleiner.)
  - (iii)  $\beta$  klein  $\longrightarrow$  hohe Temperatur (Im nächsten Kapitel werden wir sehen:  $\beta = 1/k_BT$ .)
  - NB: Ausgangspunkt  $\beta(\varepsilon \mu) \gg 1$  hätte naiv eher vermuten lassen, dass  $\beta$  groß sein sollte. Grund für die letztlich doch andere Bedingung: Verschiebung von  $\mu$ .
- Umgekehrt: Quantenstatistik wird wichtig für <u>hohe Dichten</u>, <u>leichte Teilchen</u>, und <u>tiefe Temperaturen</u>.

Man spricht dann von entarteten Gasen. Mehr dazu in Kapitel 3.7

# 2.5.5 Zusammenfassung des Abschnitts 2.5

Anwendung des Formalismus aus 2.4: Nichtwechselwirkende Teilchen. Wichtigste Ergebnisse

- Verschiedene "<u>Statistiken</u>", d.h. Ausdrücke für die Besetzungszahlen von Einteilchen-Energiezuständen, für Bosonen, Fermionen, und klassische ununterscheidbare Teilchen.
- Übergang quantenmechanisch  $\rightarrow$  klassisch quantifiziert.
- Versprochene Rechtfertigung der Faktoren 1/N! und  $h^{3N}$  in dem klassischen Ausdruck für die Entropie (Abschnitt 2.3). Diese Faktoren ergeben sich zwangsläufig daraus, dass die klassische statistische Theorie ein Grenzfall der quantenmechanischen statistischen Theorie sein soll.

# 2.6 Zusammenfassung des Kapitels 2

Grundlagen der Statistischen Mechanik

- \* <u>Begründung</u>: Ergodizitätshypothese bzw. Mischungsannahme und/oder Prinzip der maximalen Ignoranz
- \* Zentrale Größe: Entropie

$$\begin{split} S &= -k_B \left\langle \ln \left( h^{3N} p(\Gamma) \right) \right\rangle \qquad \left( \text{klassisch, } (2.71) \right) \\ S &= -k_B \left\langle \ln \rho \right\rangle \qquad \left( \text{quantenmechanisch, } (2.72) \right) \end{split}$$

\* Im <u>Thermodynamischen Gleichgewicht</u> (keine Erinnerung an "Anfangsbedingungen"): Wahrscheinlichkeitsverteilung p klassischer mikroskopischer Zustände  $\Gamma$  bzw. statistischer Operator  $\rho$  <u>maximiert</u> S.

 $\rightsquigarrow$  (je nach Randbedingung) Verteilungen der verschiedenen Gesamtheiten

\* Praktische Rechnungen  $\leftrightarrow$  <u>Zustandssumme</u>

# 2.7 Wissensfragen

- 8. Was versteht man in der klassischen Mechanik unter der Phasenraumdichte?
- 9. Wie lautet der Liouville-Satz der klassischen Mechanik?
- 10. Worin besteht die Ergodizitätsannahme?
- 11. Was besagt das Ergodentheorem?
- 12. Was versteht man unter dem "Prinzip des kleinsten Vorurteils"?
- 13. Was versteht man in der Quantenmechanik unter dem statistischen Operator?
- 14. Welche Eigenschaften hat der statistische Operator?
- 15. Wann gelten zwei quantenmechanische (reine oder gemischte) Zustände als identisch?
- 16. Wie berechnet man statistische Erwartungswerte einer Observablen in der klassischen Mechanik?
- 17. Wie berechnet man statistische Erwartungswerte einer Observablen in der Quantenmechanik?
- 18. Wann gelten Teilchen als ununterscheidbar?
- 19. Welche Bedingung muss der Gesamtzustand eines Systems ununterscheidbarer Teilchen erfüllen?
- 20. Worin unterscheiden sich Bosonen und Fermionen?
- 21. Was besagt das Spin-Statistik-Theorem?
- 22. Was besagt das Pauliprinzip?
- 23. Erläutern Sie den Begriff der von-Neumann-Ergodizität. Wann gilt Sie?
- 24. Diskutieren Sie allgemein die Begriffe Ergodizität und Mischungseigenschaft in klassischen und quantenmechanischen Systemen.
- 25. Was ist ein Wahrscheinlichkeitsraum?
- 26. Was versteht man unter bedingter Wahrscheinlichkeit?
- 27. Wann sind zwei Ereignisse statistisch unabhängig?
- 28. Was ist eine Zufallsvariable?
- 29. Wie ist der Erwartungswert einer Zufallsvariablen definiert?
- 30. Wie ist die Streuung einer Zufallsvariablen definiert?
- 31. Was versteht man unter der Korrelation zweier Zufallsvariablen?
- 32. Warum muss die Korrelation zweier statistisch unabhängigen Variablen Null sein?
- 33. Wie lautet die Formel für die Gaussverteilung?
- 34. Wie lautet der zentrale Grenzwertsatz? Welche Bedingungen setzt er voraus?
- 35. Was versteht man unter Informationsentropie?
- 36. Wie ist die Entropie der statistischen Mechanik für ein klassisches System N identischer Teilchen definiert? Erläutern Sie die einzelnen Beiträge.
- 37. Wie ist die von-Neumann Entropie definiert?
- 38. Was ist ein Qubit?

- 39. Wie lautet das Prinzip der maximalen Ignoranz? Welcher Gedanke steckt dahinter?
- 40. Was ist eine Gesamtheit? Worin unterscheiden sich verschiedene Gesamtheiten?
- 41. Was ist konkret die mikrokanonische, die kanonische, die großkanonische Gesamtheit? Nennen Sie je eine experimentelles Beispiel für ein System, das durch diese Gesamtheit beschrieben wird.
- 42. Von welchen mikroskopischen Nebenbedingungen geht man üblicherweise aus, wenn man ein isoliertes System betrachtet? Warum gerade diese?
- 43. Was für Nebenbedingungen hat man, wenn das System nicht mehr isoliert ist? Warum gerade diese?
- 44. Wie ist die Verteilungsfunktion für Zustände eines klassischen Systems in der mikrokanonischen Gesamtheit?
- 45. Wie lautet der Ausdruck für den statistischen Operator in einem quantenmechanischen System in der mikrokanonischen Gesamtheit?
- 46. Wie lauten die Formeln für Zustandssumme und Entropie in der mikrokanonischen Gesamtheit (klassisch und quantenmechanisch)?
- 47. Wie ist die Verteilungsfunktion für Zustände eines klassischen Systems in der kanonischen und großkanonischen Gesamtheit?
- 48. Wie lautet der Ausdruck für den statistischen Operator in einem quantenmechanischen System in der kanonischen und großkanonischen Gesamtheit?
- 49. Wie berechnet man die Zustandssumme in der kanonischen und großkanonischen Gesamtheit?
- 50. Was ist die freie Energie?
- 51. Was ist das großkanonische Potential?
- 52. Was versteht man unter einer Zustandsdichte?
- 53. Was ist die thermische de-Broglie Wellenlänge? Wie kann man sie interpretieren?
- 54. Was wird durch die Bose-Einstein-Verteilung, die Fermi-Dirac-Verteilung, die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben?
- 55. Wie lauten die Gleichungen für diese drei Verteilungen? Skizzieren Sie ihren Verlauf.
- 56. Wann kann man klassische statistische Physik anwenden, wann muss man Effekte der Quantenstatistik erwarten?
- 57. Wie kann man nachträglich die Faktoren  $1/h^{3N}$  und 1/N! in der klassischen Statistik rechtfertigen?

# Kapitel 3

# Kontakt zur Wärmelehre

Im vorigen Kapitel: Statistische Theorie

 $\sim$  Wahrscheinlichkeitsverteilungen und Mittelwerte für verschiedene Systeme (isoliert, geschlossen, offen, ...)

Jetzt: Kontakt zu den empirischen Beobachtungen aus Kapitel 1. Physikalische Bedeutung der Parameter  $\beta, \Pi, \mu$ 

Erinnerung an Kapitel 1:

Makroskopische Systeme charakterisiert durch Zustandsgrößen

- <u>extensive</u> Zustandsgrößen (z.B. E, V, N)
  - additiv: Bei Aufteilung in Untersysteme ist der Wert der extensiven Größe im gesamten Systeme gleich der Summe der Werte in den Untersystemen

1 him for	 2.5 31	
-	•	
-	-1	

- <u>intensive</u> Zustandsgrößen (z.B.  $P, T, \mu$ ) innerhalb eines Systems konstant <u>Ausgleich</u>: Bringt man zwei Systeme in Kontakt, so stellt

- sich die intensive Größe "nach Möglichkeit" so ein, dass sie in beiden Systemen gleich ist.
- "nach Möglichkeit" $\widehat{=}$ falls Ausgleich durch Austausch einer zugeordneten extensiven Größe stattfinden kann
- z.B. Temperatura<br/>usgleich  $\leftrightarrow$  Wärmeaustausch
  - Druckausgleich  $\leftrightarrow$  Volumenaustausch

Temperaturskala  $\leftrightarrow$ gesetzt durch ideales Gasgesetz $P\cdot V=Nk_{\scriptscriptstyle B}T$ 

Im thermischen Gleichgewicht beobachtet man in makroskopischen Systemen eindeutige Beziehungen zwischen Zustandsgrößen: Zustandsgleichungen.

 $\sim$  Diese Befunde sollten von der statistischen Theorie reproduziert werden.

Vorgehen:

- Identifikation von Temperatur und Druck
- Identifikation extensiver und intensiver Zustandsgrößen
- Äquivalenz der Gesamtheiten und Voraussetzungen dafür
# 3.1 Zur Identifikation von Temperatur und Druck: Äquipartitionsprinzip und Virialsatz

Im vorigen Kapitel: Einführung der Parameter  $\beta$ ,  $\Pi$ ,  $\mu$  als formale Lagrangeparameter, um Nebenbedingungen an Erwartungswerte von Energie, Volumen, Teilchenzahl zu gewährleisten.

In der Realität scheint aber nach Kapitel 1 zu gelten:

- Systeme werden u.a. durch ihren <u>Druck</u> charakterisiert. Der Druck ist eine wohldefinierte <u>mechanische</u> Größe (Kraft pro Fläche).
- Eine weitere wichtige Rolle scheint die <u>Temperatur</u> zu spielen. "Physikalische" Bedeutung der Temperatur nicht so klar wie beim Druck, aber wir haben immerhin eine <u>Messvorschrift</u> angegeben.

Jetzt: Aufstellung einer Beziehung zwischen Temperatur T, Druck P und den Parametern  $\beta$  und  $\Pi$ , im <u>klassischen</u> Limes, für die kanonische, großkanonische, und enthalpische Gesamtheit. Wir werden zeigen:

- (i) In der kanonischen und großkanonischen Gesamtheit kann der Druck mit Ableitungen von F bzw.  $\Omega$  nach dem Volumen in Beziehung gebracht werden. In der enthalpischen Gesamtheit ist  $P = \Pi$ .
- (ii) Falls es so etwas wie eine "Temperatur" gibt, so muss gelten  $\beta = 1/k_B T$ . Wir werden hier aber noch nicht zeigen, dass die Messvorschrift funktioniert. (erst im nächsten Abschnitt, 3.2).

Dazu: Beweis und Diskussion von zwei wichtigen (klassischen) Sätzen: Dem Gleichverteilungssatz oder Äquipartitionsprinzip und dem <u>Virialsatz</u>.

# 3.1.1 Äquipartitionsprinzip

 $\star$  Für alle Teilchen i und Koordinaten  $\alpha$  gilt:

$$\boxed{\langle p_{i\alpha} \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_{i\alpha}} \rangle = \langle r_{i\alpha} \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial r_{i\alpha}} \rangle = \frac{1}{\beta}}$$
(3.1)

(In der kanonischen Gesamtheit:

$$\begin{split} \langle p_{i\alpha} \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_{i\alpha}} \rangle &= \frac{1}{Z_K} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma \, p_{i\alpha} \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_{i\alpha}} \mathrm{e}^{-\beta \mathscr{H}} = \frac{1}{Z_K} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma \, p_{i\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} \mathrm{e}^{-\beta \mathscr{H}} \cdot \left(-\frac{1}{\beta}\right) \\ &= \prod_{\text{partielle Integration}} \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_K} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma \, e^{-\beta \mathscr{H}} \cdot \underbrace{\frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}} p_{i\alpha}}_{1} = \frac{1}{\beta} \\ \langle r_{i\alpha} \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial r_{i\alpha}} \rangle \text{: geht analog} \end{split}$$

Enthalpische Gesamtheit: Analog

Großkanonische Gesamtheit: Konkrete Teilchen "i" nicht mehr identifizierbar, aber Aussage (3.1) gilt nach wie vor "pro Teilchen":  $\langle \sum p_{i\alpha} \frac{\partial \mathscr{H}}{p_{i\alpha}} \rangle = \frac{\langle N \rangle}{\beta}$ .  $\checkmark$ )

66

$$\Rightarrow \operatorname{Für} \mathscr{H} = \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U_{\text{pot}}(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) \text{ folgt (in } d \text{ Raumdimensionen):}$$

$$\bullet \quad \langle \frac{p_{i\alpha}^2}{m} \rangle = \frac{1}{\beta} \qquad \text{bzw.} \qquad \boxed{\langle \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{d}{2}N\frac{1}{\beta}} \qquad (3.2)$$

$$\bullet \quad \langle r_{i\alpha}\frac{\partial U}{\partial r_i} \rangle = \frac{1}{\beta} \qquad \text{bzw.} \qquad \boxed{\langle \sum \vec{r}_i \vec{f}_i \rangle = -dN\frac{1}{\beta}} \qquad (3.3)$$

$$\frac{\partial U}{\partial r_{i\alpha}}\rangle = \frac{1}{\beta}$$
 bzw.  $\left\langle \sum \vec{r_i}\vec{f_i} \rangle = -dN\frac{1}{\beta} \right\rangle$  (3.3)

#### 3.1.2Virialsatz

(a) Aus dem Äquipartitionsprinzip

Betrachte nun einen geschlossenen Behälter, umgeben von einer Wand. Beiträge zu den Kräften  $\vec{f_i}$ : Wechselwirkungen zwischen den Teilchen  $\vec{f_i}^{WW}$ und Wechselwirkung mit der Wand $\vec{f}^{\text{Wand}}$ 

Und Wechselwirkung inv der Franz f<u>Druck</u> auf die Wand:  $P = \frac{1}{Vd} \langle \sum_i \vec{r_i} \vec{f_i}^{Wand} \rangle$ . (denn:  $\vec{f_i}^{Wand}$  senkrecht zur Wand: Gegenkraft  $-\vec{f_i}^{Wand}$  auf Wand übt Druck aus.  $\Rightarrow \langle \sum_i \vec{r_i} \vec{f_i}^{Wand} \rangle = - \oint_{Oberfläche} \vec{r} \cdot (Pd\vec{O}) = -P \int d^d r \underbrace{(\nabla \cdot \vec{r})}_{d} = -PVd \quad \checkmark$ )

Kombiniere mit 3.3:  $\langle \sum \vec{r_i} \vec{f_i} \rangle = -dPV + \langle \sum \vec{r_i} \vec{f_i}^{\text{WW}} \rangle = -\frac{1}{\beta}Nd.$ 

$$\Rightarrow \qquad PV = \frac{N}{\beta} + \frac{1}{d} \langle \sum_{i} \vec{r_i} \vec{f_i^{WW}} \rangle \qquad : \qquad \underline{\text{Virial theorem}} \qquad (3.4)$$

Enthalpisches und großkanonisches Ensemble: analog (Ersetze V durch  $\langle V \rangle$  bzw. N durch  $\langle N \rangle$ ).

# (b) Aus Volumen-Reskalierung

Alternative Herleitung einer ähnlichen Form.

$$\begin{array}{l} (\text{In der kanonischen Gesamtheit:} \\ F(\beta,V,N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{K} = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{N!} \int_{\Omega_{V}} d\Gamma \, \mathrm{e}^{-\beta \mathscr{H}}\right) \\ \text{Reskaliere Längen} \to \text{Längen}/V^{\frac{1}{d}} \rightsquigarrow \text{Integration über Einheitsvolumen } \Omega_{1}. \\ \Rightarrow \vec{r} \to \hat{r} = \vec{r}/V^{\frac{1}{d}}, \ \vec{p} \to \hat{p} = \vec{p} \cdot V^{\frac{1}{d}}, \ U^{\text{Wand}}(\vec{r}_{i}) \to \hat{U}^{\text{Wand}}(\hat{r}_{i}) \\ \mathscr{H} \to \hat{\mathscr{H}} = V^{-\frac{2}{d}} \sum \frac{\hat{p}_{i}^{2}}{2m} + U^{\text{WW}}(V^{\frac{1}{d}}\hat{r}_{1}, \dots, V^{\frac{1}{d}}\hat{r}_{N}) + \sum_{i} \hat{U}^{\text{Wand}}(\hat{r}_{i}) \\ \Rightarrow F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{N!} \int_{\Omega_{1}} d\Gamma \, e^{-\beta \hat{\mathscr{H}}}\right) \\ \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{Z_{K}} \frac{1}{N!} \int_{\Omega_{1}} d\Gamma \left[ -\frac{2}{d} V^{-\frac{d+2}{d}} \sum \frac{\hat{p}_{i}^{2}}{2m} + \frac{1}{d} V^{\frac{1-d}{d}} \sum \hat{r}_{i} \frac{\partial U^{\text{WW}}}{\partial \vec{r}_{i}} \right] e^{-\beta \hat{\mathscr{H}}} \\ = -\frac{1}{V} \left[ \frac{2}{d} \langle E_{\text{kin}} \rangle + \frac{1}{d} \langle \sum \vec{r}_{i} \vec{f}_{i}^{\text{WW}} \rangle \right] ) \end{array}$$

$$\Rightarrow \qquad -\frac{\partial F}{\partial V} \cdot V = \frac{2}{d} \langle E_{\rm kin} \rangle + \frac{1}{d} \langle \sum_{i} \vec{r_i} \vec{f_i^{\rm WW}} \rangle \qquad (3.5)$$

Völlig analog zeigt man in der großkanonischen Gesamtheit

$$-\frac{\partial\Omega}{\partial V} \cdot V = \frac{2}{d} \langle E_{\rm kin} \rangle + \frac{1}{d} \langle \sum_{i} \vec{r_i} \vec{f_i}^{\rm WW} \rangle.$$
(3.6)

In der enthalpischen Gesamtheit liefert die Reskalierungsmethode:

$$\Pi \cdot \langle V \rangle = \frac{2}{d} \langle E_{\rm kin} \rangle + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{d} \langle \sum_{i} \vec{r_i} \vec{f_i^{\rm WW}} \rangle.$$
(3.7)

 $\begin{array}{l} (\text{Betrachte dazu } I = \frac{1}{Z_G} \int \frac{dV}{V_0} V \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{N!} \int_{\Omega_V} d\Gamma \, \mathrm{e}^{-\beta(\mathscr{H} + \Pi V)}. \text{ Dann gilt} \\ (\mathrm{i}) \ I & \underset{\text{Integration}}{=} -\frac{1}{Z_G} \int \frac{dV}{V_0} \frac{1}{N!} \int_{\Omega_V} d\Gamma \mathrm{e}^{-\beta(\mathscr{H} + \Pi V)} \frac{\partial}{\partial V} V = -1 \\ (\mathrm{ii}) \ I & \underset{\text{Reskalierung wie vorhin}}{=} \frac{1}{Z_G} \int \frac{dV}{V_0} V \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{N!} \int_{\Omega_1} d\Gamma \, e^{-\beta(\hat{H} + \Pi V)} \\ & = -\beta \frac{1}{Z_G} \int \frac{dV}{V_0} \frac{1}{N!} \int_{\Omega_1} d\Gamma \left[ -\frac{2}{d} V^{-\frac{2}{d}} \sum \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{d} V^{\frac{1}{d}} \sum \hat{r}_i \frac{\partial U^{\text{WW}}}{\partial \vec{r}_i} + \Pi V \right] \mathrm{e}^{-\beta(\hat{H} + \Pi V)} \\ & = \beta \left[ \frac{2}{d} \langle E_{\text{kin}} \rangle + \frac{1}{d} \langle \sum \vec{r}_i \vec{f}_i^{\text{NW}} \rangle - \Pi \langle V \rangle \right] \\ \text{Aus dem Vergleich (i) = (\mathrm{ii}) \text{ folgt Gleichung (3.7) } \end{array}$ 

NB: In großen Systemen kann in Gl. (3.7) der Term  $1/\beta$ gegen die anderen vernachlässigt werden.

### 3.1.3 Folgerungen für Temperatur und Druck

\* <u>Druck</u> P: Vergleiche 3.1.2(a) und (b), verwende 3.1.1 ( $\langle E_{kin} \rangle = \frac{d}{2} \frac{N}{\beta}$ )

$$\Rightarrow \qquad \begin{array}{ll} \text{kanonisch:} & P = -\frac{\partial F}{\partial V} \\ \text{großkanonisch:} & P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} \\ \text{enthalpisch:} & P = \Pi \end{array}$$
(3.8)

\* <u>Temperatur</u> T: Vergleiche (3.4) mit dem idealen Gasgesetz  $PV = Nk_BT$ . Für wechselwirkungsfreie Teilchen gilt:  $\vec{f}_i^{WW} = 0$ .

$$\Rightarrow \qquad k_B T = 1/\beta. \tag{3.9}$$

 $\star$ kinetische Interpretation der Temperatur:

$$\langle \frac{p_{i\alpha^2}}{2m} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{3.10}$$

Jeder Impulsfreiheitsgrad trägt mit  $\frac{1}{2}k_BT$  zur mittleren kinetischen Energie bei. (gilt nur <u>klassisch</u> und <u>nichtrelativistisch</u>!)

# 3.2 Zustandsgrößen

# 3.2.1 Extensive Zustandsgrößen und Additivität

Teile System in Untersysteme auf. Additiv und somit extensiv sind: 12

- \* <u>Volumen</u>:  $V = \sum V_i$
- \* <u>Teilchenzahl</u>:  $N = \sum N_i$

$$(\Rightarrow \langle V \rangle = \sum \langle V_i \rangle) \quad \text{klar } \checkmark$$
$$(\Rightarrow \langle N \rangle = \sum \langle N_i \rangle) \quad \text{klar } \checkmark$$

# \* Energie: $E = \sum E_i$ ? Weniger klar

 $E = \sum E_i$  exakt erfüllt nur, wenn es keine Wechselwirkungen <u>zwischen</u> Untersystemen gibt. Das würde aber bedeuten, dass Energieaustausch zwischen Untersystemen allenfalls über Teilchenaustausch (Konvektion) möglich ist, keine andere Form der Wärmeleitung  $\rightarrow$  im Allgemeinen nicht richtig.

Näherungsweise Additivität gilt aber immer noch bei "schwacher Kopplung". Wechselwirkungen zwischen Untersystemen beschränken sich auf Bereich der Dicke  $\Delta R$  um die teilenden Grenzflächen. Beitrag zur Gesamtenergie vernachlässigbar:



$$E = \sum_{\substack{\propto V} \\ \propto V} E_i + \sum_{\substack{\propto A: \text{ Oberfläche} \\ \text{der Grenzflächen}}} \tilde{E}_i \approx \sum E_i, \text{ wenn } \frac{A \Delta R}{V} \ll 1$$

- $\sim$  Voraussetzungen für Additivität:
  - Durchmesser der Untersysteme  $\gg \Delta R$  (Wechselwirkungsreichweite)  $\sim$  Systeme groß genug (makroskopisch)
  - Wechselwirkungen nicht langreichweitig Konkret bei zentralsymmetrischen Paarpotentialen:

 $\varrho \int_{R_0}^{\infty} \mathrm{d}\vec{r} \, V(r) < \infty \Rightarrow \int_{R_0}^{\infty} \mathrm{d}r \, r^{d-1} V(r) < \infty \quad (d: \text{Raumdimension}) \\ \sim V(r) \text{ muss schneller abfallen als } 1/r^d$ 

Trifft z.B. <u>nicht</u> zu für Coulombkraft, Dipolkraft (falls nicht abgeschirmt), für Gravitationskraft (nicht abschirmbar)

# \* Entropie: $S = \sum S_i$

- Gleiche Voraussetzungen wie bei der Energie:  $S = \sum S_i$ , falls Untersysteme nicht korreliert sind (vgl. Kapitel 2.3.2 S.41)
  - $\rightsquigarrow$  Wahrscheinlichkeitsverteilung im Untersystem *i* darf nur von  $V_i$ oder  $\langle V_i \rangle$ ,  $\langle E_i \rangle$ ,  $\langle N_i \rangle$  abhängen.
  - Das ist nur dann der Fall, wenn die Grenzflächenbeiträge zur Gesamtenergie nicht ins Gewicht fallen.
- Bemerkung: Die Entropie wäre nicht extensiv, wenn die Teilchen nicht ununterscheidbar wären. Bei unterscheidbaren Teilchen wären alle Untersysteme korreliert, da jedes Teilchen mit jedem anderen vertauschen kann. Extensivität wäre dann nur gegeben, wenn die Teilchen aus irgendwelchen Gründen fest an ihre Untersysteme gebunden wären (z. B. Einsteinmodell für Festkörper, siehe Übungsaufgabe).

# 3.2.2 Intensive Zustandsgrößen und Ausgleich

\* Druck

Klar: Druckausgleich muss allein schon mechanisch stattfinden.

\* Temperatur im kanonischen Ensemble

Betrachte zwei Systeme im Wärmegleichgewicht, kanonisches Ensemble Energie und Entropie seien additiv:  $\langle E \rangle = \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle$ ,  $S = S_1 + S_2$  Maximiere Gesamtentropie S bzgl.  $\beta_1, \beta_2$  mit vorgegebenem  $\langle E \rangle$ 

- Nebenbedingung:  $\delta(\langle E \rangle) = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 + \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta_2} \delta \beta_2 = \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 + \frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \beta_2} \delta \beta_2 \stackrel{!}{=} 0$  $\Rightarrow (1): \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 = -\frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \beta_2} \delta \beta_2$
- Maximierung von  $S: \delta S = \frac{\partial S}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 + \frac{\partial S}{\partial \beta_2} \delta \beta_2 = \frac{\partial S_1}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 + \frac{\partial S_2}{\partial \beta_2} \delta \beta_2 \stackrel{!}{=} 0$  $\Rightarrow (2): \frac{\partial S_1}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 = -\frac{\partial S_2}{\partial \beta_2} \delta \beta_2$  für  $(\delta \beta_1, \delta \beta_2)$ , die Nebenbedingung erfüllen
- Differenziere  $S_{\alpha} = k_B \beta_{\alpha} \langle E_{\alpha} \rangle k_B \beta_{\alpha} F_{\alpha} \text{ mit } \frac{\partial}{\partial \beta_{\alpha}} (\beta_{\alpha} F_{\alpha}) = \langle E_{\alpha} \rangle :$  (siehe 2.4.3 S.49)  $\Rightarrow (3): \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial \beta_{\alpha}} = k_B / E_{\alpha} \rangle + \beta_{\alpha} k_B \frac{\partial \langle E_{\alpha} \rangle}{\partial \beta_{\alpha}} - k_B \frac{\partial (\beta_{\alpha} F_{\alpha})}{\partial \beta_{\alpha}}$
- Setze (3) in (2):  $\beta_1 k_B \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 \stackrel{(2)}{=} -\beta_2 k_B \frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \beta_2} \delta \beta_2 \stackrel{(1)}{=} \beta_2 k_B \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 \quad \forall \delta \beta_1$

 $\Rightarrow \boxed{\beta_1 = \beta_2}$ : Temperaturen in beiden System<br/>en stellen sich gleich ein.

\* Temperatur und chemisches Potential im großkanonischen Ensemble

Betrachte 2 Systeme im Wärme- und Teilchenaustausch (großkanonisch) mit  $\langle E \rangle = \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle$ ,  $\langle N \rangle = \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle$ ,  $S = S_1 + S_2$ Maximiere Entropie S bzgl.  $\beta_1, \beta_2, \mu_1, \mu_2$  mit vorgegebenem  $\langle E \rangle, \langle N \rangle$ 

• Nebenbedingung: 
$$\delta(\langle E \rangle) = \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \beta_1} \delta\beta_1 + \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \mu_1} \delta\mu_1 + \frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \beta_2} \delta\beta_2 + \frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \mu_2} \delta\mu_2 \stackrel{!}{=} 0$$
$$\delta(\langle N \rangle) = \frac{\partial \langle N_1 \rangle}{\partial \beta_1} \delta\beta_1 + \frac{\partial \langle N_1 \rangle}{\partial \mu_1} \delta\mu_1 + \frac{\partial \langle N_2 \rangle}{\partial \beta_2} \delta\beta_2 + \frac{\partial \langle N_2 \rangle}{\partial \mu_2} \delta\mu_2 \stackrel{!}{=} 0$$
$$\Rightarrow (1a): \left(\frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \mu_1}\right) \begin{pmatrix} \delta\beta_1 \\ \delta\mu_1 \end{pmatrix} = - \left(\frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \beta_2} - \frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \mu_2}\right) \begin{pmatrix} \delta\beta_2 \\ \delta\mu_2 \end{pmatrix}$$
$$(1b): \left(\frac{\partial \langle N_1 \rangle}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \langle N_1 \rangle}{\partial \mu_1}\right) \begin{pmatrix} \delta\beta_1 \\ \delta\mu_1 \end{pmatrix} = - \left(\frac{\partial \langle N_2 \rangle}{\partial \beta_2} - \frac{\partial \langle N_2 \rangle}{\partial \mu_2}\right) \begin{pmatrix} \delta\beta_2 \\ \delta\mu_2 \end{pmatrix}$$

- Maximierung von S:  $\delta S = \frac{\partial S_1}{\partial \beta_1} \delta \beta_1 + \frac{\partial S_1}{\partial \mu_1} \delta \mu_1 + \frac{\partial S_2}{\partial \beta_2} \delta \beta_2 + \frac{\partial S_2}{\partial \mu_2} \delta \mu_2 \stackrel{!}{=} 0$  $\Rightarrow (2): \left(\frac{\partial S_1}{\partial \beta_1} \quad \frac{\partial S_1}{\partial \mu_1}\right) \begin{pmatrix} \delta \beta_1\\ \delta \mu_1 \end{pmatrix} = -\left(\frac{\partial S_2}{\partial \beta_2} \quad \frac{\partial S_2}{\partial \mu_2}\right) \begin{pmatrix} \delta \beta_2\\ \delta \mu_2 \end{pmatrix}$
- Differenziere  $S_{\alpha} = k_B \beta_{\alpha} \langle \langle E_{\alpha} \rangle \mu_{\alpha} \langle N_{\alpha} \rangle \Omega_{\alpha} \rangle$ mit  $\frac{\partial}{\partial \beta_{\alpha}} (\beta_{\alpha} \Omega_{\alpha}) = \langle E_{\alpha} \rangle - \mu_{\alpha} \langle N_{\alpha} \rangle$  und  $\frac{\partial}{\partial \mu_{\alpha}} \Omega_{\alpha} = -\langle N_{\alpha} \rangle$ : (siehe 2.4.4 S.51)  $\Rightarrow$  (3a):  $\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial \beta_{\alpha}} = \left[ k_B (\langle E_{\alpha} \rangle \neq \mu_{\alpha} \langle N_{\alpha} \rangle) \right] + \beta_{\alpha} k_B \left( \frac{\partial \langle E_{\alpha} \rangle}{\partial \beta_{\alpha}} - \mu_{\alpha} \frac{\partial \langle N_{\alpha} \rangle}{\partial \beta_{\alpha}} \right) - \left[ k_B \frac{\partial \langle \beta_{\alpha} \langle \Omega_{\alpha} \rangle}{\partial \beta_{\alpha}} \right]$ (3b):  $\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial \mu_{\alpha}} = \left[ -k_B \beta_{\alpha} \langle N_{\alpha} \rangle \right] + \beta_{\alpha} k_B \left( \frac{\partial \langle E_{\alpha} \rangle}{\partial \mu_{\alpha}} - \mu_{\alpha} \frac{\partial \langle N_{\alpha} \rangle}{\partial \mu_{\alpha}} \right) - \left[ k_B \beta_{\alpha} \frac{\partial \Omega_{\alpha}}{\partial \mu_{\alpha}} \right]$

$$\begin{aligned} \bullet \quad (3a/b) \text{ in } (2): \left\{ k_B \beta_1 \left( \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \mu_1} \right) \begin{pmatrix} \delta \beta_1 \\ \delta \mu_1 \end{pmatrix} - k_B \beta_1 \mu_1 \left( \frac{\partial \langle N_1 \rangle}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \langle N_1 \rangle}{\partial \mu_1} \right) \begin{pmatrix} \delta \beta_1 \\ \delta \mu_1 \end{pmatrix} \right\} \\ &= - \left\{ k_B \beta_2 \left( \frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \beta_2} - \frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial \mu_2} \right) \begin{pmatrix} \delta \beta_2 \\ \delta \mu_2 \end{pmatrix} - k_B \beta_2 \mu_2 \left( \frac{\partial \langle N_2 \rangle}{\partial \beta_2} - \frac{\partial \langle N_2 \rangle}{\partial \mu_2} \right) \begin{pmatrix} \delta \beta_2 \\ \delta \mu_2 \end{pmatrix} \right\} \\ \bullet \quad (1a/b): \\ &= k_B \beta_2 \left( \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial \mu_1} \right) \begin{pmatrix} \delta \beta_1 \\ \delta \mu_1 \end{pmatrix} - k_B \beta_2 \mu_2 \left( \frac{\partial \langle N_1 \rangle}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \langle N_1 \rangle}{\partial \mu_1} \right) \begin{pmatrix} \delta \beta_1 \\ \delta \mu_1 \end{pmatrix} \forall \delta \beta_1 \forall \delta \mu_1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \beta_1 = \beta_2$$
 und  $\mu_1 = \mu_2$ :  $\mu$  ist intensive Variable: "chemisches Potential"

\* Temperatur und Druck im enthalpischen Ensemble

Betrachte 2 Systeme mit Wärme- und Volumenaustausch (enthalpisch) mit  $\langle E \rangle = \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle$ ,  $\langle V \rangle = \langle V_1 \rangle + \langle V_2 \rangle$ ,  $S = S_1 + S_2$ Maximiere Entropie S bzgl.  $\beta_1, \beta_2, P_1, P_2$  mit vorgegebenem  $\langle E \rangle, \langle V \rangle$ - Rechnung genau wie im großkanonischen Ensemble - $\Rightarrow \boxed{\beta_1 = \beta_2}$  und  $\boxed{P_1 = P_2}$ : Druck und Temperatur gleichen sich an. <u>Fazit</u>: Die Variablen  $\beta \leftrightarrow T$  (Temperatur), P (Druck) und  $\mu$  (chemisches Potential) sind intensiv und machen einen Ausgleich, d.h. sie stellen sich in Systemen, die die zugeordneten extensiven Größen austauschen können, gleich ein. Dabei ist die "zugeordnete" extensive Größe diejenige Größe, deren Erwartungswert durch die intensive Größe eingestellt wird.

 $\begin{array}{l} \beta \leftrightarrow \langle E \rangle \\ \mu \leftrightarrow \langle N \rangle \mbox{ (bzw. } \mu_{\alpha} \leftrightarrow \langle N_{\alpha} \rangle \mbox{ bei mehreren Teilchensorten)} \\ P \leftrightarrow \langle V \rangle \end{array}$ 

Bemerkung: Manche Autoren nennen alle Variablen "intensiv", die nicht mit der Systemgröße anwachsen – also z.B. auch die Dichte  $\rho = \frac{V}{N}$ . Wir tun dies ausdrücklich <u>nicht</u>, da man viele Sachverhalte der Thermodynamik mit unserer Begriffsbildung viel klarer darstellen kann (siehe Kapitel 4).

# 3.3 Thermodynamischer Limes und Äquivalenz der Gesamtheiten

Gegeben makroskopisches System fester Größe V,

teile es ein in gleiche Untersysteme  $V_i$ 

Additive Größen N, E, S haben in jedem Untersystem gleiche Verteilung

Betrachte nun den <u>thermodynamischen Limes</u>:  $V_i \to \infty, \frac{V}{V_i} = n \to \infty$ 

<u>Mikrokanonisches Ensemble</u>:  $E = \sum E_i, N = \sum N_i$  fest (Bedingung an  $E_i, N_i$ )

<u>Kanonisches Ensemble</u>:  $N = \sum N_i$  fest, aber  $E = \sum E_i$  frei Zentraler Grenzwertsatz: Falls Verteilung  $f_E(E_i)$  der Energie in den Untersystemen ein zweites Moment hat, ist E gaußverteilt mit  $\sigma_E/\langle E \rangle \propto 1/\sqrt{n} \to 0$ 

Für makroskopisches System mit fluktuierendem Volumen V gilt ähnliche Überlegung, man muss nur das System anders einteilen.

 $\rightarrow$  <u>Fazit</u>:

Im thermodynamischen Limes  $N \to \infty$  bzw.  $V \to \infty$  bei gleichbleibendem N/V (also in makroskopischen Systemen) werden die relativen Schwankungen extensiver Zustandsgrößen beliebig klein.

 $\sim$  Verschiedene Gesamtheiten können als äquivalent angesehen werden im folgenden Sinne: <u>Zustandsgleichungen</u> (Gleichungen, die extensive und intensive Zustandsgrößen verknüpfen) sind in allen Gesamtheiten gleich.

Voraussetzungen:

- Keine langreichweitigen Wechselwirkungen (sonst ist Additivität der Energie schon nicht gegeben)
- Die Verteilung der betrachteten extensiven Größe musss ein <u>zweites Moment</u> haben

(ist z.B. bei kritischen Phänomenen nicht erfüllt)

# 3.4 Beziehungen zwischen Zustandsgrößen

Betrachte hier überwiegend "einfache" Systeme: Eine Teilchensorte, keine zusätzlichen makroskopischen Freiheitsgrade (wie z.B. Magnetisierung, elektr. Dipolmoment etc.). Zustandgrößen: extensiv: S, E, V, N, intensiv:  $T, \mu, P$ 

# 3.4.1 Vorüberlegung

Welche physikalisch sinnvollen Gesamtheiten kann es geben?

- Eine Gesamtheit ist definiert durch die Rahmenbedingungen eines makroskopischen Systems
  - mikroskopisch festgehaltene extensive Größen
  - vorgegebene intensive Größen

Festgehalten werden kann durch

- undurchlässige Wände: Teilchenzahl N
- unbewegliche Wände: Volumen V
- isolierende Wände:

$\left( V,N\right)$ vorgegeben	$\rightarrow$ Energie $E$
$({\cal P},N)$ vorgegeben	<u>nicht</u> Energie

denn mit jeder Volumenschwankung  $\Delta V$  wird <u>Arbeit</u>  $P \cdot \Delta V$ verrichtet  $\rightsquigarrow$  Energie entweder zugeführt oder entzogen. Bei isolierenden Wänden gilt aber  $\Delta E = -P \cdot \Delta V$ 

 $\rightarrow$  Enthalpie  $H = E + P \cdot V$  bleibt erhalten.

 $(V, \mu)$  vorgegeben

Teilchenaustausch, Teilchen führen Wärme mit sich  $\rightarrow$  de facto wie Wärmebad.

# 3.4.2 Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen für die wichtigsten statistischen Gesamtheiten "einfacher" Systeme

TH)

In einfachen Systemen wird jede Gesamtheit durch die Vorgabe dreier Zustandsgrößen bestimmt. Wegen der Äquivalenz der Gesamtheiten (Abschnitt 3.3) sollten in makroskopischen Systemen auch die anderen Zustandgrößen immer definiert sein.

Gesamtheit	vorge- geben	Zustandssumme $\begin{cases} klassisch \\ quantenmechanisch \end{cases}$	Charakteristische Größe " $\ln Z$ "
mikro- kanonisch	E, V, N	$Z_{MK} \stackrel{(2.75)}{\underset{(2.78)}{=}} \begin{cases} \frac{1}{h^{3N}N!} \int \mathrm{d}\Gamma \\ \Gamma:\mathscr{H}(\Gamma)\in[E-\Delta E,E] \\ \mathrm{Sp}(1_E) \end{cases}$	$S \stackrel{(2.79)}{=} k_B \ln Z_{MK}$
isoenthalpisch	H, P, N	$Z_{H} = \begin{cases} \frac{1}{h^{3N}N!} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_{0}} \int_{\{\Gamma:\mathscr{H}(\Gamma) + PV \in [H - \Delta H, H]\}} \\ \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_{0}} \mathrm{Sp}(1_{H - PV}) \end{cases}$	$S=k_B \ln Z_H$
kanonisch	T, V, N	$Z_{K} \stackrel{(2.81)}{\underset{2.86}{=}} \begin{cases} \frac{1}{h^{3N}N!} \int \mathrm{d}\Gamma \ \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_{B}T} \mathscr{H}(\Gamma)} \\ & \\ \mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_{B}T}H}) \end{cases}$	$F \stackrel{(2.88)}{=} -k_B T \ln Z_K$
enthalpisch	T, P, N	$Z_{G} \stackrel{(2.104)}{\underset{(2.104)}{=}} \left\{ \begin{array}{c} \frac{1}{h^{3N}N!} \int\limits_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_{0}} \int\limits_{\Omega} \mathrm{d}\Gamma \ \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_{B}T} \left( \mathscr{H}(\Gamma) + PV \right)} \\ \int\limits_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_{0}} \mathrm{Sp} \big( \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_{B}T} (H + PV)} \big) \end{array} \right.$	$G \stackrel{(2.106)}{=} -k_B T \ln Z_G$
großkanonisch	$T, V, \mu$	$Z_{GK} \stackrel{(2.92)}{\underset{(2.96)}{\overset{(2.92)}{=}} \left\{ \begin{array}{c} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \int \mathrm{d}\Gamma \ \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_BT} \left( \mathscr{H}(\Gamma) - \mu N \right)} \\ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \int \mathrm{d}\Gamma \ \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_BT} \left( \mathcal{H}(\Gamma) - \mu N \right)} \\ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \sum_{$	$\Omega \stackrel{(2.98)}{=} -k_B T \ln Z_{GK}$
allgemein großkanonisch	$T, P, \mu$	$Z_{\Delta} = \begin{cases} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}N!} \int_{0}^{\infty} \frac{dV}{V_0} \int d\Gamma e^{-\frac{1}{k_B T} \left( \mathscr{H} - \mu N + PV \right)} \\ \int_{0}^{\infty} \frac{dV}{V_0} \operatorname{Sp}(e^{-\frac{1}{k_B T} (H + PV - \mu N)}) \end{cases}$	$\Delta = -k_B T \ln Z_\Delta $ (3.11)

# Wir rekapitulieren und ergänzen bisherige Definitionen systematisch:

# Berechnung der in einer Gesamtheit nicht vorgegebenen Zustandsgrößen (Exemplarische Beweise einiger Formeln siehe Abschnitt 3.4.3).

$\begin{array}{c} Gesamtheit \\ (vorgegeben) \end{array}$	Charakteristische Größe " $\ln Z$ "		abgeleitete Zustandsg	größen
mikrokanonisch $(E, V, N)$	S	$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right _{V,N} = \frac{1}{T}$	$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right _{N,E} = \frac{P}{T}$	$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right _{E,V} = \frac{-\mu}{T}$
isoenthalpisch $(H, P, N)$	S	$\left. \frac{\partial S}{\partial H} \right _{P,N} = \frac{1}{T}$	$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right _{N,H} = \frac{-V}{T}$	$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right _{H,P} = \frac{-\mu}{T}$
$\begin{array}{c} \text{kanonisch} \\ (T,V,N) \end{array}$	$F \stackrel{(2.89)}{=} \langle E \rangle - TS$	$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _{V,N} = -S$	$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right _{N,T} \stackrel{(3.8)}{=} -P$	$\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right _{T,V} = \mu$
enthalpisch $(T, P, N)$	$G \stackrel{(2.107)}{=} \langle E \rangle - TS \\ + P \langle V \rangle$	$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _{P,N} = -S$	$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right _{N,T} \stackrel{(2.108)}{=} \langle V \rangle$	$\left. \frac{\partial G}{\partial N} \right _{T,P} = \mu$
großkanonisch $(T,V,\mu)$	$\Omega \stackrel{(2.99)}{=} \langle E \rangle - TS \\ -\mu \langle N \rangle$	$\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right _{V,\mu}=-S$	$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right _{\mu,T} \stackrel{(3.8)}{=} -P$	$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right _{T,V} \stackrel{(2.100)}{=} -\langle N \rangle$
allgemein großkanonisch $(T, P, \mu)$	$\Delta = \langle E \rangle - TS  -\mu \langle N \rangle + P \langle V \rangle$	$\left. \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right _{P,\mu} = -S$	$\left. \frac{\partial \Delta}{\partial P} \right _{\mu,T} = \langle V \rangle$	$\left  \left. \frac{\partial \Delta}{\partial \mu} \right _{T,P} = -\langle N \rangle $ (3.12)

Bemerkungen:

- Extensive Größen erhält man durch Ableitungen der charakteristischen Größe "ln Z" nach einer intensiven Zustandsgröße.
- Intensive Größen erhält man durch Ableitungen der charakteristischen Größe "ln Z" nach einer extensiven Zustandsgröße.
- Zu den Beweisen:
  - Die Formeln in Spalte 2 "Charakteristische Größe" wurden zum größten Teil bereits in Abschnitt 2.4 gezeigt.
  - Einige Formeln in den Spalten 3-5 "Abgeleitete Zustandsgrößen" wurden bereits gezeigt, andere werden im folgenden Abschnitt exemplarisch bewiesen.
- Schreibweise von "ln Z" als vollständiges Differential bietet sich an, z.B. für die mikrokanonischen Gesamtheit: Vollständiges Differential von S = S(E, V, N):

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$
(3.13)

# 3.4.3 Beweis einiger Formeln für "Abgeleitete Zustandsgrößen"

Vorbemerkung

Jede Ableitung in Übersicht 2 muss im Moment im Prinzip noch einzeln berechnet werden - etwas unsystematisch. Wir beschränken uns auf einige exemplarische Beweise.

 $\sim$  Die Thermodynamik (Kapitel 4 S.89) wird dies formal auf eine solidere Basis stellen:

Beweis von Spalte 3 Zeile 3 (kanonisch)

$$\begin{aligned} \text{Zu zeigen: } & \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V,N} = -S \\ & (2.89), (2.90) \to \langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) \text{ und } F = \langle E \rangle - T \cdot S \\ & \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\mathrm{d}(k_B \beta)^{-1}}{\mathrm{d}\beta} = F - \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{k_B \beta^2} \\ & = \langle E \rangle - T \cdot S - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad \checkmark \end{aligned}$$

Beweis von Spalte 3 Zeile 5 (großkanonisch)

 $\begin{aligned} \text{Zu zeigen:} & \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V,\mu} &= -S \\ (2.99), (2.100) \to \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega) \text{ und } \Omega = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - T \cdot S \\ \Rightarrow \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle &= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega) = \Omega + \beta \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} = \Omega + \beta \frac{\partial \Omega}{\partial T} \frac{dT}{d\beta} = \Omega + \beta \frac{\partial \Omega}{\partial T} \frac{d(k_B \beta)^{-1}}{d\beta} = \Omega - \beta \frac{\partial \Omega}{\partial T} \frac{1}{k_B \beta^2} \\ &= \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - T \cdot S - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} \quad \checkmark \end{aligned}$ 

Beweis von Spalte 3 Zeile 4 (enthalpisch)

$$\begin{aligned} \text{Zu zeigen:} & \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P,N} &= -S \\ (2.107), & (2.108) \to \langle E \rangle + P \langle V \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta G) \text{ und } G = \langle E \rangle + P \langle V \rangle - T \cdot S \\ &\Rightarrow \langle E \rangle + P \langle V \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta G) = G + \beta \frac{\partial G}{\partial \beta} = G + \beta \frac{\partial G}{\partial T} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\beta} = G + \beta \frac{\partial G}{\partial T} \frac{\mathrm{d}(k_B \beta)^{-1}}{\mathrm{d}\beta} = G - \beta \frac{\partial G}{\partial T} \frac{1}{k_B \beta^2} \\ &= \langle E \rangle + P \langle V \rangle - T \cdot S - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad \checkmark \end{aligned}$$

Beweis von Spalte 3 Zeile 1 (mikrokanonisch)

$$\begin{aligned} & \text{Zu zeigen: } \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{V,N} = \frac{1}{T} \\ & \text{Betrachte } S \text{ und } E \text{ in kanonischer Situation: } E(T,V,N), S(T,V,N) \\ & (\text{i}) S = \frac{E-F}{T} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{E-F}{T} = -\underbrace{\frac{E-F}{T^2}}_{S/T} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} - \frac{1}{T} \underbrace{\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N}}_{-S} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} \quad (*) \\ & (\text{ii}) \delta S = \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{V,N} \delta T + \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{N,T} \delta V + \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{T,V} \delta N \\ & \delta E = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} \delta T + \frac{\partial E}{\partial V}\Big|_{N,T} \delta V + \frac{\partial E}{\partial N}\Big|_{T,V} \delta N \\ & (\text{iii}) N, V = \text{const.} \Rightarrow \delta V = \delta N = 0 \Rightarrow \frac{\delta S}{\delta E} = \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_{V,N} = \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{V,N} \Big/ \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{V,N} \quad (\stackrel{\text{(*)}}{=} \frac{1}{T} \quad \checkmark \end{aligned}$$

Beweis von Spalte 4 Zeile 1 (mikrokanonisch)

Zu zeigen:  $\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{E,N} = \frac{P}{T}$ Betrachte S, V und E in enthalpischer Situation: S(T, P, N), V(T, P, N), E(T, P, N)vereinfachte Schreibweise:  $\langle E \rangle \to E$  und  $\langle V \rangle \to V$  erlaubt und sinnvoll im thermodynamischen Limes (siehe 2.5.3 S.58 "Äquivalenz der Gesamtheiten") (i)  $S = \frac{E+PV-G}{T}$ (2.4.4 S.51)

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{P,N} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{E + PV - G}{T} = -\underbrace{\frac{E + PV - G}{T^2}}_{S/T} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{P,N} + \frac{P}{T} \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{P,N} - \frac{1}{T} \underbrace{\frac{\partial G}{\partial T}}_{-S}\Big|_{P,N}$$
(1)  
$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial P}\Big|_{N,T} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{E + PV - G}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial P}\Big|_{N,T} + \frac{V}{T} + \frac{P}{T} \frac{\partial V}{\partial P}\Big|_{N,T} - \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial P}\Big|_{N,T}$$
(2)

(ii) 
$$N, E = \text{const.} \Rightarrow \delta E = \delta N = 0$$

$$\Rightarrow \delta E = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{P,N} \delta T + \frac{\partial E}{\partial P} \Big|_{N,T} \delta P + \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{T,P} \delta N = 0$$
(3)

$$\Rightarrow \delta V = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N} \delta T + \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{N,T} \delta P + \frac{\partial V}{\partial N} \Big|_{T,P} \delta N \tag{4}$$

$$\Rightarrow \delta S = \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{P,N} \delta T + \frac{\partial S}{\partial P}\Big|_{N,T} \delta P + \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{T,P} \delta N$$

$$\stackrel{(1,2)}{=} \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}\Big| \quad \delta T + \frac{P}{T} \frac{\partial V}{\partial T}\Big| \quad \delta T + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial D}\Big| \quad \delta P + \frac{P}{T} \frac{\partial V}{\partial D}\Big| \quad \delta P \stackrel{(3,4)}{=} \frac{P}{T} \delta V \tag{5}$$

$$\begin{array}{c} - T \partial T \Big|_{P,N} \partial T + T \partial T \Big|_{P,N} \partial T + T \partial P \Big|_{N,T} \partial T + T \partial P \Big|_{N,T} \partial T = T \partial V \end{array}$$

$$(iii) \frac{\delta S}{\delta V} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E,N} \stackrel{(5)}{=} \frac{P}{T} \quad \checkmark$$

#### 3.5Statistische Fluktuationen und Suszeptibilitäten

Suszeptibilität: beschreibt allgemein die Reaktion einer extensiven Größe auf Änderung einer intensiven Größe

Besonders bekannt sind:

Kompressibilität: 
$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$
 (3.14)

Volumenausdehnungskoeffizient: 
$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$$
 (3.15)

Spezifische Wärme: 
$$c = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T}$$
 (3.16)

Begründung zur spezifischen Wärme:

Wärme  $\delta Q$ , die zugeführt werden muss, um eine Temperaturänderung dT zu erzielen: Kanonisch:  $\delta Q = dE = d(F + TS)$ Enthalpisch:  $\delta Q = dH = d(E + PV)$  $-d(C \perp TS)$ 

Enthalpisch: 
$$\partial Q = dH = d(E + PV) = d(G + IS)$$
  
 $\Rightarrow \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T}$  in beiden Fällen (da  $\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N} = \frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{P,N} = -S$ )

Üblicherweise wird noch normiert  $(\frac{1}{N} \text{ oder } \frac{1}{\text{Masse}})$ 

Suszeptibilitäten hängen im allgemeinen vom Ensemble ab

(z.B. ist $c_{\scriptscriptstyle P}$ bei konstantem Druck $\neq c_{\scriptscriptstyle V}$ bei konstantem Volumen)

Statistische Berechnung

- $\rightarrow$ Suszeptibilitäten hängen immer mit <u>Fluktuationen</u> und <u>Korrelationen</u> extensiver Größen zusammen-
- (Anschaulich: starke Fluktuationen  $\rightsquigarrow$  starke Reaktion auf äußere Felder möglich)

Beispiele

\* Kompressibilität (Enthalpisches Ensemble (N, P, T))

hier klassisch; quantenmechanische Rechnung geht völlig analog.

$$\begin{split} &\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \Big\{ \frac{1}{Z_G} \frac{1}{h^{3N}N!} \int \frac{dV}{V_0} \int d\Gamma \ \mathrm{e}^{-\beta(\mathscr{H}+PV)} V \Big\} \\ &= \frac{1}{Z_G^2} \Big\{ Z_G \frac{1}{h^{3N}N!} \int \frac{dV}{V_0} \int d\Gamma \ \mathrm{e}^{-\beta(\mathscr{H}+PV)} (-\beta V^2) \\ &- (-\beta) \Big[ \frac{1}{h^{3N}N!} \int \frac{dV}{V_0} \int d\Gamma \ \mathrm{e}^{-\beta(\mathscr{H}+PV)} V \Big]^2 \Big\} \\ &= -\beta(\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2) \end{split}$$

$$\Rightarrow \underbrace{\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}}_{\text{Kompressibilität}} = \frac{1}{k_B T V} \underbrace{(\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2)}_{\text{Volumenfluktuationen}}$$
(3.17)

Wenn das Volumen ohnehin stark schwankt, lässt es sich leichter komprimieren.

(festes T, N)

(Rechnung: Übungsaufgabe)

$$(N, V, T)$$
 Ensemble :  $c_V = \frac{1}{k_B T^2 N} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$  (3.18)

$$(N, P, T)$$
 Ensemble :  $c_P = \frac{1}{k_B T^2 N} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$  (3.19)  
(mit  $H = E + PV$ )

\* Volumenausdehnung

((N, P, T) Ensemble)

$$\alpha = \frac{1}{k_B T^2 V} \{ \underbrace{\langle VE \rangle - \langle V \rangle \langle E \rangle}_{\text{Korrelationen}} + P \cdot \underbrace{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}_{\text{Volumenfluktuationen}} ) \} (3.20)$$

# 3.6 Zusammenfassung des Kapitels 3 (bis hier)

Ausgehend von Kapitel 2: Herstellung des Kontakts zur Wärmelehre

- \* Identifikation von Druck und Temperatur
- \* Wichtige Begriffe
  - <u>Extensive</u> Zustandsgröße: additiv, Erhaltungsgröße in isoliertem System
    Intensive Zustandsgröße: Räumlich konstant, Ausgleich

Extensiv:  $N, V, E^*; S^*$  (abgeleitete Zustandsgröße) Intensiv:  $T^*, P, \mu^*$ 

(\*): <u>Falls</u> endliche Wechselwirkungsreichweite makroskopische Systeme

- Falls Entropie extensiv: Thermodynamischer Limes  $\lim_{N,V\to\infty} \text{bei festem } \overline{N/V} = \text{const.}$
- \* Falls zusätzlich noch die Häufigkeitsverteilung für extensive Größen N, V, E, S in makroskopischen Teilsystemen ein zweites Moment hat, gilt:

Gesamtheiten für verschiedene Nebenbedingungen äquivalent

 $\rightarrow$ Feste Beziehungen zwischen Zustandsgrößen,

unabhängig von Nebenbedingungen

 $\rightarrow$  Definition eines (Makro)- <u>Zustands</u>

# 3.7 Anwendung: Ideale Quantengase

Aufbauend auf den Ergebnissen von Kapitel 2.5 zu Nichtwechselwirkende Teilchen und der in diesem Kapitel hergestellten Beziehung zur "Physik":

<u>Analyse</u> der physikalischen Eigenschaften von Gasen bei Temperaturen, bei denen die Quantenmechanik wichtig wird. Insbesondere Herleitung und Interpretation der Zustandsgleichungen.

# 3.7.1 Zustandsgleichungen allgemein

Ausgangspunkt: Großkanonisches Potential nach Kapitel 2.5

$$\begin{split} \Omega(T,V,\mu) \stackrel{(2.116)}{=} \pm k_B T \ V \int \mathrm{d}\varepsilon \ \mathscr{D}(\varepsilon) \ \ln(1 \mp \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \quad & \text{Bosonen} \\ \mathrm{Fermionen} \\ \mathrm{mit} \ \mathrm{der} \ \mathrm{Zustandsdichte} \ \mathrm{für} \ \mathrm{freie} \ \mathrm{Teilchen} \ (2.111), \ \mathrm{in} \ d \ \mathrm{Raumdimensionen}. \end{split}$$

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = \left[\frac{\omega_d}{2}(2s+1)\sqrt{\frac{2m}{h^2}}^d\right]\varepsilon^{\frac{d-2}{2}} = \beta \left[\frac{\omega_d}{2\sqrt{\pi}^d}\frac{2s+1}{\lambda_T^d}\right](\beta\varepsilon)^{\frac{d-2}{2}} \quad (3.21)$$

<u>Gesucht</u>: Thermische Zustandsgleichung P(T, V, N)Kalorische Zustandsgleichung E(T, V, N)

Vorgehen:

 $\bullet\,$  Für thermische Zustandsgleichung: Gleichungssystem (  ${}^{\rm Bosonen}_{\rm Fermionen}$  )

(\*) 
$$P(T,\mu) \stackrel{(3.8)}{=} -\frac{\partial\Omega}{\partial V} = k_B T \int_{\varepsilon_0=0}^{\infty} \mathscr{D}(\varepsilon) \left[\mp \ln(1\mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)})\right] (3.22)$$

(\*\*) 
$$N(T, V, \mu) \stackrel{(2.100)}{=} -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = V \int_{\varepsilon_0=0}^{\infty} d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) / (e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1) \quad (3.23)$$

• Für kalorische Zustandsgleichung: Thermische Zustandsgleichung

und Beziehung  $E = \frac{d}{2} P V$  für ideale Gase (3.24)

$$\begin{array}{l} (\text{Beweis: freie Teilchen} \to \mathscr{D}(\varepsilon) \stackrel{(3.21)}{=} \operatorname{const.} \cdot \varepsilon^{\frac{-2}{2}} \\ \text{Besetzung } n(\varepsilon) \stackrel{(2.120)}{=} 1 \Big/ \left( e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1 \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon} [\mp \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)})] \text{ vgl. } (3.22)! \\ \Rightarrow E = V \int \mathrm{d}\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, n(\varepsilon)\varepsilon = -\frac{1}{\beta} V \int \mathrm{d}\varepsilon \, \operatorname{const.} \varepsilon^{\frac{d}{2}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon} [\ldots] \\ \stackrel{\text{partielle}}{\overset{\text{Integration}}{=}} \frac{1}{\beta} V \int \mathrm{d}\varepsilon \, \operatorname{const.} \frac{d}{2} \varepsilon^{\frac{d-2}{2}} [\ldots] = \frac{d}{2} k_B T V \int \mathrm{d}\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \, [\ldots] \stackrel{(3.22)}{=} \frac{d}{2} P V \checkmark ) \end{array}$$

Lösung: Explizit nicht möglich, implizites Gleichungssystem (3.22),(3.23)

Betrachte <u>dreidimensionalen</u> Fall:  $\mathscr{D}(\varepsilon) = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2s+1}{\lambda_T^3} \sqrt{\beta \varepsilon}$ Definiere "Standardintegrale"

$$\frac{g_{5/2}(z)}{f_{5/2}(z)} = \mp \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \,\sqrt{x} \,\ln(1 \mp z \,\mathrm{e}^{-x}) \tag{3.25}$$

$$\frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(z)} = z \frac{d}{\sqrt{\pi}} \int_0^{g_{5/2}(z)} dx \,\sqrt{x} \,\ln(1 \mp z \,\mathrm{e}^{-x}) \tag{3.26}$$

$$\begin{cases} g_{3/2}(z) \\ f_{3/2}(z) \end{cases} = z \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} \left\{ g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \right\} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}x \,\sqrt{x} \frac{1}{\frac{1}{z} \mathrm{e}^x \mp 1} \quad (3.26)$$

 $\sim$  Gleichungssystem oben geht über in:

$$(*) \qquad \beta P = \frac{2s+1}{\lambda_T^3} \begin{cases} g_{5/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu}) & \text{Bosonen} \\ f_{5/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu}) & \text{Fermionen} \end{cases}$$
(3.27)  
$$(**) \qquad \frac{N}{V} = \varrho = \frac{2s+1}{\lambda_T^3} \begin{cases} g_{3/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu}) & \text{Bosonen} \\ f_{3/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu}) & \text{Fermionen} \end{cases}$$
(3.28)

NB: Entwicklung um z = 0:

$$\begin{array}{c} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \end{array} \} = \dots = \pm \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\pm z)^k}{k^{5/2}} \quad ; \quad \begin{array}{c} g_{3/2}(z) \\ f_{3/2}(z) \end{array} \} = \dots = \pm \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\pm z)^k}{k^{3/2}} \quad (3.29) \\ \text{mit Konvergenzradius } |z| < R = 1 \quad (\lim_{k \to \infty} \frac{k^{5/2}}{(k+1)^{5/2}} = \lim_{k \to \infty} \frac{k^{3/2}}{(k+1)^{3/2}} = 1) \end{array}$$



Im Folgenden: Diskussion für verschiedene Fälle

- "Schwache" Entartung: Kleine Dichten  $\rho \leftrightarrow e^{\beta \mu} \ll 1$ .  $\sim$  Quantenkorrekturen zum idealen Gasgesetz.
- "Starke" Entartung: Große Dichten  $\rho$ entspricht bei Fermionen  $e^{\beta\mu} \gg 1$  und bei Bosonen  $e^{\beta\mu} \approx 1$  $\rightsquigarrow$  Qualitativ neues Verhalten!

# 3.7.2 Schwach entartete Quantengase

 $\underline{\varrho \approx 0} \text{ bzw. } \underline{e^{\beta\mu} \ll 1} \rightarrow \text{klassische ideale Gase mit Quantenkorrekturen}$ Ansatz: <u>Virialentwicklung</u> nach  $\varrho = \frac{N}{V}$ ; Definiere  $z = e^{\beta\mu}$ ,  $\tilde{\varrho} = \frac{N}{V} \frac{\lambda_T^3}{2s+1}$   $(*) \rightarrow \frac{\lambda_T^3}{2s+1} \beta P(z) = z \pm \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} \pm \dots$   $(**) \rightarrow \tilde{\varrho}(z) = z \pm \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} \pm \dots$ Invertiere  $(**) \rightarrow z(\tilde{\varrho}) = \tilde{\varrho} \mp \frac{\tilde{\varrho}^2}{2^{3/2}} + \dots$ Setze ein in  $(*) \rightarrow \frac{\lambda_T^3}{2s+1} \beta P(\tilde{\varrho}) = \tilde{\varrho} \mp \tilde{\varrho}^2/2^{5/2} + \dots$  $\Rightarrow \text{Zustandsgleichung:}$   $\underbrace{\beta P = \varrho}_{\text{klassisches ideales Gas}} \underbrace{\beta P = \frac{\varrho}{2s+1} \cdot \frac{\lambda_T^3}{2s+1} \cdot \frac{1}{2^{5/2}} + \dots}_{\text{Quantenkorrekturen}}$ Bosonen: Druck kleiner als im klassischen Gas

 $\rightarrow$  effektive Anziehung zwischen Teilchen

Fermionen: Druck größer als im klassischen Gas

 $\rightarrow$  effektive Abstoßung

#### 3.7.3 Stark entartete Fermionengase und Fermikugel

Starke Entartung bei Fermionen:  $\underline{e}^{\beta\mu} \gg 1$ 

(\*) <u>Maximale Entartung</u>: T = 0 oder  $\mu \to \infty$ 

$$\rightsquigarrow \text{Verteilung } n(\varepsilon) \stackrel{(2.120)}{=} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \begin{cases} 1: & \varepsilon < \mu \\ 0: & \varepsilon > \mu \end{cases} \quad \text{Stufenfunktion}$$
(3.31)

Alle Zustände besetzt bis zu  $p = p_F$  mit  $p_F = \sqrt{2m\mu}$   $\sim$  Man spricht von Fermikugel mit Fermiimpuls  $p_F$  und Fermienergie  $\varepsilon_F = \mu$  (3.31) (3.31) (3.31)

• Berechnung von  $\varepsilon_{_F}$  bei gegebener Dichte  $\varrho$ :

$$N = V \int d\varepsilon \ n(\varepsilon) \mathscr{D}(\varepsilon), \quad \mathscr{D}(\varepsilon) \stackrel{(2.111)}{=} \frac{4\pi}{2} (2s+1) \sqrt{\frac{2m}{h^2}}^3 \varepsilon^{\frac{3-2}{2}}$$

$$\Rightarrow N = V (2s+1) 2\pi \sqrt{\frac{2m}{h^2}}^3 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} = V (2s+1) \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{2m}{h^2}}^3 \varepsilon_F^{3/2}$$

$$\Rightarrow \qquad \left[ \varepsilon_F = \varrho^{2/3} \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3}{4\pi (2s+1)} \right)^{2/3} \right]$$
(3.33)

• Folgerung: <u>Zustandsdichte</u> kann auch geschrieben werden als:

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = \varrho \frac{3}{2\sqrt{\varepsilon_F}^3} \sqrt{\varepsilon}$$
(3.34)

• <u>Gesamtenergie:</u>  $E = V \int_{0}^{\varepsilon_{F}} d\varepsilon \ \varepsilon \mathscr{D}(\varepsilon) = \frac{3}{2} N \int_{0}^{\varepsilon_{F}} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_{F}}^{3}$  $\Rightarrow \left[ E = \frac{3}{5} N \varepsilon_{F} \right]$ (3.35)

• Druck: 
$$P \stackrel{(3.24)}{=} \frac{E}{V} \cdot \frac{2}{3} \Rightarrow P = \frac{2}{5} \cdot \varrho \cdot \varepsilon_F \propto \varrho^{5/3}$$
 (3.36)

(NB: Völlig andere Abhängigkeit als beim idealen Gasgesetz!)

(\*) Starke Entartung:  $T \to 0, e^{\beta \mu} \gg 1$ 

Zur Berechnung von Größen bei Temperatur $T\to 0$ , in die Temperaturabhängigkeit eingeht, z.B. spezifische Wärme.

"Kleiner Parameter" ist hier  $k_B T / \varepsilon_F$  (thermische Energie relativ zur Fermienergie).

Entwicklung für kleine  $k_B T/\varepsilon_F = 1/(\beta\varepsilon_F)$ .  $\Rightarrow n(\varepsilon)$  ist immer noch nahezu eine Stufenfunktion.  $\Rightarrow \frac{\partial n}{\partial \varepsilon}$  ist nahezu eine Deltafunktion.  $\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \approx \delta(\varepsilon - \mu)$ . Entwickle  $-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} = \sum a_k \, \delta^{(k)}(\varepsilon - \mu)$  mit  $a_k = \frac{1}{k!} \int d\varepsilon \, (\mu - \varepsilon)^k (-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon})$ (Begründung:Thermodynamische Größen können oft in der Form  $\int d\varepsilon n(\varepsilon) f(\varepsilon)$  bzw. (nach partieller Integration)  $\int d\varepsilon (-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}) F(\varepsilon) + F(\varepsilon_0)$  geschrieben werden.  $\Rightarrow \int d\varepsilon (-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}) F(\varepsilon) = \int_{\text{Taylorentwicklung}} \int d\varepsilon (-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}) \sum_k \frac{1}{k!} F^{(k)}(\mu) (\varepsilon - \mu)^k$   $= \sum_k F^{(k)}(\mu)(-1)^k a_k = \int d\varepsilon F(\varepsilon) \sum_k a_k \, \delta^{(k)}(\varepsilon - \mu) \quad \checkmark$ )  $\Rightarrow -\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \approx \delta(\varepsilon - \mu) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \delta''(\varepsilon - \mu) + \cdots$ (3.37)

# 3.7. ANWENDUNG: IDEALE QUANTENGASE

• Berechnung von  $\mu$  bei gegebener Dichte  $\rho$  bzw. Fermienergie  $\varepsilon_F$ :

$$\begin{split} \varrho &= \int \mathrm{d}\varepsilon \; n(\varepsilon) \mathscr{D}(\varepsilon) \stackrel{(3.34)}{=} \varrho \frac{3}{2\sqrt{\varepsilon_F}^3} \int \mathrm{d}\varepsilon \; n(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} = \varrho \int \mathrm{d}\varepsilon \; \left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right) \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}^3} \\ \Rightarrow &1 = \int \mathrm{d}\varepsilon \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}^3} \left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right) \stackrel{(3.37)}{\approx} \int \mathrm{d}\varepsilon \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}^3} \left(\delta(\varepsilon-\mu) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \delta''(\varepsilon-\mu)\right) \\ &= \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon_F}^3} \left(1 + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{3}{4\varepsilon_F^2} \left(\frac{\varepsilon_F}{\mu}\right)^2\right) \Rightarrow \frac{\mu}{\varepsilon_F} = \left(1 + \frac{\pi^2}{8(\beta\varepsilon_F)^2} \left(\frac{\varepsilon_F}{\mu}\right)^2\right)^{-2/3} \\ &\Rightarrow \frac{\mu}{\varepsilon_F} \approx 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 + \mathscr{O}\left(\frac{1}{\beta\varepsilon_F}\right)^3 \end{split}$$
(3.38)

• Energie 
$$E$$
  
 $E = V \int d\varepsilon \ n(\varepsilon) \mathscr{D}(\varepsilon) \cdot \varepsilon = \frac{3}{2} N \int d\varepsilon \ n(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_F}^3 = \frac{3}{part. Int.} \frac{3}{5} N \varepsilon_F \int d\varepsilon (-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}) \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_F}^5$   
 $\stackrel{(3.37)}{\approx} \frac{3}{5} N \varepsilon_F \int d\varepsilon \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_F}^5 \left( \delta(\varepsilon - \mu) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \delta''(\varepsilon - \mu) \right) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \sqrt{\mu/\varepsilon_F}^5 \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8(\beta\varepsilon_F)^2} (\frac{\varepsilon_F}{\mu})^2 \right)$   
 $\stackrel{(3.38)}{\approx} \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12(\beta\varepsilon_F)^2} \right)^{5/2} \left( 1 + \frac{5\pi^2}{8(\beta\varepsilon_F)^2} \right) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta\varepsilon_F)^2} \right)$ 

$$\rightsquigarrow E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \ldots \right)$$
(3.39)

• Druck P

$$P \stackrel{(3.24)}{=} \frac{E}{V} \cdot \frac{2}{3} = \frac{2}{5} \varepsilon_F \cdot \varrho \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} (\frac{k_B T}{\varepsilon_F})^2 + \cdots \right)$$
(3.40)

• Spezifische Wärme

$$\begin{split} c_{V} &= \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \underset{(\dagger)}{=} \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V,N} = \frac{\pi^{2} k_{B}}{2} \left(\frac{k_{B}T}{\varepsilon_{F}}\right) + \dots \\ & (3.41) \end{split}$$
$$(\dagger) : E \stackrel{(2.89)}{=} F + TS \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial T} = \underbrace{\frac{\partial F}{\partial T}}_{S} + T \frac{\partial S}{\partial T} + S = T \frac{\partial S}{\partial T}. \end{split}$$

# 3.7.4 Stark entartete Bosonengase und Bose-Einstein Kondensation

Starke Entartung bei Bosonen:  $e^{\beta\mu} \rightarrow 1.$ Zwei Fälle:

\* Quasiteilchen mit  $\mu \equiv 0$  (Photonen, Phononen)

Teilchenzahl variabel

Unproblematisch für Einteilchen-Energien  $\varepsilon > 0$ .

"Teilchen" mit der Energie $\varepsilon_0=0$  müssen ausgenommen werden.

(z. B. Photonen:  $\varepsilon_0 = 0$  entspricht  $\omega_0 = 0$ , also einem konstanten elektromagnetischen Feld).

Speziell Photonen: Hohlraumstrahlung und Plancksche Strahlungsformel, siehe Übungsaufgabe. \* <u>"Echte" Teilchen</u>, feste Teilchenzahl N,  $e^{\beta\mu} \rightarrow 1^-$ 

- Mit dem bisherigen Formalismus können nicht immer alle Teilchen untergebracht werden.
- $\sim$  Bose-Einstein-Kondensation, siehe unten.

#### 3.7.4.1 "Notwendigkeit" von Bose-Einstein-Kondensation

#### (a) Vorüberlegung

Betrachte ideales Gas von Bosonen, in 3 Dimensionen. Nach Kapitel 3.7.1 sind Zustandsgleichungen implizit gegeben durch Gleichungssystem

(\*) 
$$\beta P \stackrel{(3.27)}{=} \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(e^{\beta\mu})$$
  
(\*\*)  $\varrho \stackrel{(3.28)}{=} \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(e^{\beta\mu})$ 

mit  $\mu < 0$ . Lösungsansatz: Invertieren von  $(**) \rightarrow e^{\beta\mu}$  als Funktion von  $\varrho$  und darauffolgend Einsetzen in (\*)

<u>Aber</u>: Invertieren von (\*\*) ist im Fall von Bosonen <u>nicht</u> immer möglich.

94/ 2.612 -	verbotenes	$\lim_{z \to 1} g_{3/2}(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{3/2}} = -\zeta(\frac{3}{2}) = 2.612$
FI-/	Kereich	$egin{array}{c} { m Riemannsche}\ \zeta ext{-Funktion} \end{array}$
	2.	(NB: Ableitungen $\frac{d^k}{dz^k}g_{3/2}(z)$ divergieren
		bei $z \to 1$ (Übungsaufgabe))

 $\sim$  Bei hohen Dichten  $\varrho$   $(\frac{\varrho\lambda_T^3}{2s+1} > 2.612)$  gelingt Inversion nicht. <u>Lokalisierung des Problems:</u> Näherung  $\sum_{s,\vec{n}} \langle n_{\vec{p},s} \rangle \cdots \approx V \int d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) n(\varepsilon) \cdots$ .

Geht in (\*) und (\*\*) ein; wird fragwürdig, wenn  $n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}$ nicht genügend "glatt" ist.

 $\sim$  im Allgemeinen oK für  $\varepsilon > \mu$ . Problematisch bei  $\varepsilon = \varepsilon_0, \ \mu \to \varepsilon_0^-$ (dort divergiert  $n(\varepsilon)$  !).

<u>Analyse</u> des Problems: Verteile N Teilchen auf  $\langle n_{\vec{p},s} \rangle$  Zustände, betrachte Grenzfall  $\beta(\varepsilon_0 - \mu) \ll 1 \quad (\mu < \varepsilon_0).$ 

- Grundzustand  $\varepsilon_0$ :
  - $\langle n_0 \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_0 \mu)} 1} \approx \frac{1}{\beta(\varepsilon_0 \mu)} \le N \quad (\Rightarrow \beta(\varepsilon_0 \mu) \ge \frac{1}{N})$
  - $\sim$  Dichte  $\frac{\langle n_0\rangle}{V} \leq \frac{N}{V}$  kann im Prinzip endlich groß werden!
  - $\sim \underline{\mathrm{Makroskopische}}$ Besetzung des Grundzustandes möglich.
- Angeregte Zustände  $\varepsilon \stackrel{(2.112)}{\geq} \varepsilon_0 + \Delta \varepsilon \text{ mit } \Delta \varepsilon = (\frac{h}{L})^2 \frac{1}{2m} \propto V^{-2/3}.$   $\frac{\langle n_{\varepsilon} \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1} \underset{\Rightarrow \varepsilon > \mu+\Delta \varepsilon}{\leq} \frac{1}{V} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta \Delta \varepsilon}-1} \underset{\beta \Delta \varepsilon \ll 1}{\approx} \frac{1}{V\beta \Delta \varepsilon} \propto V^{-1/3}$   $\Rightarrow \frac{\langle n_{\varepsilon} \rangle}{V} \to 0 \text{ für } V \to \infty.$ 
  - $\sim$ Im thermodynamischen limes  $V \to \infty$  sind alle angeregten Zustände nur mikroskopisch besetzt.

<u>Fazit:</u> Ersetzung  $\sum_{s,\vec{p}} \langle n_{\vec{p},s} \rangle \cdots \to V \int d\varepsilon \ \mathscr{D}(\varepsilon) n(\varepsilon) \cdots$  ist in Ordnung für  $\varepsilon \neq \varepsilon_0$ , aber problematisch für den Grundzustand.

#### (b) <u>Neuer Ansatz</u>

$$\sum_{s,\vec{p}} \langle n_{\vec{p},s} \rangle \dots = \sum_{s} \langle n_0 \rangle \dots + V \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) n(\varepsilon) \dots$$
  
bzw. 
$$\sum_{s,\vec{p}} \dots = \sum_{\varepsilon = \varepsilon_0} \dots + V \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \, \mathscr{D}(\varepsilon) \dots$$

 $\rightsquigarrow$ Zusätzliche Terme in den Zustandsgleichungen:

Zusätzlicher Term im großkanonischen Potential $\Omega:$ 

 $k_{B}T \sum_{s} \ln Z_{0,s} = k_{B}T(2s+1)\ln(1-e^{-\beta(\varepsilon_{0}-\mu)}).$ 

Zusätzlicher Term in der Gleichung (\*) für den Druck  $\beta P = -\beta \frac{\partial \Omega}{\partial V}$ :  $-(2s+1)\frac{\partial}{\partial V}\ln(1-e^{-\beta(\varepsilon_0-\mu)}) = 0$ , da  $\varepsilon_0 = 0$  unabhängig von V.  $\sim$  keine Korrektur.

Zusätzlicher Term in der Gleichung (\*\*) für die Dichte  $\varrho = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ :  $\frac{k_B T}{V} (2s+1) \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)}) = \frac{2s+1}{V} \langle n_0 \rangle = \frac{2s+1}{V} \frac{e^{\beta \mu}}{1 - e^{\beta \mu}}.$   $\rightsquigarrow$  kann groß werden.

$$\overset{(*)}{\sim} \begin{array}{c} \beta P = \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu}) & \text{wie gehabt} \\ (**) \quad \varrho = \frac{2s+1}{\lambda_T^3} \left\{ g_{3/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu}) + \frac{\lambda_T^3}{V} \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{1 - \mathrm{e}^{\beta\mu}} \right\}$$
(3.42)

Vergleiche neue Version von (\*\*) mit der alten



Bemerkung zur kalorischen Zustandsgleichung

Der Zustand  $\varepsilon = \varepsilon_0$  trägt nicht zur inneren Energie *E* bei. Die Gleichung (\*) für *P* ist unverändert, also bleibt die Gleichung  $E = \frac{3}{2}PV$  gültig!

(c) Diskussion: Bose-Einstein-Kondensation

Betrachte (\*\*) im Grenzfall  $V \to \infty \Rightarrow$ 

 $\frac{\lambda_T^3}{V} \frac{e^{\beta\mu}}{1-e^{\beta\mu}}$  wird beliebig scharf, nur bei  $e^{\beta\mu} \to 1$  von Null verschieden.

3 el	sup epm.	+1 //elm	31	
	CMC7 O V V XX00	(mo) + C	) auch bei V> co	
		Grunda	historial makroskopic	ch bescht
		II	SAT	
		2.612	(+25	

 $\sim \underline{\text{Phasenübergang}}$  bei  $\frac{\varrho \lambda_T^3}{2s+1} = 2.612$ 

Im Bereich (II) liegt anschaulich ein "Kondensat" vor.

 $(2s+1)\langle n_0\rangle$  Teilchen im Grundzustand,  $N-(2s+1)\langle n_0\rangle$  Teilchen in angeregten Zuständen.

#### (d) Bemerkungen zum Phasenübergang

- \* Experimentell erstmals 1995 nachgewiesen
- \* Verwandte Phasenübergänge:
  - Suprafluidität (He<sup>4</sup>: Quantenflüssigkeit

He<sup>3</sup>: Quantenflüssigkeit von Atompaaren)

Supraleitung ("Flüssigkeit" von Elektronenpaaren)

\* Bose-Einstein-Kondensation in beliebiger Dimension d

Verallgemeinerung der Gleichung (\*\*) (3.42)

$$\Rightarrow \quad \varrho = \frac{2s+1}{\lambda_T^d} \Big\{ g_{d/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu}) + \frac{\lambda_T^d}{V} \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{1 - \mathrm{e}^{\beta\mu}} \Big\}$$
(3.43)

mit  $g_{_{d/2}}(z) = \sum\limits_{1}^{\infty} z^k/k^{\frac{d}{2}} {:}$  divergi<br/>ert für  $z \to 1$  ab  $d \leq 2$ 

- ⇒  $d \leq 2$ : Gleichung (3.43) hat für alle  $\rho < \infty$  eine Lösung bei  $e^{\beta\mu} < 1$ . In diesem Bereich verschwindet im limes  $V \to \infty$  der zweite Term in (3.43)  $\sim$  rein mikroskopisch besetzter Grundzustand, keine Kondensation.
  - d > 2: Für große Dichten und  $V \to \infty$  ist die Lösung von (3.43) bei  $e^{\beta\mu} \to 1 \rightsquigarrow$  Bose-Einstein-Kondensation.
- ⇒ Phasenübergang findet erst oberhalb einer <u>unteren kritischen Dimension</u> statt ~ kennzeichnend für Phasenübergänge
- \* <u>Ursache</u> der Bose-Einstein-Kondensation: "Bose-Anziehung"

## 3.7.4.2 Quantitative Analyse des Phasenübergangs

(a) Phasendiagramme



(b) Besetzung des Grundzustandes

#### 3.7. ANWENDUNG: IDEALE QUANTENGASE

Berechnet aus  $N - (2s+1)\langle n_0 \rangle = V \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1)$  $\Rightarrow (2s+1) \frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 1 - \left(\frac{2s+1}{\varrho \lambda_T^3}\right) / \left(\frac{2s+1}{\varrho \lambda_T^3}\right)_0 = 1 - \frac{(\varrho \lambda_T^3)_0}{(\varrho \lambda_T^3)}$   $= \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_0(\varrho)}\right)^{3/2} & \rho \text{ fest} \\ 1 - \frac{\varrho_0(T)}{\varrho} & T \text{ fest} \end{cases}$ (3.44)

Aufgetragen gegen T:



(c) Entropie

$$\begin{split} \Omega &= V k_B T \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu}) + k_B T (2s+1) \ln(1-\mathrm{e}^{\beta\mu}). \\ S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \Big|_{V,\mu} = \frac{5}{2} \frac{PV}{T} \left( 1 - \frac{2}{5} \mathrm{e}^{\beta\mu} \cdot \beta\mu \cdot \frac{g_{3/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu})}{g_{5/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu})} \right) + \mathcal{O}(\ln N) \end{split}$$

("Bose-Einstein"-Zusatzterme: Nicht extensiv, also vernachlässigbar). Im Gas:

S nähert sich mit  $\beta \mu \to 0$  stetig der Kurve  $S = \frac{5}{2} \frac{PV}{T}$  an.

Direkt am Übergangspunkt:

$$S = \frac{5}{2} \frac{PV}{T} = \frac{5}{2} N k_B \frac{\beta P}{\varrho} = \frac{5}{2} N k_B \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \equiv s_0 N$$
(3.45)

mit 
$$s_0 = \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} k_B = 1.33 k_B$$
 (3.46)

Im Kondensat:

$$S = \frac{5}{2} \frac{PV}{T} = \frac{5}{2} N k_B \frac{\beta P}{\varrho} = N \cdot s_0 \cdot \underbrace{\left(\frac{2s+1}{\varrho\lambda_T^3}\right) / \left(\frac{2s+1}{\varrho\lambda_T^3}\right)_0}_{1-(2s+1)\langle n_0 \rangle / N}$$
$$= s_0 \Big( N - (2s+1)\langle n_0 \rangle \Big)$$
(3.47)

→ Interpretation: Die  $(2s + 1)\langle n_0 \rangle$  Teilchen im Grundzustand tragen nicht zur Entropie bei. Die übrigen  $(N - (2s+1)\langle n_0 \rangle)$  Teilchen haben im Mittel die für die Gasphase charakteristische Entropie  $s_0$ .

# (d) <u>Weitere Größ</u>en

Vorab: Hilfsmittel zur Variablentransformation: Funktionaldeterminanten. (Kommt nochmal in Kapitel 4.3.4). Gegeben sei u(x, y, z), v(x, y, z), w(x, y, z)

$$\Rightarrow \text{Jacobi-Determinante } \frac{\partial(u, v, w)}{\partial(x, y, z)} := \begin{vmatrix} u_x & u_y & u_z \\ v_x & v_y & v_z \\ w_x & w_y & w_z \end{vmatrix} \quad (u_x = \frac{\partial u}{\partial x} \text{ etc.})$$

Rechenregeln:

- (i)  $\frac{\partial(u,y,z)}{\partial(x,y,z)} = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial(u,z,y)}{\partial(x,z,y)}$   $\begin{pmatrix} \begin{vmatrix} u_x & u_y & u_z \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = u_x \dots \end{pmatrix}$
- (ii)  $\frac{\partial(u,v,w)}{\partial(x,y,z)} = -\frac{\partial(v,u,w)}{\partial(x,y,z)} = -\frac{\partial(u,v,w)}{\partial(y,x,z)}$ (iii) Kettenregel  $\frac{\partial(u,v,w)}{\partial(r,s,t)} \cdot \frac{\partial(r,s,t)}{\partial(x,y,z)} = \frac{\partial(u,v,w)}{\partial(x,y,z)}$
- $\begin{array}{l} \text{(iii) Kettenregel} \quad \frac{\partial(u,v,w)}{\partial(r,s,t)} \cdot \frac{\partial(r,s,t)}{\partial(x,y,z)} = \frac{\partial(u,v,w)}{\partial(x,y,z)} & \text{(ohne Beweis)} \\ \text{(iv) } \quad \frac{\partial(u,v,w)}{\partial(x,y,z)} = 1/\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,w)}; \text{ speziell } \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{y,z} = 1/\frac{\partial x}{\partial u}\Big|_{y,z} & (\frac{1}{\prod \text{Eigenwerte}} = \prod \frac{1}{\text{Eigenwerte}}) \end{array}$
- Isothermen im P-V-Diagramm (N fest)

Phasenübergangslinie:

$$P_0 \propto T_0^{5/2}, T_0 \propto \varrho^{2/3} \Rightarrow P_0 \propto \varrho_0^{5/3} \propto V_0^{-5/3}$$
  
Isothermen: (mit  $q_{1/2}(z)$  )

(mit 
$$g_{1/2}(z) = \sum \frac{z^k}{\sqrt{k}}$$
)

 $V_0^+,$ 

$$\begin{split} \text{Im Kondensat: } P &= \text{const.} \\ \text{Im Gas: } \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T,N} &= -\varrho k_B T \frac{g_{3/2}(e^{\beta\mu})}{g_{1/2}(e^{\beta\mu})} \\ & \left( \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{\partial(P,T,N)}{\partial(V,T,N)} = \frac{\partial(P,T,N)}{\partial(V,T,N)} \frac{\partial(P,T,\mu)}{\partial(V,T,N)} \\ &= \frac{1}{\frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{V,T}} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T,\mu} \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{V,T} - \frac{\partial P}{\partial \mu} \Big|_{V,T} \frac{\partial N}{\partial V} \Big|_{T,\mu} \right) \\ &= -\varrho \frac{\partial P}{\partial \mu} \Big|_{V,T} / \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{V,T} = -\varrho k_B T \frac{g'_{5/2}(e^{\beta\mu})}{g'_{3/2}(e^{\beta\mu})} \checkmark \end{split}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_{T,N} \to 0 \text{ bei } V \to$$
glatter Übergang

• Spezifische Wärme

$$\begin{split} \text{Berechnung aus } c_V &= \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} \bigg|_{V,N} \text{ mit } E = \frac{3}{2} PV \\ \frac{\partial U}{\partial T} \bigg|_{V,N} &= \frac{\partial (U,V,N)}{\partial (T,V,N)} = \frac{\partial (U,V,N)}{\partial (T,V,\mu)} \cdot \frac{\partial (T,V,\mu)}{\partial (T,V,N)} \\ &= \frac{1}{\frac{\partial N}{\partial \mu}} \bigg|_{T,V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \bigg|_{V,\mu} \frac{\partial N}{\partial \mu} \bigg|_{T,V} - \frac{\partial U}{\partial \mu} \bigg|_{T,V} \frac{\partial N}{\partial T} \bigg|_{V,\mu} \right) \\ &= \frac{\partial U}{\partial T} \bigg|_{V,\mu} - \frac{\partial U}{\partial \mu} \bigg|_{T,V} \frac{\partial N/\partial T|_{V,\mu}}{\partial N/\partial \mu|_{V,T}} = \frac{\partial U}{\partial T} \bigg|_{V,\mu} - \frac{\partial U}{\partial \mu} \bigg|_{V,T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \bigg|_{V,N} \\ \text{Berechne zunächst } \frac{\partial \mu}{\partial T} \bigg|_{V,N} \text{ aus } \varrho \stackrel{1}{=} \text{ const. } \stackrel{(3.42)}{=} \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(e^{\beta\mu}) + \varrho_0 \\ \text{Im Kondensat: } \mu \equiv 0 \Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial T} = 0 \\ \text{Im Gas: } \varrho_0 = 0 \Rightarrow \varrho = \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(e^{\beta\mu}) = \text{ const.} \\ \Rightarrow d\varrho = dT \cdot \varrho \bigg( \frac{3}{2T} - \frac{\beta \mu}{T} \frac{g_{3/2}'(e^{\beta\mu})}{g_{3/2}(e^{\beta\mu})} \bigg) + d\mu \cdot \varrho \beta \frac{g_{3/2}'(e^{\beta\mu})}{g_{3/2}(e^{\beta\mu})} \stackrel{1}{=} 0 \\ \Rightarrow (\frac{\partial \mu}{\partial T})_{\varrho} = k_B \bigg( - \frac{3}{2} e^{\beta\mu} \frac{g_{3/2}(e^{\beta\mu})}{g_{1/2}(e^{\beta\mu})} + \beta\mu \bigg) \end{split}$$

86

# 3.7. ANWENDUNG: IDEALE QUANTENGASE

Weiterhin: 
$$\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V,\mu} = \frac{U}{T}\Big(\frac{5}{2} - \beta\mu e^{-\beta\mu} \frac{g_{3/2}(e^{\beta\mu})}{g_{5/2}(e^{\beta\mu})}\Big),$$
$$\frac{\partial U}{\partial \mu}\Big|_{V,T} = U\beta e^{-\beta\mu} \frac{g_{3/2}(e^{\beta\mu})}{g_{5/2}(e^{\beta\mu})}$$
$$\text{Zusammengesetzt: } c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V,N} = \frac{1}{N}\Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V,\mu} - \frac{\partial U}{\partial \mu}\Big|_{V,T} \frac{\partial \mu}{\partial T}\Big|_{V,N}\Big)$$
$$\text{Im Kondensat: } (\beta\mu = 0): \frac{5}{2} \frac{U}{NT} = \frac{15}{4} k_B \frac{2s+1}{e^{\lambda_T^3}} g_{5/2}(1) = \frac{15}{4} k_B \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \Big(\frac{T}{T_0(\varrho)}\Big)^{3/2}$$
$$\text{Im Gas: } \frac{U}{NT}\Big[\frac{5}{2} - \beta\mu e^{-\beta\mu} \frac{g_{3/2}(e^{\beta\mu})}{g_{5/2}(e^{\beta\mu})} + \beta\mu e^{-\beta\mu} \frac{g_{3/2}(e^{\beta\mu})}{g_{5/2}(e^{\beta\mu})} - \frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(e^{\beta\mu})g_{3/2}(e^{\beta\mu})}{g_{1/2}(e^{\beta\mu})g_{5/2}(e^{\beta\mu})}\Big]$$
$$\stackrel{=}{=} k_B\Big(\frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(e^{\beta\mu})}{g_{3/2}(e^{\beta\mu})} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(e^{\beta\mu})}{g_{1/2}(e^{\beta\mu})}\Big)$$
$$\Rightarrow \text{ Ergebnis: } (s_0 \text{ wie in } (3.46))$$

	$\int \frac{3}{2} s_0 \left(\frac{T}{T_0(\varrho)}\right)^{3/2}$	$: T < T_{\scriptscriptstyle 0}(\varrho)$	(Kondensat)
$c_V = c_V$	$\left(\frac{3}{2}k_B\left(\frac{5}{2}\frac{g_{5/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu})}{g_{3/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu})}\right)-\right.$	$\left(\frac{3}{2} \frac{g_{3/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu})}{g_{1/2}(\mathrm{e}^{\beta\mu})}\right) : T > T_0(\varrho)$	$(Gas) \tag{3.48}$

Grenzverhalten:

$$\begin{array}{l} \text{im Gas: } T \rightarrow \infty \Rightarrow \mathrm{e}^{\beta\mu} \rightarrow 0 \Rightarrow c_V \rightarrow \frac{3}{2}k_B(\frac{5-3}{2}) = \frac{3}{2}k_B \checkmark \\ T \rightarrow 0 \Rightarrow \mathrm{e}^{\beta\mu} \rightarrow 1 \Rightarrow g_{1/2} \rightarrow \infty, c_V \rightarrow \frac{3}{2}s_0 = 1.92k_B \\ \text{im Kondensat: } T \rightarrow T_0 \Rightarrow c_V \rightarrow \frac{3}{2}s_0 \\ T \rightarrow 0 \Rightarrow c_V \rightarrow T^{3/2} \rightarrow 0 \end{array}$$



 $\rightsquigarrow$ stetig am Phasenübergang, macht Knick

# 3.8 Wissensfragen

- 58. Wie lautet das Äquipartitionsprinzip?
- 59. Wie lautet der Virialsatz?
- 60. Welche Eigenschaften zeichnen eine intensive Größe aus?
- 61. Welche Eigenschaften zeichnen eine extensive Größe aus?
- 62. Wann ist die Energie extensiv?
- 63. Wann ist die Entropie extensiv?
- 64. Was ist das chemische Potential?
- 65. Was versteht man unter dem thermodynamischen Limes? Wann existiert er?
- 66. Unter welchen Umständen sind verschiedene Gesamtheiten "äquivalent"? Was bedeutet "äquivalent"?
- 67. Was ist die Enthalpie? Warum wird sie eingeführt?
- 68. Was ist die spezifische Wärme?
- 69. Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen der spezifische Wärme bzw. der Kompressibilität mit statistischen Schwankungen.
- 70. Wie unterscheiden sich schwach entartete Bose- und Fermigase von klassischen idealen Gasen? Wie kann man den Unterschied interpretieren?
- 71. Was ist das Kennzeichen von stark entarteten Fermigasen?
- 72. Erläutern Sie die Begriffe Fermi-Impuls und Fermi-Energie.
- 73. Erklären Sie das Phänomen der Bose-Einstein Kondensation.

# Kapitel 4

# Thermodynamik

Statistische Physik: Ausgehend von mikroskopischem Bild

 $\sim$  Zustände, Zustandsgrößen Entropie ( $\leftrightarrow$  Information) mit bestimmten Eigenschaften

Thermodynamik: <u>Axiomatischer</u> Zugang

Vergiss mikroskopischen Hintergrund

Postuliere die Existenz von Zuständen und Zustandsgrößen

Postuliere Entropie mit bestimmten Eigenschaften

 $\sim$  Frage: Was kann man aus diesen Strukturen folgern?

 $\rightarrow$  <u>Phänomenologische</u> Beschreibung von Makrosystemen im thermodynamischen Gleichgewicht, kommt ohne mikroskopische Annahmen aus.

# 4.1 Postulate der Thermodynamik

# 4.1.1 Die Entropiepostulate

Hier: Für <u>einfache</u> Systeme (eine Substanz, keine äußeren Felder, keine Oberflächeneffekte, ...) Verallgemeinerungen auf kompliziertere Systeme ergeben sich "organisch"

# 1. Postulat

Es gibt eine extensive Zustandsvariable U, die "innere Energie", und Gleichgewichtszustände, die durch einen Satz von Zustands- (4.1) variablen U, V und N vollständig charakterisiert werden.

(vollständiger Satz von Zustandsvariablen, vgl. Quantenmechanik)

# 2. Postulat:

Für jeden Gleichgewichtszustand existiert eine Zustandsvariable S, die "Entropie", mit den folgenden Eigenschaften: (i) S ist extensiv (4.2) (ii) S(U, V, N) ist differenzierbar (iii) S wächst streng monoton in U

- NB:  $\blacktriangleright$  S muss sich als Funktion von U, V, N darstellen lassen, da Gleichgewichtszustände durch U, V, N bereits charakterisiert sind.
  - ▶ Aus (iii) folgt: Die inverse Funktion U(S, V, N) existiert und ist differenzierbar.)

#### 3. Postulat:

Der Gleichgewichtszustand eines isolierten Systems ist von mehreren möglichen Zuständen derjenige, für den die Entropie maximal ist. (4.3)

### 4. Postulat:

Die Entropie verschwindet in Systemen mit 
$$\frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,N} = 0$$
 (4.4)  
 $\left(\frac{\partial U}{\partial S} = 0 \Rightarrow S = 0\right)$ 

# 4.1.2 Diskussion der Postulate

- (a) Postulate 1-4 bilden ein vollständiges System von Basissätzen für einfache Systeme. (Für kompliziertere Systeme muss man in Postulat 1 weitere extensive Zustandsvariablen aufnehmen.)
- (b) Postulat  $1 \stackrel{\circ}{=} 1$ . Hauptsatz der Thermodynamik

Innere Energie U entspricht Zustandsgröße E aus Kapitel 2.

 $\rightarrow$  Deutlich zu unterscheiden von <u>Arbeit</u> und <u>Wärme</u>

**<u>Arbeit</u>**: mechanische Energie - vom System abgegeben und mechanisch umgesetzt, oder am System geleistete Arbeit

Wärme: Bei thermischem Ausgleich übertragene Energie

 $\sim$  **Flüsse**, keine Zustandsgrößen

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik sagt aus:

Bei Prozessen, die einen Gleichgewichtszustand in einen anderen überführen, gilt allgemein:

$$\underbrace{\Delta U}_{\text{Zustandsgröße }U} = \underbrace{Q}_{\text{Wärme}} + \underbrace{W}_{\text{Arbeit}}_{\text{Flüsse}}$$
(4.5)

Wenn Prozesse <u>quasistatisch</u> sind, d.h. System während des ganzen Prozesses im Gleichgewicht, d.h. U(S, V, N) ständig definiert (beliebig langsamer Prozess), gilt auch <u>Differentialform</u>

$$\underbrace{\mathrm{d}U}_{\substack{\text{totales Differential}\\ \text{der Funktion }U(S,V,N)}} = \underbrace{\delta Q + \delta W}_{\substack{\text{keine totalen}\\ \text{Differentiale}}}$$
(4.6)

 $\rightarrow \oint \mathrm{d}U = 0; \oint \delta Q \neq 0; \oint \delta W \neq 0$ 

90

#### 4.1. POSTULATE DER THERMODYNAMIK

- (c) Postulate 2 und 3 = 2. Hauptsatz der Thermodynamik (Darauf kommen wir noch zurück)
   Postulat 3 sagt aus, was passiert, wenn zwei Systeme in Kontakt gebracht werden (Gleichgewichtsbedingungen)
- (d) Postulat 4 = 3. Hauptsatz der Thermodynamik bzw. "Nernst'sches Theorem"
   Hat keine Begründung in der klassischen statistischen Mechanik, schlimmer noch: Gilt da gar nicht.
   Gilt in der Quantenmechanik; Begründung: Eindeutiger Grundzustand.

#### 4.1.3 Folgerungen aus den Postulaten

(1) Homogenität

Betrachte homogenes System  $(U, V, N) \rightarrow$  Entropie S(U, V, N)

Teile es auf in n gleiche Subsysteme;

→ jedes Subsystem definiert durch U', V', N'hat Entropie S'(U', V', N')

mit nU' = U, nV' = V, nN' = N

Betrachte System bestehend aus *m* Subsystemen,  $\lambda = \frac{m}{n}$ 

$$\Rightarrow S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$
(4.7)

Entropie als Funktion von extensiven Variablen ist homogen vom Grad 1

Konsequenzen aus Homogenität

- Wähle  $\lambda = \frac{1}{N} \Rightarrow \frac{1}{N}S(U, V, N) = S(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1) \equiv s(u, v)$ mit <u>Dichten</u>  $u = \frac{U}{N}, v = \frac{V}{N}, s = \frac{S}{N}$ Analog:  $\frac{1}{N}U(S, V, N) = u(s, v)$
- Eulersche Homogenitätsrelation:
  - Eine Funktion  $f(x_1, \dots, x_r)$  heißt homogen vom Grad s, wenn  $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r) = \lambda^s f(x_1, \dots, x_r)$ . Dann gilt

$$\sum_{i=1}^{r} \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot x_i = s f$$
(4.8)

 $\begin{array}{ll} ( & \text{Beweis: } \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} f(\lambda x_1, \cdots \lambda x_r) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} \lambda^s f(x_1, \cdots x_r) = s \ \lambda^{s-1} f(x_1, \cdots x_r) \\ = \sum\limits_{i=1}^r \frac{\partial f(\lambda x_1, \cdots \lambda x_r)}{\partial \lambda x_i} \cdot \frac{\mathrm{d}(\lambda x_i)}{\mathrm{d}\lambda} = \sum\limits_{i=1}^r \frac{\partial f(\lambda x_1, \cdots \lambda x_r)}{\partial \lambda x_i} \cdot x_i \quad \text{Wähle } \lambda = 1 \quad \checkmark \quad ) \\ \text{Angewandt auf } S: \quad S = \frac{\partial S}{\partial U} \ U + \frac{\partial S}{\partial V} \ V + \frac{\partial S}{\partial N} \ N \quad (4.9) \end{array}$ 

Analog für 
$$U$$
:  $U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \frac{\partial U}{\partial N} N$  (4.10)

1		1	-	1	
	1.174000	the second	4	an rins	
		for.	-	-	
		Trees		-	0411

(2) Konvexität

1	13	E
AB	T	
	1	1
V	NA NB	1

Betrachte System mit Entropiefunktion s(u, v) wie im Bild. Behauptung: Entropie im Bereich zwischen A und B kann erhöht werden durch Aufspaltung in Teilsysteme A,B (mit Teilchenzahlen  $N_A, N_B$  und Energiedichten pro Teilchenzahl  $u_A, u_B$ ).

Beweis:  $N_A + N_B = N$  und  $N_A u_A + N_B u_B = U \Rightarrow N_A = N \frac{u_B - u_A}{u_B - u_A}$  und  $N_B = N \frac{u - u_A}{u_B - u_A}$  $\Rightarrow S = N_A s_A + N_B s_B = N \{s_A + (u - u_A) \frac{s_B - s_A}{u_B - u_A}\} =$ konkave Einhüllende

$$\rightarrow$$
 Oben gezeigte Entropie  
funktion nicht kompatibel mit 3. Hauptsatz

Tatsächliche Entropie S(U, V, N) konkav:  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$  (4.11)

analog: 
$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \le 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \le 0$$
 (4.12)

allgemein: 
$$\partial_2 S$$
 negativ definit (4.13)

Umgekehrt: Klappe Bild um: (Spiegelung an Ebene u = s).



$$\rightarrow \underbrace{U(S, V, N) \text{ konvex}}_{\text{bzw. allgemein}}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \ge 0; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \ge 0; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial N^2} \ge 0 (4.14)$$

# 4.2 Gibbssche Grundform

Herleitung

2. Entropiepostulat: Es existiert Funktion 
$$S(U, V, N)$$
, differenzierbar  
 $\rightarrow$  totales Differential:  $dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN$   
Identifikation:  $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{-\mu}{T}$  (siehe (3.13)

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \qquad \text{Gibbssche Grundform} \\ \text{in Entropiedarstellung} \qquad (4.16)$$

Umgekehrt (nach dU aufgelöst)

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad \text{in Energiedarstellung}$$
(4.17)

Folgerungen

- (1) Entropie und Wärme
  - Vergleiche Gibbssche Grundform mit 1. Hauptsatz für quasistatische Prozesse, d $U \stackrel{(4.6)}{=} \delta Q + \delta W$
  - 1. Hauptsatz formuliert für feste Teilchenzahl $\Rightarrow \mathrm{d}N=0$

Arbeit 
$$\delta W = -P dV$$
 (4.18)

$$\Rightarrow [\delta Q = T \, dS] \quad \underline{\text{Entropicanderung}} = \underline{\text{Warmefluss}} (4.19)$$
  
NB: Damit wird dS messbar!  $(\Delta Q \leftrightarrow z.B. \text{ Tauchsieder})$ 

92

- (2) Eigenschaften von  $P, \mu, T$ 
  - Homogenität

 $\overline{P, \mu, T}$  als Funktion von (S bzw. U), V, N homogen vom Grad 0 z.B.  $T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial (\lambda S)} = \frac{\lambda \partial U(S, V, N)}{\lambda \partial S} = T(S, V, N)\lambda^0$ 

Intensivität: P, μ, T sind intensive Variablen.
 Gleichgewichtsbedingungen in isolierten Systemen
 \* Thermisch

$$\begin{array}{c} U = U_1 + U_2, V_1, V_2, N_1, N_2 \text{ fest} \\ \rightarrow \delta U_1 = -\delta U_2 \\ S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) = \max \\ \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 = 0 \\ \Rightarrow (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \delta U_1 = 0 \Rightarrow \underline{T_1 = T_2} : \text{Temperaturausgleich} \\ \star \ \underline{\text{Thermisch-mechanisch}} \\ \hline U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, N_1, N_2 \text{ fest} \\ \Rightarrow \delta U_1 = -\delta U_2, \ \delta V_1 = -\delta V_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \rightarrow \delta U_1 = -\delta U_2, \ \delta V_1 = -\delta V_2 \\ S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) = \max \end{array} \\ \end{array} \\ \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \delta V_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \delta V_2 = 0 \\ \Rightarrow (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \delta U_1 + (\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}) \delta V_1 = 0 \ \forall \delta U_1, \delta V_1 \\ \Rightarrow \underline{T_1 = T_2}, \ \underline{P_1 = P_2} \end{array}$$

 $\star$  Thermisch-materiell

$$U = U_1 + U_2, N = N_1 + N_2, V_1, V_2 \text{ fest}$$

$$\rightarrow \delta U_1 = -\delta U_2, \ \delta N_1 = -\delta N_2$$

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) = \max$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \delta N_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \delta N_2 = 0$$

$$\Rightarrow (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \delta U_1 - (\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}) \delta N_1 = 0 \ \forall \delta U_1, \delta N_1$$

$$\Rightarrow \underline{T_1 = T_2}, \ \underline{\mu_1 = \mu_2}$$

(3) <u>Gibbs-Duhem-Relation</u>

Eulersche Homogenitätsrelationen (4.9) und (4.10):

$$S = \frac{1}{T}(U + P V - \mu N) \quad \text{und} \quad U = T S - P V + \mu N$$
(4.20)

 $\Rightarrow$  Gibbs-Duhem-Relation

$$Ud(\frac{1}{T}) + Vd(\frac{P}{T}) - Nd(\frac{\mu}{T}) = 0 \text{ und } SdT - VdP + Nd\mu = 0$$
(4.21)

Bedeutung: Beziehung zwischen intensiven Größen

ermöglicht Herleitung neuer Zustandsgleichungen aus bekannten Zustandsgleichungen.

Beispiel: Klassisches ideales Gas

Bekannt: Zustandsgleichungen  $PV = Nk_BT$  und  $U = \frac{3}{2}Nk_BT$   $\Rightarrow v = \frac{V}{N} = k_B \frac{T}{P}$  und  $u = \frac{U}{N} = \frac{3}{2}k_BT$ Ziel: Herleitung einer Beziehung für  $s, \mu$ . Gibbs-Duhem:  $\frac{3}{2}Nk_BTd(\frac{1}{T}) + Nk_BT\frac{1}{P}d(\frac{P}{T}) - Nd(\frac{\mu}{T}) = 0$   $\Rightarrow d(\frac{\mu}{T}) = \frac{3}{2}k_B\frac{d(\frac{1}{T})}{\frac{1}{T}} + k_B\frac{d(\frac{P}{T})}{\frac{P}{T}} = \frac{3}{2}k_B d(\ln \frac{1}{T}) + k_B d(\ln \frac{P}{T})$   $= -\frac{3}{2}k_B d(\ln T) - k_B d(\ln \frac{T}{P}) = -\frac{3}{2}k_B d(\ln u) - k_B d(\ln v)$   $= -k_B d(\ln(v \cdot u^{3/2}))$   $\Rightarrow$  Zustandsgleichung für  $\mu$ :  $\frac{\mu}{T} - \frac{\mu_0}{T_0} = -k_B \ln\left(\frac{v}{v_0} \cdot (\frac{u}{u_0})^{3/2}\right)$ für Entropie:  $\frac{S}{N} = s = \frac{U}{NT} + \frac{PV}{NT} - \frac{\mu}{T} = \frac{5}{2}k_B - \frac{\mu}{T}$ 

$$\implies s = s_0 + k_B \ln\left(\frac{v}{v_0} \cdot \left(\frac{u}{u_0}\right)^{3/2}\right)$$

$$(4.22)$$

Entropie bestimmt bis auf Integrationskonstante. Überprüfe Postulate:

- 2. Postulat: S(U, V, N) difference in  $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$   $\checkmark$
- 4. Postulat:  $\frac{\partial U}{\partial S} = T \to 0 \rightsquigarrow \frac{U}{N} = u \to 0 \rightsquigarrow s \sim \ln u \to -\infty$  $\Rightarrow S = 0$  bei  $T \to$  kann nicht erfüllt sein!

(Grund: klassisches System, aber bei T = 0 greift Quantenmechanik.)

# 4.3 Thermodynamische Potentiale

## 4.3.1 Legendre-Transformation

<u>Ausgangspunkt</u>: Fundamentalform U(S, V, N) enthält die Information über ein thermodynamisches System.

(Fehlende Zustandsgrößen aus  $T=\frac{\partial U}{\partial S},\,P=-\frac{\partial U}{\partial V},\,\mu=\frac{\partial U}{\partial N})$ 

<u>Wunsch</u>: In der Praxis wäre es oft günstiger, andere unabhängige Variablen zu haben, da Kontrollparameter eines Systems oft nicht S, V, N sind, sondern z.B. T und/oder P etc.

<u>Versuch: einfache Variablen<br/>substitution, z.B.  $S\leftrightarrow T$ </u>

Löse  $T(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial S}$  (wenn möglich) nach S auf  $\rightarrow S(T, V, N)$  $\sim$  Innere Energie U(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N)(z.B. ideales Gas:  $U(T, V, N) = \frac{3}{2}Nk_BT$ )

<u>Probleme</u>

- Die Funktion U(T, V, N) enthält nicht mehr die gesamte Information:  $U = f(\frac{\partial U}{\partial S}, V, N)$  kann nicht eindeutig nach S aufgelöst werden; wenn S Lösung, ist auch  $S + S_0$  Lösung.
- Die Fälle, in denen man  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$  <u>nicht</u> eindeutig nach *S* auflösen kann z.B. falls *U* nicht <u>streng</u> konvex, sondern flache Stücke enthält sind so überhaupt nicht zugänglich.

#### 4.3. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

Ausweg: Legendre-Transformation

<u>Gesucht</u> : Funktion von $\frac{\partial U}{\partial S}$ , die die gesamte
Information von $U$ enthält und eindeutig ist
Lösung: Da U <u>konvex</u> ist: <u>Achsenabschnitte</u>
der Tangenten definieren Kurve vollständig
$\rightarrow U \overline{-\frac{\partial U}{\partial S} \cdot S} = U - TS$



Einschub: Allgemein zu Legendre-Transformation (in einer Dimension)

Gegeben eine <u>konvexe</u> oder <u>konkave</u> Funktion f(x)

 $\rightarrow$  Tangenten mit Steigung  $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} = \xi$  und Achsenabschnitt  $f(x) - \xi x$ 

<u>Wunsch</u>: Eine Funktion  $F(\xi)$  finden, die dieselbe Information wie f(x) enthält  $\sim$  aus  $F(\xi)$ muss f(x) sich eindeutig rekonstruieren lassen

<u>1. Versuch</u>: Ordne jeder Steigung  $\xi$  den Wert  $f(x(\xi))$  zu:  $F(\xi) = f(x(\xi))$ 

Problem: f(x) kann aus  $F(\xi)$  nicht eindeutig rekonstruiert werden: Falls f(x) Lösung von  $F(\xi) = f$ , ist f(x - a) auch Lösung für alle  $a! \Rightarrow \underline{\text{Informationsverlust}}$ : nicht akzeptabel

Ausweg: Legendre-Transformation  $F(\xi) = f(x) - \xi x$ 

- $F(\xi) = f(x) \xi x$  ist eindeutig (selbst wenn f(x) nicht invertierbar)
- $F(\xi)$  definiert f(x) vollständig (als Einhüllende der Tangentenschar)



• klar, falls f(x) zweimal differenzierbar und streng konvex/konkav

- Falls f(x) Knick hat  $\rightsquigarrow F(\xi)$  ist linear über einen Bereich von  $\xi$
- Falls f(x) linear über einen Bereich von x $\rightsquigarrow F(\xi)$  hat einen Knick



# Es gilt:

- Umkehrung:  $F(\xi) \xrightarrow{\text{Legendre-Trafo}} f\left(-\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\xi}\right)$   $(F'(\xi) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}(f \xi x) = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\xi} x \xi \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} x \xi' \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} = -x$   $F(\xi) F'(\xi)\xi = f \xi x + \xi x = f(x) = f(-F'(\xi)) \checkmark )$
- Wenn f(x) konkav ist, ist  $F(\xi)$  konvex und umgekehrt (  $\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} \ge 0 \Rightarrow \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x} \ge 0 \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\xi^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\xi} = -\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\xi} \le 0 \quad \checkmark$  )

Bemerkung: Legendre-Transformation in der klassischen Mechanik

- 1. Ausgangspunkt: Lagrange-Funktion  $\mathscr{L}(q_1 \cdots q_m, \dot{q}_1 \cdots \dot{q}_m, t)$ , die ein bestimmtes dynamisches System vollständig beschreibt.
- 2. Gesucht: (Hamilton-)Funktion  $\mathscr{H}(q_1 \cdots q_m, p_1 \cdots p_m, t)$  mit  $p_i = \frac{\partial \mathscr{L}}{\partial \dot{q}_i}$ ,
- 2. Gestelle, (framitor) frametor  $\mathcal{F}$  (interval and  $\mathcal{F}$  (if  $q_{in}, p_{1} = p_{in}, p_{2} = p_{1}, p_{2} = p_{ij}$ die dasselbe leistet. 3. Voraussetzung:  $p_{j} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{j}}$  eindeutig nach  $\dot{q}_{j}$  auflösbar,  $\leftrightarrow \mathcal{L}$  konvex in  $\dot{q}_{j} \sim \det\left(\frac{\partial^{2} \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_{j} \partial \dot{q}_{k}}\right) \neq 0$  überall (erfüllt für  $\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum m_{i} \dot{x}_{i}^{2} V(x_{j})$ ) 4. Legendre-Transformation:  $\mathcal{L} \rightarrow \mathcal{L} \sum p_{j} \dot{q}_{j} = -\mathcal{H}$

# 4.3.2 Definition der thermodynamischen Potentiale

<u>Ausgangspunkt</u>: Fundamentalform U(S, V, N) mit  $\frac{\partial U}{\partial S} = T$ ,  $\frac{\partial U}{\partial V} = -P$ ,  $\frac{\partial U}{\partial N} = \mu$ Gewünschte freie Parameter:

•  $\underline{T, V, N} \sim$  ge<br/>eignete Legendre-Transformation:

$$\begin{split} \hline F(T,V,N) &= U - \frac{\partial U}{\partial S} \cdot S = U - TS \quad \frac{\text{Helmholtzsche}}{\text{freie Energie}} \\ \text{Ableitungen: Aus } F(T,V,N) &= U(S(T,V,N),V,N) - T \cdot S(T,V,N): \\ \frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N} &= \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,N} \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{V,N} - S - f' \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_{V,N} = -S(T,V,N) \\ \frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,N} &= \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,N} \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{T,N} + \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S,N} - f' \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{T,N} = -P(T,V,N) \\ \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T,V} &= \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,N} \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{T,V} + \frac{\partial U}{\partial N}\Big|_{S,V} - f' \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{T,V} = \mu(T,V,N) \end{split}$$

$$\Rightarrow \text{ Differential:} \quad \mathrm{d}F = -S \,\mathrm{d}T - P \,\mathrm{d}V + \mu \,\mathrm{d}N \tag{4.24}$$

⇒ Alle Informationen enthalten, F(T, V, N) ist <u>Fundamentalform</u>. Vergleich mit Kapitel 3.4.2 S.72  $\sim$  Helmholtzsche freie Energie ist identisch mit der freien Energie aus der statistischen Mechanik

•  $\underline{\underline{T, P, N}} \sim$  ge<br/>eignete Legendre-Transformation:

$$G(T, P, N) = F - \frac{\partial F}{\partial V} \cdot V = U - TS + PV \qquad \frac{\text{Gibbssche}}{\text{freie Energie}} \quad (4.25)$$

identisch mit der freien Enthalpie aus der statistischen Mechanik

•  $\underline{S, P, N} \sim$  ge<br/>eignete Legendre-Transformation:

$$H(S, P, N) = U - \frac{\partial U}{\partial V} \cdot V = U + PV \qquad \text{Enthalpie}$$
(4.26)

(kennen wir auch schon)

=

Zusammenstellung für diverse Kombinationen freier Parameter (4.27)

freie Pa-	Thermodyn	amisches Potential		
rameter	Name	Formel	Differential	(4.27.
S,V,N	Innere Energie	U(S,V,N)	$\mathrm{d}U = T \mathrm{d}S - P \mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N$	a)
S, P, N	Enthalpie	H(S, P, N) = U + PV	$\mathrm{d} H = T \; \mathrm{d} S + V \; \mathrm{d} P + \mu \; \mathrm{d} N$	b)
T,V,N	(Helmholtzsche) freie Energie	F(T, V, N) = U - TS	$\mathrm{d}F = -S \mathrm{d}T - P \mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N$	c)
T, P, N	Gibbssche freie Energie = freie Enthalpie	$G(T, P, N) = U - TS + PV$ $(4.30) \rightarrow = \mu N$	$\mathrm{d}G = -S \; \mathrm{d}T + V \; \mathrm{d}P + \mu \; \mathrm{d}N$	d)
$T, V, \mu$	Großkanonisches Potential	$\Omega(T, V, \mu) = U - TS$ $-\mu N$ $(4.29) \rightarrow = -PV$	$\mathrm{d}\Omega = -S \mathrm{d}T - P \mathrm{d}V - N \mathrm{d}\mu$	e)
$T, P, \mu$	Allgemeines großkanonisches Potential	$\Delta(T, P, \mu) = U - TS$ $-\mu N + PV$ $(4.28) \rightarrow = 0$	$\mathrm{d}\Delta = -S \; \mathrm{d}T + V \; \mathrm{d}P - N \; \mathrm{d}\mu$	f)

#### Bemerkungen

- Ausgangspunkt für Legendre-Transformationen ist U(S, V, N) und nicht S(U, V, N), da  $\frac{\partial U}{\partial V}|_{S,N} = -P$  experimentell kontrollierbarer Parameter ist (mechanischer Druck), während  $\frac{\partial S}{\partial V}|_{U,N} = \frac{P}{T}$  bei festem U nicht kontrollierbar
- Die thermodynamischen Potentiale sind extensiv: Summen von extensiven Zustandsgrößen multipliziert mit intensiven Variablen.
- Folgerungen aus Extensivität

 $\Delta(T, P, \mu)$  extensiv, hängt nur von intensiven Größen ab

 $\Rightarrow \Delta \equiv 0$  einzige Möglichkeit

(4.28)

(konsistent mit Euler-Relation (4.20):  $U = TS + \mu N - PV$ )

 $\Omega(T,V,\mu)\,$ extensiv, einzige unabhängige extensive Variable istV

 $\rightarrow V$  kann nur linear in  $\Omega$  eingehen.

$$\Omega = -PV \Rightarrow P(T, V, \mu) = -\frac{\Omega(T, V, \mu)}{V} = P(T, \mu)$$
(4.29)

 $\Rightarrow P$  hängt nur von T und  $\mu$  ab

G(T, P, N) extensiv, analoge Argumentation für G(T, P, N)

 $\Rightarrow G = \mu N$ , und  $\mu(T, P)$  hängt nur von T und P ab. (4.30)

NB:  $\Delta(T, P, \mu) \equiv 0$  ist als einziges <u>kein</u> fundamentales Potential, man kann daraus nicht eindeutig auf U(S, V, N) schließen. Information geht verloren, da Parameter  $T, P, \mu$  nicht unabhängig. Formaler Hintergrund: Letzte Legendre-Transformation  $\Omega \to \Delta$ bzw.  $G \to \Delta$  eigentlich nicht mehr zulässig:  $\Omega$  als Funktion von V bzw. G als Funktion von N nicht konvex, sondern linear.

Im Rahmen einer mikroskopischen, statistischen Theorie kann man  $\Delta$  natürlich im Prinzip aus einer Zustandssumme  $Z_{\Delta}$  berechnen. Man stellt dann fest, dass  $\Delta \approx 0$  in dem Sinne, dass es Terme enthält, die maximal wie  $\ln(\langle N \rangle)$  skalieren.

z.B. ideales Gas:  

$$\begin{split} Z_{\Delta} & \stackrel{(3.11)}{=} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}V}{V_{0}} \int_{\Omega} \mathrm{d}\Gamma \; \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_{B}T} \left( \mathscr{H} - \mu N + PV \right)} = \ldots = 1/(\beta P \lambda_{T}^{3} - \mathrm{e}^{\beta \mu}) \\ & \rightarrow N = \frac{\mathrm{e}^{\beta \mu}}{\beta P \lambda_{T}^{3} - \mathrm{e}^{\beta \mu}}, \; V = \frac{\lambda_{T}^{3}}{\beta P \lambda_{T}^{3} - \mathrm{e}^{\beta \mu}} \quad (\rightarrow \text{Gasgesetz} \; \frac{\beta PV}{N} = 1 + \frac{1}{N}) \\ & \rightarrow N, V \; \underline{\text{makroskopisch}} \; \text{für } \mathrm{e}^{\beta \mu} \approx \beta P \lambda_{T}^{3} \qquad (\rightarrow \text{Beziehung } \mu(P, T)) \\ & \text{Dann gilt:} \; \Delta \stackrel{(3.11)}{=} -k_{B}T \ln Z_{\Delta} = k_{B}T \ln(\beta P \lambda_{T}^{3}/N) \end{split}$$

#### 4.3.3 Eigenschaften der thermodynamischen Potentiale

(1) Konvexität und Differenzierbarkeit

 $U(S, V, N) \underline{\text{konvex}} (4.14) \text{ (evtl. mit linearen Stücken)}$ Erinnerung: Falls f(x) konvex  $\rightarrow$  Legendre-Transformierte dazu konkav.  $\rightsquigarrow F(T, V, N) = U - TS \underline{\text{konkav}} \text{ in } T \text{ (evtl. mit Knicken)}$ konvex in V, N $\rightsquigarrow G(T, P, N) = U - TS + PV$  konkav in T, P, konvex in Nusw. Allgemein: Thermodynamische Potentiale  $U, H, F, G, \Omega, \ldots$  sind

- (4.31)konvex  $(\cup)$  und differenzierbar in <u>extensiven</u> Variablen
- (4.32)konkav  $(\cap)$  und evtl. mit Knicken in intensiven Variablen

"Knick"  $\hat{=}$  üblicherweise Phasenübergang, mehr dazu später

# (2) Extremalprinzip

Thermodynamische Potentiale  $U, H, F, G, \Omega, \ldots$ sind minimal. (4.33)

- Diese Extremalprinzipien lassen sich ableiten aus dem 3. Entropiepostulat (S maximal in isolierten, abgeschlossenen Systemen)  $\rightsquigarrow$  vorgeführt am Beispiel von U und F
- Gedankenexperiment: Allgemeine Konstruktion:

Betrachte System A mit vorgegebenen Zustandsvariablen  $S_A$  oder  $T_A, V_A$  oder  $P_A, N_A$  oder  $\mu_A$ 

A sei Teil eines isolierten Gesamtsystems  $A \cup B$ A

→ Gesamtenergie  $U = U_A + U_B$  ist fest. "Bad" *B* sei ständig im Gleichgewicht, in *B* finden nur reversible Prozesse statt.

System A ist <u>lokal</u> im Gleichgewicht, d.h. man kann es in Untersysteme i unterteilen, in denen thermodynamische Zustandsgrößen definiert sind. Damit kann man über  $S_A = \sum_{i \in A} S_i$  auch eine Entropie von A bestimmen (da S extensiv). Dennoch sind irreversible Zustandsänderungen möglich, bei denen sich  $S = S_A + S_B$  erhöht. Wenn A im globalen Gleichgewicht ist, ist S maximal.

- Innere Energie U(S, V, N):

Im System A ist Entropie  $S_A$  vorgegeben.

Wegen  $\frac{\partial S_B}{\partial U_B} > 0$  muss  $U_B$  möglichst groß sein, damit  $S_B$  maximal  $\Rightarrow U_A = U - U_B$  (bei festem  $S_A$ ) möglichst klein

- $\Rightarrow$  Im Gleichgewicht stellt sich  $U_A$  minimal ein.
- Freie Energie F:
  - Im System  $\overline{A}$  ist Temperatur  $T_A$  vorgegeben.

 $\Rightarrow B$  ist Wärmebad,  $T_A = T_B = \frac{\partial U_B}{\partial S_B} =: T$ . Zwischen A und B kann Wärme  $\delta Q$  ausgetauscht werden mit  $\delta Q = T_B \, \delta S_B$ .

(Da in A irreversible Prozesse möglich sind, ist i.A.  $\delta Q \neq T \delta S_A$ .) Während A sich dem Gleichgewicht nähert, gilt:  $\delta F_A = \delta (U_A - T_A S_A)$ 

$$\Rightarrow \delta F_A = \delta U_A - T \delta S_A \stackrel{\delta U_A = -\delta U_B}{=} -\delta U_B - T \delta S_B$$
$$\stackrel{\delta U_B = T \delta S_B}{=} -T (\delta S_A + \delta S_B)$$

 $S_A+S_B$  wächst an  $\Rightarrow \delta(S_A+S_B)>0 \Rightarrow \delta F_A \leq 0$  $\Rightarrow F_A$  stellt sich minimal ein

- Ableitungen für die übrigen Potentiale analog

Nutzen: Nun stehen Extremalprinzipien nicht nur für isolierte Systeme, sondern für alle Gleichgewichtssysteme zur Verfügung.

Analog zu Abschnitt 4.2 (3) können jetzt Gleichgewichtsbedingungen für alle möglichen zusammengesetzten Systeme mit allen möglichen Randbedingungen hergeleitet werden.

# 4.3.4 Thermodynamische Koeffizienten

Thermodynamische Koeffizienten  $\hat{=}$  zweite Ableitungen von thermodynamischen Potentialen, haben oft eine physikalische Bedeutung

(1) Einige bekannte Koeffizienten

Thermischer Ausdeh-  
nungskoeffizient: 
$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{P,N} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$$
 (4.34)

Spezifische Wärme: 
$$c_P = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P,N} = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$
 (4.35)

$$c_{V} = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N} = -\frac{T}{N} \frac{\partial^{2} F}{\partial T^{2}}$$
(4.36)

Isotherme  
Kompressibilität 
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\Big|_{T,N} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$$
 (4.37)

Spannungskoeffizient: 
$$\beta = \frac{\partial P}{\partial T}\Big|_{V,N} = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$
 (4.39)

# (2) Zusammenhänge zwischen Koeffizienten

Beziehungen:

- <u>Variablentransformation</u>:  $S \leftrightarrow T$ ,
- <u>Maxwell Relationen</u>: Zweite Ableitungen von U, H, F, G, ... können vertauscht werden.

z.B. 
$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial P}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$
.

- <u>Euler-Relationen</u> für Ableitungen von T(S, V, N), P(S, V, N),  $\mu(S, V, N)$  (da sie homogen vom Grad 0 sind) z.B.  $\frac{\partial T}{\partial S}S + \frac{\partial T}{\partial V}V + \frac{\partial T}{\partial N}N = 0$ .  $V \leftrightarrow P$ ,  $\mu \leftrightarrow N$
- $\Rightarrow$ Insgesamt <u>drei</u> unabhängige Koeffizienten in einfachen Systemen

Daraus können alle übrigen Koeffizienten gewonnen werden.

Hilfsmittel zur Variablentransformation: Funktionaldeterminanten

 (iv)  $\frac{\partial(u,v,w)}{\partial(x,y,z)} = 1/\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,w)}$ ; speziell  $\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{y,z} = 1/\frac{\partial x}{\partial u}\Big|_{y,z}$   $(\frac{1}{\prod \text{Eigenwerte}} = \prod \frac{1}{\text{Eigenwerte}})$ 

Anwendungsbeispiele

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & \boxed{\beta = \alpha/\kappa_{T}} \\ \text{(b)} \quad & \boxed{\beta = \alpha/\kappa_{T}} \\ \text{(c)} \quad & \boxed{\beta = \alpha/\kappa_{T}} \\ & (4.41) \\ & \left( \begin{array}{c} \beta^{(4.39)} \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V,N} \stackrel{(i)}{=} \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} \stackrel{(iii)}{=} \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} \stackrel{(iii)}{=} -\frac{\partial(V,P,N)}{\partial(T,V,N)} \stackrel{(iii)}{=} -\frac{\partial(V,P,N)}{\partial(P,V,N)} \stackrel{(ii)}{=} -\frac{\partial(V,P$$

NB: Damit sind  $c_{\scriptscriptstyle V},\kappa_{\scriptscriptstyle S},\beta$  auf  $\alpha,c_{\scriptscriptstyle P},\kappa_{\scriptscriptstyle T}$ zurückgeführt!

# (3) Stabilitätsbedingungen

Anschaulich: Reaktion einer extensiven Variablen auf Änderung der entsprechenden intensiven Variablen muss positiv sein.

Thermodynamische Stabilität  $\hat{=}$  Konvexität/Konkavität der Potentiale.

Speziell: U(S, V, N) konvex bzw.  $N \cdot u(s, v)$  konvex

 $\Rightarrow$  Matrix der 2. Ableitungen muss positiv definit sein

$$\Leftrightarrow \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} & \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} & \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \end{pmatrix} = N \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

$$\stackrel{(4.27)}{=} N \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} \big|_{V,N} & \frac{\partial T}{\partial V} \big|_{S,N} \\ -\frac{\partial P}{\partial S} \big|_{V,N} & -\frac{\partial P}{\partial V} \big|_{S,N} \end{pmatrix} \text{ positiv definit}$$

 $\begin{array}{l} \Rightarrow \text{ Diagonal elemente und Determinante positiv.}} \\ ( \begin{array}{c} A \text{ positiv definit } \Rightarrow A_{ii} = \langle e_i | A | e_i \rangle > 0 \; \forall i \text{ in allen Bezugssystemen } \checkmark \\ \text{Speziell: Eigenwerte positiv } \Rightarrow \text{ Determinante positiv } \checkmark \end{array} ) \\ \Rightarrow \begin{array}{c} \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_{V,N} \propto \frac{1}{c_V} \geq 0; \quad -\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{S,N} \propto \frac{1}{\kappa_S} \geq 0 \quad \Rightarrow c_V \geq 0, \kappa_S \geq 0. \end{array} \right.$ 

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} |_{V,N} & \frac{\partial T}{\partial V} |_{S,N} \\ -\frac{\partial P}{\partial S} |_{V,N} & -\frac{\partial P}{\partial V} |_{S,N} \end{vmatrix} = \frac{\partial (T,-P,N)}{\partial (S,V,N)} = -\frac{\partial (T,P,N)}{\partial (T,V,N)} \frac{\partial (T,V,N)}{\partial (S,V,N)} \\ = -\frac{\partial P}{\partial V} |_{T,N} \cdot \frac{\partial T}{\partial S} |_{V,N} \propto \frac{1}{\kappa_T} \frac{1}{c_V} \ge 0 \quad \Rightarrow \kappa_T \ge 0$$

Kombiniert mit den Relationen (4.42) und (4.43)

$$\Rightarrow \text{Stabilitätsbedingungen} \qquad \begin{bmatrix} c_P \ge c_V \ge 0\\ \kappa_T \ge \kappa_S \ge 0 \end{bmatrix}$$
(4.44)

<u>Bemerkung</u>:  $\kappa_T, \kappa_S \ge 0$  sichert auch <u>mechanische Stabilität</u> (Volumen verringert sich, wenn Druck erhöht wird)

# (4) <u>Verhalten bei $T \to 0$ </u>

4. Entropiepostulat: (Nernstsches Theorem)

$$\frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,N} = T(S,V,N) = 0 \Rightarrow S = 0$$
 (siehe (4.4))

Daraus folgt auch:  $\lim_{T \to 0} S(T, P, N) = 0$ ,  $\lim_{T \to 0} S(T, V, \mu) = 0$  etc.

$$(\lim_{T \to 0} S(T, P, N) = \lim_{T \to 0} S(T, V(T, P, N), N) = 0 \quad \text{etc.} )$$

Folgerungen:

• 
$$\lim_{T \to 0} c_V = 0$$
 und  $\lim_{T \to 0} c_P = 0$  (4.46)

(Grund: folgt schon daraus, dass  ${\cal S}(T=0)$  endlich ist.

$$\begin{split} \text{z.B. } c_V \colon S(T,V,N) &= S(0,V,N) + \int\limits_0^T \mathrm{d}T' \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N} = S(0,V,N) + N \int\limits_0^T \mathrm{d}T' \frac{c_V}{T'} \\ S \text{ endlich} \Rightarrow c_V \propto T^\epsilon \text{ mit } \epsilon > 0 \text{ für } T \to 0; \ c_P \text{ analog. } \checkmark \end{split}$$

• 
$$\lim_{T \to 0} \alpha = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{T \to 0} \beta = 0 \quad (4.47)$$

$$(\text{Grund: } \alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N} \underset{\text{relation}}{\overset{\text{maxwell}}{\text{relation}}} - \frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,N} = 0, \text{ da } S(T = 0, P, N) \equiv 0 \forall P, N.$$

$$\beta = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V,N} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{T,N} = 0, \text{ da } S(T = 0, V, N) \equiv 0 \forall V, N. )$$

• Nullpunkt T = 0 mit adiabatischer Expansion nicht erreichbar!

Dazu: Zeige zunächst im Grenzwert  $T \rightarrow 0$ :

$$U = U_0(V, N) + \mathcal{O}(T^{1+\epsilon}) ; F = U_0(V, N) + \mathcal{O}(T^{1+\epsilon})$$
 (4.48)

(Grund: Aus U - F = TS folgt bereits  $U = F =: U_0$  für T = 0.

Weiterhin:  $\frac{\partial F}{\partial T} = -S \rightarrow 0$  bei  $T \rightarrow 0$ 

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (F + TS) = \underbrace{\frac{\partial F}{\partial T}}_{-S} + S + \underbrace{T \frac{\partial S}{\partial T}}_{Nc \to 0} \to 0 \text{ bei } T \to 0$$

 $\rightsquigarrow$  lineare Ordnung in T verschwindet.)

 $\sim U$ und Fidentisch und konstant bis zur Ordnung  $\mathscr{O}(T)$ NB: Analog gilt

 $H = H_0(P,T) + \mathscr{O}(T^{1+\epsilon}); \ G = H_0(P,T) + \mathscr{O}(T^{1+\epsilon}).$  Daraus folgt:

$$P(S, V, N) = P(T, V, N) \quad \text{bei} \quad T \to 0 \tag{4.49}$$

$$\begin{array}{l} (\text{Grund: } P(S,V,N) = -\frac{\partial U}{\partial V} \big|_{S,N} \underset{U(T(S,V,N),V,N)}{\underset{U(T(S,V,N),V,N)}{\underset{U(T(S,V,N),V,N)}{\underset{V(T(S,V,N),V,N)}{\underset{V(T(S,V,N),V,N)}{\underset{V(T(S,V,N),V,N)}{\underset{V(T(S,V,N),V,N)}{\underset{V(T(S,V,N),V,N)}{\underset{V(T(S,V,N),V,N)}{\underset{V(T(S,V,N),V,N)}}} - \frac{\partial U}{\partial V} \big|_{V,N} \frac{\partial T}{\partial V} \big|_{S,N} - \frac{\partial U}{\partial V} \big|_{T,N} \end{array}$$

101
- → Bei tiefen Temperaturen nähern sich alle Isobaren P = const.in der S - T Ebene der Linie S = T an,  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} \to 0$ .
- $\sim$  Eine Abkühlung nach  $T \rightarrow 0$  über eine Reihe aufeinanderfolgende Schritte von isothermer Kompression (von  $P_1$  nach  $P_2$ ) und adiabatischer Dekompression (von  $P_2$  nach  $P_1$ ) würde unendlich viele Schritte erfordern.



#### 4.4 Prozesse und zweiter Hauptsatz

#### 4.4.1 Prozessführung und Reversibilität

Prozess:  $\sum_{a}$  (Anfangszustand)  $\longrightarrow \sum_{e}$  (Endzustand) charakterisiert durch Anfangszustand, <u>Endzustand</u>, Prozessführung

Beispiel: Isotherme Ausdehnung eines Gases von  $V_a$  nach  $V_e$ 

- Quasistatische Prozessführung

		-	-		- Com
Contraction of the second			 	. 1	-
Val EP	)	102	 Vol		6
			 . 1.		IT

System ständig im Gleichgewicht. Zustandsänderungen lassen sich anhand der Fundamentalgleichungen verfolgen.

System leistet Arbeit:  $W = \int_{V}^{V_e} P \, \mathrm{d}V$ 

Zuführung der gleichen Arbeit kehrt Prozess um: <u>reversibel</u>. In quasistatischen Prozessen gilt differentielle Form des 1. Hauptsatzes:  $dU \stackrel{(4.6)}{=} \delta Q + \delta W$  mit  $\delta Q \stackrel{(4.19)}{=} T dS$  und  $\delta W \stackrel{(4.18)}{=} -P dV$ .

- Prozessführung im Nichtgleichgewicht ("Realer" Prozess)

2.8	1	Ubergang	duida.	Nichteleichgewicht
		0,0	1	
		tustand	Strike.	
enterne woud			मितिह	

System leistet keine Arbeit; Prozess nicht umkehrbar, ohne Arbeit von außen zuzuführen  $\rightarrow$  irreversibel

Entropieerhöhung, aber  $\Delta S \neq Q/T$  (Wärme muss nicht unbedingt fließen, z.B. im idealen Gas)

Allgemein: Diskutiere Prozesse in einem System  $\sum$ 

Betrachte Kombination  $\sum$  und "Umwelt"  $\mathfrak U$ 

Idealisiere  $\mathfrak{U}$  durch Kombination von Arbeits- und Wärmereservoir



(evtl. noch Teilchenreservoir hier nicht berücksichtigt). Reservoire seien immer im Gleichgewicht. Gesamtsystem  $\overline{\sum} = \sum \cup \mathfrak{U}$  sei abgeschlossen.

Dann: Induziere Prozess $\sum_a \longrightarrow \sum_e$ im Teilsystem  $\sum$ 

#### 4.4. PROZESSE UND ZWEITER HAUPTSATZ

• Quasistatische (reversible) Prozessführung

 $\hat{=}$  Pfad im thermod

= Pfad im thermodynamischen Zustandsraum  
Entropie im Gesamtsystem: 
$$dS = dS_{\Sigma} + dS_A + dS_B = 0$$
 (abge-  
schlossen) mit  $dS_A = 0$  (reines Arbeitsreservoir) ;  $dS_B = -\frac{\delta Q}{T}$ 

Plant

$$\Rightarrow \boxed{\mathrm{d}S_{\Sigma} = \frac{\delta Q}{T_B}} \quad , \quad \left| \Delta S_{\Sigma} = \int_{a}^{e} \frac{\delta Q}{T} \right| \quad \begin{array}{c} (\delta Q : \text{ausge-tausche Wärme})^{4.50} \\ \text{tausche Wärme} \end{array}$$

• Nichtgleichgewichts-Zustandsänderung (irreversibel)

Gesamtentropie:  $\Delta S = \Delta S_{\Sigma} + \Delta S_A + \Delta S_B$ 

- 3. Postulat (4.3):  $\Delta S \ge 0$ , sonst läuft Prozess nicht ab. (4.51)
  - (Speziell:  $\Delta S > 0 \Rightarrow$  irreversibel, denn umgekehrte Richtung ist dann nicht möglich.)

$$\Delta S_A = 0 \quad \text{(Arbeits reservoir), } \Delta S_B = \int_a \mathrm{d}S_B = -\int \frac{\delta Q}{T}$$
$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{\Sigma} \ge \int \frac{\delta Q}{T}} \tag{4.52}$$

#### 4.4.2Wärmekraftmaschinen und 2. Hauptsatz

Definition einer Wärmekraftmaschine: Maschine, die Wärme in Arbeit umsetzt, ohne sich dabei selbst zu verändern.

(also: Kreisprozess, der immer wieder in den Ausgangszustand zurückkehrt)

1. Versuch, eine Wärmekraftmaschine zu konstruieren

$$\Delta S = \underbrace{\Delta S_{\Sigma}}_{\text{(Maschine ändert sich nicht)}} + \underbrace{\Delta S_A}_{\text{(reines Arbeitsreservoir)}} + \underbrace{\Delta S_B}_{=0} \overset{(4.51)}{= -\frac{Q}{T_B}} (4.53)$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\Sigma} = Q + W = 0 \quad (\text{denn Maschine soll sich ja nicht ändern)}$$

$$\Rightarrow \Delta S_B \ge 0 \Rightarrow Q \le 0 \Rightarrow W \ge 0$$

- $\sim$  Maschine kann nur Arbeit in Wärme umwandeln, nicht umgekehrt! (als Wärmekraftmaschine ziemlich untauglich!)
- $\sim$  1. Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

Es gibt kein perpetuum mobile 2. Art, (nach Planck, Kelvin): (4.55)das nichts tut als einem Wärmereservoir Wärme zu entziehen und dabei Arbeit zu leisten.



2. Versuch, eine Wärmekraftmaschine zu konstruieren

Realisierung einer Wärmekraftmaschine mit optimalem Wirkungsgrad

 $\begin{array}{c|c} \hline & Carnot-Prozess: (Sadi Carnot 1796-1832)\\ \hline & Gedankenexperiment (1824)\\ mit idealem Gas (\Rightarrow U \propto T) durchzuführen,\\ Reversibler Kreisprozess,\\ alle Zustandsänderungen quasistatisch\\ \hline \\ \hline \\ \end{array}$ 

Bilanz:

- (a) (adiabatische) Kompression:  $\Delta S_a = 0 \Rightarrow Q_a = 0 \Rightarrow W_a = \Delta U_a$
- (b) (isotherme) Expansion:  $\Delta U_b = 0 \Rightarrow W_b = -Q_b = -\Delta S_b \cdot T_1$
- (c) (adiabatische) Expansion:  $\Delta S_c=0 \Rightarrow Q_c=0 \Rightarrow W_c=\Delta U_c=-\Delta U_a$
- (d) (isotherme) Kompression:  $\Delta U_d=0 \Rightarrow W_d=-Q_d=-\Delta S_d\cdot T_2=\Delta S_b\cdot T_2$

$$\Rightarrow W = W_a + W_b + W_c + W_d = \Delta S_b (T_2 - T_1); \ Q_1 = Q_b = \Delta S_b \cdot T_1$$
$$\Rightarrow \eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 - T_2/T_1 \quad \checkmark$$

 $\rightsquigarrow \underline{\text{Fazit}}$ :

- Wärmekraftmaschinen sind möglich, aber nur, wenn (mindestens) zwei Wärmereservoirs daran beteiligt sind. (4.57)
- 2. Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

Der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine ist maximal  $\eta = 1 - T_2/T_1$  (4.58)

Bemerkung: Nach ähnlichem Prinzip wie die Wärmekraftmaschine kann man auch eine Wärmepumpe konzipieren, die Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Körper transferiert: Aus:  $-W \le (1 - T_2/T_1)Q_1$  und  $Q_2 \le -(T_2/T_1)Q_1$ 

- folgt:  $Q_2 > 0$  und  $Q_1 < 0$  ist möglich, wenn der Maschine zusätzlich die Arbeit  $W \ge (1 - T_2/T_1) \cdot |Q_1|$  zugeführt wird. Spontan (ohne Zufuhr von Arbeit) ist Wärmetransfer nicht möglich.
- $\sim$  3. Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

(nach	Clausius):	Wärme kann nicht von selbst von	(4.50)
einem	kälteren zu	einem wärmeren Körper fließen.	(4.09)

 $\Rightarrow 3 \text{ äquivalente Formulierungen des 2. Hauptsatzes}$ Alle diese Formulierungen sind letztlich eine Konsequenz des dritten <u>Entropiepostulats (4.3)</u>: Die Entropie in einem isolierten System stellt sich im Gleichgewicht maximal ein.

#### 4.4.3 Diskussion: Muss der zweite Hauptsatz gelten?

Maxwellscher Dämon (Maxwell, Theorie der Wärme)



Tür: langsame Atome werden von links nach rechts gelassen, schnelle von rechts nach links.

Problem: Praktische Realisierung?

Verwandte Konstruktion



Klapptür: Öffnet sich nur, wenn Atom dagegenstößt, schließt dann wieder → Sammeln sich dann alle Atome rechts? Dann könnte mit dem Druckunterschied Arbeit verrichtet werden.

Problem: Klapptür muss sehr weich sein (mikroskopisch). Fluktuiert, ist auch mal so offen.

Feynmansche Ratsche



Teilchen links stoßen zufällig gegen das Rad. Dieses kann sich wegen Kopplung an Ratsche rechts nur in eine Richtung drehen.

Frage: Kann damit Arbeit verrichtet werden?

Antwort:

 $T_1 = T_2 \rightarrow \text{Nein}$ 

Feder der Ratsche muss sehr weich sein, fluktuiert, gelegentlich Bewegung in Gegenrichtung

 $T_1 > T_2 \rightarrow$ Ja: "Brownian ratchet" aktuelles Forschungsgebiet (aber OK mit 2. Hauptsatz)

#### 4.5 Nicht einfache Systeme

#### 4.5.1 Allgemeine Bemerkungen

Bis jetzt: "Einfache Systeme": Charakterisiert durch N, V, E = UJetzt: Weitere charakteristische Größen

(a) Formale Beschreibung

Einbau über 1. Entropiepostulat (4.1) Erweiterung des <u>Zustandsraums</u> um weitere Koordinaten Aufstellung einer geeigneten Fundamentalform Der Rest geht von allein.

Beispiele:

- (i) <u>Verschiedene Teilchensorten</u> Zustandsvariablen:  $U, V, N_1 \dots N_l$ Fundamentalform:  $dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{l} \mu_i dN_i$
- (ii) <u>Oberflächen</u>
  - Zustandsvariablen: U, V, N, A (Fläche) Fundamentalform:  $dU = TdS - PdV + \mu dN + \sigma dA$

Oberflächenspannung

(iii) Magnetisierung

Zustandsvariablen: U, V, N, M (Magnetisierung) Fundamentalform:  $dU = TdS - PdV + \mu dN + \vec{H}_0 d\vec{M}$ oder  $dU = TdS - PdV + \mu dN + \int d\vec{r}\vec{H}_0 d\vec{B}$ (je nach Fragestellung; mehr dazu in Abschnitt 4.5.3)

#### (b) Interpretation

Formale Aufstellung "einfach"! Wichtig: Interpretation der Fundamentalform.  $\rightsquigarrow$  Man kommt doch nicht darum herum, sich in jedem Einzelfall mit der <u>Physik</u> des Systems auseinanderzusetzen.

Dazu: Erinnerung an Abschnitt 2.4.1 auf Seite 45:

 $N,V,E\colon$ "natürliche Variablen" des Systems

-  $\underline{\text{extensiv}}$ 

(damit ist Entropie extensiv, sind Ensembles äquivalent etc.)

- in isolierten Systemen (einzige) Erhaltungsgrößen

(damit Ergodentheorem greift. Erhaltungsgröße schränkt zugänglichen Phasenraum ein, aber innerhalb dieser Einschränkung wird er gleichmäßig aufgesucht.

 $\rightarrow$ Voraussetzung für Anwendung des Jaynesschen Prinzips)

- Wie ist das hier?
- \* <u>Extensiv</u>?
  - (i) <u>Teilchenzahlen</u>  $\checkmark$
  - (ii) <u>Oberflächen</u>  $\checkmark$

Oberflächenergie ist zwar nicht proportional zum Volumen – aber trotzdem <u>additiv</u>, und nur das zählt.

106

(iii) Magnetisierung  $(\checkmark)$ 

(Magnetisierung extensiv. Energie u.U. nicht mehr extensiv, da magnetische Dipolwechselwirkungen wie  $1/r^3$  abfallen  $\rightarrow$  gerade eben langreichweitig. Spielen aber oft keine grosse Rolle).

- \* Erhaltungsgröße?
  - (i) <u>Teilchenzahlen</u>: nicht unbedingt (z.B. chemische Reaktionen), aber immerhin potentielle Erhaltungsgrößen.

⇒ Man kann unabhängige Reservoire anschließen, in denen (bei Abschaltung der Kopplung) Teilchenzahlen erhalten sind. ~ Damit kann chemisches Potential eingestellt werden. (Beispiel, wo das nicht möglich ist: Hohlraumstrahlung → Photonenzahl nie erhalten →  $\mu = 0$ )

(ii) <u>Oberflächen</u>: Noch am ehesten

(Aber: Oberfläche könnte auch makroskopisch wellig sein)

(iii) Magnetisierung: Nein!

Aber: Magnetisierung kann trotzdem relevante Zustandsgröße sein, aus zwei (unabhängigen) Gründen.

- Kann über externe (physikalisch reale) Magnetfelder H kontrolliert werden. Motivation für die Einführung der Zustandsgröße M dann nicht aus der Physik isolierter Systeme (wie bisher), sondern aus der Physik von Systemen im Feld H. "Innere Energie" U gehört zu einem hypothetischen isolierten System, in dem die Magnetisierung festgehalten ist.
- Es kann <u>Ferromagnetismus</u> auftreten: System magnetisiert spontan <u>und behält diese Magnetisierung über makroskopi</u>schen Zeitraum bei.

 $\sim$  <u>Ergodizitätsbrechung</u>: Zugänglicher Phasenraum eingeschränkt, wie bei Anwesenheit einer Erhaltungsgröße. Motivation für Einführung der Zustandsgröße M dann aus dieser Ergodizitätsbrechung.

 NB: Ergodizitätsbrechung ist charakteristisch für <u>Phasenübergang</u>, siehe Kapitel 5. Auch zur thermocynamischen Beschreibung anderer Phasenübergänge werden oft zusätzliche extensive Zustandsgrößen eingeführt, – unabhängig davon, ob die zugehörige konjugierte intensive Variable experimentell realisierbar ist.

#### Fazit:

Im Gegensatz zu anderen Vorlesungen (Mechanik, Quantenmechanik etc.) darf man "Bedingungen" hier nicht zu starr fordern.

Es kommt darauf an, dass man versteht, <u>wozu</u> man sie braucht, und ob Schlussfolgerungen nach wie vor gezogen werden können.

 $\sim$  Physikalisches Verständnis des Systems, nicht starre Axiomatik!

#### 4.5.2 Chemische Reaktionen

Eine der wichtigsten Anwendungen der Thermodynamik  $\rightarrow$  Basis der physikalischen Chemie !

#### 4.5.2.1 Charakterisierung von Reaktionen

Beispiel: Knallgas

 $\begin{array}{lll} \mbox{Reaktion:} & 2{\rm H}_2+{\rm O}_2\rightleftharpoons 2{\rm H}_2{\rm O} \\ \mbox{Alternativ:} & 2{\rm H}_2{\rm O}-2{\rm H}_2-{\rm O}_2\rightleftharpoons 0 \\ \mbox{Reaktions}\underline{{\rm laufzahl}}\;\Delta\tilde{N}{\rm :}\;\mbox{Anzahl}\;\mbox{Reaktionen} \\ & \Delta N_{{\rm H}_2}=-2\Delta\tilde{N} \\ & \Delta N_{{\rm O}_2}=-\Delta\tilde{N} \\ & \Delta N_{{\rm H}_2{\rm O}}=2\Delta\tilde{N} \end{array}$ 

Allgemeiner:

 $\begin{array}{rll} \mbox{Reaktion:} & \sum_{l} \nu_l \; x_l \rightleftharpoons 0 \\ & x_l: \mbox{Substanzen (H_2, \; O_2, \; H_2 O)} \\ & \nu_l: \; \mbox{stöchiometrische Koeffizienten} \\ & \nu_l > 0: \; \; \widehat{=} \; \; \mbox{Reaktionsprodukte} \\ & \nu_l < 0: \; \; \widehat{=} \; \; \mbox{Reaktionslaufzahl:} \\ & \Delta N_l = \nu_l \Delta \tilde{N} \end{array}$ 

#### 4.5.2.2 Thermodynamische Beschreibung

\* <u>Zustandsraum</u>: Bestimmt durch <u>Anfangszustand</u>  $\{N_l^0\}$ Mögliche  $N_l$  erfüllen:  $N_l = N_l^0 + \nu_l \Delta \tilde{N} \ge 0$   $\sim \underline{ein}$  freier Parameter  $(\Delta \tilde{N})$ Bedingungen  $N_l \ge 0 \quad \forall l \rightarrow \text{Ränder}$   $dN_l = \nu_l d\tilde{N}$ (4.60) \* <u>Häufig günstiges Ensemble</u>: Konstanter <u>Druck</u> und <u>Temperatur</u>  $\sim \underline{\text{Freie Enthalpie}} G(T, P, N_1 \dots N_M)$ Dann gilt  $G = \sum \mu_l N_l$  mit  $\mu_l(T, P, N_1 \dots N_M)$   $(\text{den: } G - \sum_l \mu_l N_l = \Delta(T, P, \mu_1, \dots, \mu_l) = 0, \text{ da extensiv}).$   $\rightarrow \frac{\partial G}{\partial N} = \sum \mu_l \nu_l$ (4.62) \* <u>Möglichkeiten</u>:

- Minimum am Rand (rechts/links)
  - $\sim$  Reaktion läuft vollständig ab
  - Einer der Partner  $N_l$  stirbt aus
  - $\rightarrow$  Gleichgewicht "ganz rechts"/"ganz links"

#### 4.5. NICHT EINFACHE SYSTEME

• Minimum in der Mitte

$$\xrightarrow{} \text{Gleichgewichtsbedingung:} \\ \mathrm{d}G = \sum_{l} \underbrace{\frac{\partial G}{\partial N_{l}}}_{\mu_{l}} \underbrace{\mathrm{d}N_{l}}_{\nu_{l}\mathrm{d}\tilde{N}} = (\sum_{l} \mu_{l}\nu_{l})\mathrm{d}\tilde{N} = 0 \;\forall \mathrm{d}\tilde{N} \\ \Rightarrow \underbrace{\sum_{l} \mu_{l}\nu_{l} = 0}_{l} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\frac{\partial G}{\partial \tilde{N}} = 0}$$
(4.63)

Zusätzliche Forderung:  $\frac{\partial^2 G}{\partial N^2} > 0$  (da *G* Minimum).

#### 4.5.2.3 Gleichgewichtsverschiebungen

Betrachte nun die Änderung des Gleichgewichts, wenn Druck oder Temperatur erhöht werden, im Fall, dass das Gleichgewicht in der Mitte ist.

Allgemein: 
$$(\sum_{l} \mu_{l}\nu_{l}) \equiv 0 \Rightarrow d(\sum_{l} \mu_{l}\nu_{l}) = 0$$
  

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}(\sum_{l} \mu_{l}\nu_{l})dT + \frac{\partial}{\partial P}(\sum_{l} \mu_{l}\nu_{l})dP + \underbrace{\sum_{m} \frac{\partial}{\partial N_{m}}(\sum_{l} \mu_{l}\nu_{l})dN_{m}}_{=\sum_{m} \frac{\partial N_{m}}{\partial N} \sum_{n} \sum_{l} \mu_{l}\nu_{l})d\tilde{N}} = 0$$

$$=\sum_{m} \frac{\partial N_{m}}{\partial N} \sum_{n} \sum_{l} \mu_{l}\nu_{l} d\tilde{N} = \frac{\partial}{\partial \tilde{N}} (\sum_{l} \mu_{l}\nu_{l})d\tilde{N}$$

$$\stackrel{(4.62)}{\Rightarrow} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial \tilde{N}} dT + \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial G}{\partial \tilde{N}} dP + \frac{\partial}{\partial \tilde{N}} \frac{\partial G}{\partial \tilde{N}} d\tilde{N} = 0$$

$$(4.65)$$

(i) T = const., P wird erhöht

$$\left(\frac{\mathrm{d}\tilde{N}}{\mathrm{d}P}\right)_{T} \stackrel{(4.65)}{=} -\frac{\partial^{2}G}{\partial P\partial\tilde{N}} \middle/ \underbrace{\frac{\partial^{2}G}{\partial\tilde{N}^{2}}}_{>0 \text{ wg.}(4.64)} \propto -\frac{\partial^{2}G}{\partial P\partial\tilde{N}} = -\sum_{l} \underbrace{\frac{\partial V}{\partial N_{l}}}_{v_{l}} \underbrace{\frac{\mathrm{d}N_{l}}{\mathrm{d}\tilde{N}}}_{v_{l}} \underbrace{\frac{\mathrm{d}N_{l}}{\mathrm{d}\tilde{N}}}_{v_{l}}$$
Also:  $\left(\frac{\mathrm{d}\tilde{N}}{\mathrm{d}P}\right)_{T} \propto -\sum v_{l}\nu_{l}$  ( $v_{l}$ : Molvolumen)

 $\Rightarrow$  Falls Reaktions produkte mehr Platz brauchen  $\rightsquigarrow$  Gleichgewicht verschiebt sich nach links. Ander enfalls: nach rechts.

 $\Rightarrow$  Druckerhöhung  $\leftrightarrow$  System schrumpft.

(ii) 
$$P = \text{const.}, T \text{ wird erhöht}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\tilde{N}}{\mathrm{d}T}\right)_{P} \stackrel{(4.65)}{=} -\frac{\frac{\partial^{2}G}{\partial T\partial\tilde{N}}}{\frac{\partial^{2}G}{\partial N^{2}}} \stackrel{(4.64)}{\propto} -\frac{\partial^{2}G}{\partial T\partial\tilde{N}} = -\sum_{l} \frac{\partial^{2}G}{\partial N_{l}\partial T} \cdot \frac{\mathrm{d}N_{l}}{\mathrm{d}\tilde{N}} = \sum_{l} \frac{\partial S}{\partial N_{l}} \frac{\mathrm{d}N_{l}}{\mathrm{d}\tilde{N}}.$$
And appropriate gift für Population (bei  $T$  = const.  $R$  = const.):

Andererseits gilt für Reaktion (bei T = const., P = const.):  $\mathrm{d}S = \sum_{l} \frac{\partial S}{\partial N_l} \mathrm{d}N_l = \frac{\delta Q}{T},$ 

wobe<br/>i $\delta Q$ : Wärme, die während der Reaktion entsteh<br/>t $(\delta Q<0)$ oder verbraucht wird  $(\delta Q>0).$ 

Also:  $\left(\frac{\mathrm{d}\tilde{N}}{\mathrm{d}T}\right)_P \propto \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\mathrm{d}\tilde{N}}$ 

- Falls Wärme <u>verbraucht</u> wird (<u>endotherme</u> Reaktion)  $\rightarrow$  Gleichgewicht verschiebt sich bei Temperaturerhöhung nach <u>rechts</u>.
- Falls Wärme <u>entsteht</u> (<u>exotherme</u> Reaktion)  $\rightarrow$  Gleichgewicht verschiebt sich bei Temperaturerhöhung nach <u>links</u>.
- $\Rightarrow$  Wirkt der Temperaturänderung entgegen!

#### 4.5.2.4 Das Prinzip von Le Châtelier

Verallgemeinerung der Überlegungen von 4.5.2.3 (Le Châtelier, 1888) Im Wesentlichen empirisch Auch: "Prinzip des kleinsten Zwanges"

Das Prinzip

Übt man auf auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung einer Zustandsvariablen einen Zwang aus, so ändern sich die anderen Zustandsparameter von selbst derart, dass sich dieser Zwang vermindert: Die Gleichgewichtsverschiebung schwächt also die Wirkung des äußeren Einflusses ab.

Beispiele:

- 1. Chemische Reaktionen, Fall (i) von oben: Erhöht man den Druck, weicht das System so aus, dass die volumenverkleinernde Reaktion gefördert wird und umgekehrt.
- 2. Chemische Reaktionen, Fall (ii) von oben: Erhöht man die Temperatur, wird die wärmeliefernde Reaktion zurückgedrängt und umgekehrt.
- 3. Chemische Reaktionen: Ändert man die Konzentration, indem man z.B. ein Produkt entfernt, so reagiert das System, indem es dieses Produkt nachproduziert.
- 4. Schmelzgleichgewicht zwischen einer flüssigen und einer festen phase: Bei Drucksteigerung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der spezifisch schwereren Phase. Da die spezifisch schwerere Phase in der Regel die feste ist, kann man also die flüssige Phase bei erhöhter Temperatur durch Drucksteigerung zum Erstarren bringen. Beim Wasser ist die feste Phase leichter, daher lässt sich Eis durch Druckerhöhung schmelzen.
- 5. Löslichkeit: Bei Druckerhöhung erhöht sich die Löslichkeit eines Stoffes, falls sein Molvolumen im ungelösten Zustand größer ist als im gelösten Zustand und umgekehrt.
- 6. Löslichkeit: Bei Temperaturerhöhung erhöht sich die Löslichkeit, wenn beim Lösen Wärme frei wird, und umgekehrt.

#### 4.5.3 Elektromagnetische Zustandsgrößen

Betrachte nun System unter Einfluss äußerer statischer elektromagnetischer Felder. (statisch  $\leftrightarrow$  Gleichgewicht möglich).

#### 4.5.3.1 Elektromagnetische Felder in Medien

(Kurzer Abriss – siehe Vorlesung "Klassische Feldtheorie").

(a) <u>Elektrostatik</u>



Beschreibung: 
$$\vec{E} = \vec{D} - 4\pi\vec{p}$$
 (4.66)  
mit  $\vec{D}$ : "Dielektrische Verschiebung".  
Für dünne Platten ist  $\vec{D} = \vec{E}_a$   $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$   
(angelegtes Feld wird nicht gestört).

• <u>Langreichweitig</u>: Zusätzliche Beiträge zu  $\vec{E}$  von den elektrischen Feldern der orientierten Dipole.

Beschreibung: Modifizierte Maxwellgleichungen:

Für allgemeine Probenformen ist  $\vec{D} \neq \vec{E}_a$  und erfüllt  $\nabla \vec{D} = 4\pi \rho$  (mit nach wie vor  $\nabla \times \vec{E} = 0$ ).

#### (b) Magnetostatik

\* <u>Situation</u>

Maxwellgleichungen:  $\nabla \times \vec{B}_a = \frac{4\pi}{c} \rho, \ \nabla \vec{B}_a = 0$ 



Magnetisierbare Probe

$$\bigcirc$$

Lokale Magnetisierungsdichte  $\vec{m}(\vec{r})$ Magnetisierung:  $\vec{M} = \int d\vec{r} \, \vec{m}$ 

Probe verändert wieder Feld.

#### \* Veränderungen

• Direkte lokale Rückwirkung der magnetischen Momente.

Beschreibung: $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{m}$	(4.67)
Für lange, dünne Proben ist $\vec{H} = \vec{B}_a$ (angelegtes Feld wird nicht gestört).	<u>→ H=Bo</u>
Langreichweitige dipolare Zusatzfelder zum Mag	gnetfeld.

Allgemein ist normalerweise  $\vec{H} \neq \vec{B}_a$ Modifizierte Maxwellgleichungen:  $\nabla \times H = \frac{4\pi}{c}\vec{j}$  mit  $\nabla B = 0$ .

#### (c) Zeitlich veränderliche Felder

Im Prinzip gleiche Behandlung mittels  $\vec{p}, \vec{m}, \vec{D}, \vec{H}$ . "Makroskopische Maxwellgleichungen":

$$\begin{aligned} \nabla \vec{B} &= 0 & \nabla \times \vec{H} - \frac{1}{c} \partial_t \vec{D} &= \frac{4\pi}{c} \vec{j} \\ \nabla \vec{D} &= 4\pi\rho & \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \partial_t \vec{B} &= 0 \end{aligned} \tag{4.68}$$

#### 4.5.3.2 Thermodynamik: Mikroskopischer Zugang

Zunächst: Zugang/Ansatz über statistische Physik

\* Ausgangspunkt

Betrachte Medien mit festen elektrischen Dipolen  $\vec{d_i}$  und magnetischen Momenten  $\vec{\mu_i}$ , die im elektromagnetischen Feld ausgerichtet werden.  $\rightarrow$  Polarisation  $\vec{P} = \sum_i \vec{d_i}$ , Magnetisierung  $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu_i}$  (extensiv). Lege äußere statische Felder  $\vec{E_a}$  und/oder  $\vec{B_a}$  an.  $\sim$  Direkte Wechselwirkungsenergie zwischen Feld und Probe:

$$E_{\rm WW} = -\vec{P}\vec{E}_a - \vec{M}\vec{B}_a. \tag{4.69}$$

Bemerkungen dazu:

- Tatsächliche Felder  $\vec{D}$ ,  $\vec{H}$  lokal i.A. anders als  $\vec{E}_a$ ,  $\vec{B}_a$  (vgl. 4.5.3.1). Aber: Beiträge  $-\vec{P}(\vec{D}-\vec{E}_a) - \vec{M}(\vec{H}-\vec{B}_a)$  beschreiben Wechselwirkungen <u>zwischen</u> Dipolen: Werden besser direkt als solche behandelt.
- Möglichkeit von <u>induzierten</u> Dipolen (Diamagnetismus, van-der-Waals Beiträge) hier vernachlässigt. Kann berücksichtigt werden, aufwendiger, im Grundsatz gleiches Ergebnis.
- \* Statistische Physik

Hamiltonoperator:  $H = H_0 - \vec{P}\vec{E}_a - \vec{M}\vec{B}_a$ 

(Elektrischer Dipolbeitrag  $\vec{P}\vec{E_a}$ : Elektrostatik, Multipolentwicklung

Magnetischer Dipolbeitrag  $\vec{M}\vec{B}_a$ : Kann näherungsweise aus Pauli-Gleichung hergeleitet werden (siehe z.B. Schwabl, statistische Mechanik)

 $H_0$  enthält ggf. auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen).

- $$\begin{split} & \sim \text{Kanonische Zustandssumme: } Z_K = \operatorname{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H}) = \operatorname{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta (H_0 \vec{P}\vec{E}_a \vec{M}\vec{B}_a)}). \\ & \text{Freie Energie: } F(T,V,N,\vec{E}_a,\vec{B}_a) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_K. \\ & \text{Mittlere Energie: } \langle \mathscr{H} \rangle = \frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta} = F T \frac{\partial F}{\partial T}. \\ & \text{Mittlere Polarisation: } \langle \vec{P} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_K}{\partial \vec{E}_a} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{E}_a}. \\ & \text{Mittlere Magnetisierung: } \langle \vec{M} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_K}{\partial \vec{B}_a} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{B}_a}. \end{split}$$
- \* <u>Fundamentalformen</u>

Freie Energie:  $dF = -SdT - PdV + \mu dN - \vec{P}d\vec{E}_a - \vec{M}d\vec{B}_a$ Legendretransformationen  $\sim$  Energie  $E(S, V, N, \vec{E}_a, \vec{B}_a) = F + TS = \langle \mathscr{H} \rangle$ mit  $dE = TdS - PdV + \mu dN - \vec{P}d\vec{E}_a - \vec{M}d\vec{B}_a$ "Innere Energie"  $U(S, V, N, \vec{P}, \vec{M}) = E + \vec{P}\vec{E}_a + \vec{M}\vec{B}_a$ mit der neuen Gibbschen Grundform

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \vec{E}_a d\vec{P} + \vec{B}_a d\vec{M}.$$
 (4.70)

NB:  $U(S, V, N, \vec{P}, \vec{M})$  gehört zu einem <u>hypothetischen</u> System mit vorgegebenem  $\vec{P}$  und  $\vec{M}$ . Falls es keine induzierten Dipole gibt, wäre U die Energie eines solchen Systems in Abwesenheit äußerer Felder  $\vec{E}_a, \vec{B}_a$ .

#### 4.5.3.3 Thermodynamik: Makroskopischer Zugang

Zugang über Maxwellgleichungen.

\* Ausgangspunkt: Elektromagnetische Arbeit

Energiebilanzgleichung in Medien (siehe auch Theorie IV)

$$\underbrace{\vec{j}\vec{E}}_{\text{Leistungsdichte}} + \frac{1}{4\pi} (\vec{E}\partial_t \vec{D} + \vec{H}\partial_t \vec{B}) + \nabla \underbrace{\frac{c}{4\pi} (\vec{E} \times \vec{H})}_{\text{Leistungsdichte}} = 0 \quad (4.71)$$

Fluss(Poynting-Vektor)

(Herleitung aus makroskopischen Maxwell-Gleichungen:  $\vec{j}\vec{E} = \frac{c}{4\pi} (\nabla \times \vec{H} - \frac{1}{c}\partial_t \vec{D})\vec{E} = \frac{c}{4\pi} \left[ \nabla (\vec{H} \times \vec{E}) + \vec{H} \underbrace{(\nabla \times \vec{E})}_{-\frac{1}{c}\partial_t \vec{B}} \right] - \frac{1}{4\pi} \vec{E} \partial_t \vec{D} \quad \checkmark \quad )$ 

 $\Rightarrow$  Arbeit in abgeschlossenem Volumen (keine Flüsse an Oberfläche)

$$\delta W_{\text{el.mag.}} = -dt \int d\vec{r} \, \vec{j} \vec{E} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \, (\vec{E} \, \delta \vec{D} + \vec{H} \, \delta \vec{B}) \tag{4.72}$$

Daraus kann man äquivalente Ausdrücke ableiten, die sich als Ausgangspunkt für thermodynamische Behandlung besser eignen:

$$\delta W_{\text{el.mag.}}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left( \vec{E} \,\delta \vec{E}_a + \vec{B}_a \,\delta \vec{B} \right) \tag{4.73}$$

$$\delta W_{\text{el.mag.}}^{(2)} = \delta E_a^{\text{Feld}} + \int \mathrm{d}\vec{r} \left( -\vec{p}\,\delta\vec{E}_a + \vec{B}_a\,\delta\vec{m} \right) \tag{4.74}$$

mit  $E_a^{\text{Feld}} = \frac{1}{8\pi} \int d\vec{r} (\vec{E}_a^2 + \vec{B}_a^2)$ : Energie des äusseren Feldes bei Abwesenheit der Probe ( $\rightsquigarrow$  probenunabhängiger Beitrag).

$$\begin{array}{l} (\text{Herleitung: Definitions} \ \vec{f}_{E} = \vec{D} - \vec{E}_{a}, \vec{f}_{B} = \vec{H} - \vec{B}_{a} \\ \text{Wegen } \nabla \vec{D} = \nabla \vec{E}_{a} = 4\pi\rho, \nabla \times \vec{H} = \nabla \times \vec{B}_{a} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}, \ \text{folgt: } \nabla \vec{f}_{E} = 0, \nabla \times \vec{f}_{B} = 0. \\ \text{Wegen } \nabla \times \vec{E} = \nabla \times \vec{E}_{a} = \nabla \times \vec{f}_{B} = 0 \ \text{folgt: } \exists \ \text{Potentiale } \Phi, \Phi_{a}, \Psi \\ \text{mit } \vec{E} = -\nabla \Phi, \ \vec{E}_{a} = -\nabla \Phi_{a}, \ \vec{f}_{B} = -\nabla \Psi. \\ \text{Damit ist mit } (4.72), \ (4.73) \\ \delta W_{\text{el.mag.}} - \delta W_{\text{el.mag.}}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ \vec{E} \, \delta \vec{f}_{E} + \vec{f}_{B} \, \delta \vec{B} \right] = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ (\nabla \Phi) \, \delta \vec{f}_{E} + (\nabla \Psi) \, \delta \vec{B} \right] \\ = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ \Phi \, \delta \left( \nabla \vec{f}_{E} \right) + \Psi \, \delta \left( \nabla \vec{B} \right) + \underbrace{\text{Oberflächenterme}}_{\text{verschwinden}} = 0 \quad \checkmark \\ \text{Weiterhin: } \delta E_{a}^{\text{Feld}} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ \vec{E}_{a} \, \delta \vec{E}_{a} + \vec{B}_{a} \, \delta \vec{B}_{a} \right] \\ \Rightarrow \delta W_{\text{el.mag.}}^{(2)} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ \vec{E}_{a} - 4\pi\vec{p} \right] \delta \vec{E}_{a} + \vec{B}_{a} \, \delta (\vec{B}_{a} + 4\pi\vec{m}) \right] \\ \Rightarrow \delta W_{\text{el.mag.}}^{(1)} - \delta W_{\text{el.mag.}}^{(2)} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ \vec{f}_{E} \, \delta (\nabla \Phi_{a}) + \vec{B}_{a} \, \delta (\nabla \Psi) \right] \\ = -\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ \vec{f}_{E} \, \delta (\nabla \Phi_{a}) + \vec{B}_{a} \, \delta (\nabla \Psi) \right] \\ = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ \vec{f}_{E} \, \delta \Phi_{a} + \left( \nabla \vec{E}_{a} \right) \delta \Psi \right] + \underbrace{\text{Oberflächenterme}}_{\text{verschwinden}} = 0 \quad \checkmark \end{array} \right)$$

\* Folgerung: Fundamentalformen

Nimm im Folgenden an, dass  $\vec{E}_a = \text{const.}, \vec{B}_a = \text{const.}$ Vergleich mit 1. Hauptsatz  $(dU = \delta Q + \delta W(+\mu dN)) \rightsquigarrow \delta W_{el.mag.}$  erweitert dieses Differential für elektromagnetische Zustandsgrößen.  $\rightarrow$ Je nach Wahl des Ausdrucks für  $\delta W_{\rm el.mag.}$ verschiedene thermodynamische Potentiale.

$$(1) \quad \underbrace{\delta W_{\text{el.mag.}}^{(1)}}_{\text{mit } d\hat{K}} = T \, \mathrm{d}S - P \, \mathrm{d}V + \mu \, \mathrm{d}N + \frac{1}{4\pi} \int \mathrm{d}\vec{r} \, (\vec{E} \, \mathrm{d}\vec{E}_a + \vec{B}_a \, \mathrm{d}\vec{B})$$
Legendre-Transformationen:  

$$\rightarrow \hat{E}(S, V, N, \vec{E}_a, \vec{B}_a) = \hat{K} - \frac{1}{4\pi} \int \mathrm{d}\vec{r} \, \vec{B}\vec{B}_a$$
mit  $\mathrm{d}\hat{E} = T \, \mathrm{d}S - P \, \mathrm{d}V + \mu \, \mathrm{d}N + \frac{1}{4\pi} \int \mathrm{d}\vec{r} \, (\vec{E} \, \mathrm{d}\vec{E}_a - \vec{B} \, \mathrm{d}\vec{B}_a)$ 

$$\rightarrow \hat{U}(S, V, N, \{\vec{E}\}, \{\vec{B}\}) = \hat{K} - \frac{1}{4\pi} \int \mathrm{d}\vec{r} \, \vec{E}\vec{E}_a$$
mit  $\mathrm{d}\hat{U} = T \, \mathrm{d}S - P \, \mathrm{d}V + \mu \, \mathrm{d}N + \frac{1}{4\pi} \int \mathrm{d}\vec{r} \, (-\vec{E}_a \, \mathrm{d}\vec{E} + \vec{B}_a \, \mathrm{d}\vec{B})$ 

$$(4.75)$$

NB: "Extensive Größen" sind  $\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \vec{E}$  und  $\frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \vec{B}$  (additiv  $\checkmark$ ) "Intensive Größen":  $\vec{E}_a$ ,  $\vec{B}_a$ .

(2)  $\delta W_{\text{el.mag.}}^{(2)}$  aus (4.74):

Eliminiere Anteil  $E_a^{\text{Feld}}$  des angelegten Feldes.

 $(Probenunabhängig \rightarrow trägt zu thermodynamischen Eigenschaf$ ten der Probe nicht bei!).

Verwende  $\vec{P} = \int d\vec{r} \, \vec{p}, \, \vec{M} = \int d\vec{r} \, \vec{m}.$ 

 $\rightarrow$  Thermodynamisches Potential:  $K(S, V, N, \vec{E}_a, \vec{M})$ mit  $dK = T dS - P dV + \mu dN - \vec{P} d\vec{E}_a + \vec{B}_a d\vec{M}.$ Legendre-Transformationen:  $\begin{array}{l} \rightarrow E(S,V,N,\vec{E}_{a},\vec{B}_{a}) = K - \vec{B}_{a}\vec{M} \ (\text{Energie}) \\ \text{mit } \mathrm{d}E = T \ \mathrm{d}S - P \ \mathrm{d}V + \mu \ \mathrm{d}N - \vec{P} \ \mathrm{d}\vec{E}_{a} - \vec{M} \ \mathrm{d}\vec{B}_{a}. \\ \rightarrow U(S,V,N,\vec{P},\vec{M}) = K + \vec{P}\vec{E}_{a} \ (\text{innere Energie}) \\ \text{mit } \ \mathrm{d}U = T \ \mathrm{d}S - P \ \mathrm{d}V + \mu \ \mathrm{d}N + \vec{E}_{a} \ \mathrm{d}\vec{P} + \vec{B}_{a} \ \mathrm{d}\vec{M}. \ (4.76) \end{array}$ 

Diskussion:

- E und U entsprechen der Energie bzw. inneren Energie aus dem mikroskopischen Zugang (Abschnitt 4.5.3.2).
- Zusammenhang zwischen (1) und (2):  $\widehat{K} = K + E_a^{\text{Feld}} = K + \frac{V}{8\pi} (\vec{E}_a^2 + \vec{B}_a^2).$

$$K = K + E_a^{\text{reld}} = K + \frac{V}{8\pi} (E_a^2 - \tilde{B}_a^2)$$
  

$$\Rightarrow \hat{E} = E + \frac{V}{8\pi} (\vec{E}_a^2 - \vec{B}_a^2)$$
  

$$\hat{U} = U + \frac{V}{8\pi} (\vec{B}_a^2 - \vec{E}_a^2)$$

• Anwendungsbereiche: Ansatz (1): Ginzburg-Landau Theorie der Supraleitung Ansatz (2): Theorien für Magnetismus, Ferromagnetismus, ...

#### 4.6 Zusammenfassung des Kapitels 4

Thermodynamik:

- Phänomenologische Theorie zur Beschreibung makroskopischer Systeme
- Axiomatisch aufgebaut
- \* Grundlage: Entropiepostulate

Gehen von der Existenz <u>extensiver</u> Zustandsgrößen aus. Zentrale Größe wieder die <u>Entropie</u>: Auch postuliert, mit bestimmten Eigenschaften.

(Alternativer, etwas weniger systematischer Zugang: Hauptsätze der Thermodynamik)

- \* Darauf basierend: Gebäude von Folgerungen, z.B.
  - Es gibt <u>intensive</u> Größen.
  - Konvexitätseigenschaften und Stabilitätsbedingungen.
  - Zusammenhänge zwischen thermodynamischen Koeffizienten.
  - Irreversibilität im Nichtgleichgewicht.
- NB: Axiomatischer Zugang wirkt zwar nicht sehr fundamental, bietet aber andere Vorteile: Formalismus kann übertragen werden auf beliebige andere physikalische Systeme, in denen ähnliche Postulate erfüllt sind. Identifikation der extensiven und intensiven Größen dann unter Umständen anders, Folgerungen bleiben die gleichen.

(Anwendungen z.B. bei granularen Systemen, schwarzen Löchern, ...)

#### 4.7 Wissensfragen

- 74. Wie lauten die Entropiepostulate?
- 75. Wie kann man Entropie messen?
- 76. Wie lautet der erste Hauptsatz der Thermodynamik?
- 77. Begründen Sie das Nernstsche Theorem.
- 78. Welche Konvexitätseigenschaften haben Entropie und innere Energie? Warum?
- 79. Erläutern Sie die Gibbsche Grundform.
- 80. Wie lautet die Gibbs-Duhem-Relation? Woraus folgt sie?
- 81. Was ist eine Legendre-Transformation? Wozu ist sie gut? Wann kann man sie anwenden?
- 82. Nennen und erklären Sie einige thermodynamischen Potentiale.
- 83. Wann verwendet man welches thermodynamisches Potential?
- 84. Welche allgemeinen Eigenschaften haben thermodynamische Potentiale?
- 85. Was sind thermodynamische Koeffizienten? Nennen Sie einige.
- 86. Was versteht man unter Maxwell-Relationen?
- 87. Welchen Stabilitätsbedingungen müssen thermodynamische Koeffizienten genügen?
- 88. Wie verhält sich die spezifische Wärme am absoluten Nullpunkt? Warum?
- 89. Was ist ein quasistatischer Prozess?
- 90. Was versteht man unter einer Wärmekraftmaschine?
- 91. Was ist ein Carnot-Prozess?
- 92. Erläutern Sie die drei in der Vorlesung behandelten Formulierungen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.
- 93. Wie würde man thermodynamisch Systeme mit verschiedenen Teilchensorten beschreiben?
- 94. Wie kann man konkret Systeme beschreiben, in denen chemische Reaktionen stattfinden? Erläutern Sie insbesondere den Begriff der Reaktionslaufzahl.
- 95. Welche Bedingungen müssen die chemischen Potentiale in Systemen erfüllen, in denen chemische Reaktionen stattfinden, und die im chemischen Gleichgewicht sind?
- 96. Was besagt das Prinzip von Le Châtelier? Nennen Sie Beispiele.
- 97. Wie werden elektromagnetische Zustandsgrößen in den thermodynamischen Formalismus behandelt?
- 98. Welche allgemeine Form hat elektromagnetische Arbeit? Warum?

116

## Kapitel 5

# Phasengleichgewichte und Phasenübergänge

#### 5.1 Beispiele für Phasenübergänge

(siehe auch: Einleitung)

Bereits kennengelernt: Bose-Einstein-Kondensation (Kapitel 3.7.4. Exakt berechenbar, in mancher Hinsicht etwas untypisch, nun weitere Beispiele.

#### 5.1.1 Übergang Gas-Flüssigkeit

Phänomenologische Beschreibung mit van-der-Waals-Zustandsgleichung

\* Herleitung (heuristisch)

Ausgangspunkt: freie Energie für klassisches ideales Gas  $F = Nk_BT \ln(\frac{N}{V} \cdot \lambda_T^3)$ 

(Aufgabe 14 oder: (2.84) mit  $U_{\text{pot}} = 0 \Rightarrow Z_K = \frac{1}{N!} (\frac{1}{\lambda_T^3})^N V^N, F = -k_B T \ln Z_K \checkmark$ ) Betrachte nun Gas von wechselwirkenden klassischen Teilchen mit abstoßenden Kernen (keine Durchdringung) und längerreichweitiger Anziehung

- Effekt des abstoßenden Kerns: Zugängliches Volumen reduziert  $\sim V \to V - V_0; V_0 \approx Nb$  mit <u>b</u>: Eigenvolumen der Teilchen  $\Rightarrow F \to F_{hard core} \approx Nk_BT \ln(\frac{N}{V-Nb} \cdot \lambda_T^3)$
- Effekt der anziehenden Wechselwirkung  $\sim$  Beitrag zur inneren Energie:  $U_{\text{pot}} \approx -N \ a \ \rho$  $\Rightarrow F = U - TS \rightarrow F_{\text{hard core}} - N \ a \ \rho$

$$\Rightarrow \text{ Insgesamt: } F_{\text{van der Waals}}(T, V, N) = -a\frac{N^2}{V} + Nk_BT\ln(\frac{N}{V-Nb} \cdot \lambda_T^3)$$
  
Druck:  $P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -a\frac{N^2}{V^2} + Nk_BT/(V-Nb)$ 

$$\Rightarrow \left| (P + \underbrace{a(\frac{N}{V})^2}_{\text{"Binnendruck"}})(V - Nb) = Nk_BT \right| \frac{\text{van-der-Waals-Gleichung}}{(5.1)}$$

#### \* Diskussion

van-der-Waals-Gleichung äquivalent mit

$$\varphi(V,T,P) = V^3 - V^2(Nb + \frac{Nk_BT}{P}) + VN^2\frac{a}{P} - N^3\frac{ab}{P} = 0 \quad (5.2)$$

Graphisch: P-V-Diagramm



 $\rightsquigarrow$ Verschiedene Temperaturbereiche

Große Temperaturen: P fällt monoton mit V, kein Phasenübergang Kleine Temperaturen: "Van-der-Waals-Schleife"

- $\sim$  Nicht kompatibel mit Stabilitätsbedingungen (Kapitel 4.3.4) Problem:  $F_{_{\rm vdWaals}}$ nicht konvex in V.
- $\sim \frac{\rm Phasentrennung:}{\rm Ergeben sich aus konvexen Einhüllenden von <math display="inline">F_{\rm vdWaals}$



- (i) Druck im Koexistenzbereich konstant  $(P_{Koex})$ (ii)  $\int_{1}^{2} P_{vdWaals} dV = -\int_{1}^{2} \frac{\partial F_{vdWaals}}{\partial V} dV = -F_2 + F_1 = P_{Koex}(V_2 - V_1)$  $\sim$  "Maxwellsche Flächenregel"
- $\Rightarrow$  Legt eindeutig fest, welche beiden Phasen bei gegebener Temperatur koexistieren.

Übergang: Kritischer Punkt  $T_c$ 

- Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen am kritischen Punkt:

$$\frac{V_c P_c}{Nk_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375^{\text{(experimentell: }^{4}\text{He} : 0.308 \quad \text{H}_2 : 0.304}}{O_2 : 0.292 \quad \text{H}_2\text{O} : 0.230)}$$
(5.3)

(Beweis: Bei  $(V_c, T_c)$  ist:  $\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 \Rightarrow 3$  Nullstellen von  $\varphi$  als Funktion von V fallen aufeinander:  $\varphi(V, T_c, P_c) \stackrel{(5.2)}{=} \dots = (V - V_c)^3 \rightarrow \text{Koeffizientenvergleich})$ 

· Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes: Verschiedene Pfade

(a) 
$$V \equiv V_c$$
:  $\kappa_T = -\frac{1}{V_c} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T \propto |T - T_c|^{-\gamma}$   
(b)  $T \equiv T_c$ :  $(P - P_c) \propto |V - V_c|^{\delta}$   
(c) Koexistenzkurve:  $V_{\text{Gas}} - V_{\text{fl}} \propto (T_c - T)^{\beta}$ 
(5.4)

mit (van der Waals):  $\gamma = 1, \ \delta = 3, \ \beta = 1/2$ 

 $\sim$  algebraisches Verhalten, kritische Exponenten  $\gamma, \delta, \beta$ ("experimentell":  $\gamma \approx 1$ ,  $\delta \approx 4.8$ ,  $\beta \approx 0.33$ ) Schlussfolgerung:

Phänomenologische Beschreibung erstaunlich erfolgreich für viele Flüssigkeiten

Universelle Eigenschaften am kritischen Punkt

(Potenzgesetze, kritische Exponenten unabhängig von der konkreten Substanz)

#### 5.1.2 Magnetismus

(Nimm an, lange dünne Probe  $\Rightarrow B_a \equiv H$ ).

\* <u>Phasenverhalten</u> Magnetisierung eines Ferromagneten



\* Phänomenologische Theorie: Weißsche Molekularfeldnäherung

Idealer Paramagnet: Curie-Gesetz  $M = \frac{C}{T}H$  (C: "Curie-Konstante") (5.5)

Ferromagnet: Curie-Gesetz + <u>Molekularfeld</u>  $H_{\rm mol} = \lambda M$ 

(Molekularfeld: Beschreibt Austauschwechselwirkung mit magnetisierter Umgebung)

 $\rightarrow \text{Suszeptibilität: } \frac{\partial M}{\partial H}\Big|_{T} = \chi_{T} \propto \frac{1}{T - \lambda \cdot C}$ Funktioniert für  $T > T_{c} := \lambda \cdot C$ ; dann ist  $\chi_{T} \propto \frac{1}{|T - T_{c}|}$ (5.7)

Bei $T < T_c$  bricht Beschreibung zusammen.

Abhilfe: Ersetze Curie-Gesetz (5.5) durch bessere Näherung:

$$M \propto \tanh(CH/k_B T)$$
 (5.8)

- $\rightsquigarrow$  Damit kann auch der Rest des Phasenverhaltens (spontane Magnetisierung etc.) beschrieben werden.
- \* Vergleich mit Flüssig-Gas-Übergang

Phasendiagramme



Kritische Exponenten

$\label{eq:ordnungsparameter:} {\rm Ordnungsparameter:} \qquad M_0(T) \ ; \ V_{\rm gas} - V_{\rm fl}$	$\propto$	$ T - T_c ^{(5.9)}$
$\partial$ (Ordnungsparameter)/ $\partial$ (zugeordnete inten	sive	Größe:
Kompressibilität: $\kappa_{\scriptscriptstyle T}$	$\propto$	T - T(5.10)
Suszeptibilität: $\chi_T$	$\propto$	T - T(5.11)
$Ordnungsparameter \leftrightarrow zugeordnete \ intensive$	e Gr	öße bei $T = T_c$ :
Druck $\leftrightarrow$ Volumen : $(P - P_c)$	$\propto$	$ V - V_{b} $
Feld $\leftrightarrow$ Magnetisierung : $H$	$\propto$	$ M ^{\delta}  (5.13)$
$\label{eq:spezifische Wärme: c_v, c_p} {\rm Spezifische Wärme: c_v, c_p}$	$\propto$	T - T(5.4)

- theoretische Werte: gleich für van der Waals-Flüssigkeit und Molekularfeldnäherung:  $\alpha = 0$  (Sprung),  $\beta = \frac{1}{2}$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$
- experimentelle Werte: ähnlich für alle Systeme:  $\alpha = -0.1 \dots 0.1, \ \beta = 0.2 \dots 0.4, \ \gamma = 1.2 \dots 1.4, \ \delta = 4.2 \dots 4.4$

#### 5.1.3 Weitere Beispiele

\* Entmischung von Flüssigkeiten



\* Antiferromagnet



\* Ordnungs-Unordnungsphasenumwandlungen





Ordnungsparameter: (a) Orientierungstensor (b) mittlere Ausrichtung:  $\sum \sigma_j$  mit  $\sigma_j = \pm 1$ 

#### 5.1. BEISPIELE FÜR PHASENÜBERGÄNGE

\* Strukturelle Phasenübergänge



Beschreibung: "Kondensierung" eines bestimmten optischen Phonons bei $q=0 \rightarrow$  "soft mode". Bei Annäherung an den Phasenübergang von der ungeordneten Phase her wird dieses Phonon beliebig "weich".

"Ordnungsparameter":  $\langle \varphi \rangle,$  wobe<br/>i $\varphi$  = Amplitude des Phonons.

\* <u>Schmelzen-Erstarren</u>



"Einfrieren von Dichteschwankungen"

- Phasenübergang immer erster Ordnung
- mögliche Beschreibung:  $\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \hat{\rho}_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$ Ordnungsparameter:  $\{\hat{\rho}_{\vec{G}}\}$

\* Flüssigkristalle

Flüssigkeiten von stark anisotropen Molekülen ungeordnet mégliche Phacen: keine lageordnung, aber Orienhierungsordnung memahisch Ordnungsparameter: Onenherungstensor choles ten'sch Ordnungsparameter Schcaubenpericde schraubenformig Verdreht zwisch remahisch Ebener Eblantin 11111111 nematische Ordnung Smekhisch A: 111/11/1 lageordnung in eine Richhung flussig innerhalb des Schuichtein Richhung (Schicht 111111 smelchisch B:

Anwendung: LCDs

\* Makroskopische Quantenzustände

• <u>Bosekondensation</u>: Systeme von Boseteilchen niedrige Temperaturen: ein <u>makroskopischer</u> Anteil von Teilchen geht in den Grundzustand (Kapitel 3.7)



Ordnungsparameter: Komplexe Funktion  $\psi = R \cdot e^{i\phi}$ mit  $R^2$ : Besetzung des Grundzustandes und  $\phi$ : Phase. • Suprafluidität (<sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He)



supraflüssiger Zustand: Bosekondensat von makroskopischer Dimension mit  $10^{23}$  Teilchen

#### Konsequenzen:

z.B. dissipationsfreier Fluss durch Rohre und Kapillare (keine Energiedissipation durch Stöße mit einzelnen Teilchen mehr möglich; kollektive Anregungen, bei denen ein bestimmter Impuls übertragen wird, haben eine bestimmte Mindestenergie)

• Supraleitung



supraleitender Zustand: Bosekondensat von Elektronenpaaren (Cooperpaaren)

Konsequenzen: (under anderen)

Kein Widerstand ( $\leftrightarrow$  dissipationsfreier Fluss) Meißner-Effekt: Magnetfeld wird aus der supraleitenden Phase verdrängt

#### 5.1.4 Folgerungen: Beschreibung von Phasenübergängen

Wichtige Konzepte

(1) Ordnungsparameter

Größe, die zwischen Phasen unterscheidet (idealerweise Null in einer der beiden Phasen)

Beispiel: Magnetisierung

Kontinuierliche Phasenübergänge

 $\rightarrow$  O.P. geht stetig gegen Null bei einem kritischen Punkt $T_c$ 

- Phasenübergänge "erster Ordnung"
  - $\rightarrow$  endlicher Sprung am Übergangspunkt

 $\Rightarrow$  Ordnungsparameter sollte <u>extensiv</u> sein Bei intensiver Größe wäre zweites Szenario nicht möglich.

#### (2) <u>Kritisches Verhalten</u>

Es gibt häufig kritische Punkte (Linien ...), an denen Phasenübergänge kontinuierlich werden. Sie sind gekennzeichnet durch

- Potenzgesetze
- kritische Exponenten  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$
- Universalität

Konkret stellt sich heraus: Einteilung in Universalitätsklassen nach

- Raumdimensionen
- Symmetrie des Ordnungsparameters
- Reichweite der Wechselwirkungen

#### (3) Schwankungen und Fluktuationen

In der Nähe von kritischen Punkten/Linien divergieren häufig Suszeptibilitäten.

 $\sim$  Nach Abschnitt 3.5 entspricht das starken Schwankungen einer extensiven Größe (häufig des Ordnungsparameters).

#### Beispiele:

- flüssig/gasf. kritischer Punkt: Kompressibilität divergiert  $\leftrightarrow$  starke Dichteschwankungen (kritische Opaleszenz)
- Soft mode bei strukturellen Phasenübergängen

#### Konsequenzen:

- Energieschwankungen: Peak in den spezifischen Wärmen
- Große Korrelationslängen/Clustergrößen
   → experimentell messbare Effekte
- Große Cluster → längere Relaxationszeiten "critical slowing down"
  - (bei Phasenübergängen geht alles langsamer)

#### (4) Symmetrie und Symmetriebrechung

Phasenübergänge sind häufig mit Änderung der Symmetrie im System verbunden

(z.B. Magnetismus, Ordnungs/Unordnungs-Phasenumwandlung) Ordnungsparameter beschreibt dann diese Symmetriebrechung

# 5.2 Thermodynamik von Phasengleichgewichten und Phasenübergängen

#### 5.2.1 Phasenübergänge als makroskopisches Phänomen

In Systemen in Kontakt mit einem <u>Wärmebad</u> sind Phasenübergänge nur im thermodynamischen Limes möglich. Cründe:

Gründe:

- Im Allgemeinen verknüpft mit Symmetriebrechung,
  - auf jeden Fall verknüpft mit Ergodizitätsbrechung

7.B. Resnow	agnet	Peissig Ga	s. Wegang
	s st	flinssig	(fluissia)
	T Y	odes gasp	s have say!
Peinniltel	Schannittel	Reihniltel	Scharmittel

#### 124KAPITEL 5. PHASENGLEICHGEWICHTE UND PHASENÜBERGÄNGE

• Verknüpft mit Singularitäten in verschiedenen Größen

(Potenzgesetze, kritische Exponenten etc.)

- $\sim$  Singularitäten in thermodynamischen Potentialen als Funktion von intensiven Größen.
- Aber: TD Potential  $\hat{=} k_B T \cdot \log(\text{Zustandssumme})$ Zustandssumme  $\hat{=}$  "  $\sum_{\substack{\text{Zu-}\\\text{stände}}} \underbrace{e^{-\beta E(\text{Zustand})(+\beta\mu N \beta PV)}}_{\text{mingt analytisch ab von } T,\mu,P,\dots}$  "  $\Rightarrow Z$  analytisch, wenn " $\sum$ " endlich viele Summanden hat

  - $\rightarrow \ln Z$  analytisch  $\rightarrow$  Thermodyn. Potential analytisch
- $\rightarrow$  Singularität nur möglich, wenn "<br/>  $\Sigma^{\text{``}}$ über unendlich viele Zustände summiert.

Ähnliche Argumentation bei endlichen Integralen.

(vgl.	Bose -	Einste	in - Ker	ndenschich	
		BAJ ZSHI	T Vizca	× × × × × × ×	
	-			)eßm )	5

Situation komplizierter in isolierten Systemen (mikrokanonische oder enthalpische Gesamtheit). Dann ist Ergodizitätsbrechung als Funktion von E bzw. Hu.U. auch in endlichen Systemen möglich.

#### 5.2.2Phasengleichgewichte und Phasendiagramme

\* Beispiel Magnetismus



\* Beispiel Flüssig-Gas-Übergang (+Festkörper)



#### \* Allgemeine Bemerkungen

- <u>Phasengleichgewichte</u> Intensive Größen sind gleich  $(P_{(1)} = P_{(2)} = \cdots, T_{(1)} = T_{(2)} = \cdots, \mu_{(1)} = \mu_{(2)} = \cdots)$ Extensive Größen spalten auf  $(V = V_{(1)} + V_{(2)} + \cdots, S = S_{(1)} + S_{(2)} + \cdots, \ldots)$
- Folgerungen für Phasendiagramme von Phasen im Gleichgewicht

Phasendiagramme in intensiven Größen (z.B. P-T)  $\rightarrow$  Parametrisierte Linien (in 2D), Flächen (in 3D) etc.

Phasendiagramme in extensiven Größen (z.B. V-T)  $\rightarrow$  Koexistenzgebiete (Flächen, Volumina)



#### 5.2.3 "Klassifizierung" von Phasenübergängen

Phasenübergänge treten dann auf, wenn thermodynamische Potentiale als Funktion der <u>intensiven</u> Variablen eine Singularität haben.

Ehrenfestsche Klassifizierung

- Phasenübergang n-ter Ordnung: n-te Ableitung unstetig, Sprung

 → Klassifizierung "scheitert", weil bei Phasenübergängen höherer Ordnung die entsprechende Ableitung nicht nur einen Sprung macht, sondern gemäß Potenzgesetz divergiert
 ⇒ Singularität nicht ausreichend charakterisiert
 (möglichen Ausweg: Exclutionale Ableitungen)

(möglicher Ausweg: Fraktionale Ableitungen)

In der Literatur meistens keine weitergehende Klassifizierung, sondern einfache Unterscheidung zwischen Phasenübergängen erster Ordnung und kontinuierlichen Phasenübergängen.

#### 5.2.4 Gibbssche Phasenregel

Beispiel, wie man aus thermodynamischen Überlegungen konkrete Aussagen ableiten kann.

- Betrachte 1-komponentiges NVT-System, Phasendiagramm in P-T-Ebene, m koexistierende Phasen, chemisches Potential identisch
   ⇒ (m − 1) Gleichungen µ<sub>1</sub>(P,T) = µ<sub>2</sub>(P,T) = ... µ<sub>m</sub>(P,T)
  - → Es können nicht mehr als 3 Phasen koexistieren. (Denn manbraucht zwei Gleichungen für zwei Unbekannte <math>P, T) Koexistenz von 3 Phasen → keine "freie" Variable → (Tripel-)Punkt
  - Ko<br/>existenz von 2 Phasen  $\rightarrow$ eine freie Variabl<br/>e $\rightarrow$ Linie

- Verallgemeinerung: n-komponentiges System, m koexistierende Phasen  $\Rightarrow n(m-1)$  Gleichungen für n chemische Potentiale
  - 2 + m(n-1) Unbekannte (P,T, Konzentrationen der Komponenten in Phase  $\alpha$  mit  $\sum_{i} c_{i\alpha} = 1 \ \forall \alpha$ )  $\Rightarrow f = 2 + n m$  "freie Variablen", wobei  $f \ge 0$  gelten muss.

  - $\Rightarrow$  Es können nicht mehr als m = n + 2 Phasen koexistieren. (5.15)

Bemerkung: Gibbssche Phasenregel stimmt nicht unbedingt, wenn weitere intensive Zustandsgrößen existieren (z.B. H bei Ferromagnetismus) und P-T-Ebene aus Symmetriegründen ausgezeichnet ist.



#### Übergänge erster Ordnung und Clausius-Clapeyron-Gleichung 5.2.5

Allgemeine Regel für den Verlauf von Phasen-Koexistenz-Linien

Betrachte Phasenübergang erster Ordnung in einkomponentigem System Gleichgewichtsbedingung: Bei Koexistenz  $\mu_I(T, P_0(T)) = \mu_{II}(T, P_0(T))$  $\Rightarrow d\mu_I = dT \left(\frac{\partial \mu_I}{\partial T} + \frac{\partial \mu_I}{\partial P} \frac{\partial P_0}{\partial T}\right) = d\mu_{II} = dT \left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial T} + \frac{\partial \mu_{II}}{\partial P} \frac{\partial P_0}{\partial T}\right)$ Ferner gilt Gibbs-Duhem-Relation:  $d\mu \stackrel{(4.21)}{=} v \, dP - s \, dT \quad (v = \frac{V}{N}, s = \frac{S}{N})$ Ferner gitt Gross-Duncin Totastan  $z_{I}$   $\frac{\mathrm{d}\mu_{\alpha} = \mathrm{d}T(-s_{\alpha} + v_{\alpha}\frac{\mathrm{d}P_{0}(T)}{\mathrm{d}T})}{\frac{\mathrm{d}P_{0}(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{s_{II} - s_{I}}{v_{II} - v_{I}} = \frac{Q_{I \to II}}{T\Delta V} \qquad \underline{\text{Clausius-Clapeyron-Gleichung}}$ (5.16)

mit 
$$Q_{I \to II} = T \cdot (S_{II} - S_I)$$
 latente Wärme (5.17)

Wärme, die beim Phasenübergang  $I \rightarrow II$  zugeführt werden muss

(z.B. Flüssig-Gas-Übergang: Verdampfungswärme)

Bemerkung: Steigung kann auch negativ sein

7.B. Wasser - EIS	p Teir (			
	Warso			
	Dichkanomalie	Nfeet	>	Vericenz
		s fest	<	A philsie

#### 5.2.6 Kontinuierliche Übergänge und kritische Exponenten

<u>Fragestellung</u>: Was kann man aus der Thermodynamik über kritische Exponenten lernen, wenn man von den Relationen (5.14), (5.9) und (5.10) bzw. (5.11) als experimentelle Tatsache ( $\alpha = -0.1...0.1, \beta = 0.2...0.4, \gamma = 1.2...1.4$ ) ausgeht?

Flüssig-Gas-Übergang

- Thermodynamik	
$c_P \ge c_V \ge 0$	siehe $(4.44)$
$c_P - c_V = T \cdot \frac{V}{N} \cdot \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\Big _P\right)^2 \frac{1}{\kappa_T}$	siehe $(4.42), (4.34)$
$\Rightarrow c_P \geq T \cdot \frac{V}{N} \cdot \frac{1}{rr} \cdot \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\right)^2$	(5.18)
- Folge Pfad entlang Koexistenzlinie	
$ ightarrow c_P \stackrel{(5.14)}{\propto}  T - T_c ^{-\alpha}$ divergient	
$rac{1}{\kappa_{_T}} \stackrel{(5.10)}{\propto}  T-T_c ^{\gamma}  { m divergiert}$	
$\frac{\partial V}{\partial T} \stackrel{(5.9)}{\propto}$ analytische Funktion + (T	$(T_c - T)^{\beta - 1}$ divergiert
$\stackrel{(5.18)}{\Rightarrow}  T - T_c ^{-\alpha} \text{ muss schneller divergieren als }  T - T_c ^{-\alpha}  T - T_c ^{-\alpha} $	$T_{c} ^{\gamma} ( T - T_{c} ^{\beta - 1})^{2}$
$\Rightarrow \qquad \boxed{\alpha + 2\beta + \gamma \ge 2}$ Ähnlich für Magnetismus $\rightarrow$ gleiche Ungleichung (Rushbrooke Ungleichung)	(5.19)

(Es stellt sich heraus: De facto gilt das Gleichheitszeichen: "Skalenrelation"  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ )

#### 5.3 Ausblick: Statistische Physik von Phasenübergängen

Sehr unvollständige Einführung

#### 5.3.1 Phasenkoexistenz in der Statistischen Physik

<u>Problem</u>: Zustandssumme = Scharmittel

Bei Phasenübergängen erster Ordnung  $\rightarrow$  Ergodizitätsbrechung, Zeitmittel  $\neq$  Scharmittel, in Zustandssumme nicht berücksichtigt. Wie geht man damit um?

Beispielsystem: Isingmodell, die "Drosophila" der Theorie der Phasenübergänge



Gitter, Plätze belegt mit "Spin"-Variable 
$$\sigma_i = \pm 1$$
  
Energie:  $E\{\sigma_k\} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i$   
Paare von Nachbarn  
(jedes Paar nur einmal)  
kanonische Zustandssumme:  $Z = \sum_{\{\sigma_k\}} e^{-\beta E\{\sigma_k\}}$ 

(keine kinetischen Freiheitsgrade)

- "Physikalische" Motivation: Idealisiertes Modell für uniaxialen Ferromagneten
- Es stellt sich heraus, dass das Isingmodell bei Raumdimensionen  $\geq 2$ einen Phasenübergang hat; Phasendiagramm ähnlich dem beim Magnetismus

TT	AT.	
Mo Mo (T)		
ANT MESS		
11 1 1= 2101		>4

"Problem" bei der Beschreibung der Phasenkoexistenz (s.o.): Bei h = 0 sind Zustände mit  $M_0(T)$  und  $-M_0(T)$  gleichwahrscheinlich.

 $\rightsquigarrow$  Scharmittel würde  $\langle M \rangle = 0$  ergeben.

Prinzipielle Möglichkeiten, die Phasenkoexistenz trotzdem zu identifizieren:

(i) Symmetriebrechendes infinitesimales Feld

Berechne Zustandssumme allgemein für  $h \neq 0 \rightarrow M(T, h)$ Phasenkoexistenz  $\Leftrightarrow \lim_{h \rightarrow 0^+} M(T, h) \neq \lim_{h \rightarrow 0^-} M(T, h)$  $M_0(T) \qquad -M_0(T)$ 

(ii) Symmetriebrechende Randbedingungen

		and and the second second of a	- [
+	+	a surface and a surface and the surface	1-
+ - (	+) + -	-> MO(T)	
+	1+	A STATISTICS	
+	the second second		- 1

-	()	-	5	-M-17)
-	9	-		10(1)
-		-		

A

(iii) Histogramm von M

$$P(\tilde{M}) = \langle \delta(M - \vec{M}) \rangle \qquad \qquad \bigwedge_{-\mathcal{H}_{e}} \qquad \bigwedge_{\mathcal{H}_{w}} \qquad \bigwedge_{$$

<u>Analog</u> kann man auch mit anderen Phasenübergängen erster Ordnung umgehen. Voraussetzung: Wahl einer Gesamtheit, in der der Ordnungsparameter nicht erhalten ist

#### 5.3.2 Kritische Phänomene

#### 5.3.2.1 Konfigurationen des Ising-Modells

Jedes schwarze Quadrat entspricht einem nach oben weisenden, jedes weiße Quadrat einem nach unten weisenden "Spin". Abbildungen von Kenneth Geddes Wilson<sup>1</sup>, Nobelpreis 1982.



 $T = 2T_c$ : Bei großen Temperaturen heben sich die Spin-Wirkungen gegenseitig auf. Man findet nur kleine Gebiete, in in denen benachbarte Spins in die gleiche Richtung zeigen.

$$\begin{split} T &= 1.05T_c:\\ \text{In der } \frac{\text{N\"ahe der}}{\text{kritischen Temperatur}}\\ \frac{\text{kritischen Temperatur}}{\text{treten auch größere}}\\ \text{Gebiete mit}\\ \text{gleichgerichteten}\\ \text{Spins auf.} \end{split}$$

 $T = T_c$ :

Kritische Temperatur Große Gebiete gleicher Orientierung. Magnetisierung setzt ein. Daneben immer noch kleine Gebiete gleicher Orientierung, die für höhere Temperaturen charakteristisch sind.

#### $T = 0.99T_c$ :

<u>Unterhalb</u> der kritischen Temperatur wird die Spin-Orientierung immer einheitlicher, eine Orientierung überwiegt, das System ist magnetisch.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Spektrum der Wissenschaft 1979, Heft 10.

#### 5.3.2.2 Korrelationslänge und Fluktuationen

 $* \rightsquigarrow \underline{\text{Kennzeichen}} \text{ des kritischen Punktes:}$ 

Korrelationslänge  $\xi$  für Ordnungsparameterfluktuationen divergiert Quantitativer heißt das:

Definiere <u>lokale</u> Ordnungsparameterdichte  $m(\vec{x})$ 

z.B. im		$m(\vec{x}) = \sum \sigma_i / \text{Anzahl Plätze in Box}$
Ising-	1215	
Modell:		Gitterplätze in Box um $\vec{x}$

<u>Räumliche Korrelationen:</u>  $\langle m(\vec{x})m(\vec{x}')\rangle - \langle m\rangle^2 \equiv g_m(\vec{x}-\vec{x}')$ 

Im Allgemeinen: Bei großen Abständen exponentiell abfallend  $g_m(\vec{x} - \vec{x}') \propto e^{-|\vec{x} - \vec{x}'|/\xi} \xi$ : führende Zerfallslänge

Am kritischen Punkt divergiert  $\xi$ :  $\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}$ mit kritischem Exponenten  $\nu$  (Isingmodell:  $\nu \approx 0.64$ )

Frage: Wie "wichtig" ist Korrelationslänge?

Abschätzung: Kriterium für Fluktuationen



Fluktuationen werden wichtig, wenn in der geordneten Phase in einem Teilsystem des Volumens  $\xi^d$  $\sigma_M^2 = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \stackrel{>}{\sim} \langle M \rangle^2$  (5.20)

In diesem Fall wird Korrelationslänge die <u>dominante Längenskala</u> des Systems.

\* Behandlung von kritischen Phänomenen

(falls exakte Berechnung nicht möglich)

- (1) <u>Falls Fluktuationen nicht dominant</u>  $\rightarrow$  Man kann <u>Mean field</u> Näherungen anwenden, siehe Abschnitt 5.3.2.3
- (2) <u>Falls Fluktuationen nicht dominieren</u> Singularitäten der thermodynamischen Größen am kritischen Punkt werden von der Divergenz der Korrelationslänge bestimmt → Renormierung, siehe Abschnitt 5.3.2.4

#### 5.3.2.3 Mean field Näherungen

(a) Beispiel Isingmodell

-F	4	1+	14
	A	4	TT_
T.	T	+	1+
1	4	14	14,
t	Harry	1	1+

$$E\{\sigma_k\} = -J \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \overline{\partial \sigma_i}}} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i$$
$$\frac{\partial E}{\partial \sigma_i} = -J \sum_{\substack{\text{Nachbarn} \\ \text{von } i}} \sigma_j - h \equiv -\tilde{h}_i$$
$$\sim \text{,,Spin"} \sigma_i \text{ sieht } \underline{\text{lokales}} \text{ Feld } \tilde{h}_i$$

= äußeres Feld h + effektives Feld von Nachbarspins

\* <u>Einfachste</u> Mean field Näherung (Bragg-Williams-Näherung) lokales Feld  $\approx$  Mittleres Feld  $h + J \sum_{\text{Nachbarn}} \langle \sigma \rangle$ 

$$\begin{split} & \text{Äquivalente Formulierung (vgl. Übungsaufgabe):} \\ & \text{Spins völlig unkorreliert: } \langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \\ & \sim \underline{\text{Energie:}} \ E = -J \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \text{Paare}}} \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle - h \sum \langle \sigma_i \rangle = -\frac{1}{2} N q J \langle \sigma \rangle^2 - N h \langle \sigma \rangle \\ & \text{(q=Koordinationszahl des Gitters)} \\ & \sim \underline{\text{Entropie}} \ S \leftrightarrow \text{Anzahl der Möglichkeiten, } N_+ = \frac{N}{2} (1 + \langle \sigma \rangle) \\ & \text{Spins (+1) auf } N \text{ Plätze zu verteilen} \\ & \sim S = k_b \ln(\binom{N}{N_+}) \\ & \Rightarrow S = -k_B N \left( (\frac{1 - \langle \sigma \rangle}{2}) \ln(\frac{1 - \langle \sigma \rangle}{2}) + (\frac{1 + \langle \sigma \rangle}{2}) \ln(\frac{1 + \langle \sigma \rangle}{2}) \right) \\ & \sim \underline{\text{Freie Energie: }} F = E - TS = N \cdot f(M/N) \qquad (\text{wg. } \langle \sigma \rangle = \frac{M}{N}) \\ & \quad \overline{\frac{F}{N}} = -\frac{Jq}{2} (\frac{M}{N})^2 - h(\frac{M}{N}) + k_B T \left\{ (\frac{1 - \frac{M}{N}}{2}) \ln(\frac{1 - \frac{M}{2}}{2}) + (\frac{1 + \frac{M}{N}}{2}) \ln(\frac{1 + \frac{M}{N}}{2}) \right\} \end{split}$$

- \* <u>Verfeinerte</u> Mean field Näherungen möglich, z.B. statt einzelner Spins Spincluster im mittleren Feld, aber: F, M, N extensiv  $\rightarrow$  Ergebnis muss immer Form  $F(M, N) = N \cdot f(\frac{M}{N})$  haben. Falls M nicht festgehalten wird, stellt es sich so ein, dass F <u>minimal</u> wird. Hier interessieren wir uns speziell für den kritischen Punkt: h = 0,  $T \rightarrow T_c \Rightarrow \frac{M}{N} \ll 1$ , Entwicklung von  $\frac{F}{N}$  nach kleinen  $\frac{M}{N}$  möglich.
- \* Allgemeine Symmetrieüberlegungen
  - Beih=0ist Isingmodell unverändert, wenn Vorzeichen aller  $\sigma_i$ umgedreht werden
    - $\rightsquigarrow F$  muss <u>invariant</u> sein unter Vertauschung  $M \rightarrow -M$
    - $\sim$  Nur gerade Terme in der Entwicklung erlaubt

$$\frac{F}{N} = f_{=}(T) + \frac{1}{2}A(T)(\frac{M}{N})^{2} + \frac{1}{4}B(T)(\frac{M}{N})^{4} + \cdots$$
 (5.21)

Beispiel für eine Landauentwicklung: Entwicklung von  $\frac{F}{N}$  nach dem Ordnungsparameter unter Berücksichtigung seiner Symmetrie. Liefert generische Form von  $\frac{F}{N}$ , alle systemspezifischen Eigenschaften stecken in den Koeffizienten  $f_0, A, B, \ldots$ 

(konkret: Bragg-Williams-Näherung 
$$\rightarrow \frac{F}{N} \approx -T \ln 2 + \frac{1}{2} (k_B T - qJ) \cdot (\frac{M}{N})^2 + \frac{k_B T}{24} (\frac{M}{N})^4 + \dots)$$

\* Analyse der Landauentwicklung

Angenommen, B(T) > 0 (anderenfalls muss Entwicklung weitergeführt werden)



\* Kritische Exponenten

In der Nähe von  $A\approx 0, T\approx T_c$ gilt:  $A\propto (T-T_c)$ 

• Ordnungsparameter

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 \Rightarrow A \cdot \left(\frac{M}{N}\right) + B \cdot \left(\frac{M}{N}\right)^3 = 0$$
  
$$\Rightarrow M = \pm N \sqrt{-A/B} \propto \sqrt{T_c - T}$$
  
$$\Rightarrow M \propto (T_c - T)^{\beta} \quad \text{mit} \quad \left[\beta = \frac{1}{2}\right]$$
(5.22)

• Suszeptibilität

Schalte Feld  $h \neq 0$  ein  $\Rightarrow F = F(h = 0) - h \cdot M$ Betrachte  $T > T_c \Rightarrow A(T) > 0$   $\frac{\partial F}{\partial M} = \frac{\partial F(h=0)}{\partial M} - h = 0 \Rightarrow A(\frac{M}{N}) + \underbrace{B(\frac{M}{N})^3}_{\text{vernach-lissigt}} = h$   $\Rightarrow M = N\frac{h}{A} \propto \frac{h}{T - T_c}$  $\Rightarrow \chi = \frac{\partial M}{\partial h} \propto (T_c - T)^{\gamma} \quad \text{mit} \quad \gamma = 1$ (5.23)

• Korrelationslänge

Eigentlich nicht definiert, denn räumliche Korrelationen werden in Mean field Näherung ja gerade vernachlässigt. Trotzdem zugänglich über "Trick": Betrachte Isingmodell mit variablem äußerem Feld  $h_i$ :  $E = -J \sum \sigma_i \sigma_j - \sum h_i \sigma_i$  und verwende exakte Beziehung:  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = +k_B T \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle}{\partial h_j}$ (Beweis:  $\frac{\partial \langle \sigma_{i'} \rangle}{\partial h_{j'}} = \frac{\partial}{\partial h_{j'}} \frac{\sum e^{-\beta E} \sigma_{i'}}{\sum e^{-\beta E}} = \frac{\partial}{\partial h_{j'}} \frac{\sum e^{+\beta (J \sum \sigma_i \sigma_j + \sum h_i \sigma_i)} \sigma_{i'}}{\sum e^{+\beta (J \sum \sigma_i \sigma_j + \sum h_i \sigma_i)}}$  $= \frac{\sum e^{-\beta E} \sigma_{i'} \beta \sigma_{j'}}{\sum e^{-\beta E}} - \frac{(\sum e^{-\beta E} \sigma_{i'})(\sum e^{-\beta E} \beta \sigma_{j'})}{(\sum e^{-\beta E} \beta \sigma_{j'})}$ 

$$\sum_{e^{-\beta E}} \sum_{\substack{(\sum e^{-\beta E}) \\ \langle \sigma_{i'} \sigma_{j'} \rangle - \langle \sigma_{i'} \rangle \langle \sigma_{j'} \rangle} (\nabla_{i'})$$

Formuliere Landauentwicklung für räumlich vari<br/>ierende Ordnungsparameterdichte $m(\vec{x})$ im variablen Fel<br/>d $h(\vec{x})$ 

#### 5.3. AUSBLICK: STATISTISCHE PHYSIK VON PHASENÜBERGÄNGEN133

#### (b) Verallgemeinerung auf andere Systeme

- Zur Herleitung der kritischen Exponenten war nur die Kenntnis der allgemeinen Form der Landauentwicklung nötig, nicht die Kenntnis der spezifischen Koeffizienten  $f_0, A, B, \ldots$  Die Form der Landauentwicklung wird von der Symmetrie des Ordnungsparameters bestimmt.
- $\Rightarrow$  Kritische Exponenten sind in jeder Mean field Näherung <u>dieselben</u> für verschiedene Systeme, wenn der Ordnungsparameter die gleiche Symmetrie hat.
  - $(\sim, Universalitätsklassen"$  für Mean field Exponenten)
- Systeme mit einem Ordnungsparameter der gleichen Symmetrie wie der des Isingmodells sind zum Beispiel
  - uniaxialer Ferromagnet
  - Ordnungs-/Unordnungs-Phasenumwandlungen
  - Gas-Flüssig-Übergang

Nicht so offensichtlich, aber man kann argumentieren, dass die Landauentwicklung die Form

 $\frac{F}{N} \approx f_0 + \frac{1}{2}A(\frac{V}{N} - v_0)^2 + \frac{1}{4}B(\frac{V}{N} - v_0)^4 + \dots$ haben muss. (Linearer Term verschwindet durch geeignete Wahl von  $v_0$ , kubischer Term muss bei  $T_c$  verschwinden, sonst wäre der Phasenübergang nicht kontinuierlich.)

Systeme mit Ordnungsparameter einer anderen Symmetrie sind z.B.

- die meisten anderen Ferromagneten (mehrdimensionaler Ordnungsparameter)

 $\rightarrow$  das gibt's also auch!

(c) Gültigkeitsbereich der Mean field Exponenten

Betrachte die Terme der Ungleichung (5.20) bei Annäherung an  $T_c$ :

$$\begin{split} &\bullet \langle M \rangle^2 \propto (\xi^d | T - T_c |^\beta)^2 \propto |T - T_c |^{2\beta - 2d\nu} \\ &\bullet \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \overset{\text{Behauptung}}{\propto} \chi_M \propto \xi^d |T - T_c |^{-\gamma} \propto |T - T_c |^{-\gamma - d\nu} \end{split}$$

(Zum Beweis obiger Behauptung vgl. Abschnitt 3.5:  $\partial \langle M \rangle = d \sum e^{\beta (J \sum \sigma_i \sigma_j + hM)} M$ 

$$\begin{split} \chi_{M} &= \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial h} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}h} \frac{\sum \mathrm{e}^{\beta(J \sum \tau_{i} \sigma_{j} + hM)} M}{\sum \mathrm{e}^{\beta(J \sum \sigma_{i} \sigma_{j} + hM)} M^{2}} \\ &= \beta \frac{\sum \mathrm{e}^{\beta(J \sum \sigma_{i} \sigma_{j} + hM)} M^{2}}{\sum \mathrm{e}^{\beta(J \sum \sigma_{i} \sigma_{j} + hM)} - \beta \frac{(\sum \mathrm{e}^{\beta(J \sum \sigma_{i} \sigma_{j} + hM)} M)^{2}}{(\sum \mathrm{e}^{\beta(J \sum \sigma_{i} \sigma_{j} + hM)})^{2}} \\ &= \beta (\langle M^{2} \rangle - \langle M \rangle^{2}) \quad \checkmark \quad ) \end{split}$$

Mean field Näherung wird problematisch, wenn linke Seite der Ungleichung (5.20) schneller divergiert als rechte Seite, also wenn  $(-\gamma - d\nu) \leq (2\beta - 2d\nu)$ 

- Im Falle eines Ordnungsparameters mit Ising-Symmetrie  $\beta=\frac{1}{2}, \gamma=1, \nu=\frac{1}{2}$  folgt die Bedingung Raum<br/>dimension d>4.
- $\Rightarrow$  "Ginzburg-Kriterium": Fluktuationen werden wichtig unterhalb der "oberen kritischen Dimension"  $d_c = 4$

(Ising-Symmetrie, kurzreichweitige Wechselwirkungen)

NB: In Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen (die langsamer abfallen als  $1/r^{d+1}$ ) gilt Exponent  $\nu$  nicht, da Version der Landauentwicklung für räumlich variierende  $m(\vec{x})$  sich ändert, und Mean field Exponenten bleiben auch unterhalb von d = 4 u. Umständen gültig.

#### 5.3.2.4 Renormierung

<u>Idee</u>: Nahe am kritischen Punkt ist die Korrelationslänge  $\xi$  die einzige relevante <u>Längenskala</u>. Am kritischen Punkt divergiert  $\xi$ , also gibt es dort keine charakteristische Längenskala.

 $\sim$  Eine <u>Skalentransformation</u> Länge → Länge/ $\lambda$  sollte im Prinzip das gleiche System reproduzieren: <u>Selbstähnlichkeit</u>.

Funktioniert natürlich noch nicht auf kleinen Längenskalen (auf der Skala der Gitterkonstante), aber für  $\lambda \to \infty$  sollte Fixpunkt erreicht werden.

Illustrationsbeispiel:

Verteilung der lokal gemittelten Ordnungsparameterdichte



(möglicherweise  $\underline{\text{Levy-Verteilung}}$ , siehe 2.2.6)

Ähnlich findet man Grenzverteilungen für andere Größen. Es zeigt sich, dass der Fixpunkt abhängt von

- der Symmetrie des Ordnungsparameters (wie bei Mean field Theorie ↔ Landauentwicklung)
- der Raumdimension
- der Reichweite der Wechselwirkungen, falls sie langsamer abfallen als  $1/r^{d+2}$

Stimmen diese überein, so findet man für ganz verschiedene Systeme denselben Fixpunkt

 $\rightarrow$  Universalität

#### 5.3. AUSBLICK: STATISTISCHE PHYSIK VON PHASENÜBERGÄNGEN135

<u>Physikalische Vorstellung</u>: Mikroskopische Details (lokale Struktur, Ursprung und Form der Wechselwirkungspotential etc.) spielen auf großen Längenskalen keine Rolle mehr. Diese Längenskalen dominieren aber gerade die Physik der Singularität am kritischen Punkt.

#### Bemerkung zur Renormierung

Renormierung ist eine der ganz wichtigen Ideen der theoretischen Physik. Greift immer dann, wenn einem physikalischen System die charakteristische Längenskala abhanden kommt.

 $\sim$  Suche nach einem Fixpunkt, der invariant ist unter Skalentransformationen

- Hier: Skalentransformation zu größeren Längenskalen (ins "Infrarote"). Physik der kritischen Phänomene ist von <u>langwelligen</u> Fluktuationen bestimmt. Eine <u>minimale</u> Längenskala ist im System vorgegeben (Teilchengröße).
- In der Feldtheorie auch: Skalentransformation zu <u>kleineren</u> Längenskalen (ins "Ultraviolette").

Speziell Quantenfeldtheorie (Teilchenphysik):

Physik wird von <u>kurzwelligen</u> (hochenergetischen) Fluktuationen bestimmt. Häufig ist <u>maximale</u> Längenskala vorgegeben (durch die Masse der Teilchen, die eine Wechselwirkung vermitteln).

Weitere Anwendungen der Renormierung:

- Nichtgleichgewichtssysteme
- Selbstorganisierte kritische Systeme
- Physik der Makromoleküle

. . .

- Konkret geht man beim Renormieren je nach System jedesmal anders vor. Keine "Methode", sondern eine "<u>Denkweise</u>"
- So weit zur Theorie der Phasenübergänge hier. Mehr in fortgeschrittenen Vorlesungen, z.B. "Höhere Statistische Physik (Master)".

#### 5.4 Wissensfragen

- 99. Nennen Sie einige Beispiele für Phasenübergänge
- 100. Wann ist ein Phasenübergang erster Ordnung und wann kontinuierlich?
- 101. Was versteht man unter einem Ordnungsparameter? Nennen Sie Beispiele.
- 102. Skizzieren Sie das Phasendiagramm gas/flüssig/fest in der P T Ebene und der V T Ebene? Wann treten darin Flächen auf und wann Linien? Warum?
- 103. Was versteht man unter einem kritischen Punkt? Welche besonderen Eigenschaften zeichnen kritische Punkte aus?
- 104. Erläutern Sie die van-der-Waals Theorie des flüssig/gas-Übergangs. Begründen Sie insbesondere die Maxwellsche Flächenregel.
- 105. Wie lautet die Gibbsche Phasenregel? Wie kann man sie begründen?
- 106. Was besagt die Clausius-Clapeyron-Gleichung und was steckt dahinter?

### Kapitel 6

# Computersimulationen in der statistischen Physik

Gegeben ein makroskopisches Vielteilchensystem im Gleichgewicht. Theoretische Behandlung im Idealfall:

Statistische Physik		Thermodynamik		
	Statistische Erwartungswerte	Thermodynamische Zustandsgrößen		
Zustandssumme		Thermodynamisches	Potential	

- <u>Idealziel</u> wäre die <u>Berechnung der Zustandssumme</u> im thermodynamischen Limes  $\rightarrow$  liefert thermodynamisches Potential, enthält alle interessante Information über das System.
- <u>De facto</u>: Exakte Berechnung nur in wenigen Fällen möglich (z.B. ideale Gase, manche eindimensionalen Systeme, manche Systeme im Hochtemperaturlimes  $(k_B T \to \infty)$  oder bei T = 0 (Grundzustand).

Mögliche Auswege:

- \* Näherungsverfahren
  - Entwicklungen um exakte Lösung, z.B.
    - Virialentwicklung um ideales Gas nach  $\frac{N}{V}$
    - Hochtemperaturentwicklung um  $T \to \infty$  nach  $(\tilde{E}/k_B T)$ ( $\tilde{E}$ : charakteristische Energie des Systems)
    - Tieftemperaturentwicklung um T = 0 nach  $(k_b T / \tilde{E})$
  - <u>Mean field Näherungen</u>

u.a.

Nachteile der Näherungsverfahren:

Entwicklungen nur auf relativ eingeschränkte Systemklassen in eingeschränkten Parameterbereichen anwendbar
- Mean field Näherungen haben breite Anwendungsmöglichkeiten, sind dafür aber oft unkontrolliert.
- \* Numerische Verfahren: Computersimulation
  - <u>Vorteile</u>: Eine breite Klasse von Problemen zugänglich. Fehler vergleichsweise kontrollierbar (bei genügend viel Rechenzeit).

<u>Nachteile</u>: Kann nur für relativ kleine Systeme durchgeführt werden (je nach Komplexität des Systems  $100 - 10^{6-9}$  Teilchen).

- $\rightarrow$  Man ist vom thermodynamischen limes weit entfernt.
- $\sim$  Extrem sorgfältige Datenanalyse notwendig.

Beliebte Methoden:

• Molekulardynamik:

Numerische Lösung der Bewegungsgleichungen eines Vielteilchensystems  $\sim Zeitmittel!$ 

- <u>Monte Carlo Simulationen</u>: Numerische Berechnung thermodynamischer Erwartungswerte  $\rightsquigarrow$  <u>Scharmittel</u>!
- Stochastische Dynamik: Numerische Lösung einer geeigneten stochastischen Differentialgleichung ("Brownsche Dynamik", "Dissipative particle dynamics", ...)
- Inhalt dieses Kapitels: Kurze Einführung in die Idee der Molekulardynamik und Monte Carlo Methode für klassische Systeme. Nichts über Datenanalyse.

#### 6.1 Molekulardynamik

Gegeben ein klassisches Vielteilchensystem,

Phasenraum  $\{\Gamma\} = \{(\vec{q}_1 \cdots \vec{q}_N, \vec{p}_1 \cdots \vec{p}_N)\}$  mit Hamiltonscher Dynamik, Hamiltonfunktion  $\mathscr{H}(\Gamma) = \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\{\vec{q}_i\})$ 

<u>Ziel</u>: Numerische Berechnung von Trajektorien  $\Gamma(t)$ 

 $\rightsquigarrow$ ermöglicht Berechnung dynamischer Eigenschaften und bei

Ergodizität und genügend langer Laufzeit auch Scharmittelwerte T

gemäß 
$$\langle \mathscr{A} \rangle \stackrel{(2.73)}{=} \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{1} \mathrm{d}t \, \mathscr{A}(\Gamma(t))$$

Durchführung im mikrokanonischen Ensemble

Aufgabe:

Integration der Bewegungsgleichungen  $(\dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{q}_i} = \vec{f}_i; \dot{\vec{q}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i})$ notwendig: Diskretisierung  $\Gamma(t) \to (\Gamma_0, \Gamma_1 \cdots \Gamma_n, \cdots)$ , Zeitschritt  $\Delta t$  $(\to \text{Diskretisierungsfehler})$ 

Vorgaben:

- nicht zu rechenzeitaufwendig

(nur einmal pro Zeitschritt Kräfte berechnen)

- akzeptable <u>Kurzzeitstabilität</u>  $\hat{=}$  akzeptable Abweichung der integrierten Trajektorie von der echten Trajektorie:

$$\begin{aligned} |\Gamma_n - \Gamma(t + \Delta t \cdot n))| &\propto |\Gamma_1 - \Gamma(t + \Delta t)| \cdot e^{+(n-1)\Delta t/\tau} & (t < \tau) \\ |\Gamma_1 - \Gamma_2|^2 &= |\sum_i (\vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)})^2 + \sum_i (\vec{p}_i^{(1)} - \vec{p}_i^{(2)})^2| \end{aligned}$$

- gute Langzeitstabilität

Erhaltungssätze und Symmetrien gut erfüllt,

speziell (im mikrokanonischen Fall) Energieerhaltung

- Die Lösung, die sich für die meisten Anwendungen weitgehend durchgesetzt hat: Verlet-Algorithmus
  - Algorithmus: Gegeben Konfiguration  $(\vec{q}_1 \cdots \vec{q}_N, \vec{p}_1 \cdots \vec{p}_N)$

In einem Zeitschritt  $\Delta t$  wird sie folgendermaßen propagiert:

- (i) Berechne Kräfte am Ort  $\vec{q_i}$
- (ii)  $\vec{q}_i(t + \Delta t) = 2\vec{q}_i(t) \vec{q}_i(t \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{m_i}\vec{f}_i(t)$
- "Herleitung": Aus Taylorentwicklung der realen Trajektorie

$$\vec{q_i}(t \pm \Delta t) = \vec{q_i}(t) \pm \Delta t \cdot \frac{\vec{p_i}(t)}{m_i} + \frac{(\Delta t)^2}{m_i} \vec{f_i}(t) \pm \frac{(\Delta t)^3}{6} b_i(t) \cdots$$
Addiere "+" und "-"

- $\rightarrow$  Verlet-Gleichung + Fehler der Ordnung  $\mathscr{O}(\Delta t)^4$
- <u>Vorteile</u> des Algorithmus:
  - nicht sehr aufwendig
  - reversibel in der Zeit wie die ursprünglichen Bewegungsgleichungen
  - vernünftig kurzzeitstabil (Fehler von der Ordnung  $(\Delta t)^4$ )
  - Hauptvorteil: exakt phasenraumerhaltend ("symplektisch") Man kann zeigen (nicht schwer, trotzdem nicht hier), dass die Transformation  $\Gamma(t) \rightarrow \Gamma(t + \Delta t)$  unitär ist.
  - Daraus ergibt sich auch die enorm gute Langzeitstabilität, z.B. bzgl. Energie. Nicht exakt erhalten, aber nahe dran.
- Die <u>Symplektizität</u> ist die wichtigste Eigenschaft des Verlet-Algorithmus. In der Simulation von dynamischen Systemen, in denen der Liouville-Satz gilt, haben symplektische Algorithmen alle anderen weitgehend verdrängt.

### 6.2 Monte Carlo Simulationen

Statistischer Ansatzpunkt: bilde Scharmittel direkt.

Hier: Diskutiere nur klassisches Systeme

 $\sim$  Versuche, Integral  $\langle \mathscr{A} \rangle \stackrel{(2.73)}{=} \frac{1}{N!} \int d\Gamma \ p(\Gamma) \ \mathscr{A}(\Gamma)$  direkt zu berechnen.

Bemerkung vorab: Im allgemeinen muss man nur über Ortsfreiheitsgrade numerisch integrieren, da Integration über Impulsfreiheitsgrade analytisch gelöst werden kann.

z.B. kanonisches Ensemble, 
$$\mathscr{H} = \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\{\vec{r}_i\})$$
$$\int \frac{\mathrm{d}\vec{p}^N}{h^{3N}} \mathrm{e}^{-\beta \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}^{3N} = (\frac{1}{\lambda_T})^{3N}$$
(6.1)

$$\begin{split} \langle \mathscr{A} \rangle &= \frac{1}{h^{3N}N!} \frac{1}{Z_K} \int \mathrm{d}\Gamma \, \mathscr{A}(\{\vec{r}_i\}) \mathrm{e}^{-\beta(\sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\{\vec{r}_i\}))} \\ &\propto \int (\frac{\mathrm{d}\vec{r}}{V})^N \, \mathscr{A}(\{\vec{r}_i\}) \mathrm{e}^{-\beta V(\{\vec{r}_i\})} \end{split}$$

 $\sim$  Nach wie vor hochdimensionales Integral (3N Dimensionen)

<u>Aufgabe</u>: Evaluiere ein solches hochdimensionales Integral anhand geeigneter <u>Stützstellen</u>. Wähle geeignete Stützstellen.

(Schlecht ist z.B. ein regelmäßiges Gitter mit p Stützstellen pro Intervall I = [0, 1]. Man braucht  $p^{3N}$  Stützstellen im Volumen  $I^{3N}$  (zu viele), und sie sind ungleichmäßig verteilt.)

- Lösung: Monte-Carlo-Integration Generiere Stützstellen mit Zufallszahlen. Verteile sie gemäß vorgegebener Verteilung, z.B. gleichförmig (simple sampling) oder mit besonderem Gewicht auf interessante Bereiche des Phasenraums (importance sampling).
- (1) Simple Sampling

Ziehe Konfigurationen völlig zufällig

<u>Auswertung</u>: (kanonisches Ensemble)  $\langle \mathscr{A} \rangle = \lim_{n \to \infty} \frac{\sum_{1}^{n} \mathscr{A}(C_{n}) \exp(-\beta V(C_{n}))}{\sum_{1}^{n} \exp(-\beta V(C_{n}))}$ Funktioniert gut, wenn Integrand  $\exp(-\beta V(C_{n}))$  gleichmäßig im Phasenraum verteilt ist, z.B. bei sehr hohen Temperaturen,  $\beta \to 0$ . Sonst ineffizient, da viel zu viele Stützstellen in uninteressanten Bereichen des Phasenraums berechnet werden.

(2) Importance Sampling

Ziehe Konfigurationen C gemäß einer vorgegebenen Verteilung  $\bar{P}(C)$ ( $C = (\vec{q_1}, \dots, \vec{q_n})$ ; im kanonischen Ensemble wäre naheliegend, aber nicht zwingend, die Wahl  $\bar{P}(C) \propto e^{-\beta V(l)}$ 

$$\rightsquigarrow$$
 Auswertung  $\langle \mathscr{A} \rangle = \lim_{n \to \infty} \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} \mathscr{A}(C_n)$ 

Frage: Wie macht man das?

Lösung: Generiere "Markov-Kette"

Markov-Kette: "Stochastischer Prozess" ohne Gedächtnis (siehe Anhang): Kette von Konfigurationen C, jede Konfiguration C wird aus der vorhergehenden Konfiguration C' zufällig generiert, gemäß einer <u>Übergangsrate</u>  $W_{C \to C'}$ .

Gegeben sei nun Anfangsverteilung  $P_1(C)$  für die erste Konfiguration. Diese entwickle sich in einer Markovkette. Betrachte die zugehörige Kette von Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $P_n(C)$ . Sie entwickelt sich gemäßeiner Mastergleichung;

$$P_{n+1}(C) = P_n(C) + \sum_{C'} \left( W_{C' \to C} P_n(C') - W_{C \to C'} P_n(C) \right)$$
(6.2)

Für Markovketten gilt ein zentraler Grenzwertsatz:

Falls eine Markovkette <u>irreduzibel</u> ist, d.h. jeder Zustand kann von jedem anderen aus erreicht weren, und der Zustandsraum  $\{C\}$  endlich (in einer Simulation immer der Fall), dann existiert genau eine stationäre Grenzverteilung  $P_{\infty}(C)$  mit

$$\lim_{n \to \infty} \overline{P_n(C) = P_\infty(C)} \tag{6.3}$$

unabhängig von der Anfangsverteilung.

Die Grenzverteilung erfüllt natürlich

$$\sum_{C'} W_{C' \to C} P_{\infty}(C') = \sum_{C'} W_{C \to C'} P_{\infty}(C)$$
(6.4)

Der Grenzwertsatz wird nun ausgenutzt, um zufällig Konfigurationen mit einer vorgegebenen Verteilung  $\bar{P}(C)$  zu ziehen.

<u>Trick</u>: Konstruiere Übergangswahrscheinlichkeit $W_{C \to C'}$ so, dass Grenzverteilung gerade die gewünschte Verteilung ist,

also z.B. folgende beiden hinreichenden Bedingungen:

(i) <u>irreduzibel</u>: Jeder Zustand kann von jedem anderen aus erreicht werden

(ii) Detailliertes Gleichgewicht: 
$$\frac{W_{C \to C'}}{W_{C' \to C}} = \frac{P(C')}{\bar{P}(C)}$$
(6.5)

Konkret z.B. Metropolis-Algorithmus (besonders beliebt)

$$W_{C \to C'} = \underbrace{N_{CC'}}_{\substack{\text{symmetrisch:}\\ N_{CC'} = N_{C'C}}} \cdot \min(1, \bar{P}(C) / \bar{P}(C')) \tag{6.6}$$

Jeder andere Algorithmus geht auch, solange er die beiden Bedingungen (i) und (ii) erfüllt.

#### Anwendungsbeispiel:

Simulation des Isingmodells mit einem "Single-flip" Algorithmus Isingmodell: Kubisches Gitter, "Spin"variablen  $\sigma_i = \pm 1$ 

C THE ST	-+	+	-	Energiefunction: $E(\{\sigma_i\}) = -J$ $\sum$	$\sigma_i \sigma_j$
1-100	+7	-	-	$\langle ij angle$ Paare von Nachbarn	
11 A.U.		+	-	Gewünschte Verteilung (kanonisch):	
		+	-	$P(\{\sigma_i\}) \propto \exp(-\beta E)$	
	A DOWN	1	1		

Algorithmus:

Startkonfiguration  $\{\sigma_i\}$  mit Energie  $E(\{\sigma_i\})$ 

- 1. Wähle zufällig "Spin"  $\sigma_j$ 2. Drohe probabilier Spin um  $\sigma_j$
- 2. Drehe probehalber Spin um  $\sigma_j \rightarrow \sigma'_j = -\sigma_j$ . Berechne Energie E' der neuen Konfiguration mit umgedrehtem Spin und Energieunterschied  $\Delta E = E' - E$ . (z.B. kubisches Gitter, 2 dimensional:  $\Delta E = 0, \pm 2J, \pm 4J$ )
- 3. Ziehe Zufallszahl  $r \in [0, 1]$ . Drehe Spin  $\sigma_j$  tatsächlich um, falls  $r < e^{-\beta \Delta E}$ (Metropolis-Algorithmus:  $W_{C \to C'} = \min(1, e^{-\beta \Delta E})$ )
- 4. Neue Konfiguration. Zurück zu 1.

## Anhang A

# "Dynamik" von Zufallsvariablen: Stochastische Prozesse

#### A.1 Begriffe und Definitionen

• <u>Stochastischer Prozess</u>: "Sich zeitlich ändernde Zufallsgröße  $\underline{Z}$ "

Familie  $(\underline{Z}_t)$  von Zufallsvariablen mit  $I = \mathbb{N}$  oder  $I = \mathbb{R}$  (Indexmenge)  $t \stackrel{\frown}{=}$ "Zeit";  $I = \mathbb{N} \stackrel{\frown}{=}$  diskrete Zeitschritte,  $I = \mathbb{R} \stackrel{\frown}{=}$  kontinuierliche Zeit

- Zugehörige  $\underline{\text{Verteilung(sdicht)en:}}$  (gemäß 2.2.5 S.29)
  - Verteilung(sdichte) zu einer Zeit t:  $p_1(z,t) = \langle \delta(z \underline{Z}_t) \rangle$
  - n-Punkt Verteilung(sdichte) zu verschiedenen Zeiten:
    - $p_n(z_n, t_n; \dots; z_2, t_2; z_1, t_1) = \langle \delta(z_1 \underline{Z}_{t_1}) \delta(z_2 \underline{Z}_{t_2}) \cdots \delta(z_n \underline{Z}_{t_n}) \rangle$ ("Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass <u>Z</u> zur Zeit  $t_1$  den Wert  $z_1$  annimmt und zur Zeit  $t_2$  den Wert  $z_2$  etc. ")

Es gilt (Beweis trivial durch Einsetzen):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}z_n \ p_n(z_n, t_n; \cdots; z_1, t_1) = p_{n-1}(z_{n-1}, t_{n-1}; \cdots; z_1, t_1) \ (A.1)$$

- Bedingte Wahrscheinlichkeits(dichte)verteilung
  - für  $(\underline{Z}_{k+1}\cdots \underline{Z}_{k+l})$  bei vorgegebenem  $(\underline{Z}_1\cdots \underline{Z}_k)$ : Notation:  $p_{l|k}(z_{k+l}, t_{k+l}; \cdots; z_{k+1}, t_{k+1}|z_k, t_k; \cdots; z_1, t_1)$

Definition: 
$$= \frac{p_{k+l}(z_{k+l}, t_{k+l}; \dots; z_1, t_1)}{p_k(z_k, t_k; \dots; z_1, t_1)}$$
(A.2)

• <u>Stationärer Prozess</u>: "Keine zeitliche Entwicklung" Für alle n und mögliche  $\Delta t$  gilt:

$$p_n(z_n, t_n + \Delta t; \cdots; z_1, t_1 + \Delta t) = p_n(z_n, t_n; \cdots; z_1, t_1)$$
(A.3)

• <u>Markov-Prozess</u>: "Kein Gedächtnis"

Stochastischer Prozess, in dem für alle  $t_1 < t_2 < \cdots < t_{n-1} < t_n$  gilt:

$$p_{1|n-1}(z_n, t_n | z_{n-1}, t_{n-1}; \dots; z_1, t_1) = p_{1|1}(z_n, t_n | z_{n-1}, t_{n-1}) |$$
(A.4)

Folgerung: Prozess wird vollständig durch zwei Verteilung(sdicht)<br/>en  $p_1$ und  $p_{1|1}$ charakterisiert.

#### A.2 Beispiele für Markov-Prozesse

(i) <u>Diskrete Zeit</u>: Diskreter <u>Random Walk</u> (Irrfahrt)



1 Dimension: Start bei x(0) = 0. In jedem Zeitschritt  $\tau$  wird x mit gleicher Wahrscheinlichkeit um l erhöht oder erniedrigt.

Stochastischer Prozess:  $(\underline{X}_T)_{T \in \mathbb{N}}$   $(T = t/\tau : \underline{X}_T = x(t))$ Berechnung für den Grenzwert langer Zeiten  $t \to \infty$ :

Es gilt:  $\underline{X}_T = \sum_{i=1}^T \underline{Y}_i$  mit  $\underline{Y}_i =$ , Sprünge", unabh. Zufallsvariablen, verteilt nach  $f_{\underline{Y}}(y) = \frac{1}{2}\delta(y-l) + \frac{1}{2}\delta(y+l) \Rightarrow \langle \underline{Y} \rangle = 0, \ \sigma_{\underline{Y}}^2 = l^2$ Für  $T \to \infty$  gilt zentraler Grenzwertsatz  $f_T \qquad (y) \to \mathcal{N}(y)$  $\Rightarrow p_1(x_T, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi l^2 T}} e^{-x_T^2/2l^2 T} = \frac{1}{\sqrt{2\pi l^2 t/\tau}} e^{-x_T^2/2l^2 t/\tau}$ Definiere  $D = \frac{l^2}{2\tau}$  (Diffusionskonstante) (A.5)

$$\rightarrow p_1(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$
(A.6)

- (ii) Kontinuierliche Zeit
  - Random Walk mit zufällig verteilten "Wartezeiten"  $\tau$  (Continuous time random walk)
  - Deterministische Hamiltonsche Bewegung Fasse  $\{\vec{q}, \vec{p}\}$  als Zufallsvariable auf; kennt man  $\{\vec{q}, \vec{p}\}$  zur Zeit  $t_0$ , so kennt man auch die gesamte künftige Trajektorie; Kenntnisse über  $t < t_0$  sind nicht erforderlich.
  - Brownsche Bewegung (Archetyp eines stochastischen Prozesses)



Großes Teilchen (Masse M) umgeben von vielen kleinen Teilchen. Stöße der kleinen Teilchen werden als stochastische Kraft wahrgenommen.

$$\begin{array}{l} \rightarrow \text{ (in 1 Dimension): } \dot{v} = -\underbrace{\gamma}_{\text{Reibung}} \cdot v + \frac{1}{M} \cdot \underbrace{\eta(t)}_{\text{stochastische}}_{\text{Kraft}} \\ \underline{\text{Langevin-Gleichung}} \\ & \text{unkorreliert } \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t-t') \cdot 2\gamma M k_B T \end{array}$$

#### Dynamische Gleichungen für Markov-Prozesse A.3

• Chapman-Kolmogorov-Gleichung (Konsistenzbedingung für  $p_{1\mid 1})$ 

Für 
$$t_3 \ge t_2 \ge t_1$$
 gilt:  

$$\begin{bmatrix}
p_{1|1}(z_3, t_3|z_1, t_1) = \int dz_2 \ p_{1|1}(z_3, t_3|z_2, t_2) \ p_{1|1}(z_2, t_2|z_1, t_1) \\
(Beweis: Zu zeigen (abgekürzte Schreibweise):  $\int dz_2 \ p_{1|1}(3|2) \ p_{1|1}(2|1) = p_{1|1}(3|1) \\
Wegen (A.2) gilt: p_2(2;1) \cdot p_{1|2}(3|2;1) = p_3(3;2;1)
\end{bmatrix}$ 
(A.7)$$

 $= p_1(1)p_{1|1}(2|1) = p_{1|1}(3|2) \\ \text{wegen (A.2)} \text{wegen (A.4)}$ Integriere:  $p_1(1) \int dz_2 \ p_{1|1}(2|1) p_{1|1}(3|2) = \int dz_2 \ p_3(3;2;1) \stackrel{(A.1)}{=} p_2(3;1) \stackrel{(A.2)}{=} p_1(1) p_{1|1}(3|1)$ √)

 $\bullet$ Nimm zusätzlich <u>Stationarität</u> an

$$p_{1|1}(z_2, t_2 + \triangle t | z_1, t_1 + \triangle t) = p_{1|1}(z_2, t_2 | z_1, t_1) \text{ für alle } z_i, t_i, \triangle t$$

Motiviert zusammen mit Chapman-Kolmogorov Definition einer Übergangsrate W

$$p_{1|1}(z_1, t+\tau|z_2, t) = \delta(z_1 - z_2) \left(1 - \tau \int dz \ W(z|z_2)\right) + \tau W(z_1|z_2)$$
(A.8)

(Erklärung:  $z_1 \neq z_2$ :  $W(z_1|z_2) = \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} p_{1|1}(z_1, t + \tau | z_2, t)$ )

• Mastergleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} p_1(z_1, t) = \int dz_2 W(z_1|z_2) p_1(z_2, t) - \int dz_2 W(z_2|z_1) p_1(z_1, t)$$
(A.9)

(Beweis: Wende Operation  $\int dz_2 p_1(z_2, t)$  auf Gleichung (A.8) an:

$$\int \mathrm{d}z_2 p_1(z_2,t) p_{1|1}(z_1,t+\tau|z_2,t) = \int \mathrm{d}z_2 p_1(z_2,t) \delta(z_1-z_2) \left(1-\tau \int \mathrm{d}z \ W(z|z_2)\right) + \int \mathrm{d}z_2 p_1(z_2,t) \tau W(z_1|z_2)$$

$$\begin{array}{l} p_1(z_1,t+\tau) & p_1(z_1,t) \left(1-\tau \int dz \ W(z|z_1)\right) \\ \Rightarrow p_1(z_1,t+\tau) - p_1(z_1,t) = \tau \int dz_2 \ p_1(z_2,t) \ W(z_1|z_2) - \tau \ p_1(z_1,t) \int dz \ W(z|z_1) \ \checkmark ) \\ \text{Beispiel: Diskreter Random Walk} \end{array}$$

$$p_{1|1}(x_2, t+\tau | x_1, t) = \begin{cases} \frac{1}{2} & : & x_2 = x_1 \pm l \\ 0 & : & \text{sonst} \end{cases}$$
$$\Rightarrow W(x_2 | x_1) = \begin{cases} \frac{1}{2\tau} & : & x_2 = x_1 \pm l \\ -\frac{1}{\tau} & : & x_2 = x_1 \end{cases}$$

 $\begin{pmatrix} \text{ damit erfüllt W: } p_{1|1}(x_2, t+\tau|x_1, t) = \delta_{x_1x_2} \left(1-\tau \sum_{y} W(y|x_1)\right) + \tau W(x_1|x_1) \end{pmatrix}$   $\Rightarrow \text{ Mastergleichung: } , \frac{\partial}{\partial t} p_1(x, t)^{"} = \sum_{y} \{W(x|y) p_1(y, t) - W(y|x) p_1(x, t)\}$ entspricht:  $\frac{1}{\tau} (p_1(x,t+\tau) - p_1(x,t)) = \frac{1}{2\tau} (p_1(x+l,t) + p_1(x-l,t)) - \frac{1}{\tau} p_1(x,t)$ zu lösen mit Anfangsbedingung  $p_1(x,0)=\delta_{x0}$ 

#### • Fokker-Planck-Gleichung

(Näherungs-) Entwicklung der Mastergleichung um  $z_1$  bis zur 2. Ordnung

$$\Rightarrow \left[ \frac{\partial}{\partial t} p_1(z,t) \approx -\frac{\partial}{\partial z} \left( \alpha_1(z) p_1(z,t) \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left( \alpha_2(z) p_1(z,t) \right) \right]$$
(A.10)

mit 
$$\alpha_n(z) = \int d\xi \,\xi^n \,\tilde{W}(\xi|z)$$
: Sprungmomente (A.11)

Beispiele

- Diskreter Random Walk

$$\begin{split} \tilde{W}(\pm l|x) &= 1/2\tau, \ \tilde{W}(0|x) = 0 \Rightarrow \alpha_1 = 0, \ \alpha_2 = l^2/\tau \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} p_1(x,t) &= \frac{1}{2} \frac{l^2}{\tau} \frac{\partial^2}{\partial x^2} p_1(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p_1(x,t) \\ \text{Lösung mit Anfangsbedingung } p_1(x,0) &= \delta(x): \\ \text{Wieder Gaußverteilung: } p_1(x,t) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \end{split}$$

- Brownsche Bewegung

Fokker-Planck-Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t}p_1(v,t) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\gamma v p_1(v,t)\right) + \frac{\gamma k_B T}{M} \frac{\partial^2}{\partial v^2} p_1(v,t)$$

Äquivalent zur Langevin-Gleichung (ohne Beweis)

# Anhang B

# Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik

© Copyright 2006 Christhard Schmid<sup>1</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Prof. Dr. Christhard Schmid, Anhang zur Vorlesung Thermodynamik und Statistische Physik (I) von Prof. Dr. Friederike Schmid, Universität Mainz, WS 2013/2014

### B.1 Allgemeines

#### B.1.1 Kombinatorik

Allgemein: Klassische Wahrscheinlichkeiten werden in der Regel mit den Methoden der <u>Kombinatorik</u> berechnet:

- Aus N verschiedenen Elementen lassen sich n verschiedene Elemente
  - herausgreifen (ohne Rücksicht auf Anordnung) ("Kombinationen")

auf 
$$\frac{N(N-1)\cdots(N-n+1)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n}$$
 (B.1)

verschiedene Weisen.

- <u>herausgreifen und anordnen</u> ("Variationen")

auf 
$$\binom{N}{n}n! = \frac{N!}{(N-n)!}$$
 verschiedene Weisen. (B.2)

- Darf von N verschiedenen Elementen jedes beliebig oft vorkommen, so lassen sich n Elemente
  - <u>herausnehmen</u> ("Kombinationen mit Wiederholung")

auf 
$$\binom{N+n-1}{n} = \frac{N(N+1)(N+2)\cdots(N+n-1)}{n!}$$
 (B.3)

verschiedene Weisen.

 $- \underline{\text{herausnehmen und anordnen}} \quad (,, \text{Variationen mit Wiederholung"})$ auf  $N^n$  verschiedene Weisen. (B.4)

#### B.1.2 Charakterisierung von Verteilungen

**Dichteverteilung**  $f_{\underline{Z}}(z)$ : Haupttext, Kapitel 2.2.4, Gl. (2.28)

Normiert nach 
$$\int_{-\infty}^{\infty} dz f_{\underline{z}}(z) = 1.$$
 (B.5)

(Kumulative) Verteilungsfunktion  $F_{\underline{Z}}(z)$ : Haupttext, Kapitel 2.2.4, Gl. (2.26)

$$F_{\underline{z}}(z) = \int_{-\infty}^{z} \mathrm{d}\xi f_{\underline{z}}(\xi) \quad \text{bzw.} \quad f_{\underline{z}}(z) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z} F_{\underline{z}}(z). \tag{B.6}$$

(vgl. Haupttext, Gleichung (2.29).)

**Charakteristische Funktion**  $\chi_{z}(k)$ : Haupttext, Kapitel 2.2.6, Gl. (2.39)

$$\chi_{\underline{Z}}(k) = \langle \mathrm{e}^{ik\underline{Z}} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}z \ f_{\underline{Z}}(z) \mathrm{e}^{ikz} \tag{B.7}$$

#### **B.1.** ALLGEMEINES

Momente  $\langle \underline{Z}^n \rangle$ : Haupttext, Kapitel 2.2.6, Gl. (2.42)

$$\langle \underline{Z}^n \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}k^n} \chi_{\underline{Z}}(k) \Big|_{k=0}$$
(B.8)

Kumulanten  $C_{\underline{z}}^{(n)}$ : Haupttext, Kapitel 2.2.6, Gl. (2.43)

$$C_{\underline{Z}}^{(n)} = \frac{1}{i^n} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}k^n} \ln(\chi_{\underline{Z}}(k)) \Big|_{k=0}$$
(B.9)

Ausführlichere Diskussion der Kumulanten siehe Abschnitt 2.2.6.1 (iii)

#### Zentrale Momente

Nach dem binomischen Satz ist (a und b beliebig reell)

$$\langle (\underline{Z}-a)^k \rangle = \langle (\underline{Z}-b+b-a)^k \rangle = \sum_{i=0}^i {k \choose i} \langle (\underline{Z}-b)^{k-i} \rangle (b-a)^i$$
  
Setze  $a=0, b=\langle \underline{Z} \rangle$ :  
$$\underbrace{\langle \underline{Z}^k \rangle}_{\text{Momente}} = \sum_{i=0}^k {k \choose i} \underbrace{\langle (\underline{Z}-\langle \underline{Z} \rangle)^{k-i}}_{\text{Zentrale Momente}} \rangle \cdot \langle \underline{Z} \rangle^i \qquad (B.10)$$

$$a = \langle \underline{Z} \rangle, b = 0: \quad \underbrace{\langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^k \rangle}_{\text{",Zentrale}} = \sum_{i=0}^k (-1)^k \binom{k}{i} \underbrace{\langle \underline{Z}^{k-i} \rangle \cdot \langle \underline{Z} \rangle^i}_{\text{Momente}} \quad (B.11)$$

$$\langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^2 \rangle = \langle \underline{Z}^2 \rangle - \langle \underline{Z} \rangle^2 = \sigma_{\underline{Z}}^2 \langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^3 \rangle = \langle \underline{Z}^3 \rangle - 3 \langle \underline{Z}^2 \rangle \langle \underline{Z} \rangle + 2 \langle \underline{Z} \rangle^3$$
(B.12)

$$\langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^4 \rangle = \langle \underline{Z}^4 \rangle - 4 \langle \underline{Z}^3 \rangle \langle \underline{Z} \rangle + 6 \langle \underline{Z}^2 \rangle \langle \underline{Z} \rangle^2 - 3 \langle \underline{Z} \rangle^4$$
(B.13)

#### Quantile

Als *p*-Quantil oder *p*-Fraktil (0 < *p* < 1) einer Zufallsgröße  $\underline{Z}$  mit der Verteilungsfunktion  $F_{\underline{Z}}(z)$  bezeichnet man jede Zahl  $z_p$ , für die  $F_{\underline{Z}}(z_p) \leq p \leq F_{\underline{Z}}(z_p + 0)$  gilt. Ist  $F_{\underline{Z}}(z)$  streng monoton wachsend, wie es zutrifft für die Gaußverteilung und alle in Kapitel B.3 behandelten kontinuierlichen Verteilungen (Chiquadrat, Student etc.), so ist  $z_p$  bei beliebigem *p* eindeutig bestimmt durch die Umkehrfunktion

$$F_{\underline{Z}}(z_p) = p \Leftrightarrow z_p = F_{\underline{Z}}^{-1}(p) \tag{B.14}$$

Wichtige Spezialfälle der Quantile erhält man für  $p = \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ , die Median (median), unteres Quartil (lower quartile), oberes Quartil (upper quartile) genannt werden. Die Quantile haben bei der Berechnung von Prognoseund Konfidenzintervallen besondere Bedeutung. Alle diese Berechnungen basieren auf der Identität

$$P\left(F_{\underline{Z}}^{-1}(p_1) < \underline{Z} \le F_{\underline{Z}}^{-1}(1-p_2)\right) = 1 - (p_1 + p_2) =: 1 - \alpha$$
(B.15)

Beweis: 
$$P\left(\underbrace{F_{\underline{Z}}^{-1}(p_1)}_{a} < \underline{Z} \leq \underbrace{F_{\underline{Z}}^{-1}(1-p_2)}_{b}\right) \stackrel{(2.27)}{=} \underbrace{F_{\underline{Z}}(b)}_{1-p_2} - \underbrace{F_{\underline{Z}}(a)}_{p_1} \checkmark$$

В.2.0 Т	abelle der diskreten V	Verteilung	gen	(B.16)	
	1	2	3	4	
	Verteilungsdichtefunktion $f_{\underline{Z}}(z) = \langle \delta(z - \underline{Z}) \rangle$	$\begin{array}{c} \text{Mittelwert} \\ \langle \underline{Z} \rangle \end{array}$	Streuung $\langle \underline{Z}^2 \rangle - \langle \underline{Z} \rangle^2$	$\begin{array}{l} \text{Char.Funktion} \\ \chi_{\underline{Z}}(k) = \langle \mathrm{e}^{i k \underline{Z}} \rangle \end{array}$	a
Einpunkt- Verteilung	$\delta(z\!-\!a)$	a	0	$e^{ika}$	b
n-Punkt- Verteilung	$\sum_{i=1}^{n} p_i \delta(z - a_i) \text{ mit } \sum_{i=1}^{n} p_i = 1$	$\sum_{i=1}^{n} p_i a_i$	$\sum_{i=1}^{n} p_i a_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} p_i a_i\right)^2$	$\sum_{i=1}^{n} p_i \mathrm{e}^{ika_i}$	c
Hypergeo- metrische Verteilung	$\sum_{\substack{m=\max\\(0,n+M-N)}}^{\min(M,n)} \delta(z-m) \frac{\binom{M}{m}\binom{N-M}{n-m}}{\binom{N}{n}}$	$\frac{Mn}{N}$	$\frac{Mn(N-M)(N-n)}{N^2(N-1)}$		d
Negative hyperg.V.	$\sum_{n=m}^{m+N-n} \delta(z-n) \frac{\binom{n-1}{m-1}\binom{N-n}{M-m}}{\binom{N}{M}}$	$\frac{m(N+1)}{M+1}$	$\frac{m(N-M)(N+1)(M+1-m)}{(M+1)^2(M+2)}$		е
Binomial- Verteilung	$\sum_{m=0}^{N} \delta(z-m) {N \choose m} p^m (1-p)^{N-m}$	Np	Np(1-p)	$[1\!-\!p(1\!-\!{\rm e}^{ik})]^N$	f
Poisson- Verteilung	$\sum_{m=0}^{\infty} \delta(z\!-\!m) \mathrm{e}^{-\lambda} \frac{\lambda^m}{m!}$	λ	λ	$\exp\left(\lambda(\mathrm{e}^{ik}\!-\!1)\right)$	g
negative Binomialv.	$\sum_{m=0}^{\infty} \delta(z-m) {v+m-1 \choose m} q^m (1-q)^v$	$\frac{vq}{1-q}$	$rac{vq}{(1-q)^2}$	$(\frac{1-q}{1-q\mathrm{e}^{ik}})^v$	h
geometr. Verteilung	$\sum_{m=0}^{\infty} \delta(z-m)q^m(1-q)$	$\frac{q}{1-q}$	$\frac{q}{(1-q)^2}$	$\frac{1\!-\!q}{1\!-\!q\mathrm{e}^{ik}}$	i

### B.2 Eindimensionale diskrete Verteilungen

#### B.2.1 Die hypergeometrische Verteilung

Gegeben Schüssel mit (N-M) weißen und M schwarzen Kugeln. Ziehe n davon: Mit welcher Wahrscheinlichkeit P(m) erwischt man dabei genau m schwarze Kugeln?



 $\frac{\text{Hypergeometrische Ver-}}{\text{teilung (siehe Plot ??)}} \qquad (B.17)$ 

<u>Anwendung</u> in der statistischen Qualitätskontrolle: P(m) = Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Stichprobe vom Umfang *n*, die man aus einer Charge von *N* Einheiten, davon *M* (zugegebenermaßen) fehlerhaft, zieht, genau *m* fehlerhafte Einheiten enthält. (Z.B. links: Ein Befund  $m \ge 5$  wäre "signifikant" (d.h. P < 0.05) für M > 12.)

weis: Es gibt  $\binom{N}{n}$  Möglichkeiten, aus N Kugeln n auszuwählen (= Anzahl der möglichen Ereignisse). Günstig davon sind solche Ereignisse, in denen m Kugeln schwarz und n - m Kugeln weiß sind. In der Schüssel sind M schwarze und N - M weiße, und es gibt  $\binom{M}{m}$  bzw.  $\binom{N-M}{n-m}$  Möglichkeiten, m schwarze bzw. n - m weiße Kugeln aus den M bzw. N - M vorhandenen herauszuziehen. Jede Möglichkeit für schwarz kann mit jeder Möglichkeit für weiß kombiniert werden, sodass für das betrachtete Ereignis  $\binom{M}{m}\binom{N-M}{n-m}$  Fälle günstig sind.  $\checkmark$ )

#### B.2.2 Die negative hypergeometrische Verteilung

Gegeben Schüssel mit (N-M) weißen und M schwarzen Kugeln. Ziehe solange, bis m schwarze gezogen sind: Mit welcher Wahrscheinlichkeit P(n) werden dabei genau n Kugeln entnommen?

$$P(n) = \binom{n-1}{m-1} \binom{N-n}{M-m} / \binom{N}{M} \quad \frac{\text{negative (inverse) hyper-}}{\text{geometrische Verteilung}}$$
(B.18)

(Beweis?)

Anwendung: Optimales Stoppen stochastischer Prozesse

#### B.2.3 Die Binomialverteilung

Modell:

Bernoulli-Experiment (Bernoulli trial) = Serie von unabhängigen Versuchswiederholungen, wobei man sich nur dafür interessiert, ob ein "Erfolg" eingetreten ist oder nicht.

P(n)=Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei N-maliger unabhängiger Wiederholung eines Versuchs mit der Erfolgswahrscheinlichkeit pgenaun Erfolge eintreten.

$$P(n) = p^{n}(1-p)^{N-n} \binom{N}{n} \qquad \frac{\text{Binomialverteilung}}{\text{(siehe Plot ??)}} \tag{B.19}$$



<u>Anwendungen</u>: u.a. in der statistischen Qualitätskontrolle (Approximation der hypergeometrischen Verteilung im Fall, dass sehr wenige (etwa 5%) Kugeln gezogen werden - dann spielt das Zurücklegen keine Rolle).

NB: Zwei Approximationen der Binomialverteilung:

$$\begin{array}{ccc} N \ \text{groß}, p \\ \text{nicht sehr} & \stackrel{(2.57)}{\Rightarrow} \end{array} & P(n) \approx \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \mathrm{e}^{-\frac{(n-\mu)^2}{2\sigma^2}} & \frac{\text{Gaußverteilung}}{(vgl.B.3.1)} \\ \text{mit } \mu = Np, \\ \sigma^2 = Np(1-p) \end{array}$$
(B.20)

$$\begin{array}{l} N \to \infty, \\ p \to 0, \\ Np = \text{const.} \end{array} \begin{array}{l} B.23 \\ \hline P(n) \to e^{-\lambda} \frac{\lambda^n}{n!} \\ \text{mit } \lambda = Np \end{array} \begin{array}{l} \begin{array}{l} \text{Poissonverteilung} \\ (\text{vgl. B.2.4}) \\ \text{mit } \lambda = Np \end{array} \end{array}$$
(B.21)

#### B.2.4 Die Poissonverteilung

 $\frac{\text{Grenzfall der Binomialverteilung}}{\text{Poisson 1837}} N \to \infty, \ p \to 0, \ Np = \lambda \ (\text{Siméon Denis}$ 

$$\Rightarrow P(n) \to e^{-\lambda} \frac{\lambda^n}{n!} \quad \underline{\text{Poisson-Verteilung}} \text{ (siehe Plot ??)} \qquad (B.22)$$

(Beweis: 
$$P(n) = (\frac{\lambda}{N})^n (1 - \frac{\lambda}{N})^{N-n} {N \choose n}$$
  
=  $\lambda^n \underbrace{(1 - \frac{\lambda}{N})^N}_{\rightarrow e^{-\lambda}} \underbrace{(1 - \frac{\lambda}{N})^{-n}}_{\rightarrow 1} \underbrace{N^{-n}N(N-1)\cdots(N-n+1)}_{\rightarrow 1} \frac{1}{n!} \checkmark$  (B.23)



Plot ??: P(n) von (B.22)

Anwendungen der Poisson-Verteilung: Wahrscheinlichkeit für das Eintreten von n seltenen Ereignissen, z.B. Tunnelprozesse (atomare Zerfälle in einer Substanz pro Zeiteinheit, Emission von Elektronen aus der nadelförmigen Spitze eines Leiters, Feldionisation, usw.),

Bläschen auf einer optischen Linse, Defekte auf einem Drahtstück pro Längeneinheit, Schmutzpartikel auf einer lackierten Fläche,

Autos auf einem Straßenstück pro Zeiteinheit, Telefongespräche in einer Zelle pro Zeiteinheit, Störungen pro Telefongerät, größere Streiks in Großbritannien pro Woche, Druckfehler pro Seite einer Zeitung, Kunden in einem Büro pro Zeiteinheit, in eine Klinik eingelieferte Patienten pro Nacht, weiße Blutkörperchen pro kleine Blutprobe, Blitze pro Gewitter, im Fundbüro abgegebenen Gegenstände pro Tag, Unfälle eines Arbeiters pro Jahr, durch Hufschlag getöteten Soldaten pro Jahr (Bortkiewicz um 1900), und viele andere seltene Ereignisse

#### B.2.5 Die geometrische Verteilung

Gegeben Bernoulli-Experiment mit Erfolgswahrscheinlichkeit p bzw. Misserfolgswahrscheinlichkeit q = 1 - p. Mit welcher Wahrscheinlichkeit P(m) gibt es m Misserfolge vor dem ersten Erfolg?



#### B.2.6 Die negative Binomialverteilung

Verallgemeinerung: Wahrscheinlichkeit P(m) für m Misserfolge vor dem v-ten Erfolg:



В.3.0 Т	abelle der kontinuie	(B.26)			
	1	2	3	4	
	Verteilungsdichtefunktion $f_{\underline{Z}}(z) = \langle \delta(z - \underline{Z}) \rangle$	$\begin{array}{c} \text{Mittelwert} \\ \langle \underline{Z} \rangle \end{array}$	Streuung $\langle \underline{Z}^2 \rangle - \langle \underline{Z} \rangle^2$	$\begin{array}{l} \text{Char.Funktion} \\ \chi_{\underline{Z}}(k) = \langle \mathrm{e}^{i k \underline{Z}} \rangle \end{array}$	a
Gleich- Verteilung	$\Theta(z-b)\Theta(z-a)rac{1}{b-a}$	$\frac{b+a}{2}$	$\frac{(b-a)^2}{12}$	$\frac{\mathrm{e}^{ikb} - \mathrm{e}^{ika}}{ik(b-a)}$	k
$N_{\mu,\sigma} - (Gau \beta -)$ Verteilung	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{(z-\mu)^2}{\sigma^2}\right)}$	μ	$\sigma^2$	$e^{i\mu k - \sigma^2 k^2/2}$	1
$\begin{array}{c} N_{0,1} - \\ {}_{\rm (Normal-)} \\ {\rm Verteilung} \end{array}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-z^2/2}$	0	1	$e^{-k^2/2}$	m
(Zentrale) $\chi_n^2$ -Vert. (Helmert- Pearson-V.)	$\Theta(z) \frac{1}{2^{\frac{n}{2}} \Gamma(\frac{n}{2})} \cdot z^{\frac{n}{2}-1} \mathrm{e}^{-\frac{z}{2}}$	n	2n	$1/\sqrt{1-2ik}^n$	n
$\begin{array}{l} ({\rm Zentrale}) \\ F_{m,n} - {\rm V.} \\ ({\rm Fisher-V.}) \end{array}$	$\Theta(z)\frac{\left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{m}{2}}}{B\left(\frac{m}{2},\frac{n}{2}\right)}\cdot\frac{z^{\frac{m}{2}-1}}{\left(1+\frac{m}{n}z\right)^{\frac{m+n}{2}}}$	$\frac{n}{n-2}, n \ge 3$	$\frac{2n^2(m+n-2)}{m(n-2)^2(n-4)}, \ n \ge 5$		о
$\begin{array}{l} ({\rm Zentrale}) \\ t_n-{\rm Vert.} \\ ({\rm Student-V}) \end{array}$	$\frac{n^{\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \left(n+z^2\right)^{\frac{n+1}{2}}}$	$0,\ n\geq 2$	$\frac{n}{n-2}, \ n \ge 3$		р
Exponen- tialvert.	$\Theta(z)rac{1}{eta}{ m e}^{-z/eta}$	β	$\beta^2$	1/(1-iketa)	q
Gamma- Verteilung	$\Theta(z) rac{1}{\Gamma(\alpha) \beta^{lpha}} \mathrm{e}^{-z/\beta} z^{lpha-1}$	$\alpha\beta$	$lpha eta^2$	$1/(1-ik\beta)^{lpha}$	r
Cauchy- (Lorentz-) Verteilung	$\frac{1}{\pi}\cdot\frac{\lambda}{\lambda^2+(z-\mu)^2}$	(existiert eigentlich nicht) " $\mu$ "	$\infty$	$\mathrm{e}^{i\mu k-\lambda k }$	s

### B.3 Eindimensionale kontinuierliche Verteilungen



### B.3.1 Die Gaußverteilung ( $N_{\mu\sigma}$ -Verteilung)

$$\underline{\text{Zentrale Momente:}} \quad \langle (\underline{Z}_{_{N_{\mu\sigma}}} - \mu)^n \rangle = \begin{cases} \frac{(2k)!}{2^k k!} \cdot \sigma^{2k} & : n = 2k \\ 0 & : n = 2k+1 \end{cases}$$
(B.31)



Stabilität: 
$$\sum_{i} \underline{Z}_{N_{\mu_i \sigma_i}} = \underline{Z}_{N_{\mu \sigma}}$$
 mit  $\mu = \sum_{i} \mu_i$  und  $\sigma^2 = \sum_{i} \sigma_i^2$  (B.37)

In Worten: Sind  $\underline{Z}_1$  und  $\underline{Z}_2$  unabhängige gaußverteilte Zufallsgrößen mit den Parametern  $\mu_1$  und  $\sigma_1$  bzw.  $\mu_2$  und  $\sigma_2$ , so ist  $\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2$  gaußverteilt mit den Parametern  $\mu = \mu_1 + \mu_2$  und  $\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2$ .

<u>Unbeschränkt teilbar</u>: Zwei (nichtentartete, d.h. nicht einpunkt-verteilte) unabhängige Zufallsgrößen sind genau dann gaußverteilt, wenn ihre Summe gaußverteilt ist.

7	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
-3.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0010	0.0010	
-2.9	0.0019	0.0018	0.0018	0.0017	0.0016	0.0016	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014	
-2.8	0.0026	0.0025	0.0024	0.0023	0.0023	0.0022	0.0021	0.0021	0.0020	0.0019	
-2.7	0.0035	0.0034	0.0033	0.0032	0.0031	0.0030	0.0029	0.0028	0.0027	0.0026	
-2.6	0.0047	0.0045	0.0044	0.0043	0.0041	0.0040	0.0039	0.0038	0.0037	0.0036	
-2.5	0.0062	0.0060	0.0059	0.0057	0.0055	0.0054	0.0052	0.0051	0.0049	0.0048	
-2.4	0.0082	0.0080	0.0078	0.0075	0.0073	0.0071	0.0069	0.0068	0.0066	0.0064	
-2.3	0.0107	0.0104	0.0102	0.0099	0.0096	0.0094	0.0091	0.0089	0.0087	0.0084	
-2.2	0.0139	0.0136	0.0132	0.0129	0.0125	0.0122	0.0119	0.0116	0.0113	0.0110	
-2.1	0.0179	0.0174	0.0170	0.0166	0.0162	0.0158	0.0154	0.0150	0.0146	0.0143	
-2.0	0.0228	0.0222	0.0217	0.0212	0.0207	0.0202	0.0197	0.0192	0.0188	0.0183	
-1.9	0.0287	0.0281	0.0274	0.0268	0.0262	0.0256	0.0250	0.0244	0.0239	0.0233	
-1.8	0.0359	0.0351	0.0344	0.0336	0.0329	0.0322	0.0314	0.0307	0.0301	0.0294	
-1.7	0.0446	0.0436	0.0427	0.0418	0.0409	0.0401	0.0392	0.0384	0.0375	0.0367	
-1.6	0.0548	0.0537	0.0526	0.0516	0.0505	0.0495	0.0485	0.0475	0.0465	0.0455	
-1.5	0.0668	0.0655	0.0643	0.0630	0.0618	0.0606	0.0594	0.0582	0.0571	0.0559	
-1.4	0.0000	0.0793	0.0776	0.0764	0.0749	0.0735	0.0721	0.0708	0.0694	0.0661	
-1.3	0.0966	0.0951	0.0934	0.0910	0.0901	0.0000	0.0009	0.0655	0.0030	0.0623	
-1.2	0.1151	0.1131	0.1112	0.1093	0.1075	0.1050	0.1038	0.1020	0.1003	0.0985	
-1 0	0.1587	0.1562	0.1539	0.1232	0.1271	0.1251	0.1230	0.1210	0.1130	0.1379	
-0.9	0.1841	0.1814	0.1788	0.1762	0.1736	0.1711	0.1685	0.1660	0.1635	0.1611	
-0.8	0.2119	0.2090	0.2061	0.2033	0.2005	0.1977	0.1949	0.1922	0.1894	0.1867	
-0.7	0.2420	0.2389	0.2358	0.2327	0.2296	0.2266	0.2236	0.2206	0.2177	0.2148	
-0.6	0.2743	0.2709	0.2676	0.2643	0.2611	0.2578	0.2546	0.2514	0.2483	0.2451	
-0.5	0.3085	0.3050	0.3015	0.2981	0.2946	0.2912	0.2877	0.2843	0.2810	0.2776	
-0.4	0.3446	0.3409	0.3372	0.3336	0.3300	0.3264	0.3228	0.3192	0.3156	0.3121	
-0.3	0.3821	0.3783	0.3745	0.3707	0.3669	0.3632	0.3594	0.3557	0.3520	0.3483	
-0.2	0.4207	0.4168	0.4129	0.4090	0.4052	0.4013	0.3974	0.3936	0.3897	0.3859	
-0.1	0.4602	0.4562	0.4522	0.4483	0.4443	0.4404	0.4364	0.4325	0.4286	0.4247	
-0.0	0.5000	0.4960	0.4920	0.4880	0.4840	0.4801	0.4761	0.4721	0.4681	0.4641	
0.0	0.5000	0.5040	0.5080	0.5120	0.5160	0.5199	0.5239	0.5279	0.5319	0.5359	
0.1	0.5398	0.5438	0.5478	0.5517	0.5557	0.5596	0.5636	0.5675	0.5714	0.5753	
0.2	0.5/93	0.5832	0.5871	0.5910	0.5948	0.5987	0.6026	0.6064	0.6103	0.6141	
0.3	0.6179	0.6217	0.6255	0.6293	0.6331	0.6368	0.6406	0.6443	0.6480	0.6517	
0.4	0.6015	0.6591	0.6026	0.0004	0.6700	0.07088	0.0//2	0.0000	0.0044	0.0079	
0.5	0.0313	0.0330	0.0303	0.7357	0.7380	0.7000	0.7123	0.7186	0.7517	0.7549	
0.0	0.7580	0.7231	0.7642	0.7673	0.7303	0.7422	0.7454	0.7400	0.7823	0.7852	
0.8	0.7881	0.7910	0.7939	0.7967	0.7995	0.8023	0.8051	0.8078	0.8106	0.8133	
0.9	0.8159	0.8186	0.8212	0.8238	0.8264	0.8289	0.8315	0.8340	0.8365	0.8389	
1.0	0.8413	0.8438	0.8461	0.8485	0.8508	0.8531	0.8554	0.8577	0.8599	0.8621	
1.1	0.8643	0.8665	0.8686	0.8708	0.8729	0.8749	0.8770	0.8790	0.8810	0.8830	
1.2	0.8849	0.8869	0.8888	0.8907	0.8925	0.8944	0.8962	0.8980	0.8997	0.9015	
1.3	0.9032	0.9049	0.9066	0.9082	0.9099	0.9115	0.9131	0.9147	0.9162	0.9177	
1.4	0.9192	0.9207	0.9222	0.9236	0.9251	0.9265	0.9279	0.9292	0.9306	0.9319	
1.5	0.9332	0.9345	0.9357	0.9370	0.9382	0.9394	0.9406	0.9418	0.9429	0.9441	
1.6	0.9452	0.9463	0.9474	0.9484	0.9495	0.9505	0.9515	0.9525	0.9535	0.9545	
1.7	0.9554	0.9564	0.9573	0.9582	0.9591	0.9599	0.9608	0.9616	0.9625	0.9633	
1.8	0.9641	0.9649	0.9656	0.9664	0.9671	0.9678	0.9686	0.9693	0.9699	0.9706	
1.9	0.9713	0.9719	0.9726	0.9732	0.9738	0.9744	0.9750	0.9756	0.9761	0.9767	
2.0	0.9//2	0.9//8	0.9/83	0.9/88	0.9793	0.9798	0.9803	0.9808	0.9812	0.981/	
2.1	0.9021	0.9020	0.3030	0.3034	0.3030	0.9042	0.3040	0.3000	0.3004	0.3001	
2.2	0.9803	0.9804	0.9808	0.90/1	0.9904	0.9006	0.9001	0.9004	0.9013	0.9030	
2.3	0.9918	0.9920	0.9922	0.9925	0.9927	0.9929	0.9931	0.9932	0.9934	0.9936	
2.5	0.9938	0.9940	0.9941	0.9943	0.9945	0.9946	0.9948	0.9949	0.9951	0.9952	
2.6	0.9953	0.9955	0.9956	0.9957	0.9959	0.9960	0.9961	0.9962	0.9963	0.9964	
2.7	0.9965	0.9966	0.9967	0.9968	0.9969	0.9970	0.9971	0.9972	0.9973	0.9974	
2.8	0.9974	0.9975	0.9976	0.9977	0.9977	0.9978	0.9979	0.9979	0.9980	0.9981	
2.9	0.9981	0.9982	0.9982	0.9983	0.9984	0.9984	0.9985	0.9985	0.9986	0.9986	
3.0	0.9987	0.9987	0.9987	0.9988	0.9988	0.9989	0.9989	0.9989	0.9990	0.9990	

Tabelle **??**: Verteilungsfunktion  $F_{_{N_{01}}}(z)$ :

(B.38)

Anleitung: Der x-Wert setzt sich zusammen aus der Zahl in der Vorspalte un der Ziffer in der Kopfzeile der Tabelle, wobei letztere die Endziffer des x-Wertes bildet.

Beispiele:  $F_{_{N_{01}}}(-1.15) = 0.1251; F_{_{N_{01}}}(2.33) = 0.9901$ 



p:	0.9000	0.9500	0.9750	0.9900 %	
Quantil:	1.2816	1.6449	1.9600	2.3263	
TT 1 11 22 O		n = 1 ( )	D = 1 (1)		(D (0)

Tabelle **??**: Quantilfunktion  $F_{N_{01}}^{-1}(p) = -F_{N_{01}}^{-1}(1-p)$  (B.40)

#### Ergänzung: Gaußsches Fehlerintegral

Unabhängig von de Moivre (1730) und Laplace (1812) kennzeichnete Gauß in seiner Fehler- und Ausgleichsrechnung das Auftreten der Normalverteilung durch das (Gaußsche) *Fehlerintegral* (error function)  $\operatorname{Erf}(x) \stackrel{(C.12)}{:=} \int_0^x e^{-u^2} du$ :

Zusammenhang mit 
$$F_{N_{01}}(x)$$
:  $F_{N_{01}}(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Erf}(\frac{x}{\sqrt{2}})$  (B.41)

bzw. 
$$\operatorname{Erf}(y) = \sqrt{\pi} \left( F_{N_{01}} \left( y\sqrt{2} \right) - \frac{1}{2} \right)$$
 (B.42)

Beweis von (B.41):  $F_{N_{01}}(x) \stackrel{(B.27)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x} e^{-z^2/2} dz = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{x} e^{-z^2/2} dz = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{x/\sqrt{2}} e^{-u^2} du$ 

### **B.3.2** Die Cauchy-Verteilung $(C_{\mu\lambda})$

$$\underline{\text{Definition}}: \quad \left| \left\langle \delta \left( \underline{Z}_{C_{\mu\lambda}} - z \right) \right\rangle = f_{C_{\mu\lambda}}(z) := \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{\lambda^2 + (z - \mu)^2} \right| \quad \begin{array}{l} \mu \in \mathbb{R} \\ \lambda > 0 \end{array} \tag{B.43}$$

Diese Verteilung heißt Cauchy- oder Lorentz- oder Breit-Wigner-Verteilung, im vorliegenden Manuskript systematisch bezeichnet mit Subskript  $C_{\mu\lambda}$ .



$$\underbrace{\text{Verteilungsfunktion:}}_{\text{Quantile:}} \quad \langle \Theta(\underline{Z}_{C_{\mu\lambda}} - z) \rangle = F_{C_{\mu\lambda}}(z) \stackrel{(C,11)}{:=} \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{z - \mu}{\lambda} \quad (B.44)$$

$$\underbrace{\text{Quantile:}}_{Quantile:} \quad P(\underline{Z}_{C_{\mu\lambda}} \le z_p) = F_{C_{\mu\lambda}}(z_p) = p \quad \Leftrightarrow \quad z_p = F_{C_{\mu\lambda}}^{-1}(p) = \mu - \lambda \cot(\pi p) \quad (B.45)$$

$$\sim \text{Median: } z_{\frac{1}{2}} = F_{C_{\mu\lambda}}^{-1}\left(\frac{1}{2}\right) = \mu, \text{ Quartile: } z_{\frac{1}{4}} = F_{C_{\mu\lambda}}^{-1}\left(\frac{1}{4}\right) = \mu - \lambda, z_{\frac{3}{4}} = F_{C_{\mu\lambda}}^{-1}\left(\frac{3}{4}\right) = \mu + \lambda, \text{ etc.}$$

$$\underline{\text{Charakteristische Funktion:} \quad \left\langle e^{ik\underline{Z}}_{C_{\mu\lambda}} \right\rangle \stackrel{(2.39)}{=} \chi_{C_{\mu\lambda}}\left(k\right) : \stackrel{(C.9)}{=} e^{i\mu k - \lambda|k|} \quad (B.46)$$

$$\underline{\text{Transformation}}: \quad \boxed{\mu + \frac{\underline{Z}_{N_{0\sigma_1}}}{\underline{Z}_{N_{0\sigma_2}}} = \underline{Z}_{C_{\mu\lambda}}} \quad \text{mit } \lambda = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad \mu \in \mathbb{R}$$
(B.47)

In Worten: Sind  $\underline{Z}_1$  und  $\underline{Z}_2$  unabhängige,  $N_{0\sigma_1}$  – bzw.  $N_{0\sigma_2}$  –verteilte Zufallsgrößen und ist  $\mu \in \mathbb{R}$  beliebig, so ist  $\underline{Z} = \mu + \underline{Z}_1 / \underline{Z}_2$  Cauchy-verteilt mit den Parametern  $\mu$  und  $\lambda = \sigma_1 / \sigma_2$ . Beweis:

$$\begin{split} \left\langle \delta \left( \mu + \underline{Z}_1 / \underline{Z}_2 - z \right) \right\rangle &= \frac{1}{2\pi \sigma_1 \sigma_2} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\xi \, \mathrm{d}\eta \, \delta \left( \mu + \frac{\xi}{\eta} - z \right) \, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\xi^2}{\sigma_1^2} + \frac{\eta^2}{\sigma_2^2}\right)} & \xi = x \sigma_1, \eta = y \sigma_2, \zeta = z - \mu \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \delta \left( \lambda \frac{x}{y} - \zeta \right) \, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2} \left( x^2 + y^2 \right)} & \lambda x = u v, y = v, x^2 + y^2 = v^2 \left( 1 + \frac{u^2}{\lambda^2} \right), \\ &\mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \stackrel{(C.2)}{=} \left| D \right| \, \mathrm{d}u \, \mathrm{d}v \, \mathrm{mit} \, D = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \stackrel{(C.1)}{=} \left| \begin{array}{c} x_u & x_v \\ y_u & y_v \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} v / \lambda & u / \lambda \\ 0 & 1 \end{array} \right| = \frac{v}{\lambda} \\ &= \frac{1}{2\pi\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v \, |v| \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}u \, \delta \left( u - \zeta \right) \, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2} v^2 \left( 1 + \frac{u^2}{\lambda^2} \right)} = \frac{2}{2\pi\lambda} \int_{0}^{\infty} \mathrm{d}v \, v \, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2} v^2 \left( 1 + \frac{\zeta^2}{\lambda^2} \right)} = f_{C_{\mu\lambda}} \left( z \right) & \checkmark \end{split}$$

 $\underline{\text{Stabilität}}: \quad \underline{Z}_{C_{\mu_1\lambda_1}} + \underline{Z}_{C_{\mu_2\lambda_2}} = \underline{Z}_{C_{\mu\lambda}} \quad \text{mit } \mu = \mu_1 + \mu_2 \text{ und } \lambda = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (B.48)$ 

In Worten: Sind  $\underline{Z}_1$  und  $\underline{Z}_2$  unabhängige Cauchy-verteilte Zufallsgrößen mit den Parametern  $\mu_1$  und  $\lambda_1$  bzw.  $\mu_2$  und  $\lambda_2$ , so ist  $\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2$  Cauchy-verteilt mit den Parametern  $\mu = \mu_1 + \mu_2$  und  $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ .

#### Die Chi-Quadrat-Verteilung $(\chi^2_{\pi})$ **B.3.3**

Im Zusammenhang mit der Fehlertheorie von C.F. GAUSS (1777-1855) untersuchte der Astronom F.R. HELMERT (1843-1917) Quadratsummen von Größen, die normalverteilt sind. Die dabei nachgewiesene Verteilungsfunktion nannte der Mathematiker Karl PEARSON (1857-1936) später  $\chi^2$ -Verteilung.

Definition (via Transformation):  $\langle \delta \big( \underbrace{\sum_{i=1} (\underline{Z_i}_{N_{01}})^2 - z}_{=:\underline{Z_{\chi^2_n}}} \big)^2 =: f_{\chi^2_n} (\mathbf{B}. 49)$ Sind  $\underline{Z}_1, \dots, \underline{Z}_n$  unabhängige  $N_{_{01}}$ -verteilte Zufallsvariable, so heißt die Verteilung von  $\underline{Z}_1^2 + \ldots + \underline{Z}_n^2$  (zentrale)  $\chi^2$ -Verteilung mit n Freiheitsgraden.

 $\stackrel{(B.35)}{=}n+\sqrt{2\;n}\;\underline{Z}_{_{N_{_{01}}}}$  $\underline{\text{Für große } n} \text{ (Faustregel: } n \gtrsim 100) : \underline{Z}_{\chi^2_n} \approx \underline{Z}_{N_{n,\sqrt{2n}}}$ (B.50)

Char. Funktion: 
$$\chi_{\chi_n^2}(k) \stackrel{(2.50)}{=} \left\langle e^{ik \sum_{i=1}^n (\underline{Z_i}_{N_{01}})^2} \right\rangle = (1 - 2ik)^{-n/2}$$
 (B.51)

Beweis: Spezialfall  $\mu_i = \lambda = 0$  von  $(B.58) \checkmark$ 

Dichte: 
$$\int_{x_n^2} (z) \stackrel{(2.40)}{=} \frac{1}{2\pi} \int \frac{\mathrm{e}^{-ikz} \mathrm{d}k}{(1-2ik)^{\frac{n}{2}}} = \frac{\theta(z) \cdot z^{\frac{n}{2}-1} \mathrm{e}^{-\frac{z}{2}}}{2^{\frac{n}{2}} \Gamma(\frac{n}{2})}$$
(B.52)

Beweis: Mit  $k = -\frac{x}{2}, z = 2y, n = 2\nu, a = 1$  geht (B.51) über in (C.3)  $\checkmark$  (Vgl. Tabelle  $(B.26)_{1n}$ )



Plot ??:  $f_{\chi^2_n}(z) = \text{Dichte}$ der  $\chi_n^2$ -Verteilung nach (B.51) mit 95%-Quantilen (vgl. (B.54))  $z_{0.95} = F_{\chi^2_n}^{-1}(0.95) =: q$ Anwendungen: 1. Berechnung von Varianz-Konfidenzintervallenaus einer Stichprobe ((B.93)). 2. Chi-Quadrat-Tests (= Signifikanztests, deren Testgröße exakt oder näherungsweise einer  $\chi_n^2$ -Verteilung genügt): test of variances / goodness of fit / independence / homogeneity.

(Vgl. Tabelle  $(B.26)_{4n}$ )

SAS builtin function (B.54)



alpha:	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.050	0.900	0.950	0.960	0.970	0.975	0.980	0.985	0.990	0.995
n=1:	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.004	2.706	3.841	4.218	4.709	5.024	5.412	5.916	6.635	7.879
n=2:	0.010	0.020	0.030	0.040	0.051	0.103	4.605	5.991	6.438	7.013	7.378	7.824	8.399	9.210	10.597
n=3:	0.072	0.115	0.152	0.185	0.216	0.352	6.251	7.815	8.311	8.947	9.348	9.837	10.465	11.345	12.838
n=4:	0.207	0.297	0.368	0.429	0.484	0.711	7.779	9.488	10.026	10.712	11.143	11.668	12.339	13.277	14.860
n=5:	0.412	0.554	0.662	0.752	0.831	1.145	9.236	11.070	11.644	12.375	12.833	13.388	14.098	15.086	16.750
n=6:	0.676	0.872	1.016	1.134	1.237	1.635	10.645	12.592	13.198	13.968	14.449	15.033	15.777	16.812	18.548
n=7:	0.989	1.239	1.418	1.564	1.690	2.167	12.017	14.067	14.703	15.509	16.013	16.622	17.398	18.475	20.278
n=8:	1.344	1.646	1.860	2.032	2.180	2.733	13.362	15.507	16.171	17.010	17.535	18.168	18.974	20.090	21.955
n=9:	1.735	2.088	2.335	2.532	2.700	3.325	14.684	16.919	17.608	18.480	19.023	19.679	20.513	21.666	23.589
n=10:	2.156	2.558	2.837	3.059	3.247	3.940	15.987	18.307	19.021	19.922	20.483	21.161	22.021	23.209	25.188
n=11:	2.603	3.053	3.363	3.609	3.816	4.575	17.275	19.675	20.412	21.342	21.920	22.618	23.503	24.725	26.757
n=12:	3.074	3.571	3.910	4.178	4.404	5.226	18.549	21.026	21.785	22.742	23.337	24.054	24.963	26.217	28.300
n=13:	3.565	4.107	4.476	4.765	5.009	5.892	19.812	22.362	23.142	24.125	24.736	25.472	26.403	27.688	29.819
n=14:	4.075	4.660	5.057	5.368	5.629	6.571	21.064	23.685	24.485	25.493	26.119	26.873	27.827	29.141	31.319

n=15:	4.601	5.229	5.653	5.985	6.262	7.261	22.307	24.996	25.816	26.848	27.488	28.259	29.235	30.578	32.801
n=16:	5.142	5.812	6.263	6.614	6.908	7.962	23.542	26.296	27.136	28.191	28.845	29.633	30.629	32.000	34.267
n=17:	5.697	6.408	6.884	7.255	7.564	8.672	24.769	27.587	28.445	29.523	30.191	30.995	32.011	33.409	35.718
n=18:	6.265	7.015	7.516	7.906	8.231	9.390	25.989	28.869	29.745	30.845	31.526	32.346	33.382	34.805	37.156
n=19:	6.844	7.633	8.159	8.567	8.907	10.117	27.204	30.144	31.037	32.158	32.852	33.687	34.742	36.191	38.582
n=20:	7.434	8.260	8.810	9.237	9.591	10.851	28.412	31.410	32.321	33.462	34.170	35.020	36.093	37.566	39.997
n=21:	8.034	8.897	9.471	9.915	10.283	11.591	29.615	32.671	33.597	34.759	35.479	36.343	37.434	38.932	41.401
n=22:	8.643	9.542	10.139	10.600	10.982	12.338	30.813	33.924	34.867	36.049	36.781	37.659	38.768	40.289	42.796
n=23:	9.260	10.196	10.815	11.293	11.689	13.091	32.007	35.172	36.131	37.332	38.076	38.968	40.094	41.638	44.181
n=24:	9.886	10.856	11.497	11.992	12.401	13.848	33.196	36.415	37.389	38.609	39.364	40.270	41.413	42.980	45.559
n=25:	10.520	11.524	12.187	12.697	13.120	14.611	34.382	37.652	38.642	39.880	40.646	41.566	42.725	44.314	46.928
n=26:	11.160	12.198	12.882	13.409	13.844	15.379	35.563	38.885	39.889	41.146	41.923	42.856	44.031	45.642	48.290
n=27:	11.808	12.879	13.583	14.125	14.573	16.151	36.741	40.113	41.132	42.407	43.195	44.140	45.331	46.963	49.645
n=28:	12.461	13.565	14.290	14.847	15.308	16.928	37.916	41.337	42.370	43.662	44.461	45.419	46.626	48.278	50.993
n=29:	13.121	14.256	15.002	15.574	16.047	17.708	39.087	42.557	43.604	44.913	45.722	46.693	47.915	49.588	52.336
n=30:	13.787	14.953	15.719	16.306	16.791	18.493	40.256	43.773	44.834	46.160	46.979	47.962	49.199	50.892	53.672

Tabelle ??: Quantilfunktion  $F_{\chi^2_n}^{-1}(p)$ . Beispiel:  $F_{\chi^2_5}^{-1}(0.95) = 11.070$ .

(B.57)

### B.3.4 Die nichtzentrale Chi-Quadrat-Verteilung $(\chi^2_{_{n\lambda}})$

<u>Definition</u> (via Transformation): Sind  $\underline{Z}_1, \ldots, \underline{Z}_n$  unabhängige  $N_{_{01}}$ -verteilte Zufallsvariable, so heißt die Verteilung von  $(\underline{Z}_1 + \mu_1)^2 + \ldots + (\underline{Z}_n + \mu_n)^2$ 



nichtzentrale  $\chi^2$ -Verteilung mit n Freiheitsgraden und Nichtzentralitätsparameter  $\lambda = \sum_{i=1}^{n} \mu_i^2$ .

$$\underline{\text{Char.Funktion}}: \qquad \chi_{\chi^2_{n\lambda}}(k) \stackrel{(2.50)}{=} \left\langle e^{ik \sum_{i=1}^{n} (\underline{Z}_i + \mu_i)^2} \right\rangle = (1 - 2ik)^{-n/2} e^{\frac{\lambda ik}{1 - 2ik}} \tag{B.59}$$

Beweis: 
$$\left\langle e^{ik\sum_{i=1}^{n} (Z_i + \mu_i)^2} \right\rangle^{\substack{\text{unab-hanged} \\ = in}} \prod_{i=1}^{n} \left\langle e^{ik(Z_i + \mu_i)^2} \right\rangle^{(B.26)_{1m}} \prod_{i=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{ik(x + \mu_i)^2 - \frac{1}{2}x^2} dx$$
  
Ansatz  $\prod_{i=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{-a(x-b)^2 + C} dx \Rightarrow$  Koeffizientenvergleich:  $a = \frac{1-2ik}{2}; b = \mu_i \frac{2ik}{1-2ik}; C = \mu_i^2 \frac{ik}{1-2ik}$   
 $= \prod_{i=1}^{n} \frac{e^C}{\sqrt{2a}} = \prod_{i=1}^{n} e^{\mu_i^2} \frac{ik}{1-2ik} (1-2ik)^{-\frac{1}{2}} = e^{\lambda \frac{ik}{1-2ik}} (1-2ik)^{-\frac{n}{2}} \checkmark$ 

$$\underline{\text{Dichte}}: \begin{cases} f_{\chi^2_{n\lambda}}(z) \stackrel{(2.40)}{=} \frac{1}{2\pi} \int \frac{e^{-ikz}}{(1-2ik)^{\frac{n}{2}}} e^{\frac{\lambda \lambda k}{1-2ik}} dk \\ &= \frac{\theta(z)}{2} e^{-\frac{z+\lambda}{2}} (\frac{z}{\lambda})^{\frac{n-2}{4}} \mathbf{I}_{\frac{n-2}{2}}(\sqrt{\lambda z}) \text{ für } \lambda > 0 \\ & (\mathbf{I}_{\nu} = \text{mod. Besselfunktion der Ordnung } \nu) \end{cases}$$
(B.60)

(ohne Beweis; Formel aus Müller, Lexikon der Stochastik, Berlin 1991, Seite 57)

Anwendungen: Die nichtzentrale Chi-Quadrat-Verteilung wird besonders bei der Berechnung der Güte (Power, Macht) verschiedener Chi-Quadrat-Tests benötigt.

### B.3.5 Die Student-Verteilung $(t_n)$

Gefunden von W.S. Gosset in seiner Studentenzeit (unterzeichnete bescheiden mit "by a student").

<u>Definition</u> (via Transformation): Sind <u>X</u> und <u>Y</u><sub>n</sub> unabhängig und  $N_{01}^{-}$ bzw.  $\chi_n^2$ -verteilt, dann heißt die Verteilung von <u>X</u>/ $\sqrt{\underline{Y}_n/n}$  (zentrale) t-Verteilung mit n Freiheitsgraden.

$$\boxed{ \begin{array}{c} \left\langle \delta \big( \underbrace{\frac{\underline{X}_{_{N_{01}}}}{\sqrt{\underline{Y}_{_{\chi^2_n}}/n}}}_{=:\underline{Z}_{t_n}} -z \big) \right\rangle =:f_{t_n}(z) }_{=:\underline{Z}_{t_n}} (\mathrm{B.63})$$

Im Spezialfall n = 1 erhält man die Cauchy-Verteilung (B.44) mit  $\mu = 0$  und  $\lambda = 1$ .

$$\underline{Z}_{t_1} = \underline{Z}_{C_{01}} \quad (B.64)$$

 $\underline{\text{Für große } n} \text{ (Faustregel: } n \gtrless 30) : \underline{Z}_{t_n} \approx \underline{Z}_{N_{01}} \tag{B.65}$ 

$$\underline{\text{Dichte:}} \quad \left| f_{t_n}(z) = \left\langle \delta(\underline{Z}_{t_n} - z) \right\rangle = \frac{n^{\frac{n}{2}} \Gamma(\frac{n+1}{2})}{\sqrt{\pi} \Gamma(\frac{n}{2}) \left(n+z^2\right)^{\frac{n+1}{2}}} \right| \tag{B.66}$$

Beweis 1:

$$\begin{split} \left\langle \delta \big( \underline{X} / \sqrt{\underline{Y}_n / n} - z \big) \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2^{\frac{n}{2}} \Gamma(\frac{n}{2}) - \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, dy \, \delta \big( \frac{x}{\sqrt{y/n}} - z \big) e^{-\frac{1}{2}x^2} \theta(y) \cdot y^{\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{y}{2}} \quad x = uv, y = nv^2 \\ dx \, dy \, \stackrel{(C.2)}{=} |D| \, du \, dv \text{ mit } D = \frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)} \stackrel{(C.1)}{=} \left| \begin{array}{c} x_u & x_v \\ y_u & y_v \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} v & u \\ 0 & 2nv \end{array} \right| = 2nv^2 \\ \\ = \frac{2n \cdot n^{\frac{n-2}{2}}}{\sqrt{2\pi \cdot 2^{\frac{n}{2}} \Gamma(\frac{n}{2})}} \int_{0}^{\infty} dv \, v^2 \int_{-\infty}^{\infty} du \, \delta \big( u - z \big) e^{-\frac{1}{2}u^2v^2} v^{2\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{n}{2}v^2} \\ \\ \int_{0}^{\infty} dv \, v^n e^{-\frac{1}{2}v^2(n+z^2) (C.4)} \frac{1}{2} \frac{2^{\frac{n+1}{2}}}{(n+z^2)^{\frac{n+1}{2}} \Gamma(\frac{n+1}{2})} \end{split} \end{split}$$
Beweis 2: 
$$f_{t_n} \stackrel{(B.73)}{=} f_{t_{n0}} \stackrel{(B.74)}{=} \frac{n^{\frac{n}{2}}}{\sqrt{\pi} \, \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) (n+z^2)^{\frac{n+1}{2}} 2^{\frac{n-1}{2}}} \int_{0}^{\infty} v^n e^{-\frac{1}{2}v^2} dv \qquad \checkmark \\ \underbrace{(C.5)}_{2} \frac{n^{-1}}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \\ \end{array}$$



Plot ??: Zentrale  $t_n$ -Dichte (B.63) <u>Anwendungen</u>: t-Test, Berechnung von <u>Konfidenzintervallen</u> für Stichprobenmittelwerte, Regressionsanalyse, Korrelationsanalyse

$$\underbrace{\text{Verteilungsfunktion:}}_{\text{SAS builtin function}} F_{t_n}(z) = P(\underline{Z}_{t_n} \leq z) = \underbrace{\text{PROBT}(z, n)}_{\text{SAS builtin function}} (B.67) \\ \underbrace{\text{Quantile:}}_{\text{SAS builtin function}} F_{t_n}(z_p) = p \iff z_p = F_{t_n}^{-1}(p) = \underbrace{\text{TINV}(p, n)}_{\text{TINV}(p, n)} (B.68) \\ \underbrace{\text{Symmetrie:}}_{t_n} F_{t_n}(-z) = 1 - F_{t_n}(z) \qquad F_{t_n}^{-1}(1-p) = -F_{t_n}^{-1}(p) \quad (B.69)$$



p=	0.9000	0.9500	0.9750	0.9900	0.9950
n=1:	3.0777	6.3138	12.7062	31.8205	63.6567
n=2:	1.8856	2.9200	4.3027	6.9646	9.9248
n=3:	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8409
n=4:	1.5332	2.1318	2.7764	3.7469	4.6041
n=5:	1.4759	2.0150	2.5706	3.3649	4.0321
n=6:	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074
n=7:	1.4149	1.8946	2.3646	2.9980	3.4995
n=8:	1.3968	1.8595	2.3060	2.8965	3.3554
n=9:	1.3830	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498
n=10:	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693
n=11:	1.3634	1.7959	2.2010	2.7181	3.1058
n=12:	1.3562	1.7823	2.1788	2.6810	3.0545
n=13:	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123
n=14:	1.3450	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768
n=15:	1.3406	1.7531	2.1314	2.6025	2.9467
n=16:	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208
n=17:	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982
n=18:	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784
n=19:	1.3277	1.7291	2.0930	2.5395	2.8609
n=20:	1.3253	1.7247	2.0860	2.5280	2.8453
n=21:	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314
n=22:	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188
n=23:	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073
n=24:	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.7969
n=25:	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874
n=26:	1.3150	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787
n=27:	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707
n=28:	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633
n=29:	1.3114	1.6991	2.0452	2.4620	2.7564
n=30:	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.7500
n=40:	1.3031	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045
n=50:	1.2987	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778
n=60:	1.2958	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603
n=70:	1.2938	1.6669	1.9944	2.3808	2.6479
n=80:	1.2922	1.6641	1.9901	2.3739	2.6387
n=90:	1.2910	1.6620	1.9867	2.3685	2.6316

n=100:	1.2901	1.6602	1.9840	2.3642	2.6259
n=150:	1.2872	1.6551	1.9759	2.3515	2.6090
n=200:	1.2858	1.6525	1.9719	2.3451	2.6006
n=400:	1.2837	1.6487	1.9659	2.3357	2.5882
n=600:	1.2830	1.6474	1.9639	2.3326	2.5840
n=800:	1.2826	1.6468	1.9629	2.3310	2.5820
n=1E3:	1.2824	1.6464	1.9623	2.3301	2.5808

Tabelle ??: Quantilfunktion 
$$F_{t_n}^{-1}(p) = -F_{t_n}^{-1}(1-p)$$
: (B.71)  
Poinciel:  $F^{-1}(0.05) = -F^{-1}(0.05) = 2.0150$ 

Beispiel: 
$$F_{t_5}^{-1}(0.95) = -F_{t_5}^{-1}(0.05) = 2.0150.$$

### B.3.6 Die nichtzentrale Student-Verteilung $(t_{nu})$

 $\begin{array}{l} \underline{\text{Definition}} \text{ (via Transformation): Sind} \\ \underline{X} \text{ und } \underline{Y}_n \text{ unabhängig und } N_{_{01}}\text{-} \\ \text{bzw. } \chi_n^2\text{-verteilt, dann heißt die} \\ \text{Verteilung von } (\underline{X}+\mu)/\sqrt{\underline{Y}_n/n} \\ nichtzentrale \ t\text{-} Verteilung \ mit} \\ n \ Freiheitsgraden \ und \\ Nichtzentralitätsparameter \ \mu. \end{array}$ 

$$\langle \delta \left( \underbrace{\frac{\underline{X}_{_{N_{01}}} + \mu}{\sqrt{\underline{Y}_{_{\chi^2_n}}/n}}}_{=:\underline{Z}_{_{t_{n\mu}}}} -z \right) \rangle =: f_{_{t_{n\mu}}}(z)$$
(B.72)

Im Spezialfall  $\mu = 0$  erhält man die zentrale t-Verteilung mit n Freiheitsgraden, (B.63).

$$\underline{Z}_{t_{n0}} = \underline{Z}_{t_n} \quad (B.73)$$

<u>Dichte</u>:

$$f_{t_{n\mu}}(z) = \frac{n^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\mu}{2} \frac{n}{n+z^2}}}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \left(n+z^2\right)^{\frac{n+1}{2}} 2^{\frac{n-1}{2}}} \int_{0}^{\infty} v^n e^{-\frac{1}{2} \left[v - \frac{\mu z}{\sqrt{n+z^2}}\right]^2} dv$$
(B.74)

Beweis:

Anwendungen: Die nichtzentrale t-Verteilung wird besonders bei der Berechnung der Güte (Power, Macht) verschiedener t-Tests benötigt.

#### B.4 Mehrdimensionale Verteilungen

### B.4.1 Die n-dimensionale Gauß-Verteilung $(,,N_{\mu\sigma}^{n})$

Eine n-dimensionale Zufallsgröße  $(\underline{Z}_1, \dots, \underline{Z}_n)$  mit  $\langle \underline{Z}_i \rangle = \mu_i$ und  $\langle (\underline{Z}_i - \langle \underline{Z}_i \rangle) (\underline{Z}_j - \langle \underline{Z}_j \rangle) \rangle = \sigma_{ij}$  symmetrisch und positiv definit heißt n-dimensional Gauß-verteilt (" $N_{\mu\sigma}^n$ -verteilt"), wenn  $\langle \prod_{j=1}^n \delta(\underline{Z}_j - z_j) \rangle \stackrel{(2.49)}{=} f_{N_{\mu\sigma}^n} (z_1 \cdots z_n) := \frac{\sqrt{|\sigma^{-1}|}}{(2\pi)^{n/2}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^n (z_i - \mu_i) \sigma_{ij}^{-1} (z_j - \mu_j)}$ (B.77)

• <u>Charakteristische Funktion</u>:

$$\left\langle e^{i\sum_{j=1}^{n}k_{j}Z_{j}}\right\rangle \stackrel{(2.50)}{=} \chi_{N_{\mu\sigma}^{n}}\left(k_{1}\cdots k_{n}\right) := e^{i\sum_{i}\mu_{i}k_{i}} e^{-\frac{1}{2}\sum_{ij}k_{i}\sigma_{ij}k_{j}}$$
(B.78)

• Sind die  $\underline{Z}_i$  <u>unkorreliert</u>, dann sind sie auch unabhängig und umgekehrt, d.h.:

$$\sigma_{ij} = 0 \text{ für } i \neq j \quad \Leftrightarrow \quad \left\langle \prod_{j=1}^{n} \delta(\underline{Z}_{j} - z_{j}) \right\rangle = \prod_{j=1}^{n} \left\langle \delta(\underline{Z}_{j} - z_{j}) \right\rangle \tag{B.79}$$

NB: Diese Aussage gilt nicht notwendig für andere Verteilungen!

• Die <u>Rand-Verteilung</u> einer einzelnen Komponente  $\underline{Z}_i$  ist eine Gaußverteilung mit Mittelwert  $\mu_i$  und Streuung  $\sigma_{ii}$ , d.h. (z.B. i = 1):

$$\iiint_{-\infty} dz_2 dz_3 \cdots dz_n f_{N_{\mu\sigma}^n}(z_1 \cdots z_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{11}}} e^{-\frac{(z_1 - \mu_1)^2}{2\sigma_{11}}}$$
(B.80)

• Eine <u>Linearkombination</u>  $\sum_{i} a_i \underline{Z}_i$  ist selbst wieder gaußverteilt mit Mittelwert  $\sum_{i} \mu_i = \mu$  und Streuung  $\sum_{ij} a_i \sigma_{ij} a_j = \sigma^2$ , d.h.

$$\left\langle \delta(\sum_{i} a_{i} \underline{Z}_{i} - z) \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sum_{ij} a_{i} \sigma_{ij} a_{j}}} e^{-\frac{(z - \sum_{i} \mu_{i})^{2}}{2 \sum_{ij} a_{i} \sigma_{ij} a_{j}}}$$
(B.81)

## B.4.2 Die 2-dimensionale Gauß-Verteilung $(,, N_{\mu\sigma}^2 )$

$$\begin{aligned} \text{Setze in } (B.77) \ n &= 2 \text{ und } \sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{1}^{2} & \varrho \ \sigma_{1} \sigma_{2} \\ \varrho \ \sigma_{1} \sigma_{2} & \sigma_{2}^{2} \end{pmatrix} \\ & \rightsquigarrow \left\langle \delta(\underline{Z}_{1} - z_{1})\delta(\underline{Z}_{2} - z_{2}) \right\rangle \stackrel{(2.21)}{=} f_{N^{2}_{\mu\sigma}} \left( z_{1}, z_{2} \right) &:= \frac{1}{2\pi\sigma_{1}\sigma_{2}\sqrt{1-\varrho^{2}}} \times \\ & \exp \left\{ \frac{-1}{2(1-\varrho^{2})} \left[ \left( \frac{z_{1}-\mu_{1}}{\sigma_{1}} \right)^{2} - 2\varrho \frac{z_{1}-\mu_{1}}{\sigma_{1}} \frac{z_{2}-\mu_{2}}{\sigma_{2}} + \left( \frac{z_{2}-\mu_{2}}{\sigma_{2}} \right)^{2} \right] \right\} \end{aligned} \tag{B.82} \\ & \left\langle \Theta(\underline{Z}_{1} - x)\Theta(\underline{Z}_{2} - y) \right\rangle = F_{N^{2}_{\mu\sigma}} \left( x, y \right) &:= \int_{-\infty}^{x} \mathrm{d}z_{1} \int_{-\infty}^{y} \mathrm{d}z_{2} f_{N^{2}_{\mu\sigma}} \left( z_{1}, z_{2} \right) \end{aligned}$$



NB: SAS builtin:  $F_{_{N^2_{\mu\sigma}}}(x,y) = \texttt{PROBBNRM}(x,y,\varrho)$  wobe<br/>i $\mu=0,\sigma_i=1$ 

#### B.5 Mathematische Stichproben (Messreihen)

#### **B.5.1** Mittelwert und Varianz einer Stichprobe

Vorbemerkung: Man muss begrifflich unterscheiden zwischen Kennzahlen (z.B. Erwartungswert, Varianz, Momente, Kumulanten, ...) einer theoretischen Verteilung und den Kennzahlen (z.B. Mittelwert, Varianz, Standardabweichung, ...) einer Stichprobe. Letztere sind als Funktionen von zufälligen Ereignissen (der Stichprobe) selbst zufällige Variable und schwanken von Stichprobe zu Stichprobe. Verwirrend ist, dass beide in der Literatur z.T. die gleichen Namen tragen. Mögliche Abhilfe: Prefix Stichproben-....

<u>Definition</u>: Eine mathematische Stichprobe vom Umfang n besteht aus n unabhängigen identisch verteilten zufälligen Variablen  $\underline{Z}_1, \underline{Z}_2, \ldots, \underline{Z}_n$ : alle  $\underline{Z}_i$  seien verteilt wie eine Zufallsvariable  $\underline{Z}$ . Die wichtigsten Kennzahlen sind

$$\underbrace{(\text{Stichproben-})}_{Mittelwert \ \overline{\underline{Z}}}_{Varianz \ s(\underline{Z})^2} \left| \overline{\underline{Z}} := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \underline{Z}_{i}; \quad s^{2}(\underline{Z}) := \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} \left( \underline{Z}_{i} - \underbrace{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} \underline{Z}_{j}}_{\overline{\underline{Z}}} \right)^{2}_{(B.84)} \right|$$

$$\frac{\text{Erwartungswerte}}{(Punktschätzung)} \quad \left\langle \overline{\underline{Z}} \right\rangle = \left\langle \underline{Z} \right\rangle \equiv \mu_{\underline{Z}}; \quad \left\langle s^2(\underline{Z}) \right\rangle = \left\langle (\underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle)^2 \right\rangle \stackrel{(2.28)}{\equiv} \bigoplus_{\underline{Z}} 85)$$

In Worten:  $\overline{\underline{Z}}$  bzw.  $s^2(\underline{Z})$  sind erwartungstreue Schätzer (unbiased estimators) für  $\mu_{\underline{Z}}$  bzw.  $\sigma_{\underline{Z}}^2$ . Beweis:  $\langle \overline{\underline{Z}} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle \underline{Z} \rangle \checkmark$  $\langle s^2(\underline{Z}) \rangle = \frac{1}{n-1} \sum_i \langle \underline{Z}_i^2 \rangle - \frac{2}{n(n-1)} \sum_{ij} \langle \underline{Z}_i \underline{Z}_j \rangle + \frac{1}{n^2(n-1)} \sum_{ijk} \langle \underline{Z}_j \underline{Z}_k \rangle$  $= \frac{n}{n-1} \langle \underline{Z}^2 \rangle - \frac{1}{n(n-1)} \sum_{ij} \langle \underline{Z}_i \underline{Z}_j \rangle = \frac{n}{n-1} \langle \underline{Z}^2 \rangle - \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=j} \langle \underline{Z}^2 \rangle - \frac{1}{n(n-1)} \sum_{ij\neq j} \langle \underline{Z} \rangle \langle \underline{Z} \rangle \checkmark \checkmark$ 

Beliebte Frage: Warum (n-1) und nicht n im Nenner von (B.84) rechts? Antwort: Die Erwartungstreue wäre verletzt. Tieferer Grund: lineare Abhängigkeit der *Residuen*  $\underline{Z}_i - \overline{\underline{Z}}$ :  $\sum_{i=1}^{n} (\underline{Z}_i - \overline{\underline{Z}}) \stackrel{(B.84)}{=} 0.$  (B.86)

Die Quadratwurzel  $s(\underline{Z}) \equiv \sqrt{s^2(\underline{Z})}$  heißt (bekanntlich) Standardabweichung (standard error). Ihr Erwartungswert ist aber i.allg.  $\neq \sigma_z$ .

$$\frac{\text{Streuung}}{\text{des Mittelwerts}} \left\langle \left( \overline{\underline{Z}} - \langle \overline{\underline{Z}} \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{n} \left\langle \left( \underline{Z} - \langle \underline{Z} \rangle \right)^2 \right\rangle \equiv \frac{1}{n} \sigma_{\underline{Z}}^2 \tag{B.87}$$

Beweis:  $\left\langle (\overline{Z} - \langle \overline{Z} \rangle)^2 \right\rangle = \langle \overline{Z}^2 \rangle - \langle \overline{Z} \rangle^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{ij} - \langle \underline{Z} \rangle^2 = \frac{n}{n^2} \langle \underline{Z}^2 \rangle + \frac{n(n+1)}{n^2} \langle \underline{Z} \rangle^2 - \langle \underline{Z} \rangle \quad \checkmark$ 

Deshalb heißt  $s(\underline{Z})/\sqrt{n}$  Standardfehler [des Mittelwerts] (standard error of the mean). Bedeutung: Selbst bei schiefen Verteilungen sind für genügend große n (wegen des zentralen Grenzwertsatzes, siehe Kapitel 2.2.7) die Stichprobenmittelwerte normalverteilt; wegen (B.86) und (B.28) liegen dann 95% aller möglichen Stichprobenmittelwerte innerhalb von (theoretisch)  $\mu_Z \pm 2\sigma_Z/\sqrt{n}$ 

oder (aus der Stichprobe geschätzt)  $\overline{Z} \pm 2s(\underline{Z})/\sqrt{n}$ .

NB: Der Standardfehler des Mittelwerts geht nicht mit 1/n, sondern mit  $1/\sqrt{n}$ . D.h. jeder weitere Messwert in der größeren Stichprobe sagt uns weniger als die vorherigen.

Verallgemeinerung (ohne Beweis): Bleibt ein Parameter mit wachsenden Stichprobenumfang n konstant, so konvergiert die Standardabweichung seiner Schätzung mit wachsendem n in der Größenordnung  $1/\sqrt{n}$  stochastisch gegen Null.

#### Verteilung der Stichprobenmomente bei Gaußverteilung **B.5.2**

Satz: Die Momente  $s^2(\underline{Z})$  und  $\underline{\overline{Z}}$  einer Stichprobe  $\underline{Z}_1, \underline{Z}_2, \dots, \underline{Z}_n$ , die aus einer  $N_{\scriptscriptstyle u\sigma}$ -verteilten Grundgesamtheit gezogen wird, haben folgende Eigenschaften:

• 
$$\overline{\underline{Z}}$$
 und  $s^2(\underline{Z})$   
sind unabhängig.  $\langle \delta(\overline{\underline{Z}} - x)\delta(s^2(\underline{Z}) - y) \rangle = \langle \delta(\overline{\underline{Z}} - x) \rangle \langle \delta(s^2(\underline{Z}) - (\overline{y}), \rangle \rangle$ 

Dieser Satz ist wohl einigermaßen überraschend, weil  $\overline{\underline{Z}}$  in der Formel (B.84) für  $s^2(\underline{Z})$  vorkommt. Beweis unten (Schritt 6).

• 
$$(\overline{\underline{Z}} - \mu)/(\sigma/\sqrt{n})$$
 ist  $N_{01}$ -verteilt.  
Beweis trivial wegen (B.81) bzw. (B.87), (B.37).  $\left\langle \delta(\frac{\overline{\underline{Z}} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} - x) \right\rangle = f_{N_{01}}$  (19)

• 
$$\frac{n-1}{\sigma^2}s^2(\underline{Z})$$
 ist  $\chi^2$ -verteilt  
mit  $n-1$  Freiheitsgraden.  
Beweis in 6 Schritten:  
 $\left\langle \delta(\frac{n-1}{\sigma^2}s^2(\underline{Z})) \right\rangle$ 

$$\left\langle \delta(\frac{n-1}{\sigma^2}s^2(\underline{Z}) - y) \right\rangle = f_{\chi^2_{n-1}} \left( \underbrace{\mathcal{U}}_{\mathcal{B}} \right) = 0$$

<u>Schritt 1</u> Standardisierung  $\underline{Y}_i = \frac{\underline{Z}_i - \mu}{\sigma}$ :  $s^2(\underline{Y}) \stackrel{(B.84)}{=} \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\underline{Z}_i - \mu}{\sigma} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\underline{Z}_i - \mu}{\sigma}\right)^2 = \frac{1}{\sigma^2} s^2(\underline{Z})$ Die n-dimensionale Verteilung  $\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^n \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n y_i^2\right)$  des Vektors  $\underline{\mathbf{Y}} = (\underline{Y}_1 \dots \underline{Y}_n)$  ist invariant unter orthogonalen Transformationen.

<u>Schritt 2</u> Orthogonale Transformation: Ist also **A** eine orthogonale  $n \times n$ -Matrix, und  $\underline{\mathbf{X}} = (\underline{X}_1 \dots \underline{X}_n)$ der Zufallsvektor  $\underline{\mathbf{Y}}\mathbf{A}$ , so hat  $\underline{\mathbf{X}}$  die gleiche Verteilung wie  $\underline{\mathbf{Y}}$ , d.h. die  $\underline{X}_1 \dots \underline{X}_n$  sind unabhängig und  $N_{01}$  -verteilt.

 $\underline{$ Schritt 3 Spezielle orthogonale Transformation: Sei nun A eine orthogonale Matrix, die den in Richtung der Diagonalen weisenden Einheitsvektor  $\mathbf{d} = (1/\sqrt{n})(1, 1, 1, \dots, 1)$  auf den Vektor  $(1, 0, 0, \dots, 0)$ abbildet. Die Projektion  $\underline{\mathbf{YP}}$  von  $\underline{\mathbf{Y}} = (\underline{Y}_1, \dots, \underline{Y}_n)$  auf die Diagonale ist der Vektor  $(\overline{\underline{Y}}, \overline{\underline{Y}}, \dots, \overline{\underline{Y}})$  mit  $\overline{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \underline{Y}_{i}$ , denn aus Symmetriegründen wird durch **P** jeder der Basisvektoren  $(0, \dots, 0, 1, 0, \dots)$ auf den gleichen Vektor  $(\varrho, \varrho, \dots, \varrho)$  abgebildet, und aus  $(1, 1, 1, \dots, 1) = (1, 1, 1, \dots, 1)P = n(\varrho, \varrho, \dots, \varrho)$ folgt  $\varrho = 1/n$ .

Schritt 4: A bildet den zur Diagonale orthogonalen Vektor  $\underline{\mathbf{Y}} - \underline{\mathbf{Y}}\mathbf{P}$  auf einen Vektor ab, der orthogonal zu  $(1, 0, \dots, 0)$  ist, also als erste Koordinate 0 hat. Daher hat  $\underline{\mathbf{X}} = \underline{\mathbf{Y}}\mathbf{A} = \underline{\mathbf{Y}}\mathbf{P} \ \mathbf{A} + (\underline{\mathbf{Y}} - \underline{\mathbf{Y}}\mathbf{P})\mathbf{A}$ 

gonal zu (1, 0, ..., 0) ist, also also envertice interval. dieselbe erste Koordinate  $\underline{X}_1$  wie  $\underline{YP}$  **A**, und dies ist  $\sqrt{n}\underline{Y}$ . Schritt 5:  $(n-1)s^2(\underline{Y}) = \sum_{i=1}^n (\underline{Y}_i - \overline{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (\underline{Y}_i^2 - 2\overline{\underline{YY}}_i + \overline{\underline{Y}}^2) = \sum_{i=1}^n \underline{Y}_i^2 - n\overline{\underline{Y}}^2 = \sum_{i=1}^n \underline{X}_i^2 - \underline{X}_1^2 = \sum_{i=1}^n (\underline{Y}_i - \underline{Y}_i)$  before wir damit (B.90) gezeigt.  $\checkmark$ 

<u>Schritt 6:</u> Da  $\underline{X}_1$  von  $\underline{X}_2^2 + \ldots + \underline{X}_n^2$  unabhängig ist, haben wir (B.88) gezeigt.  $\checkmark$ 

Bemerkung: Wir haben entscheidend Eigenschaften der Normalverteilung ausgenutzt. Es lässt sich zeigen, dass für nicht konstante unabhängige  $\underline{Y}_i$  mit anderen Verteilungen  $\overline{\underline{Y}}$  und  $s^2(\underline{Y})$  stets abhängig sind und die Verteilung von  $\underline{Y}$ nicht rotationsinvariant ist.

#### **B.5.3** Konfidenzintervall für die Streuung $\sigma^2$

Wendet man nun die Identität (B.15) auf die nach (B.90)  $\chi_n^2$ -verteilte Größe  $\frac{n-1}{\sigma^2}s^2(\underline{Z})$  an, so erhält man:

$$P\Big(F_{\chi^2_{n-1}}^{-1}(p_1) < \frac{n-1}{\sigma^2} s^2(\underline{Z}) \le F_{\chi^2_{n-1}}^{-1}(1-p_2)\Big) = 1 - (p_1 + p_2)$$
(B.91)

Diese Gleichung kann man auf zweierlei Weise deuten bzw. umformen:

• als Prognoseintervall für die Stichprobenvarianz  $s^2(\underline{Z})$  (Schluss von der Grundgesamtheit auf die Stichprobe = Inklusionsschluss)

$$P\Big(\frac{\sigma^2}{n-1}F_{x_{n-1}^2}^{-1}(p_1) < s^2(\underline{Z}) \le \frac{\sigma^2}{n-1}F_{x_{n-1}^2}^{-1}(1-p_2)\Big) = 1 - (p_1+p_2)$$
(B.92)

 $\begin{array}{l} \underline{\text{Beispiel:}} \text{ Die Varianz einer } N_{\mu\sigma} \text{-verteilten Stichprobe vom Umfang } n = 25\\ \overline{\text{liegt mit } 90\%\text{-iger Wahrscheinlichkeit zwischen } 0.577 * \sigma^2 \text{ und } 1.517 * \\ \sigma^2, \text{ d.h. } P\left(0.577 < \frac{s^2(\underline{Z})}{\sigma^2} \leq 1.517\right) = 0.9. \\ Rechnung: F_{x_{n-1}^2}^{-1}(p_1) = \\ F_{x_{24}^2}^{-1}(0.05) \stackrel{(B.55)}{=} 13.848, \\ F_{x_{n-1}^2}^{-1}(1-p_2) = F_{x_{24}^2}^{-1}(0.95) \stackrel{(B.55)}{=} 36.415\\ P\left(\underbrace{(13.848/24)}_{0.577} \sigma^2 < s^2(\underline{Z}) \leq \underbrace{(36.415/24)}_{1.517} \sigma^2\right) = 1 - (p_1 + p_2) = 0.9 \quad \checkmark \end{array}$ 

• als Konfidenzintervall für den unbekannten Parameter  $\sigma^2$  (Schluss von der Stichprobe auf die Grundgesamtheit = Repräsentationsschluss)

$$P\left(\frac{(n-1)s^2(\underline{Z})}{F_{\chi^2_{n-1}}^{-1}(1-p_2)} \le \sigma^2 < \frac{(n-1)s^2(\underline{Z})}{F_{\chi^2_{n-1}}^{-1}(p_1)}\right) = 1 - (p_1 + p_2) \tag{B.93}$$

Einseitiges Konfidenzintervall: In technischen Anwendungen wird man sich im allgemeinen nicht für eine untere Grenze von  $\sigma$  interessieren. Dann setzt man  $p_2 = 0 \quad (\rightsquigarrow F_{\chi^2_{n-1}}^{-1} (1-p_2) = \infty)$  und  $p_1 = \alpha$  und erhält:

$$P\left(\sigma^2 < \sigma_{\max}^2\right) = 1 - \alpha \quad \text{mit} \boxed{\sigma_{\max}^2 := \frac{(n-1)s^2(\underline{Z})}{F_{\chi^2_{n-1}}^{-1}(\alpha)}} \tag{B.94}$$

Beispiel nach [Dürr/Walter 1987, S. 136]: Bei einer Prüfung der Zugfestigkeit von Betonstahlmatten aus kaltgewalztem Betonstahl (DIN488) ergaben sich für ein bestimmtes Fabrikat die folgenden 30 Werte (in  $N/mm^2$ ).

718 684 646 638 622 597 669 661 646 715 727 645 647 671 632 728 699 709 684 713 698 614 580 647 634 637 702 649 721 643

Gesucht ist ein (zweise<br/>itiges) 95%-Konfidenzintervall und eine (einseitige) ober<br/>e95%-Konfidenz<br/>grenze für $\sigma.$ 

$$\begin{array}{l} \text{Manuelle Rechnung: Per Taschenrechner findet man $s^2(\underline{Z}) = 1629$.}\\ \hline 1. \ \text{Zweiseitiges Problem: } p_1 = p_2 = 0.025; \quad 1 - (p_1 + p_2) = 0.95\\ \hline (B.93) \\ = P\left(\frac{(n-1)s^2(\underline{Z})}{F_{n-1}^{-1} (1-p_2)} \leq \sigma^2 < \frac{(n-1)s^2(\underline{Z})}{F_{n-1}^{-1} (p_1)}\right) = P\left(\frac{29\cdot1629}{F_{n-1}^{2} (0.975)} \leq \sigma^2 < \frac{29\cdot1629}{F_{n-1}^{2} (0.025)}\right)\\ \hline (B.57) \\ P\left(\frac{29*1629}{45.722} \leq \sigma^2 < \frac{29*1629}{16.047}\right) = P\left(1033 \leq \sigma^2 < 2943\right) \stackrel{\checkmark}{=} P\left(32.14 \leq \sigma < 54.25\right)\\ \hline 2. \ \text{Einseitiges Problem: } p_1 = \alpha = 0.05; \quad 1 - \alpha = 0.95 \stackrel{(B.94)}{=} P\left(\sigma^2 < \frac{(n-1)s^2(\underline{Z})}{F_{n-1}^{-1} (\alpha)}\right)\\ = P\left(\sigma^2 < \frac{29\cdot1629}{F_{n-1}^{-1} (0.05)}\right) \stackrel{(B.57)}{=} P\left(\sigma^2 < \frac{29\cdot1629}{17.708}\right) = P\left(\sigma^2 < 2668\right) \stackrel{\checkmark}{=} P\left(\sigma < 51.65\right)\\ \ \text{Ergebnis: Das (zweiseitige) 95\%-Konfidenzintervall für $\sigma$ lautet 32.14}\\ \end{array}$$

Ergebnis: Das (zweiseitige) 95%-Konfidenzintervall für  $\sigma$  lautet 32.14  $\leq \sigma \leq 54.25$ . Die (einseitige) obere 95%-Konfidenzgrenze ist  $\sigma < 51.65$ . Vgl. Lösung mit SAS-Programm: Tabelle ??

#### B.5.4 Konfidenzintervall für den Erwartungswert $\mu$

Analog zu (B.91)kann man die Identität (B.15) auf die nach (B.89)  $N_{_{01}}$ -verteilte Größe $\overline{\underline{Z}}_{-\mu}$ anwenden. Zuvor nützen wir die Symmetrie der  $N_{_{01}}$ -Verteilung (vgl. (B.34)) aus und schreiben die Identität (B.15)anschaulicher als

$$P\left(-F_{\underline{Z}}^{-1}(1-p_1) < \underline{Z} \le F_{\underline{Z}}^{-1}(1-p_2)\right) = 1 - (p_1 + p_2) = 1 - \alpha \quad (B.95)$$

Dann folgt

$$P\left(-F_{N_{01}}^{-1}\left(1-p_{1}\right) < \frac{\underline{Z}-\mu}{\sigma/\sqrt{n}} \le F_{N_{01}}^{-1}\left(1-p_{2}\right)\right) = 1-(p_{1}+p_{2})$$
(B.96)

Auch diese Gleichung kann man auf zweierlei Weise deuten bzw. umformen:

• als Prognoseintervall für den Stichprobenmittelwert  $\overline{Z}$  (Schluss von der Grundgesamtheit auf die Stichprobe = Inklusionsschluss)

$$\left| \begin{array}{c} P\Big(\mu - \frac{\sigma}{\sqrt{n}} F_{N_{01}}^{-1} \left(1 - p_{1}\right) < \overline{\underline{Z}} \leq \\ \mu + \frac{\sigma}{\sqrt{n}} F_{N_{01}}^{-1} \left(1 - p_{2}\right) \\ \end{array} \right) = 1 - (p_{1} + p_{2})$$
(B.97)

<u>Beispiel:</u> Der Mittelwert einer  $N_{\mu\sigma}$ -verteilten Stichprobe vom Umfang  $n = \overline{25}$  liegt mit 90%-iger Wahrscheinlichkeit im Bereich  $\mu \pm 0.329 * \sigma$ , d.h.
$$\begin{split} & P\Big(\overline{\underline{Z}} = \mu \pm 0.329 * \sigma\Big) = 0.9. \\ & \text{Rechnung: Symmetrie} \rightsquigarrow p_1 = p_2, 1 - (p_1 + p_2) = 0.9, p_1 = p_2 = 0.05, \\ & F_{N_{01}}^{-1} (1 - p_1) = F_{N_{01}}^{-1} (1 - p_2) = F_{N_{01}}^{-1} (0.95) \stackrel{(B.39)}{=} 1.6449, \\ & P\Big(\mu - \underbrace{(1.6449/5)}_{0.329} \sigma < \overline{\underline{Z}} \le \mu + \underbrace{(1.6449/5)}_{0.329} \sigma\Big) = 1 - (p_1 + p_2) = 0.9 \quad \checkmark \end{split}$$

 als Konfidenzintervall f
ür den unbekannten Parameter μ (Schluss von der Stichprobe auf die Grundgesamtheit = Repr
äsentationsschluss)

$$\begin{aligned} & P\Big(\overline{\underline{Z}} - \frac{\sigma}{\sqrt{n}} F_{N_{01}}^{-1} (1 - p_2) \le \mu < \\ & \overline{\underline{Z}} + \frac{\sigma}{\sqrt{n}} F_{N_{01}}^{-1} (1 - p_1) & \Big) = 1 - (p_1 + p_2) \end{aligned}$$
 (B.98)

Beispiel [Dürr/Walter 1987, S. 114]: Angenommen, der Benzinverbrauch (Maßeinheit Liter/100 km) für ein Mittelklassemodell sei normalverteilt mit der Standardabweichung  $\sigma = 1$ . Eine Stichprobe mit n = 25 Autos hat einen mittleren Benzinverbrauch von  $\overline{Z} = 9.8$  ergeben. Behauptung: Bei einem Vertrauensniveau von 0.90 kann man davon ausgehen, dass der mittlere Benzinverbrach  $\mu$  des betrachteten Mittelklassemodells im Bereich  $9.8 \pm 0.33$  liegt.

$$\begin{array}{l} \text{Rechnung: } 1-(p_1+p_2)=0.9, \, p_1=p_2=0.05, \, F_{N_{01}}^{-1}\,(1-p_1)=F_{N_{01}}^{-1}\,(1-p_2)=F_{N_{01}}^{-1}\,(0.95) \\ \stackrel{(B.39)}{=} 1.6449, \, P\Big(9.8-\frac{1}{\sqrt{25}}1.6449 \leq \mu \ < 9.8+\frac{1}{\sqrt{25}}1.6449\Big)=0.9 \quad \checkmark \end{array}$$

Im Unterschied zum Konfidenzintervall (B.93) für  $\sigma^2$  enthält dieses Konfidenzintervall (B.98) für  $\mu$  einen zweiten unbekannten Parameter  $\sigma$  und ist deshalb für praktische Anwendungen im allgemeinen nicht zu gebrauchen, es sei denn,  $\sigma$  wäre bekannt wie im obigen Beispiel.

Abhilfe schafft ein Trick des Statistikers W.S.Gosset 1908 (damals noch Student): Der Quotient

$$\frac{\frac{\overline{Z}-\mu}{\sigma/\sqrt{n}}}{\sqrt{\frac{s^2(\underline{Z})}{\sigma^2/(n-1)}}/n-1} = \frac{\overline{Z}-\mu}{\sqrt{\frac{s^2(\underline{Z})}{n}}}$$
(B.99)

hat zwei vorteilhafte Eigenschaften:

- Der unbekannte Parameter hebt sich  $\sigma$  heraus.
- Zähler und Nenner sind wegen (B.88) unabhängig und wegen (B.89) bzw. (B.90)  $N_{_{01}}$  bzw.  $\chi^2_{_{n-1}}$ -verteilt, daher ist der Quotient wegen (B.63)  $t_{_{n-1}}$ -verteilt:

$$\left| \left\langle \delta \left( \frac{\overline{Z} - \mu}{\sqrt{\frac{s^2(\underline{Z})}{n}}} - z \right) \right\rangle = f_{t_{n-1}}(z)$$
(B.100)

Wendet man wiederum die Identität (B.95) auf diesen Quotienten an, so erhält man analog (B.96):

$$P\left(-F_{t_{n-1}}^{-1}\left(1-p_{1}\right) < \frac{\overline{\underline{Z}}-\mu}{\sqrt{\frac{s^{2}(\underline{Z})}{n}}} \le F_{t_{n-1}}^{-1}\left(1-p_{2}\right)\right) = 1-\left(p_{1}+p_{2}\right) \quad (B.101)$$

Ein Prognoseintervall analog (B.97) macht hier keinen Sinn, aber eine Deutung bzw. Umformung dieser Gleichung analog (B.98) ergibt das

$$\begin{array}{c} Konfidenzintervall\\ f \ddot{u}r \ das \ unbekannte \ \mu\\ = zufälliger \ \underline{Messfehler}\\ = error \ bar \end{array} \begin{array}{c} P\left(\overline{\underline{Z}} - \frac{s(\underline{Z})}{\sqrt{n}}F_{t_{n-1}}^{-1}\left(1-p_{2}\right) \leq \mu < \\ \overline{\underline{Z}} + \frac{s(\underline{Z})}{\sqrt{n}}F_{t_{n-1}}^{-1}\left(1-p_{1}\right) \end{array} \right) = 1 - (p_{1} + p_{2}) \end{array}$$
(B.102)

Aus Symmetriegründen setzt man normalerweise  $p_1 = p_2 =: \alpha/2$ . Dann kann man schreiben:

$$P(|\mu - \overline{\underline{Z}}| < \Delta \mu) = 1 - \alpha \quad \text{mit} \boxed{\text{Messgenauigkeit } \Delta \mu := \frac{s(\underline{Z})}{\sqrt{n}} F_{t_{n-1}}^{-1} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} \tag{B.103}$$

In technisch-physikalischen Anwendungen setzt man meist  $\alpha = 0.05$ , d. h. die Messgenauigkeit definiert man als (halbes) 95%-Konfidenzintervall.

Beispiel nach [Dürr/Walter 1987, S. 130]: Die Verbraucher-Zentrale NRW führte 1976 eine Untersuchung über die Kontoführungskosten bei Geldinstituten in Nordrhein-Westfalen durch. Die jährlichen Kosten (in DM) eines Modellkontos bei 19 kleineren Banken und Sparkassen waren:

6.50 131.80 106.00 91.80 96.40 166.40 136.80 220.60 167.60 176.40 44.00 116.60 66.00 171.70 27.50 92.60 102.40 151.40 108.90

Gesucht ist ein  $\binom{95}{99}$ %-Konfidenzintervall für die mittleren Kosten  $\mu$ . Manuelle Lösung (Taschenrechner):  $\overline{\underline{Z}} = 114.81$ ,  $s(\underline{Z}) = 54.85$ ,  $\Delta \mu \stackrel{(B.103)}{=} \frac{54.85}{\sqrt{19}} \times F_{t_{18}}^{-1} (1 - \frac{\alpha}{2}) = 12.583453 \times F_{t_{18}}^{-1} (1 - \frac{1}{2} \binom{0.05}{0.01}) = 12.583453 \times F_{t_{18}}^{-1} \binom{0.975}{0.995} \stackrel{(B.70)}{=} 12.583453 \times \binom{2.1009}{2.8784} = \binom{26.44}{36.22}.$ Ergebnis: Mit  $\binom{95}{99}$ %-iger Sicherheit kann man davon ausgehen, dass die mittle-ren Kosten des Modellkontos zwischen 114.81 –  $\binom{26.44}{36.22} = \binom{88.37}{78.59}$  und 114.81 +

 $\binom{26.44}{36.22} = \binom{141.25}{151.03}$  DM liegen.

Vgl. Lösung mit SAS-Programm: Tabelle ??

### B.5.5 Die Berechnung des notwendigen Stichprobenumfangs

### B.5.5.1 ... bei der Bestimmung des Erwartungswert

Fragestellung 1: Wieviele Messungen braucht man mindestens, um mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit 1 –  $\alpha$  einen vorgegebenen Konfidenzbereich  $\Delta \mu$  für den unbekannten Erwartungswert  $\mu$  nachweisen zu können?

Zur Beantwortung dieser Frage muss man die implizite Gleichung (B.103) nach n auflösen. Dies ist zwar nicht analytisch, wohl aber grafisch möglich:



Plot ??: Grafische Lösung von (B.103) und (B.106) (gestrichelt) (B.104)

Die Stichprobenvarian<br/>z $s^2(\underline{Z})$ muss (z.B. aus Vorexperimenten) geschätzt werden.

Plausibel: Je größer die geforderte statistische Sicherheit  $1 - \alpha$  und je enger der nachzuweisende Konfidenzbereich  $\Delta \mu$ , desto mehr Messungen muss man machen.

Für große n (Faustregel:  $n \gtrapprox 50)$  lässt sich wegen

$$F_{t_{n-1}}^{-1}\left(1-\frac{\alpha}{2}\right) \stackrel{(B.65)}{\approx} F_{N_{01}}^{-1}\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)$$
 (B.105)

die Gleichung (B.103) explizit nach n auflösen (gestrichelte Kurven):

$$n \approx \left[\frac{1}{x} F_{N_{01}}^{-1} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)\right]^2 \quad \text{mit} \quad x = \frac{\Delta \mu}{s(\underline{Z})} \tag{B.106}$$

#### B.5.5.2 ... bei der Bestimmung der Unschärfe (Streuung)

Fragestellung 2: Wieviele Messungen braucht man mindestens, um mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit 1 –  $\alpha$  eine vorgegebene Obergrenze  $\sigma_{\max}^2$  für die unbekannte Streuung (Unschärfe)  $\sigma^2$  nachweisen zu können?

Zur Beantwortung dieser Frage muss man die implizite Gleichung (B.94) nach n auflösen. Dies ist zwar nicht analytisch, wohl aber grafisch möglich:



Plot ??: Grafische Lösung von (B.94) und (B.109) (gestrichelt) (B.107)

Die Stichprobenvarianz  $s^2(\underline{Z})$  muss (z.B. aus Vorexperimenten) geschätzt werden.

Plausibel: Je größer die geforderte statistische Sicherheit  $1 - \alpha$  und je kleiner die nachzuweisende Obergrenze  $\sigma_{\max}^2$ , desto mehr Messungen muss man machen.

Für große n (Faustregel:  $n \gtrapprox 100)$  lässt sich wegen

$$F_{\chi_n^2}^{-1}(\alpha) \stackrel{(B.50),(B.36)}{\approx} n + \sqrt{2 n} F_{N_{01}}^{-1}(\alpha)$$
(B.108)

die Gleichung (B.94) explizit nach n auflösen (gestrichelte Kurven):

$$n \approx 1 + 2 \left[ \frac{x}{x-1} F_{N_{01}}^{-1}(\alpha) \right]^2 \quad \text{mit} \quad x = \frac{\sigma_{\text{max}}^2}{s^2(\underline{Z})}$$
(B.109)

### B.5.6 Signifikanztest

Ein Signifikanztest prüft anhand einer konkreten Stichprobe, ob eine Hypothese über die Zufallsvariable  $\underline{Z}$  mit der Stichprobe verträglich ist oder ob die wahre Verteilung von der angenommenen Verteilung signifikant (d.h. statistisch gesichert) abweicht.

# Literaturverzeichnis

- [Bronstein 1987] I.N.Bronstein / K.A.Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, 23. Auflage, Thun; Frankurt/Main: Harri Deutsch 1982.
- [Dürr/Walter 1987] Walter Dürr/Horst Mayer, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Schließende Statistik, 2. Auflage, München; Wien: Hanser 1987.
- [Krengel 1990] Ulrich Krengel, Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik, 2. Auflage, Vieweg 1990.
- [Gröbner/Hofreiter 1961] Wolfgang Gröbner und Nikolaus Hofreiter (Hsg.), Integraltafel 2. Teil Bestimmte Integrale, 3. Auflage, Wien: Springer 1961.
- [Stöcker 1993] Horst Stöcker, Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren, 2. Auflage, Thun; Frankfurt/Main: Harri Deutsch 1993.
- [Müller 1991] P. H. Müller (Hsg.), Lexikon der Stochastik, 5. Auflage, Berlin: Akademie Verlag GmbH 1991.
- [Rawlings 1988] J. O. Rawlings, Applied Regression Analysis: A Research Tool. Wadsworth & Brooks/Cole, Pacific Grove, California 1988.

### LITERATURVERZEICHNIS

# Anhang C Mathematische Hilfsmittel

## C.1 Substitutionsregel für Mehrfachintegrale

[Stöcker 1993, S. 492]: Berechnung eines Integrals in beliebigen Koordinaten u, v und w, die durch x = x(u, v, w), y = y(u, v, w), z = z(u, v, w) definiert sind. Zerlegung des Integrationsgebiets in Volumelemente durch die Koordinatenflächen u = const., v = const. und w = const.: dV = |D| du dv dw mit der Funktionaldeterminante

(Jacobi-Determinante): 
$$D = \begin{vmatrix} x_u & x_v & x_w \\ y_u & y_v & y_w \\ z_u & z_v & z_w \end{vmatrix}.$$
 (C.1)

Substitution des Integrals möglich für  $D \neq 0$ :

$$\iiint f(x, y, z) dV = \iiint f(u, v, w) |D| du dv dw$$
(C.2)

### C.2 Integrale

[Bronstein 1987, Seite 633], Tabelle "Exponentielle Fouriertransformation", Zeile 4:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{ixy}}{(a+ix)^{\nu}}\mathrm{d}x = \theta(y)\frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(\nu)}y^{\nu-1}\mathrm{e}^{-ay}, \quad \Re\nu > 0 \tag{C.3}$$

[Gröbner/Hofreiter 1961, Seite 64, 314.2]:

$$\int_{0}^{\infty} e^{-\lambda x^2} x^{\kappa} dx = \frac{1}{2} \lambda^{-\frac{\kappa+1}{2}} \Gamma(\frac{\kappa+1}{2}), \quad \kappa > -1, \lambda > 0$$
(C.4)

Spezialfall 
$$\lambda = \frac{1}{2}$$
:  $\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}x^{2}} x^{\kappa} dx = 2^{\frac{\kappa-1}{2}} \Gamma(\frac{\kappa+1}{2}), \quad \kappa > -1$  (C.5)

[Gröbner/Hofreiter 1961, Seite 143, 337.3] im Fall  $\lambda = 0, \mu = \kappa/2$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(ax^2 + 2bx + c)} e^{i\kappa x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{1}{a}(b^2 - ac - \frac{1}{4}\kappa^2)} e^{-i\frac{b}{a}\kappa}, \quad a > 0$$
(C.6)

Spezialfall  $a = \frac{1}{2\sigma^2}, b = -a\mu, c = a\mu^2$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} e^{i\kappa x} dx = \sqrt{2\pi\sigma^2} e^{-i\mu\kappa} e^{-\frac{1}{2}\sigma^2\kappa^2}$$
(C.7)

[Gröbner/Hofreiter 1961, Seite 128, 67a]:

$$\int_{0}^{\infty} \frac{\cos \mu x}{a^2 + x^2} dx = \frac{\pi}{2a} e^{-\mu a}, \quad a > 0, \mu \ge 0$$
(C.8)

$$\sim \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{i\kappa x}}{a^2 + x^2} \mathrm{d}x = \frac{\pi}{a} \mathrm{e}^{-|\kappa|a}, \quad a > 0$$
 (C.9)

[Gröbner/Hofreiter 1961, Seite 14, 8c]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}x}{a^2 + x^2} = 2 \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}x}{a^2 + x^2} = \frac{\pi}{|a|}, \quad |a| > 0$$
(C.10)

[Gröbner/Hofreiter 1961, Seite 14, 8a]:

$$\int_{0}^{b} \frac{\mathrm{d}x}{a^{2} + x^{2}} = \frac{1}{a} \arctan \frac{b}{a}, \quad |a| > 0$$
(C.11)

[Müller 1991, Seite 288]:

Gaußsches Fehlerintegral (error function): 
$$\operatorname{Erf}(x) := \int_0^x e^{-u^2} d\psi C.12)$$
  
Eigenschaften :  $\operatorname{Erf}(-x) = -\operatorname{Erf}(x)$   $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \operatorname{Erf}(x) = e^{-x^2}$  (C.13)

# C.3 Deltafunktion

[Stöcker 1993, S. 128ff]: Die Deltafunktion (oder Diracfunktion)  $\delta(x)$  ist im eigentlichen Sinne keine Funktion. Sie ist eine Distribution, d.h., ein linear stetiges Funktional, das auf Elemente eines Funktionenraums wirkt. Sie hat ihre Bedeutung und Anwendung in der Multiplikation mit einer anderen Funktion unter

\_

einem Integral.

$$\int_{x}^{y} \delta(t-a) dt = \begin{cases} 1 & \text{falls } x < a < y \\ 0 & \text{falls } a < x \text{ oder } y < a \end{cases}$$
 für beliebige  $x(\mathfrak{C}.\mathfrak{Y}4)$ 

$$\int_{-\infty} \delta(t) dt = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 \\ 1 & \text{für } x > 0 \end{cases} =: \Theta(x) \quad Sprungfunkti(G2.15)$$

$$\delta(x-a) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \Theta(x-a) \tag{C.16}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\delta(t-a) \, \mathrm{d}t = f(a) \tag{C.17}$$

$$\delta(x-a) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos[2\pi(x-a)t] \, dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i t(x-a)} \, dt \qquad (C.18)$$

$$\delta(cx) = \frac{1}{|c|}\delta(x) \tag{C.19}$$

$$\lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{x + i\epsilon} = \underbrace{P\frac{1}{x}}_{\substack{\text{Cauchyscher} \\ \text{Hauptwert}}} + i\pi\delta(x)$$
(C.20)

# C.4 Rechenregeln für Kumulanten

$$\left\langle \left(a_1 \,\underline{\underline{Z}}_1 + b_1\right) \left(a_2 \,\underline{\underline{Z}}_2 + b_2\right) \right\rangle_C = a_1 \,a_2 \left\langle \underline{\underline{Z}}_1 \,\underline{\underline{Z}}_2 \right\rangle_C \tag{C.21}$$

 $\begin{array}{l} \operatorname{denn} \left\langle \left(a_{1} \underbrace{Z}_{1} + b_{1}\right) \left(a_{2} \underbrace{Z}_{2} + b_{2}\right)\right\rangle_{C} = \left\langle \left(a_{1} \underbrace{Z}_{1} + b_{1}\right) \left(a_{2} \underbrace{Z}_{2} + b_{2}\right)\right\rangle - \left\langle \left(a_{1} \underbrace{Z}_{1} + b_{1}\right)\right\rangle \left\langle \left(a_{2} \underbrace{Z}_{2} + b_{2}\right)\right\rangle \\ = a_{1} a_{2} \left\langle \underbrace{Z}_{1} \underbrace{Z}_{2} \right\rangle + a_{1} b_{2} \left\langle \underbrace{Z}_{1} \right\rangle + b_{1} a_{2} \left\langle \underbrace{Z}_{2} \right\rangle + b_{1} b_{2} \\ - a_{1} a_{2} \left\langle \underbrace{Z}_{1} \right\rangle \left\langle \underbrace{Z}_{2} \right\rangle - a_{1} b_{2} \left\langle \underbrace{Z}_{1} \right\rangle - b_{1} a_{2} \left\langle \underbrace{Z}_{2} \right\rangle - b_{1} b_{2} = a_{1} a_{2} \left\langle \underbrace{Z}_{1} \underbrace{Z}_{2} \right\rangle_{C} \quad \checkmark$ 

$$\left\langle \left(\sum_{i} a_{i} \, \underline{Z}_{i}\right) \, \left(\sum_{j} b_{j} \, \underline{Z}_{j}\right) \right\rangle_{C} = \sum_{ij} a_{i} \, b_{j} \, \left\langle \underline{Z}_{i} \, \underline{Z}_{j} \right\rangle_{C} \tag{C.22}$$

Beweis straight forward