College Statistische Fysica 1. Najaar 1998 en 1999

P.J.M. Bongaarts

(*hulp.tex*)

1 september 1998; met kleine correcties en aanvullingen 12 december 1999

HULPMATERIAAL BIJ HET COLLEGE STATISTISCHE FYSICA 1

Deze notitie bevat hulpmateriaal bij het college en dient als aanvulling en gedeeltelijke vervanging van enkele in de syllabus van Denteneer opgenomen appendices.

Inhoud

THERMODYNAMICA

1. INLEIDING

In deze notitie geef ik een overzicht van de basisbegrippen van de thermodynamica, zover ze nodig zijn voor dit college. Afgezien van een enkele losse opmerking zal ik me daarbij beperken tot de thermodynamica van systemen in evenwicht.

De thermodynamica beschrijft *macroscopische* systemen op een wijze die onafhankelijk is van microscopische inzichten. Haar oorsprong ligt in studies van de effectiviteit van stoommachines aan het eind van de achttiende eeuw; de basiselelementen van de theorie zoals wij haar nu kennen dateren uit het midden van de 19de eeuw, toen men nog niet algemeen overtuigd was van de realiteit van atomen en moleculen.

Als typisch voorbeeld van een thermodynamisch systeem kunnen we denken aan een in een container opgesloten gas. De grootheden die dit systeem thermodynamisch beschrijven zijn op de eerste plaats van mechanische aard: extensieve grootheden als de totale massa M, het volume V, en een intensieve grootheid als de druk P. Uit de warmteleer komt een belangrijke intensieve grootheid: de (absolute) temperatuur T. Verder hebben we te maken met begrippen als door het systeem verrichtte mechanische arbeid en aan het systeem toegevoerde warmte. Als we denken aan een systeem bestaande uit een brok materiaal van een geschikte soort kan de totale magnetisatie als thermodynamische grootheid optreden. Omdat bij scheikundige processen meestal ook warmte wordt opgenomen of afgegeven, speelt de thermodynamica ook een belangrijke rol in scheikunde. Als thermodynamische grootheden treden dan op de hoeveelheden of de concentraties van de stoffen die aan zulke reacties deelnemen.

Voor een systeem bestaande uit een vaste hoeveelheid M van een gas, kunnen we de toestand geheel door twee basisgrootheden vastleggen. Een voor de handliggend tweetal is V en T. De druk P zal dan een een functie van deze grootheden zijn. De relatie $P = f(V,T)$ noemt men de *toestandsvergelijking.* Deze functie $f(V,T)$ is karakteristiek voor het soort gas, waarmee we te maken hebben en kan *niet* door de thermodynamica worden geleverd. Voor een grammolecuul van een ideaal gas is dit

$$P = \frac{RT}{V},$$

de wet van *Boyle en Gay-Lussac*. Voor het eenvoudigste model van een niet-ideaal gas is er de toestandsvergelijking van *Van der Waals*,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Bij een systeem in evenwicht zijn alle grootheden constant in de tijd; de intensieve grootheden hebben bovendien overal in het systeem dezelfde waarde.

2. DE EERSTE HOOFDWET

We veronderstellen voorlopig dat we te maken hebben met systemen waarvan de totale massa M constant is. De eerste hoofdwet van de thermodynamica luidt dan

$$dU = dQ - PdV.$$

In deze formule is dQ de aan het systeem toegevoerde warmte, PdV de door het systeem op de buitenwereld verrichtte arbeid. De formule zegt dat de toevoer van warmte en het verlies van energie door het verrichten van arbeid bijdragen zijn aan een totale energiebalans, d.w.z. dat het zinvol is om een toestandsgrootheid U te definieren, de *inwendige energie* van het systeem.

We kunnen de collectie van alle mogelijke evenwichtstoestanden meetkundig voorstellen als een 2-dimensionale ruimte, geparametriseerd door het paar variabelen (V, T). We gaan dan van een toestand (V_0, T_0) naar een toestand (V, T) door middel van een kromme γ. Fysisch denken we daarbij aan een geïdealiseerd, zeer langzaam verlopend, z.g. *quasi-statisch* proces waarbij het systeem op ieder moment in evenwicht is. De eerste hoofdwet zegt dat de integraal

$$\int_\gamma dQ - PdV$$

onanfhankelijk is van de kromme γ, dus alleen afhangt van het beginpunt (V_0, T_0) en het eindpunt (V, T), en daarom gebruikt kan worden voor de definitie van een functie $U(V, T)$, volgens

$$U(V, T) = U(V_0, T_0) + \int_\gamma dQ - PdV.$$

De functie $U(V, T)$ is daarbij op een constante na bepaald. Deze hangt af van de keuze van de waarde van U in een willekeurig vast punt (V_0, T_0). We zullen in het hierna volgende steeds veronderstellen dat we zo'n keuze hebben gemaakt.

3. DE TWEEDE HOOFDWET

De tweede hoofdwet van de thermodynamica kan op verschillende manieren worden geformuleerd. Voor de thermodynamica van systemen in evenwicht bijvoorbeeld als

$$\frac{dQ}{T} = dS.$$

met daarin T de (absolute) temperatuur. We kunnen spreken van de aan een voorwerp toegevoerde hoeveelheid warmte, maar *niet* van de in dat voorwerp aanwezige hoeveelheid warmte; m.a.w. er is geen toestandsgrootheid 'hoeveelheid warmte' van een systeem. Het is echter gebleken dat het quotient

$$\frac{dU + PdV}{T},$$

volgens de eerste hoofdwet gelijk aan

$$\frac{dQ}{T},$$

wel een toestandsgrootheid definieert, d.w.z. dat bij kleine veranderingen het quotient

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

een toestandsgrootheid $S = S(V, T)$ definieert, die we de *entropie* noemen. Ook de entropie is tot op een constante na bepaald.

We kunnen hierbij opnieuw het meetkundige beeld gebruiken van de collectie mogelijke toestanden als een 2-dimensionale door de variabelen V en F geparametriseerde ruimte. De tweede hoofdwet zegt dan dat er een functie $S(V, T)$ is, die wordt gedefinieerd door de integratieformule

$$S(V, T) = S(V_0, T_0) + \int_\gamma \frac{dQ}{T},$$

voor een willekeurige kromme γ van (V_0, T_0) naar (V, T). Daarbij komt de mogelijkheid om een waarde van S te kiezen in het beginpunt (V_a, T_a) weer overeen met het feit dat er een onbepaalde additieve constante in $S(V, T)$ voorkomt.

OPMERKING: Als we de evenwichtstoestanden zien als bijzondere gevallen van algemenere thermodynamische toestanden, kunnen we een uitbreiding van de tweede hoofdwet formuleren: de entropie van een evenwichtstoestand is *maximaal*, vergeleken met die van alle naburige niet-evenwichtstoestanden met dezelfde energie. Dit geeft een belangrijke karakterisering van het begrip evenwicht.

4. THERMODYNAMISCHE RELATIES

De eerste hoofdwet staat ons toe U en V inplaats van V en T als basisvariabelen te nemen. Eerste en tweede hoofdwet samen geeft

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

Anderzijds hebben we voor S als functie van U en V de uitdrukking

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV.$$

De combinatie van deze twee formules geeft

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U ,$$

m.a.w. als we S als functie $S(U, V)$ bekend is, kunnen we daaruit $P = P(U, V)$ en $T = T(U, V)$ berekenen.

OPMERKING: In de statistische mechanica komt men vanuit het *microkanoniek ensemble* tot de thermodynamica in deze opzet, met de basisvariabelen U en V, en met de entropie $S = S(U, V)$ als centrale functie.

5. DE VRIJE ENERGIE

Het is soms handig om een nieuwe thermodynamische grootheid in te voeren, de *vrije energie*, gedefinieerd als

$$F = U - TS$$

We elimineren U en vervangen daarmee U en V als basisgrootheden door T en V. Met $TdS = dU + PdV$ gaat dan de relatie

$$dF = dU - d(TS) = dU - SdT - TdS$$

over in

$$dF = -PdV - SdT.$$

Dit geeft ook weer thermodynamische relaties, n.l.

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V .$$

OPMERKING: In de statistische mechanica komt men met behulp van het *kanoniek ensemble* tot de thermodynamica in deze opzet, d.w.z. geformuleerd met de basisvariabelen F en F, en met de vrije energie $F = F(T, V)$ als centrale functie.

6. EEN VERDERE GENERALISATIE: VARIABELE TOTALE MASSA

Bekijk nu systemen waaraan massa kan worden toegevoerd of onttrokken. Dat betekent dat we naast U en V ook nog M, de totale massa van het systeem, als basisvariabele hebben. De formulering van de eerste hoofdwet moet worden aangepast; de energiebalans krijgt een extra term. Ze luidt nu

$$dU = dQ - PdV + \mu dM,$$

met daarin μ de *chemische potentiaal*, de grootheid die aangeeft hoeveel de energie van het systeem toeneemt bij toevoeging van de eenheid van massa. De eerste hoofdwet zegt dat er een *extensieve* toestandsgrootheid $U = U(V, T, M)$ bestaat, die aan bovenstaande relatie voldoet. In de inleiding hebben we al gesproken van *intensieve* en *extensieve* variabelen. De intuïtieve betekenis van die begrippen is duidelijk; met M als extra thermodynamische variabele kunnen we preciese definities geven:

Een thermodynamische grootheid $R = R(V, T, M)$ heet *intensief*, als geldt

$$R(\lambda V, T, \lambda M) = R(V, T, M),$$

en *extensief* als

$$R(\lambda V, T, \lambda M) = \lambda R(V, T, M),$$

voor alle reële λ ongelijk aan 0.

Voor een constante hoeveelheid materie M is $U(V, T)$ bepaald tot op een additieve constante. Vanwege het extensieve karakter is $U(V, T, M)$ daarom bepaald tot op een additieve term aM, met a een constante. Het is duidelijk dat deze onbepaaldheid in U ook een onbepaaldheid in μ met zich mee brengt. We nemen in het volgende ook weer aan dat we een keuze hebben gemaakt, waardoor U en μ verder eenduidig bepaalde grootheden zijn.

De tweede hoofdwet zegt vervolgens dat er een toestandsgrootheid S bestaat. Deze moet ook extensief zijn, hetgeen voor de keuze van U, V en M als basisvariabelen betekent dat $S(\lambda U, \lambda V, \lambda M)$ voor alle λ gelijk moet zijn aan $\lambda S(U, V, M)$. Deze extensiviteit impliceert ook dat S bepaald is tot op constante maal M. We schrijven de formule van de tweede hoofdwet weer als

$$\frac{dQ}{T} = dS.$$

Combinatie van eerste en tweede hoofdwet geeft nu

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dM.$$

Merk op dat de onbepaaldheid $S \to S' = S + cM$ correspondeert met een onbepaaldheid $\mu \to \mu' = \mu - cT$. We hebben *drie* thermodynamische relaties

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,M}$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,M}$$

met daarbij als derde relatie

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{U,V}.$$

Hiermee bepaalt $S(U,V,M)$ de grootheden P, T en μ als functies van U, V en M. Merk nog op dat uit deze formule volgt dat P, T en μ *intensieve grootheden* zijn, hetgeen bijvoorbeeld voor T betekent dat $T(\lambda U, \lambda V, \lambda M)$ gelijk is aan $T(U,V,M)$, voor alle λ, dit in overeenstemming met ons fysisch inzicht.

7. DE 'GRAND POTENTIAL'

In de situatie waarin we M als variabele beschouwen is het met het oog op de relatie met de statistische mechanica handig om, in plaats van de vrije energie $F = U - TS$, de z.g. '*grand potential*' in te voeren. Deze wordt gedefiniëerd als

$$\Phi = U - TS - \mu M.$$

We elimineren U, kiezen daarmee V, T en μ als basisvariabelen, en krijgen de formule

$$d\Phi = -PdV - SdT - Md\mu.$$

Kennis van die grootheid als functie van V, T en μ geeft P, S en M, via de thermodynamische relaties

$$P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

$$M = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{V,T}.$$

Uit het feit dat $\Phi = \Phi(V,T,\mu)$ een extensieve grootheid is volgt nog een extra relatie tussen Φ, P en V. De extensiviteit van Φ betekent

$$\Phi(\lambda V, T, \mu) = \lambda \Phi(V,T,\mu),$$

voor alle λ. Beide kanten naar λ differentiëren en vervolgens $\lambda = 1$ substitueren geeft

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} V = \Phi.$$

Met de eerste van de drie thermodynamische relaties wordt dit direct

$$\Phi = -PV,$$

d.w.z. $\Phi(V,T,\mu) = -P(V,T,\mu)\,V$. Hiermee kunnen we de drie thermodynamische relaties zelf weer eenvoudiger schrijven, n.l. als

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\mu} = 0$$

$$S = V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

$$M = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V,T} .$$

De eerste relatie zegt dat P *als functie van* V*,* T *en* μ niet van V afhangt.

OPMERKING: In de statistische mechanica komt men vanuit het *groot-kanoniek ensemble* tot de thermodynamica in deze opzet, met de basisvariabelen T, V en μ, en met de 'grand potential' $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$ als centrale functie. In dat verband gebruikt men soms in plaats van de massa M het deeltjesaantal N, hoewel dit strict genomen geen thermodynamische grootheid is. Men kan in alle formules M door N vervangen als men μ opvat als energietoename per deeltje, in plaats van energietoename per eenheid van massa.

8. SAMENVATTEND SCHEMA

8.1. EENVOUDIGE SITUATIE (MASSA CONSTANT)

Eerste hoofdwet: $dU = dQ - PdV$
$\rightarrow$ bestaan van *inwendige energie* $U(T, V)$

Tweede hoofdwet : $dQ = TdS$
$\rightarrow$ bestaan van *entropie* $S(U, V)$

- Variabelen (U, V)

  bestaan van functie $S(U, V)$, zodanig dat $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$,
  dus $S(U, V) \rightarrow$ afgeleide grootheden T en P

  dit beeld komt microscopisch van het *microkanoniek* ensemble
  via logaritme van *toestandsintegraal* Ω

Introductie van nieuwe grootheid, de *vrije energie* $F = U - TS$,
eliminatie van U

- Variabelen (U, V)

  bestaan van functie $F(V, T)$ zodanig dat $dF = -PdV - SdT$,
  dus $F(V, T) \rightarrow$, afgeleide grootheden S en P

  dit beeld komt microscopisch van het *kanoniek* ensemble,
  via logaritme van *partitiefunctie* Z

8.2. ALGEMENERE SITUATIE (MASSA EEN VARIABELE)

Eerste hoofdwet: $dU = dQ - PdV + \mu dM$
$\rightarrow$ bestaan van *inwendige energie* $U(T, V, M)$

Tweede hoofdwet : $dQ = TdS$
$\rightarrow$ bestaan van *entropie* $S(U, V, M)$

- Variabelen (U, V, M)

  bestaan van functie $S(U, V, M)$, zodanig dat $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dM$,
  dus $S(U, V, M) \rightarrow$ afgeleide grootheden T, P en μ

Introductie van nieuwe grootheid, de *'grand potential'* $\Phi = U - TS - \mu M$, eliminatie van U

- Variabelen (T, V, M)

  bestaan van functie $\Phi(T, V, M)$, zodanig dat $d\Phi = -SdT - PdV - Md\mu$,
  dus $F(V, T, M) \rightarrow$ afgeleide grootheden S, P en μ

  extra relatie $\Phi = -PV$

  dit beeld komt microscopisch van het *groot-kanoniek* ensemble,
  via logaritme van *groot-kanonieke partitie-functie* Ξ

KANSREKENING

1. INLEIDING

In deze notitie, die in de plaats komt van Appendix A van de syllabus, behalve wat betreft het stukje over de formule van Stirling, bespreek ik kort de belangrijkste begrippen van de kansrekening of waarschijnlijkheidstheorie, zoals we die gebruiken in de statistische fysica. Aan de orde komen discrete en continue kansgrootheden, hun gemiddelde of verwachting, momenten, spreiding of standaardafwijking, stelsels van kansvariabelen, etc.

Stel een experiment, waarvan de uitkomst niet vast ligt, maar waarbij iedere mogelijke uitkomst een zekere kans heeft om gerealiseerd te worden. Deze kansen vertellen ons wat we kunnen verwachten als we de meting een groot aantal keren onder de zelfde omstandigheden herhalen. In een dergelijke situatie spreken we van een *kansgrootheid*, *kansvariabele* of *stochastische grootheid*. Het meest voor de hand liggende voorbeeld is natuurlijk het gooien van een dobbelsteen. De kansvariabele kan 6 waarden aannemen, de getallen 1 t.m. 6. Als de dobbelsteen geen afwijkingen heeft, zal de kans voor ieder van die 6 uitkomsten het zelfde zijn, n.l. $\frac{1}{6}$.

2. DISCRETE KANSGROOTHEDEN

De mogelijke uitkomsten van het werpen van met een dobbelsteen horen bij een *discrete* kansvariabele. Algemeen geldt dat een discrete kansgrootheid X als mogelijke *uitkomsten* een aantal discrete waarden heeft, zeg $x_1, \ldots, x_n$, met daarbij kansen ρ_j, voor $j = 1, \ldots, n$. Voor deze getallen geldt natuurlijk

$$\rho_j \geq 0,$$

voor $j = 1, \ldots, n$, en

$$\sum_{j=1}^{n} \rho_j = 1.$$

Dit laatste is een *normering* die tot uitdrukking brengt dat de kans om één van de mogelijke waarden, welke dan ook, te vinden gelijk aan is 1. Het *gemiddelde* of de *verwachting*, aangegeven als $\overline{X}$ of $\langle X \rangle$, definieert men als

$$\overline{X} = \sum_{j=1}^{n} x_j \rho_j .$$

Meer algemeen hebben we, voor $k = 1, 2, \ldots$, de k-de *momenten*

$$\overline{X^k} = \langle X^k \rangle = \sum_{j=1}^{n} (x_j)^k \rho_j .$$

Belangrijk zijn verder de afwijking van het gemiddelde, de *variantie*

$$\overline{(X-\overline{X})^2} = \overline{X^2} - \left(\overline{X}\right)^2 = \sum_{j=1}^{N} \left(x_j - \overline{X}\right)^2 \rho_j ,$$

en de wortel daaruit, de *standaardafwijking* of *spreiding*

$$\Delta X = \left(\overline{(X-\overline{X})^2}\right)^{1/2} = \left(\sum_{j=1}^{N} \left(x_j - \overline{X}\right)^2 \rho_j\right)^{1/2}$$

Twee bekende voorbeelden van discrete kansverdelingen: de 'symmetrische' *binomiaal-verdeling* gegeven door

$$\rho_n = \frac{2^{-N} N!}{n!(N-n)!}$$

voor $n = 1, \ldots, N$, met gemiddelde $\frac{1}{2}n$ en variantie $\frac{1}{4}n$, en de *Poisson-verdeling*

$$\rho_n = \frac{e^{-a} a^n}{n!}$$

voor een positief getal a en $n = 0, 1, \ldots$, met gemiddelde *en* variantie a.

3. CONTINUE KANSDICHTHEDEN

Bezie een interval $[x_a, x_b]$, waarbij x_a en x_b gelijk aan $-\infty$, respectievelijk $+\infty$ mag zijn, en stel dat een punt (of een puntdeeltje) zich ergens in het interval bevindt, en wel overal met gelijke kans. Neem x_1 binnen het interval. Men zou kunnen vragen wat de kans ρ_{x_1} is dat het punt op x_1 te word gevonden. Dit is geen goede vraag. De kansen voor alle punten x in $[x_a, x_b]$ zijn gelijk; er zijn oneindig veel punten x in het interval, hetgeen betekent dat de totale kans voor het gehele interval 0 is, als $\rho_x = 0$, of ∞, als $\rho_x \neq 0$. Beide uitkomsten zijn onzin; een dergelijke totale kans moet 1 zijn. Men gebruikt daarom in dit geval een *kansdichtheid*; een functie $\rho(x)$ met de eigenschappen

$$\rho(x) \geq 0,$$

voor alle x in $[x_a, x_b]$, en met

$$\int_{x_a}^{x_b} \rho(x) dx = 1,$$

de normering van de kansdichtheid. De betekenis van zo'n kansdichtheid is dat $\rho(x)dx$ de kans aangeeft dat we het deeltje in het (infinitesimale) interval $[x_1, x_1 + dx]$ vinden, of wiskundig wat preciezer dat $\int_{x_1}^{x_2} \rho(x)dx$ de kans is om het in het eindige deelinterval $[x_1, x_2]$ van $[x_a, x_b]$ aantreffen. Het gemiddelde is

$$\overline{X} = \int_{x_a}^{x_b} x\rho(x)dx,$$

het k-de moment

$$\overline{X^k} = \int_{x_a}^{x_b} x^k \rho(x) dx.$$

Verder hebben we ook weer de *variantie*

$$\overline{(X - \overline{X})^2} = \int_{x_a}^{x_b} \left(x - \overline{X}\right)^2 \rho(x) dx$$

en de *standaardafwijking*

$$\Delta X = \left(\overline{(X - \overline{X})^2}\right)^{1/2} = \left(\int_{x_a}^{x_b} \left(x - \overline{X}\right)^2 \rho(x) dx\right)^{1/2}.$$

Het voorafgaande maakt voldoende duidelijk wat men in het algemeen bedoelt met een *continue* kansgrootheid.

Een bekende continue kansverdeling op het interval $[-\infty, +\infty]$ is

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}$$

de kansdichtheid van een *normale* of *Gaussische kansverdeling*, met gemiddelde a en standaardafwijking σ.

4. STELSELS VAN KANSGROOTHEDEN

In dit en het volgende hoofdstuk zal ik me beperken tot continue kansgrootheden. De aanpassingen nodig voor analoge discussies in het geval van discrete kansen zijn tamelijk voor de hand liggend.

Een *stelsel* van n kansgrootheden is in het algemeen *meer* dan een collectie *losse* kansgrootheden $(X_1, \ldots, X_n)$, d.w.z. meer dan een n-tal afzonderlijke kansdichtheden $\rho(x_1), \ldots, \rho(x_n)$ die kansverdelingen voor ieder van de variabelen $x_1, \ldots, x_n$ bepalen. Bij een *stelsel* van n kansgrootheden hoort een *gemeenschappelijke* of *gelijktijdige* kansverdeling, die wordt gegeven door een n-dimensionale kansdichtheidsfunctie $\rho(x_1, \ldots, x_n)$, een functie die voor alle waarden van $x_1, \ldots, x_n$ positief of nul is, en genormeerd is, d.w.z. met

$$\int \ldots \int \rho(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_n.$$

(We nemen hier voor de eenvoud aan dat alle variabelen van $-\infty$ tot $+\infty$ lopen, maar beperking tot eindige intervallen kan ook.) Men interpreteert $\rho(x_1, \ldots, x_n)dx_1 \ldots, dx_n$ als de kans om het punt met de coördinaten $x_1, \ldots, x_n$ in het 'infinitesimale' integratievolume $dx_1 \ldots dx_n$, d.w.z. in het n-dimensionale 'infinitesimale' blok $[x_1, x_1 + dx_1] \times \ldots \times [x_n, x_n + dx_n]$, dus de kans om *en* x_1 in het (infinitesimale) interval $[x_1, x_1 + dx_1]$, *en tegelijkertijd* x_2 in $[x_2, x_2 + dx_2]$

aan te treffen, *en tegelijkertijd*, enz. De kans om het punt aan te treffen in een eindig n-dimensionaal volume V, een wiskundig wat precieser begrip, is natuurlijk gelijk aan de integraal $\int_V \rho(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots, dx_n$. De gemiddelden van de afzonderlijke kansgrootheden X_j zijn op voor de hand liggende manier gedefiniëerd als

$$\overline{X_j} = \int \ldots \int x_j \rho(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_n,$$

dus door integratie over alle n variabelen $x_1, \ldots, x_n$. De varianties en standaardafwijkingen van de X_j worden op soortgelijke manier gedefiniëerd. Merk op dat de boven gegeven formule voor het gemiddelde X_j, bijvoorbeeld voor X_1, ook geschreven kan worden als

$$\overline{X_1} = \int x_1 \rho_1(x_1) dx_1,$$

met

$$\rho_1(x_1) = \int \ldots \int \rho(x_1, \ldots, x_n) dx_2 \ldots dx_n.$$

Het is duidelijk dat uit de eigenschappen van $\rho(x_1, \ldots, x_n)$ volgt dat $\rho_1(x_1)$ een 1-dimensionale kansdichtheid is, de *kansdichtheid van X_1 als afzonderlijke kansgrootheid*. Op deze wijze krijgen we uit de gemeenschappelijke kansdichtheidsfunctie van een *stelsel* kansgrootheden $X_1, \ldots, X_n$ door integratie over $n-1$ variabelen de kansdichtheden van de X_j als afzonderlijke, op zich zelf staande kansgrootheden.

Door een kansdichtheid ρ in n variabelen $x_1, \ldots, x_n$ meer algemeen te integreren over een deel van de variabelen, zeg $x_1, \ldots, x_p$, met $p < n$, krijgt men een gemeenschappelijke kansdichtheid voor de overblijvende variabelen $x_{p+1}, \ldots, x_n$, zoals men eenvoudig kan nagaan. Men noemt de de nieuwe kansdichtheid

$$\hat{\rho}(x_{p+1}, \ldots, x_n) = \int \ldots \int \rho(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_p$$

soms een *gereduceerde* kansdichtheid.

Zoals hier boven besproken geeft een *stelsel* van n kansgrootheden door de integraties over $n-1$ variablen n 'losse' kansgrootheden. Omgekeerd kan men uit n losse kansgrootheden, d.w.z. afzonderlijke kansdichtheden $\rho_1(x_1), \ldots, \rho_n(x_n)$, een stelsel maken door een gemeenschappelijke kansdichtheid te definiëren volgens

$$\rho(x_1, \ldots, x_n) = \rho_1(x_1) \ldots \rho_n(x_n)$$

Deze enigszins triviale constructie leidt tot wat we in het volgende hoofdstuk een *onafhankelijk* stelsel kansgrootheden zullen noemen.

5. AFHANKELIJKHEID EN CORRELATIE VAN KANSGROOTHEDEN

Bezie een stelsel van n kansgrootheden $X_1, \ldots, X_n$, met gemeenschappelijke kansdichtheid $\rho(x_1, \ldots, x_n)$. Voor iedere X_j hebben we een door integratie over $n-1$ variabelen verkregen afzonderlijke 'gereduceerde' kansdichtheid

$$\rho_j(x_j) = \int \ldots \int \rho(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_{j-1} dx_{j+1} \ldots dx_n.$$

We zullen het stelsel kansgrootheden *onafhankelijk* noemen als de gemeenschappelijke kansdichtheid het product is van de afzonderlijke kansdichtheden is, dus als

$$\rho(x_1, \ldots, x_n) = \rho_1(x_1) \ldots \rho_n(x_n).$$

De uitdrukking

$$\overline{\left(X_j - \overline{X_j}\right)\left(X_k - \overline{X_k}\right)} =$$

$$= \int \ldots \int \left(x_j - \overline{X_j}\right)\left(x_k - \overline{X_k}\right) \rho(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_n$$

wordt *covariantie* van X_j en X_k genoemd; deling door het product van de standaardafwijkingen $\Delta X_j \Delta X_k$ geeft de *correlatiecoëfficiënt* van X_j en X_k. Merk op dat geldt

$$\overline{\left(X_j - \overline{X_j}\right)\left(X_k - \overline{X_k}\right)} = \overline{X_j X_k} - \overline{X_j}\,\overline{X_k}.$$

De correlatiecoëfficiënt ligt altijd tussen -1 en $+1$. Voor *gecentreerde* kansgrootheden X_j en X_k, d.w.z. met $\overline{X_j} = 0$ en $\overline{X_k} = 0$, is de covariantie eenvoudig $\overline{X_j X_k}$.

Als de kansgrootheden X_1 en X_2 een onafhankelijk stelsel vormen dan is de correlatiecoëfficiënt van X_1 en X_2 gelijk aan nul. Het omgekeerde geldt niet.

KLASSIEKE MECHANICA

1. INLEIDING

In deze notitie, die in de plaats komt van Appendix C van de syllabus, behalve wat betreft het stukje over over bolcoördinaten, bespreek ik kort de belangrijkste voor het college benodigde begrippen van de klassieke mechanica. Als typisch systeem behandel ik de mechanica van een systeem van N puntdeeltjes, die zich bewegen onder invloed van een potentiaal.

Ik ga uit van de algemene bewegingsvergelijkingen van Newton, herschrijf deze via de invoering van het Lagrange-formalisme tot de vergelijkingen van Euler-Lagrange, en kom tenslotte uit bij het Hamilton-formalisme, een vorm van de klassieke mechanica, die bijzonder geeigend is zowel voor het gebruik in de statistische mechanica zoals die in het college wordt behandeld, als voor de overgang van de klassieke mechanica naar de quantummechanica.

2. DE VERGELIJKINGEN VAN NEWTON

Beschouw een systeem van N puntdeeltjes met massa's m_j. Ik geef de plaatscoordinaten aan als

$$\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N = (x_1, y_1, z_1), \ldots, (x_N, y_N, z_N),$$

en de daarbij horende snelheden als

$$\vec{v}_1, \ldots, \vec{v}_N = (v_{x_1}, v_{y_1}, v_{z_1}), \ldots, (v_{x_N}, v_{y_N}, v_{z_N}).$$

Verder is

$$r_j = \left((x_j)^2 + (y_j)^2 + (z_j)^2\right)^{1/2}$$

en

$$r_{jk} = r_{kj} = \left((x_j - x_k)^2 + (y_j - y_k)^2 + (z_j - z_k)^2\right)^{1/2}.$$

We hebben natuurlijk ook

$$v_j = \left((v_{x_j})^2 + (v_{y_j})^2 + (v_{z_j})^2\right)^{1/2}.$$

We veronderstellen dat de deeltjes bewegen in een potentiaal $V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$. Zo'n potentiaal kan een som zijn van verschillende termen. We kunnen denken aan een 1-deeltjes potentiaal

$$V_1(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_j V_1(\vec{r}_j),$$

bijvoorbeeld een wandpotentiaal die er voor zorgt dat de deeltjes in een eindig volume opgesloten blijven, of een potentiaal afkomstig van een uitwendig veld. De deeltjes kunnen paar-wisselwerking hebben door een term

$$V_2(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_{j<k} V_2(r_{jk}),$$

waarbij de sommering over $j < k$ er voor zorgt dat er geen dubbeltelling optreedt en dat er geen zelfinteracties zijn. Verder kan er 3-deeltjes wisselwerking zijn met

$$V_3(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_{j<k<l} V_3(\vec{r}_j, \vec{r}_k, \vec{r}_l),$$

etc. (Voor de eenvoud laat ik hier krachten die van de snelheid van een deeltje afhangen, bijvoorbeeld de kracht uitgeoefend op een bewegend deeltje in een magnetisch veld, buiten beschouwing.) De tijdsevolutie wordt beschreven door de algemene bewegingsvergelijking van Newton $F = ma$, d.w.z. door de differentiaalvergelijking

$$m_j \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_j(t) = -\vec{\nabla}_j V(\vec{r}_1(t), \ldots, \vec{r}_N(t)),$$

met

$$\vec{\nabla}_j = \left(\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j} \right),$$

voor $j = 1, \ldots, N$.

3. OVERGANG NAAR DE FORMULERING VAN LAGRANGE

Definieer de *Lagrange-functie* of *Lagrangiaan* als kinetische energie minus potentiele energie, d.w.z. als de volgende functie van plaatscoordinaten en snelheden

$$L(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \ldots, \vec{v}_N) = \sum_j \frac{1}{2} m_j v_j^2 - V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N).$$

Men kan nagaan dat de bewegingsvergelijkingen van Newton equivalent zijn aan

$$\frac{\vec{\partial}}{\partial \vec{r}_j} L = \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{\partial}}{\partial \vec{v}_j} L \right),$$

met daarbij $\frac{\vec{\partial}}{\partial \vec{r}_j}$ het drietal

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j} \right),$$

en $\frac{\vec{\partial}}{\partial \vec{v}_j}$ het drietal

$$\left(\frac{\partial}{\partial v_{x_j}}, \frac{\partial}{\partial v_{y_j}}, \frac{\partial}{\partial v_{z_j}} \right),$$

voor $j = 1, 2, \ldots, N$. Dit zijn de *Euler-Lagrange* vergelijkingen.

In het Lagrange-formalisme hoeft men zich niet te beperken tot rechthoekige coordinaten $\vec{r}_j$; het gehele formalisme, inclusief de Euler-Lagrange vergelijkingen, blijft geldig voor willekeurige kromlijnige coordinaten. We hebben dan een beschrijving gebaseerd op een Lagrange-functie L die een functie is van 'gegeneraliseerde' coordinaten $(q_1, \ldots, q_{3N})$ en hun tijdsafgeleiden die we aangeven als $(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_{3N})$. De functie L bepaalt de Euler-Lagrange vergelijkingen

$$\frac{\partial L}{\partial q_k} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}\right),$$

voor $k = 1, 2, \ldots, 3N$, die de tijdsevolutie van het systeem beschrijven. Het Lagrange-formalisme van de klassieke mechanica heeft zelf verschillende belangrijke toepassingen; wij gebruiken het hier alleen als een noodzakelijke tussenstap op weg naar het Hamilton-formalisme.

4. HET HAMILTON-FORMALISME

Ga uit van het Lagrange-formalisme, geschreven in termen van algemene coordinaten $q_1, \ldots, q_{3N}$, met tijdsafgeleiden $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_{3N}$. We definieren *geconjugeerde* of *kanonieke* impulsen als

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$$

voor $j = 1, \ldots, 3N$ en voeren vervolgens een nieuwe functie in, de *Hamilton-functie* of *Hamiltoniaan* als

$$H = \sum_k p_k \dot{q}_k - L.$$

We kunnen in principe, door gebruik te maken van de formules die de geconjugeerde impulsen definieren, de variabelen $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_{3N}$ uit te drukken in de $p_1, \ldots, p_{3N}$ en de $p_1, \ldots, p_{3N}$. Dat betekent dat men inplaats van de paren $(q_k, \dot{q}_k)$ de paren (q_k, p_k) als basisvariabelen gaat gebruiken. In het bijzonder schrijft men de Hamiltoniaan H als een functie $H(q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N})$. Men kan laten zien dat de Euler-Lagrange vergelijkingen, zelf equivalent aan de vergelijkingen van Newton, beide differentiaalvergelijkingen van tweede orde, op hun beurt equivalent zijn aan paren eerste-orde vergelijkingen, de *Hamilton* vergelijkingen

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}$$

voor $q_k(t)$, en

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k},$$

voor $p_k(t)$, voor $k = 1, \ldots, 3N$.

Voor het geval van rechtlijnige coordinaten $\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_{3N}$ vinden we voor de kanonieke impulsen

$$\vec{p}_j = \frac{\vec{\partial}}{\partial \dot{\vec{r}}_j} L = m_j \dot{\vec{r}}_j = m_j \vec{v}_j,$$

dus de gebruikelijke impuls. Voor de Hamiltoniaan, uitgedrukt in de $\vec{r}_j$ en $\vec{p}_j$ vinden we

$$H(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N) = \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N),$$

de totale energie van het systeem, en voor de Hamilton-vergelijkingen

$$\frac{d}{dt}\vec{r}_j(t) = \frac{\vec{p}_j(t)}{m_j}$$

$$\frac{d}{dt}\vec{p}_j(t) = -\vec{\nabla}_j V(\vec{r}_1(t), \ldots, \vec{r}_N(t)),$$

hetgeen we onmiddelijk kunnen combineren tot de tweede-orde vergelijkingen

$$m_j \frac{d^2}{dt^2}\vec{r}_j(t) = -\vec{\nabla}_j V(\vec{r}_1(t), \ldots, \vec{r}_N(t)),$$

de gebruikelijke vergelijkingen van Newton.

5. DE POISSON-HAAK

Stel twee functies $f(q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N})$ en $g(q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N})$. Men definieert een nieuwe functie, de *Poisson-haak* van f en g, als

$$\{f, g\} = \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q_k} - \frac{\partial g}{\partial p_k} \frac{\partial f}{\partial q_k} \right).$$

Er geldt

$$\begin{aligned} \{p_k, p_l\} &= 0 \\ \{q_k, q_l\} &= 0 \\ \{p_k, q_l\} &= \delta_{kl}. \end{aligned}$$

Met $\{\cdot, \cdot\}$ kan men allerlei formules en relaties compact schrijven. Zo krijgen bijvoorbeeld de Hamilton-vergelijkingen de vorm

$$\frac{dq_k}{dt} = \{H, q_k\}$$

$$\frac{dp_k}{dt} = \{H, p_k\}.$$

voor $k = 1, 2, \ldots, 3N$. Bij de overgang van de klassieke mechanica, waarbij klassieke observabele grootheden, d.w.z. functies f van coordinaten en (geconjugeerde) impulsen, worden vervangen door hermitische operatoren $\hat{f}$ en $\hat{g}$ in de Hilbert-ruimte van quantumtoestanden, gaat een Poisson-haak $\{f, g\}$ van twee zulke klassieke grootheden vaak over in de operatorcommutator

$$\{f, g\} \;\rightarrow\; \frac{i}{\hbar}\left[\hat{f}, \hat{g}\right] = \frac{i}{\hbar}\left(\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}\right).$$

6. OSCILLATORSYSTEMEN

Veel fysische systemen kunnen in een goede eerste benadering beschouwd worden als stelsels oscillatoren, die – na een diagonalisatie procedure – zelfs onafhankelijk blijken te zijn. Dit wordt gebruikt in Hoofdstuk 5 (Kristallen) van de syllabus van Denteneer. Hier volgt een korte bespreking van de betreffende diagonalisatieprocedure.

Bezie een klassiek mechanisch systeem met coördinaten $q_1, \ldots, q_n$ en bijbehorende snelheden $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$, met Lagrangiaan

$$L = \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{2} m \dot{q}_j^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} A_{jk} q_j q_k,$$

met $\{A_{jk}\}$ een symmetrische matrix die positief-definiet is, d.w.z. alleen positieve eigenwaarden bezit.

Een bekende stelling uit de *lineaire algebra*: een symmetrische matrix kan door een orthogonale transformatie gediagonaliseerd worden, d.w.z. bij een (reële symmetrische $n \times n$ matrix $\{A_{jk}\}$ bestaat een orthogonale matrix $\{O_{jk}\}$ zodanig dat geldt

$$\sum_{j,k=1}^{n} O_{sj} O_{tk} A_{jk} = \alpha_s \delta_{st}.$$

(Een matrix $\{O_{jk}\}$ heet orthogonaal als $\sum_{s=1}^{n} O_{js} O_{ks} = \delta_{jk}$, of equivalent, als de inverse van de matrix $\{O_{jk}\}$ gelijk is aan de gespiegelde.)

De getallen α_j zijn de eigenwaarden van de matrix $\{A_{jk}\}$; het vinden van de α_j komt neer op het oplossen van het eigenwaarde / eigenvector probleem van de matrix $\{A_{jk}\}$.

Dit passen we toe op het gegeven mechanisch systeem. We gaan over op nieuwe coördinaten

$$q'_j = \sum_{s=1}^{n} O_{js} q_s,$$

en dus ook

$$\dot{q}'_j = \sum_{s=1}^{n} O_{js} \dot{q}_s,$$

met $\{O_{js}\}$ de orthogonale matrix die $\{A_{jk}\}$ diagonaliseert. We krijgen

$$\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n} m\dot{q}_j = \frac{1}{2}\sum_{s,t=1}^{n} m\Big[\Big(\sum_{s=1}^{n}(O^{-1})_{js}\dot{q}'_s\Big)\Big(\sum_{t=1}^{n}(O^{-1})_{jt}\dot{q}_t\Big)\Big] =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{s,t=1}^{n} m\Big(\sum_{j=1}^{n} O_{sj}O_{tj}\Big)\dot{q}'_s\dot{q}'_t = \frac{1}{2}\sum_{s,t=1}^{n} m\,\delta_{st}\,\dot{q}'_s\dot{q}'_t = \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{n} m\dot{q}'^2_s$$

en

$$\frac{1}{2}\sum_{j,k=1}^{n} A_{jk}q_jq_k = \ldots = \frac{1}{2}\sum_{s,t=1}^{n}\Big(\sum_{j,k=1}^{n} O_{sj}O_{tk}A_{jk}\Big)q'_sq'_t =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{s,t=1}^{n}\alpha_s\,\delta_{st}q'_sq_{t'} = \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{n}\alpha_s q'^2_s.$$

In termen van de q'_j, $\dot{q}'_j$ wordt de Lagrangiaan

$$L = \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{n} m\dot{q}'^2_s - \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{n}\alpha_s q'^2_s.$$

Binnen het Hamilton formalisme betekent dit een overgang van

$$H = \sum_{j=1}^{n}\frac{1}{2}m\dot{q}'^2_j + \sum_{j,k=1}^{n}\frac{1}{2}A_{jk}q_jq_k$$

naar een nieuwe 'gediagonaliseerde' Hamiltoniaan

$$H = \sum_{s=1}^{n}\Big(\frac{1}{2}m\dot{q}'^2_s + \frac{1}{2}\alpha_s q'^2_s,$$

de Hamiltoniaan van een stelsel van n *onafhankelijke* harmonische oscillatoren met frequencies $\omega_s = (\alpha_s)^{1/2}$. (Merk op dat het hier van belang is dat we hebben verondersteld dat de eigenwaarden α_s positief zijn.)

Dus: door over te gaan op z.g. *normale* coördinaten $q'_1, \ldots, q'_n$ hebben we laten zien dat het oorspronkelijk wisselwerkende sysyteem de wiskundige structuur heeft van een stelsel van n onafhankelijke oscillatoren met verschillende frequenties.

Opmerking: We zijn uitgegaan van één massa m. Dit is niet essentiëel; door zonodig eerst een schaaltransformatie $q_j \to (m_j)^{1/2}q_j$ uit te voeren kunnen we één zelfde waarde $m = 1$ voor de massa's krijgen.

HET FORMALISME VAN DE QUANTUMMECHANICA

In deze notitie vat ik kort de belangrijkste elementen van de quantummechanica samen, als achtergrond voor de behandeling van de quantum statistische mechanica in het college.

1. TOESTANDEN

• *Een toestand in de quantummechanica wordt beschreven door een toestandsfunctie of golffunctie.*

Voorbeelden:

- Voor een 1-dimensionaal systeem zoals bijvoorbeeld de 1-dimensionale harmonische oscillator:
  een complexe functie $\psi(x)$, genormeerd volgens

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1.$$

- Voor een 3-dimensionaal deeltje:
  een complexe functie $\psi(x,y,z)$, genormeerd volgens

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,y,z)|^2 dxdydz = 1.$$

- Voor een systeem van N 3-dimensionale deeltjes:
  een complexe functie $\psi(x_1,y_1,z_1,\ldots,x_N,y_N,z_N)$, genormeerd volgens

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\ldots\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x_1,y_1,z_1,\ldots,x_N,y_N,z_N)|^2 dx_1dy_1dz_1\ldots dx_Ndy_Ndz_N.$$

Voor *bosonen* is zo'n golffunctie *symmetrisch*, voor *fermionen* antisymmetrisch onder permutaties van de variabelen van de N deeltjes.

De toestandsfuncties van een fysisch systeem, zonder normering, vormen een oneindig dimensionale complexe *vectorruimte*. Het is handig om in die ruimte voor ieder tweetal functies een *inwendig product* te definiëren, bijvoorbeeld voor een 3-dimensionaal deeltje,

$$(\psi_1,\psi_2) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1(x,y,z)^*\psi_2(x,y,z)dxdydz,$$

met $\psi_1(x,y,z)^*$ de complex geconjugeerde van $\psi_1(x,y,z)$. Een complexe vectorruimte van toestandsfuncties voorzien van zo'n inwendig product noemt men in de wiskunde een *Hilbert-ruimte*.

2. OBSERVABELE GROOTHEDEN

• *Een observabele grootheid in de quantummechanica wordt weergegeven door een hermitische operator in de vectorruimte van toestandsfuncties.*

Voorbeelden:

- Voor een 1-dimensionaal systeem heeft men bijvoorbeeld de *plaatsoperator* $\hat{x}$, gedefiniëerd als

$$(\hat{x}\psi)(x) = x\psi(x),$$

en de *impulsoperator* $\hat{p}$, gedefiniëerd als

$$(\hat{p}\psi)(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d\psi(x)}{dx}.$$

Voor een vrij 1-dimensionaal deeltje heeft men de *energieoperator*

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m},$$

voor een 1-dimensionale harmonische oscillator met frequentie ω

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2.$$

- Voor een 3-dimensionaal deeltje heeft men drie plaats operatoren, $\hat{x}$, $\hat{y}$ en $\hat{z}$, vermenigvuldiging met x, y en z, drie impulsoperatoren $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$ en $\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$, etc., etc.

Een operator $\hat{A}$ heet *hermitisch* als geldt

$$(\hat{A}\psi_1, \psi_2) = (\psi_1, \hat{A}\psi_2),$$

voor elk paar toestandsfuncties ψ_1 en ψ_2.

Belangrijke eigenschappen: een hermitische operator heeft een *basis*, d.w.z. een *volledig stelsel*, van onderling orthogonale *eigenvectoren*; de eigenwaarden zijn *reëel*. De collectie eigenwaarden van een hermitische operator noemt men het *spectrum* van de operator. Dit spectrum kan *discreet* of *continu* zijn. Een n-tal onderling *commuterende* hermitische operatoren heeft een *gemeenschappelijke* orthonormaalbasis van eigenvectoren.

3. FYSISCHE INTERPETATIE VAN 1 EN 2

• *De mogelijke waarden die men bij meting van een fysische grootheid kan vinden zijn eigenwaarden van de met die grootheid corresponderende hermitische operator*

• *De quantummechanica voorspelt de kansen om bepaalde waarden te vinden. Deze kansen, evenals het gemiddelde, de standaardafwijking, etc., worden bepaald door de toestandsfunctie van het systeem.*

Zie voor een kort overzicht van de kanstheorie mijn notitie "Kansrekening" .

Uitwerking en voorbeelden:

a. De energie van een klassieke 1-dimensionale harmonische oscillator kan willekeurige positieve waarden hebben. In de quantummechanica heeft de bij de energie horende operator alleen de discrete positieve waarden $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$, voor $n = 0, 1, \ldots$, met $\hbar$ de constante van Planck en ω de frequentie van de oscillator. De energieoperator van het waterstofatoom heeft zowel discrete energiewaarden, voor de *gebonden* toestanden, en continue waarden, voor de situatie waarbij het atoom geioniseerd is, d.w.z. als het electron is los geraakt van de atoomkern. De discrete energiewaarden van de gebonden toestanden leiden tot de discrete spectraallijnen die al in de 19-de eeuw zijn waargenomen. Met de klassieke mechanica kon men het optreden van discrete spectraallijnen niet verklaren. Dit heeft tot de quantummechanica geleid.

b. Algemeen wordt het gemiddelde, of *verwachtingswaarde* van een observabele grootheid $\hat{A}$ in een toestand ψ gegeven door de formule

$$\bar{a} = (\psi, \hat{A}\psi),$$

de standaardafwijking, of *spreiding* Δa, door

$$(\Delta a)^2 = \overline{(a - \bar{a})^2} = (\psi, (\hat{A} - \bar{a})^2\psi).$$

c. De verwachtingswaarde voor de plaats x van een 1-dimensionaal deeltje in een toestand ψ is

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* x \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x|\psi(x)|^2 dx.$$

Merk op dat dit een gemiddelde is ten opzichte van de *kansdichtheid* $\rho(x) = |\psi(x)|^2$, in de gewone zin van de kanstheorie. Ook de spreiding Δx is de gewone standaardafwijking van de variabele x ten opzichte van deze kansdichtheid.

De verwachtingswaarde van de impuls p van zo'n deeltje in ψ is op soortgelijke manier

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi(x)^* \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) \right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} p |\hat{\psi}(p)|^2 dp,$$

met

$$\hat{\psi}(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}px} \psi(x) dx$$

de Fourier-getransformeerde van $\psi(x)$, opnieuw een gewoon gemiddelde, nu ten opzichte van de kansdichtheid $\hat{\rho}(p) = |\hat{\psi}(p)|^2$.

d. Een willekeurige toestand ψ van een 1-dimensionale oscillator kan geschreven worden als

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x),$$

met de $\psi_0, \psi_1, \ldots$ het volledig orthonormaal stelsel van eigenvectoren van $\hat{H}$. De verwachtingswaarde van de energie in die toestand is, na een korte berekening,

$$\overline{E} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n |c_n|^2,$$

dus ook weer een gewoon gemiddelde, nu over de discrete kansverdeling $\rho_n = |c_n|^2$, die genormeerd is omdat de toestandsfunctie $\psi(x)$ genormeerd is.

Opmerking: Stel dat ψ zelf een eigentoestand ψ_{n_1} is. Dan zullen geldt voor de coëfficiënten c_n dat $c_{n_1} = 1$, en $c_n = 0$ voor $n \neq n_1$. In dat geval weten we met *zekerheid* dat we bij meting van de scherpe energiewaarde E_{n_1} zullen vinden.

De bovenstaande voorbeelden illustreren de fysische interpretatie van de quantummechanica, in termen van toestandsfuncties en hermitische operatoren, en met behulp van begrippen als kansen en gemiddelden. Als de operator die een observabele grootheid voorstelt discreet spectrum heeft gebruiken we discrete kansrekening; in het geval van continu spectrum moeten we onze toevlucht nemen tot continue kanstheorie, met kansdichtheden in plaats van discrete kansen.

4. TIJDSEVOLUTIE

• *De Hamilton-operator - meestal de energie-operator - bepaalt de dynamica van een quantumsysteem door middel van de Schrödinger-vergelijking, een differentiaalvergelijking voor de tijdsafhankelijkheid van toestandsfuncties*

Uitwerking en voorbeelden:

a. Voor het 1-dimensionale vrije deeltje luidt de Schrödingervergelijking

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = (\bar{H}\psi)(x,t),$$

of

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t).$$

Voor de 1-dimensionale oscillator

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = (\bar{H}\psi)(x,t)$$

en gelijk aan

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi(x,t),$$

en voor een vrij 3-dimensionaal deeltje

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,y,z,t) = (\bar{H}\psi)(x,y,z,t)$$

of expliciet

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,y,z,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z,t).$$

b. Een eigentoestand van $\hat{H}$, bij eigenwaarde E, gaat na een tijdsverloop t over in dezelfde toestand vermenigvuldigd met de fasefactor $e^{-(i/\hbar)\hat{H}t}$. Zo'n toestand wordt *stationnair* genoemd, omdat de kansen, verwachtingswaarden, spreidingen, etc., voor alle observabelen in zo'n toestand constant zijn.

EEN SYSTEEM VAN VRIJE DEELTJES - OPLOSSING VAN DE SCHRÖDINGER VERGELIJKING

In deze notitie, die in de plaats komt van Appendix D van de syllabus, bepalen we de eigenfuncties en eigenwaarden van de Hamilton-operator $\hat{H}$ van een quantummechanisch systeem van N vrije puntdeeltjes met massa m, opgesloten in een kubus met volume $V = L^3$.

De resultaten voor de operator $\hat{H}$ van zo'n uit N niet met elkaar wisselwerkende 3-dimensionale deeltjes bestaand systeem volgen eenvoudig uit de resultaten voor de Hamilton-operator van één 1-dimensionaal vrij deeltje. We bepalen daarom eerst de eigenfuncties en eigenwaarden van de 1-dimensionale Hamiltoniaan

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\,.$$

De tijdsonafhankelijke Schrödinger-vergelijking, de vergelijking voor de eigenfuncties en eigenwaarden van $\hat{H}$, luidt dan

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x),$$

voor golffuncties $\psi(x)$, gedefiniëerd op het interval $[0, L]$, en normeerbaar in de zin dat $\int_0^L |\psi(x)|^2 dx$ eindig of gelijk aan 1 is. We schrijven de vergelijking als

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -\lambda^2\psi(x).$$

Heel in het algemeen zijn de oplossingen van deze vergelijking van de vorm

$$\psi(x) = C_+\, e^{i\lambda x} + C_-\, e^{-i\lambda x}.$$

Om een goed eigenwaardenprobleem te hebben moet er een *randvoorwaarde* worden opgelegd. Ik kies daarvoor de eis $\psi(L) = \psi(0) = 0$. Deze betekent fysisch dat het deeltje door de wand op de plaats $x = 0$ en $x = L$ wordt teruggekaatst, zonder verlies van energie, en met omkering van de richting van de snelheid. Toepassing van de randvoorwaarde geeft op de eerste plaats dat $C_+ = -C_-$. Verder vinden we dat λ inderdaad reëel moet zijn, en daarom positief genomen kan worden, en tenslotte dat λ de waarden $\lambda = \pi n/L$ aanneemt, voor $n = 1, 2, \ldots$. We kunnen de oplossingen dus schrijven als

$$\psi(x) = C \sin\lambda x = C \sin\frac{\pi n}{L}x.$$

Met de bekende en gemakkelijk uit te rekenen integraal

$$\int_o^\pi \sin^2 x\, dx = \frac{\pi}{2}$$

vinden we dat we de oplossingen (kwadratisch) op 1 kunnen normeren door $C = \sqrt{\frac{2}{L}}$ te kiezen. Met

$$E = \frac{\lambda^2 \hbar^2}{2m}$$

krijgen we tenslotte als oplossing van dit 1-dimensionale probleem de eigenfuncties

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right)$$

en eigenwaarden

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2},$$

voor $n = 1, 2, \ldots$.

Voor de eigenfuncties van een 3-dimensional vrij deeltje, opgesloten in een kubus met volume $V = L^3$, nemen we alle *producten* van 1-dimensionale eigenfuncties, dus

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z),$$

met als energie-eigenwaarden de *sommen*

$$E_{n_x, n_y, n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2mL^2},$$

voor $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \ldots$.

Tenslotte kunnen we hieruit de eigenfuncties en eigenwaarden van een systeem van N deeltjes afleiden, door opnieuw producten van 1-deeltjes eigenfuncties en sommen van 1-deeltjes energie-eigenwaarden te nemen. We gebruiken de notaties

$$\begin{aligned} \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N &= (x_1, y_1, z_1), \ldots, (x_N, y_N, z_N) \\ \vec{n}_1, \ldots, \vec{n}_N &= (n_{x_1}, n_{y_1}, n_{z_1}), \ldots, (n_{x_N}, n_{y_N}, n_{z_N}) \\ \vec{n}_j^2 &= n_{x_j}^2 + n_{y_j}^2 + n_{z_j}^2, \end{aligned}$$

en krijgen in eerste instantie de eigenfuncties

$$\psi_{\vec{n}_1, \ldots, \vec{n}_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \psi_{\vec{n}_1}(\vec{r}_1) \ldots \psi_{\vec{n}_N}(\vec{r}_N),$$

met daarbij de eigenwaarden

$$E_{\vec{n}_1, \ldots \vec{n}_N} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\pi^2 \hbar^2 \vec{n}_j^2}{2mL^2}.$$

We veronderstellen dat we te maken hebben met *identieke* deeltjes. In de quantummechanische beschrijving van een systeem van N identieke deeltjes moeten we onderscheid maken tussen twee soorten deeltjes, *bosonen* en *fermionen*. Een

N-bosontoestand wordt beschreven door een golffunctie $\psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ die *symmetrisch* is in de variabelen $\vec{r}_1, \ldots \vec{r}_N$. De golffunctie van een N-fermiontoestand is *antisymmetrisch* onder permutaties van $\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N$.

Hoewel het voor de hand ligt om de in deze notitie beschouwde spinloze deeltjes als bosonen op te vatten, is het toch nuttig om de eigenschappen van dit systeem algemeen te bespreken, voor bosonen zowel als voor fermionen. De eigenfuncties van een dergelijk systeem van N deeltjes in een container met volume V zijn niet de afzonderlijke productfuncties

$$\psi_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \psi_{\vec{n}_1}(\vec{r}_1) \ldots \psi_{\vec{n}_N}(\vec{r}_N),$$

maar symmetrische of antisymmetrische lineaire combinaties daarvan. Voor bosonen betekent dit

$$\psi^s_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_\sigma c^s_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}\, \psi_1(\vec{r}_{\sigma(1)}) \ldots \psi_N(\vec{r}_{\sigma(N)}) =$$

$$= \sum_\sigma c^s_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}\, \psi_{\sigma(1)}(\vec{r}_1) \ldots \psi_{\sigma(N)}(\vec{r}_N),$$

met sommatie over alle permutaties σ van de indices $1, \ldots, N$, en met constanten $s^s_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}$ die er voor zorgen dat de ψ^s ook weer op 1 genormeerd zijn. Voor fermionen hebben we

$$\psi^a_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = \sum_\sigma \mathrm{sign}(\sigma)\, c^a_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}\, \psi_1(\vec{r}_{\sigma(1)}) \ldots \psi_N(\vec{r}_{\sigma(N)}) =$$

$$= \sum_\sigma \mathrm{sign}(\sigma)\, c^a_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}\, \psi_{\sigma(1)}(\vec{r}_1) \ldots \psi_{\sigma(N)}(\vec{r}_N),$$

met een andere normaliseringsfactor $c^a_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}$ en met bovendien de extra tekenfactor $\mathrm{sign}(\sigma)$, die $+1$ is als de permutatie σ *even* is, d.w.z. geschreven kan worden als een even aantal paarverwisselingen, en -1 als σ *oneven* is. Door de symmetrisatie, respectievelijk antisymmetrisatie zijn er 'minder' energie-eigenfuncties: voor iedere permutatie σ is de toestand $\psi^s_{\vec{n}_{\sigma(1)},\ldots,\vec{n}_{\sigma(N)}}$, respectievelijk $\psi^a_{\vec{n}_{\sigma(1)},\ldots,\vec{n}_{\sigma(N)}}$, eventueel op een teken na, gelijk aan $\psi^s_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}$, respectievelijk $\psi^a_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}$. Om de toestandsfuncties eenduidig aan te geven gebruiken we *geordende* rijen indices,

$$\vec{n}_1 \leq \vec{n}_2 \leq \cdots \leq \vec{n}_N$$

voor het geval van bosonen, en

$$\vec{n}_1 < \vec{n}_2 < \cdots < \vec{n}_N$$

voor fermionen. De ordening is *lexicografisch* d.w.z. dat we bij het vergelijken van twee vectorindices $\vec{n}_j$ en $\vec{n}_k$ eerst de x-componenten vergelijken, als die gelijk zijn de y-componenten, en als die ook gelijk zijn de z-componenten.

Voor de statistisch-fysische behandeling van een N-deeltjes systeem zijn we alleen geïnteresseerd in de energie-eigenwaarden en hun ontaarding.

Opmerking: In de syllabus is voor het 1-dimensionale probleem een andere randvoorwaarde gekozen, n.l. $\psi(L) = \psi(0)$ en $\frac{d\psi}{dx}(0) = \frac{d\psi}{dx}(L)$. Men vindt andere eigenfuncties en eigenwaarden, n.l.

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}\, e^{2\pi i n x/L}$$

$$E_n = \frac{4\pi^2\hbar^2 n^2}{2mL^2}.$$

Deze periodieke randvoorwaarde is eenvoudiger om mee te rekenen, maar is voor gewone deeltjes tamelijk onfysisch. Ze betekent dat deeltjes die tegen een wand botsen niet worden teruggekaatst, maar door de wand verwijnen, onmiddelijk weer verschijnen bij de tegenoverliggende wand en vandaar hun beweging met dezelfde snelheid en in de zelfde richting voortzetten. Bij de beschrijving van in een ruimte opgesloten electromagnetische straling kan men ook een deeltjesconcept gebruiken. De betreffende deeltjes hebben echter ongebruikelijke eigenschappen: ze zijn massaloos en hebben altijd de lichtsnelheid. Het heeft geen zin om ze een positie toe te kennen. Voor zulke systemen van 'stralingsquanten', of *fotonen*, zijn periodieke randvoorwaarden fysisch meer voor de hand liggend.

GAUSSISCHE INTEGRALEN

Bezie, voor $n = 0, 1, 2, \ldots$, de volgende elementaire 'Gaussische' integralen:

$$\mathcal{I}_n := \int_{-\infty}^{+\infty} x^n \, e^{-x^2} \, dx.$$

Er geldt

- $\mathcal{I}_n = \frac{n-1}{2} \mathcal{I}_{n-2}$, voor $n = 2, 3, \ldots$.
- $\mathcal{I}_0 = \sqrt{\pi}$,
- $\mathcal{I}_1 = 0$,

en daarmee algemeen, voor $k = 1, 2, \ldots$,

- $\mathcal{I}_{2k} = \frac{1.3.5\ldots 2k-1}{2^k} \sqrt{\pi}$,
- $\mathcal{I}_{2k-1} = 0$.

Tenslotte heeft men de iets algemenere 'Gaussische' integraal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \, e^{-\lambda x^2} \, dx = \lambda^{-\frac{n+1}{2}} \, \mathcal{I}_n,$$

voor $\lambda > 0$ en $n = 0, 1, 2 \ldots$.

EEN TOEPASSING

De functie

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \, e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}$$

is de kansdichtheid van een Gaussische kansverdeling, met gemiddelde $\bar{x} = a$, en met spreiding (standaardafwijking) $\Delta x = \left(\overline{(x-\bar{x})^2}\right)^{1/2} = \sigma$.

INHOUD EN OPPERVLAK VAN EEN BOL IN R^d

Het *volume* $V_d(R)$ van een bol met straal R in de d-dimensionale Euclidische ruimte is

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)}\, R^d.$$

Het *oppervlak* $O_d(R)$ van een bol met straal R in de d-dimensionale Euclidische ruimte is

$$O_d(R) = \frac{d}{dR} V_d(R) = \frac{d\,\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)}\, R^{d-1} = \frac{2\,\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2})}\, R^{d-1}.$$

Hierbij is, voor (o.a.) alle $z \geq \frac{1}{2}$, de *gamma-functie* $\Gamma(z)$ gedefinieerd als de integraal

$$\Gamma(z) \,:= \int_0^\infty e^{-t}\, t^{z-1}\, dt,$$

Enkele van de eigenschappen van de gamma-functie:

- $\Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{1/2}$
- $\Gamma(1) = 1$
- $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad$ voor (o.a.) alle $z \geq \frac{1}{2}$
- $\Gamma(n+1) = n!, \quad$ voor $n = 0, 1, 2 \ldots$

Men kan in de gamma-functie voor $n \to \infty$ als benadering voor $n!$ de asymptotische formule $n! \approx n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$ gebruiken, de *formule van Stirling*. Voor zeer grote waarden van n, zoals in de statistische mechanica, waar men kan denken aan $n \approx 10^{23}$, is de iets grovere benadering $n \approx n^n e^{-n}$ ook al voldoende.

Voor een bewijs van de formule van Stirling, zie de syllabus, Appendix A, blz. 133.

NATUURKUNDIGE THEORIEEN

Het is goed om in de natuurkunde onderscheid te maken tussen *de natuurkundige werkelijkheid* en *natuurkundige theorieen*.

Met de *natuurkundige werkelijkheid*, een weidse en wat vage term, bedoel ik het geheel van experimentele kennis van de natuurkunde; alles wat we weten als gevolg van observeren en meten.

Een *natuurkundige theorie* is een model dat we hebben opgesteld om die fysische werkelijkheid of, zoals meestal het geval is - een gedeelte daarvan, te kunnen *begrijpen*. Een goede theorie heeft twee eigenschappen:
1. Ze zit logisch goed in elkaar en kan uit een beperkt aantal veronderstellingen worden afgeleid. Bij die afleidingen gebruiken we wiskunde. Een losse verzameling formules is *geen* theorie.
2. Ze leidt tot uitspraken en liefst voorspellingen, die experimenteel getest kunnen worden. Als een theorie geen experimenteel verificeerbare uitspraken doet, is het geen echte fysische theorie. Als een fysiche theorie wel voorspellingen doet, maar die voorspellingen kloppen niet met wat de experimenten ons vertellen, hebben we er ook niets aan. Het is dan een incorrecte fysische theorie. (Zie echter de hierna volgende opmerking over geldigheidsgebieden.)

Een fysische theorie heeft altijd een *geldigheidsgebied*. Vaak blijkt een theorie waarvan men dacht dat ze algemeen geldig was toch een beperkt geldigheidsgebied te hebben en moet ze buiten dat gebied door een nieuwe algemenere theorie worden vervangen. De oude theorie blijft dan bruikbaar als goede benadering. Men zal dan de oude theorie in het beperkte gebied een 'goede' theorie blijven noemen. Als voorbeeld kunnen we denken aan de klassieke mechanica van Newton. Tot het begin van deze eeuw dacht men dat deze algemeen geldig was. Nu weet men dat ze goed is voor macroscopische systemen, maar voor verschijnselen op atomaire schaal door de quantummechanica moet worden vervangen. Sinds Einstein weet men bovendien dat als men te maken heeft met hoge snelheden, snelheden die in de buurt van de snelheid van het licht komen, de klassieke mechanica ook niet meer geldig is, maar moet worden vervangen door een op de relativiteitstheorie gebaseerde mechanica.

In een fysische theorie gebruikt men ter vereenvoudiging vaak *idealisaties*. Zo'n idealisatie is bijvoorbeeld de aaname dat we in een mechanisch systeem te maken hebben met puntvormige deeltjes. Voor bepaalde toepassingen is deze aanname gerechtvaardigd, voor andere niet. De gebruikte idealisaties bepalen mede het geldigheidsgebied van een theorie.

Er is in de natuurkunde een algemeen *unificatie-ideaal*. Men probeert steeds verschillende theorieen die van elkaar gescheiden gebieden van natuurkundige verschijnselen beschrijven, door een algemenere theorie te vervangen, die de afzondelijke gebieden omvat. Een historisch voorbeeld: in het midden van de vorige eeuw is men electriciteit en magnetisme en electriciteit als een geheel gaan zien. Vervolgens slaagde Maxwell er in een algemene theorie van electromagnetische verschijnselen op te stellen die ook het licht en dus de optica omvat. Ondanks dit unificatie-ideaal blijft het toch zo dat het grootste deel van de theoretische natuurkundigen zich in hun dagelijks werk bezig houden met het opstellen, uitwerken en (laten) toetsen van theorieen of beter gezegd theoretische modellen die tot beter begrip moeten leiden van een beperkt maar niettemin interessant gebied van verschijnselen.

Slotopmerking: Het onderscheid tussen wat ik de fysische werkelijkheid genoemd heb en theorieen over die werkelijkheid is natuurlijk niet absoluut. De fysische werkelijkheid, het geheel van experimenteel gevonden feiten, is niet zomaar een opzichzelf staand iets, niet een collectie losse feiten. De meeste experimenten worden gedaan vanuit een bepaald theoretisch kader, dat men wil toetsen en verder ontwikkelen. Zonder theoretische begrippen kunnen we ook nauwelijks praten over experimenten en de resultaten van experimenten. Toch is het soms verhelderend om het onderscheid tussen de fysische werkelijkheid en fysische theorieen te maken, zoals ik dat in het voorafgaande gedaan heb.