2. Grundlagen der statistischen Mechanik

2.1 Zustandssumme [TF 5-6]

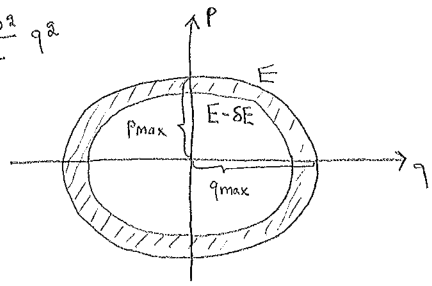
Mikrozustände: Betrachtet wird ein System von N Teilchen im Volumen V. Die einzelnen Teilchen haben Energien, die nicht konstant sind, falls Wechselwirkungen (Streuungen usw) stattfinden. Falls es sich um ein abgeschlossenes System handelt, ist die Gesamtenergie aber eine Erhaltungsgrösse. Der Wert der Gesamtenergie hängt von Anfangsbedingungen ab. In einem klassischen System sind alle Werte möglich; in der Quantenmechanik sind die Energien der stationären Zustände quantisiert. Wir bezeichnen die quantisierten Werte mit E_i.

Frage 1: Wieviele Zustände gibt es mit $E-\delta E < E_i \leq E$?

Frage 2: In welchem von diesen Zuständen finden wir das System am wahrscheinlichsten?

Beispiel: harmonischer Oszillator ($N=1$)

* klassisch: $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2$



„Phasenraum":

$p_{max} = \sqrt{2mE}$,

$q_{max} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$.

$\Rightarrow \frac{E}{\omega} \propto p_{max}\, q_{max} \propto$ Fläche!

* quantenmechanisch: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{q}^2, \quad [\hat{q},\hat{p}] = i\hbar$.

$$\Rightarrow E_i = \hbar\omega\left(i+\tfrac{1}{2}\right)$$

Klassisch gesehen gibt es also unendlich viele Zustände, quantenmechanisch nur einen, falls $\delta E < \hbar\omega$.

In der statistischen Physik nehmen wir $N \gg 1$ und $\frac{\delta E}{E} \lesssim \frac{1}{\sqrt{N}}$ (vgl. Seite 4). In diesem Fall gibt es in der Regel sehr viel „Entartung", d.h. Anzahl der Zustände $\propto E^{rN}, r \geq 1$.

Antwort 1: Muss berechnet werden! Dabei muss bei einer eventuellen klassischen Rechnung das Integral über Phasenraum „regularisiert" werden, d.h. Flächenelement $dp\, dq = 2\pi\hbar$ ergibt einen Zustand (nicht ∞).

Antwort 2: „Grundlegendes Postulat" bzw. „Ergodizität": ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht ist gleichwahrscheinlich in jedem seiner Mikrozustände.

Zustandssumme: Wir bezeichnen die Antwort auf Frage 1, d.h. die Zustandssumme, mit $\Omega(E,V,N)$:

$$\Omega(E,V,N) := \text{Anzahl der Zustände mit } E-\delta E < E_i \leq E$$
$$= \sum_{E-\delta E < E_i \leq E} 1 \,.$$

Häufig ist es in der Praxis einfacher, zuerst

$$\Phi(E,V,N) := \sum_{E_i \leq E} 1$$

zu bestimmen, und folglich $\Omega(E,V,N) = \Phi(E,V,N) - \Phi(E-\delta E,V,N)$ zu extrahieren.

Die Argumente E,V,N heissen Zustandsgrössen / Zustandsvariablen.

Laut Antwort 2 gilt im Gleichgewicht

$$p_i(E,V,N) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E,V,N)} \,, & E-\delta E < E_i \leq E \\ 0 \,, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Ein statistisches System mit dieser Eigenschaft wird ein „mikrokanonisches Ensemble" genannt.

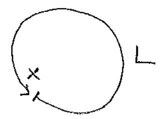
Folglich definieren wir auch die Entropie als

$$S(E,V,N) := k_B \ln \Omega(E,V,N) \qquad \text{„Boltzmann-Formel"}.$$

Mehr dazu folgt im Kapitel 2.3.

Ω für ideales Gas: Wir bestimmen Ω für ein einatomiges ideales Gas. Hier heisst „ideal", dass es keine Wechselwirkungen gibt. Der Hamilton-Operator lautet $\hat{H} = \sum_{k=1}^{N} \frac{\hat{\vec{p}}_k^{\,2}}{2m}$.

Um ein endliches Volumen einzuführen, betrachten wir einen „periodischen Kasten" bzw. einen Torus:



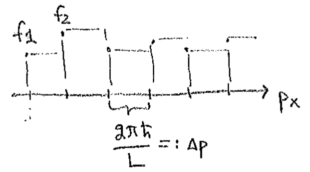
Die Wellenfunktion ist periodisch

$$\Leftrightarrow \quad e^{\frac{i p_x (x+L)}{\hbar}} = e^{\frac{i p_x x}{\hbar}}$$

$$\Leftrightarrow \quad p_x L = 2\pi\hbar\, n_x \,, \qquad n_x \in \mathbb{Z}$$

$$\Leftrightarrow \quad \vec{p}_k = \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{n}_k \,, \qquad \vec{n}_k \in \mathbb{Z}^3 \,.$$

Wenn wir sehr grosse (makroskopische) Energien betrachten, spielt die Quantisierung keine Rolle. Dann können Summen über $\vec{n}_k$ durch Integrale ersetzt werden:



$$\sum_n f_n = \frac{1}{\Delta p} \sum_n \Delta p\, f_n \xrightarrow{\Delta p \to 0} \frac{L}{2\pi\hbar} \int dp\, f(p) \,.$$

→

Die Energien der Eigenzustände lauten also

$$E_i = \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 \frac{\vec{n}_k^2}{2m} = \sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 \frac{n_l^2}{2m} .$$

Anzahl der Zustände:

$$\Phi(E,V,N) = \frac{1}{N!} \sum_{n_1,\dots,n_{3N}=-\infty}^{\infty} \Theta(E - E_i)$$

In der Quantenmechanik sind Teilchen identisch, und Vertauschungen ergeben keinen neuen Zustand.

Heaviside Theta-Funktion

$$\approx \frac{1}{N!}\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^{3N} \int \prod_{l=1}^{3N} dp_l \, \Theta\left(E - \frac{\sum_{n=1}^{3N} p_n^2}{2m}\right) .$$

Ersetze Summen durch Integrale

Das Integral entspricht dem Volumen einer 3N-dimensionalen Kugel, mit Radius $R = \sqrt{2mE}$.

Zwischenspiel: Volumen einer D-dimensionalen Kugel.

In Kugelkoordinaten wäre es einfach: $\int d^D\vec{r}\, \Theta(R-r) = C(D)\int_0^R dr\, r^{D-1} = \frac{C(D)R^D}{D}$.

Was ist aber $C(D)$? Trick: Betrachte $\int d^D\vec{r}\, e^{-r^2}$. Kartesische Koordinaten ergeben $\left[\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2}\right]^D = \pi^{D/2}$. In Kugelkoordinaten erhalten wir $C(D)\int_0^\infty dr\, r^{D-1} e^{-r^2} = \frac{C(D)}{2}\underbrace{\int_0^\infty dx\, x^{\frac{D}{2}-1} e^{-x}}_{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right) = \left(\frac{D}{2}-1\right)!}$. So ist $C(D) = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)}$,

$r = \sqrt{x}\,;\ dr = \frac{dx}{2\sqrt{x}}$

und $\mathrm{Vol} = \frac{2\pi^{\frac{D}{2}} R^D}{D\,\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)}$. Check: $D=1 \overset{\Gamma(\frac{1}{2})=\sqrt{\pi}}{\Longrightarrow} 2R$ ok!

$D=2 \overset{\Gamma(1)=1}{\Longrightarrow} \pi R^2$

$D=3 \overset{\Gamma(\frac{3}{2})=\frac{\sqrt{\pi}}{2}}{\Longrightarrow} \frac{4}{3}\pi R^3$

Wir erhalten also

$$\Phi(E,V,N) \approx \frac{1}{N!}\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^{3N} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N\left(\frac{3N}{2}-1\right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

$$= \frac{1}{N!\left(\frac{3N}{2}\right)!}\left(\frac{L^2 mE}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} .$$

Hier ist deutlich, wie schnell Φ mit E wächst:

→

* vgl. Aufgabe 1 auf Übungsblatt 1.

Es bleiben drei weiteren Schritte übrig:

(i) Die Fakultäten können anhand der Stirlingschen Formel* anschaulich gemacht werden:

$$N! \sim \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \quad , \left(\frac{3N}{2}\right)! \sim \sqrt{3\pi N}\left(\frac{3N}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\Rightarrow \quad \Phi(E,V,N) \approx \frac{1}{\sqrt{6}\,\pi N}\left(\frac{e^{2/3}}{N^{2/3}}\cdot\frac{2e}{3N}\cdot\frac{V^{2/3}\, mE}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} .$$

$\boxed{V := L^3}$

(ii) Der Übergang $\Phi \to \Omega$ ist letztendlich einfach, nachdem wir das Verhältnis

$$\frac{\Phi(E-\delta E,V,N)}{\Phi(E,V,N)} = \left(1-\frac{\delta E}{E}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

betrachten. Folgende Grenzwerte können festgestellt werden:

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{c}{n^2}\right)^n = 1, \quad \lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{c}{n}\right)^n = e^{-c}, \quad \lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{c}{\sqrt{n}}\right)^n = 0 .$$

Wenn also $\frac{\delta E}{E}$ als $\frac{1}{\sqrt{N}}$ oder langsamer verschwindet (ink. $\frac{1}{N^0}$), ist $\Phi(E-\delta E,V,N)$ bei grossem N null im Verhältnis zu $\Phi(E,V,N)$. Physikalisch gesehen wächst $\Phi(E,\ldots)$ so schnell dass $\Phi(E-\delta E,\ldots)$ keinen Einfluss hat.

(iii) Wegen des starken Wachstums ist es sinnvoll, ein Logarithmus zu nehmen und so die Entropie zu betrachten (vgl. Seite 6).

$$\Rightarrow \quad S(E,V,N) = k_B \ln \Omega(E,V,N)$$

$$\approx k_B \left\{ -\ln\left(\sqrt{6}\,\pi N\right) + \frac{3N}{2}\left[\frac{2}{3}\ln\left(\frac{eV}{N}\right) + \ln\left(\frac{emE}{3N\pi\hbar^2}\right)\right]\right\},$$

$$\frac{S(E,V,N)}{k_B N} = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{emE}{3N\pi\hbar^2}\right) + \ln\left(\frac{eV}{N}\right) + O\left(\frac{\ln N}{N}\right) .$$

Für den Moment können wir diesem Ausdruck keine deutliche Interpretation geben, das wird sich aber später verändern (vgl. Seite 21).