

Theoretische Physik IV: “Thermodynamik und Statistische Physik”

Michael Bonitz

Institut für Theoretische Physik und Astrophysik
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Vorlesungsskript (nicht zur Verbreitung)
Kiel, April 2025

Vorwort

Diese Aufzeichnungen basieren auf Vorlesungen zur Theoretischen Physik IV “Thermodynamik und Statistische Physik”, die ich seit 2003 an der Sektion Physik der Uni Kiel als einsemestrige Veranstaltung gehalten habe. Grundlage sind Vorlesungen, die ich selbst gehört habe und viele Lehrbücher, aus denen ich mir häufig Inspirationen für gute Herleitungen und überzeugende Darstellungen geholt habe. Dennoch haben sich die Vorlesungen über die Jahre immer wieder geändert, da neue Anwendungen und insbesondere auch neue Ergebnisse meiner Arbeitsgruppe entstanden sind.

Ich danke¹ den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe und vielen Studierenden für kluge Fragen und nützliche Kommentare. Insbesondere danke ich Karsten Balzer, Sebastian Bauch, Alexey Filinov, David Hochstuhl, Hanno Köhlert, Torben Ott, Miriam Scharnke, Niclas Schlünzen, Jan-Philip Joost, Tobias Dornheim, Tim Schoof und Christopher Makait, dem ich auch für die Erstellung der ersten LaTeX-Version herzlich danke.

¹Dieses Skript ist ein Arbeitsmaterial, das ständig in Veränderung begriffen ist und derzeit nicht zur Veröffentlichung gedacht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	9
1.1	Mechanische vs. statistische Beschreibung	9
1.2	Gegenstand der Thermodynamik und Statistischen Physik	16
1.3	Historische Bemerkungen	17
1.4	Macht die Computerrevolution die Statistische Physik überflüssig?	17
1.5	Aufgaben	41
2	Grundprinzipien	43
2.1	Einführung	43
2.2	Mathematischer Einschub: Wahrscheinlichkeitstheorie	43
2.2.1	Mathematische Definition des Wahrscheinlichkeitsraumes	43
2.2.2	Konkretisierung, weitere Definitionen	44
2.2.3	Wahrscheinlichkeitsverteilung und Wahrscheinlichkeitsdichte	45
2.2.4	Erwartungswert (Mittelwert)	46
2.2.5	Mittlere Schwankung, Fluktuation, Varianz, Standardabweichung	46
2.3	Fluktuationen in makroskopischen Systemen	47
2.4	Random walk und Binomialverteilung	48
2.5	Gauss-Verteilung	49
2.6	Zentraler Grenzwertsatz	50
2.7	Gibbs-Verteilung. Liouville-Gleichung	51
2.7.1	Wahrscheinlichkeitsbeschreibung der klassischen Mechanik	51
2.7.2	Liouville-Gleichung und -Theorem	53
2.8	Dichteoperator. Von Neumann-Gleichung	55
2.8.1	Mathematische Beschreibung einer gemischten Gesamtheit. Dichteoperator	56
2.8.2	Bewegungsgleichung des Dichteoperators. Spezialfall stationärer Zustand	58
2.9	Aufgaben	61
3	Statistische Theorie des Gleichgewichts	63
3.1	Entropie. Information. Gleichgewichtsverteilung	63
3.1.1	Thermodynamisches Gleichgewicht und statistische Ensembles	63
3.1.2	Entropie und Gleichgewichtsverteilung	64
3.1.3	Entropie und Information	67
3.2	Isoliertes System. Mikrokanonische Verteilung. Zustandssumme	68
3.3	Statistische Entropie im mikrokanonischen Ensemble	72
3.4	Mikrokanonische Entropie des idealen Gases	73
3.4.1	Kopplungs- und Entartungsparameter	73

3.4.2	Mikrokanonische Zustandssumme und Entropie des idealen Gases	74
3.4.3	Gibbssches Paradoxon	76
3.4.4	Thermodynamische Funktionen des idealen Gases im Mikrokanonischen Ensemble	77
3.4.5	Allgemeiner Zusammenhang zwischen Mikrokanonischer Zustandssumme und Thermodynamischen Funktionen. Operator des Drucks und des che- mischen Potentials	78
3.5	Kanonisches Ensemble	80
3.5.1	Systeme mit thermischem Kontakt. Temperatur	80
3.5.2	Herleitung des Kanonischen Dichteoperators	81
3.5.3	Berechnung thermodynamischer Größen	83
3.6	Großkanonisches Ensemble	85
3.6.1	Systeme mit Energie- und/oder Teilchenaustausch. Chemisches Potential	85
3.6.2	Herleitung des großkanonischen Dichteoperators	86
3.6.3	Berechnung thermodynamischer Größen im großkanonischen Ensemble	88
3.7	Großkanonisches Ensemble mit Volumenausgleich	88
3.7.1	Systeme mit Energie-, Teilchen- und/oder Volumenaustausch. Druck	88
3.7.2	Herleitung des Dichteoperators	88
3.8	Zusammenfassung der wichtigsten Ensembles	89
3.9	Die Gibbssche Fundamentalgleichung	89
3.9.1	Allgemeine Entropiebilanz	89
3.9.2	Energie-Erhaltungssatz	90
3.9.3	Weitere Energie-Beiträge	91
3.10	Aufgaben	92
4	Thermodynamik im Gleichgewicht	93
4.1	Gleichgewicht. Zustandsgrößen. Zustandsgleichungen	93
4.2	Thermodynamische Potentiale	94
4.3	Materialgrößen und Relationen zwischen ihnen	97
4.3.1	Wichtige Materialgrößen	97
4.3.2	Thermodynamische Relationen zwischen Materialgrößen	98
4.4	Zustandsänderungen. Kreisprozesse	98
4.4.1	Typen von Zustandsänderungen	98
4.4.2	Die Hauptsätze der Thermodynamik	98
4.4.3	Quasistatische und Nicht-Quasistatische Prozesse	100
4.5	Stabilitätsbedingungen	101
4.5.1	Räumlich homogene Systeme	101
4.5.2	Inhomogene Systeme. Externe Felder	103
4.6	Mehrphasensysteme und Phasenübergänge	106
4.6.1	Definitionen. Gleichgewichtsbedingungen	106
4.6.2	Phasenübergänge 1. Art (diskontinuierliche Phasenübergänge)	107
4.6.3	Phasenübergänge 2. Art (kontinuierliche). Ehrenfest-Gleichungen	109
4.6.4	Phasenübergänge vom λ -Typ	109
4.7	Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz	109
4.8	Aufgaben	111

5	Statistische Mechanik Klassischer Systeme	113
5.1	Quasiklassische Näherung für die Zustandssumme.	113
5.2	Maxwell-Boltzmann-Verteilung	113
5.3	Zustandssumme des klassischen idealen Gases	115
5.4	Gleichverteilungssatz und Virialsatz	116
5.5	*Das nichtideale klassische Gas	116
5.6	*Statistische Physik der Plasmen	116
5.7	Aufgaben	116
6	Statistische Mechanik Idealer Quantengase	117
6.1	Gase mit Rotations- und Vibrations-Freiheitsgraden.	117
6.2	Quantengase mit Spin. Besetzungszahl-Darstellung	117
6.3	Fermistatistik	117
6.4	Bosestatistik	117
6.5	Das Photonengas. Plancksches Strahlungsgesetz	117
7	*Moderne Entwicklungen in der Statistischen Physik	119
7.1	Kritische Phänomene. Phasenübergänge	119
7.1.1	Landau-Theorie. Ordnungsparameter	119
7.1.2	Fluktuationen. Korrelationsfunktionen. Kritische Indizes	119
7.2	First principle Computersimulationen für wechselwirkende Vielteilchensystems	119
7.2.1	Molekulardynamik	119
7.2.2	Klassisches Monte Carlo	119
7.2.3	Quanten-Monte-Carlo	119
7.3	Statistische Theorie für das Nichtgleichgewicht	119
7.3.1	Kinetische Gleichungen	119
7.3.2	BBGKY-Hierarchie	119
8	Lösungen der Übungsaufgaben	121
8.1	Lösungen der Aufgaben zu Kapitel 1	121
8.2	Lösungen der Aufgaben zu Kapitel 2	121
8.3	Lösungen der Aufgaben zu Kapitel 3	121

Kapitel 1

Einführung: Thermodynamik und Statistische Physik in der modernen Physik

Thermodynamik und Statistische Physik schließen den üblichen Grundkurs zur Theoretischen Physik ab. Dabei unterscheidet sich die Herangehensweise erheblich von den bisherigen Kursen – Mechanik, Elektrodynamik und Quantenmechanik. In diesen Stand in der Regel das Verhalten eines einzelnen Teilchens im Vordergrund bzw. das elektromagnetische Feld, das ein oder mehrere Teilchen erzeugen. Im aktuellen Kurs geht es dagegen in der Regel um Systeme vieler Teilchen und um deren kollektives Verhalten und verschiedenen Umgebungsbedingungen. Dabei stellen Thermodynamik bzw. Statistische Physik unterschiedlich Betrachtungsweisen und Methoden in den Mittelpunkt, die zueinander komplementär sind. Dies werden wir in Folgenden genauer untersuchen.

1.1 Mechanische versus statistische Beschreibung physikalischer Prozesse

In den Kursen der Theoretischen Physik I bis III wurden mechanische und quantenmechanische Probleme, insbesondere in Verbindung mit elektromagnetischen Feldern, (nicht-)relativistisch behandelt. Im Fokus standen stets Eigenschaften und die Dynamik von einzelnen Teilchen. Die statistische Beschreibung weicht in zwei Formen davon ab: Einerseits stehen Systeme mit makroskopischen Teilchenzahlen im Vordergrund, andererseits werden stochastische Kräfte eingeführt, die i.d.R. nicht genau bekannt sind.

Man betrachte ein einzelnes klassisches Teilchen. Die Newton'schen Bewegungsgleichungen beschreiben dann ein Anfangswertproblem:

$$m\ddot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{F}$$
$$\mathbf{r}(0) = \mathbf{r}_0, \quad \mathbf{v}(0) = \mathbf{v}_0.$$

Die Lösungen dieses Anfangswertproblems liefert die Trajektorie $\{\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)\}$ und ist exakt bekannt. Der Übergang von einem Teilchen auf N Teilchen wird später diskutiert.

Völlig analog zur klassischen Mechanik ist auch die Wellendynamik in der Quantenmechanik deterministisch. Dort ist die Dynamik beschrieben durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle$$

mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})$ und Anfangsbedingungen $|\psi(t)\rangle = |\psi_0\rangle$. Die Lösung $|\psi(t)\rangle$ ergibt sich durch Lösen der Schrödingergleichung und ist deterministisch. Die stochastische Natur der Quantenmechanik ergibt sich beim Messprozess sowie bei der physikalischen Interpretation der Wellenfunktion.

Beide Ansätze beschreiben also deterministische Probleme. Voraussetzungen für deren Realisierung sind

- Alle Kräfte (bzw. die Potentiale) müssen bekannt sein (mit hinreichend hoher Genauigkeit)
- Die Anfangsbedingungen müssen bekannt sein (mit hoher Genauigkeit)

Im Folgenden betrachten wir zwei Beispiele, an denen wir die Grenzen eines solchen deterministischen Zugangs diskutieren wollen.

Beispiel 1: Stromfluss durch einen Draht, s. Abb. 1.1. Aus der Elektrodynamik wissen wir,

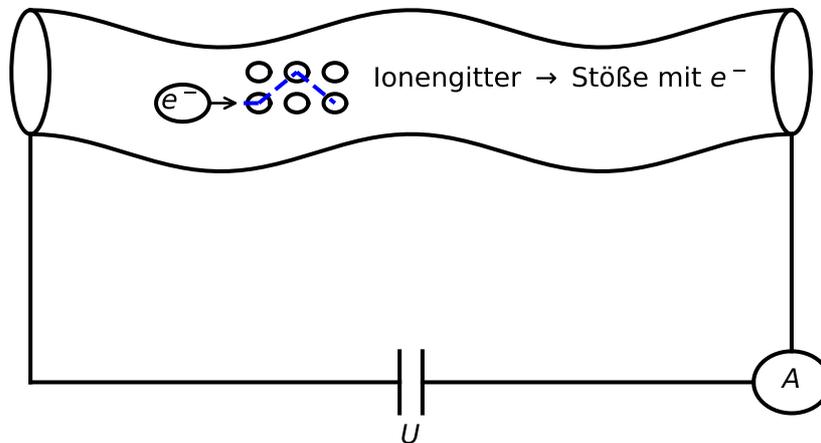


Abbildung 1.1: Schema für die Messung der Stromstärke durch einen Draht bei angelegter Spannung U . Abhängig vom Material ist die Leitfähigkeit, die unter anderem durch Stöße von Elektronen mit dem Ionengitter bestimmt wird.

dass der Strom bei N Elektronen gegeben ist durch $\mathbf{I} \approx Ne \cdot \mathbf{v}$. Dabei ist \mathbf{v} die Driftgeschwindigkeit, die eine mittlere Eigenschaft aller Elektronen aufzufassen ist. Die Driftgeschwindigkeit ist durch verschiedene Faktoren bestimmt, insbesondere durch Stöße mit dem Metallgitter (bzw. Phononen). Dabei ist klar, dass diese Stöße zufällig erfolgen und jedes einzelne Elektron dadurch vermutlich eine andere Driftgeschwindigkeit aufweisen und damit einen anderen Beitrag zum Strom liefern wird.

Wir fragen daher zunächst, wie sich \mathbf{v} bzw. \mathbf{I} experimentell bestimmen lassen. Um einen repräsentativen Messwert der Stromstärke zu erhalten, gibt es verschiedene Ansätze, vgl. Abb. 1.2:

1. Da der Strom als Funktion der Zeit variiert, lässt sich eine *Zeitmittelung* durchführen: $I = \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt$, Fig. 1.2.a
2. Alternativ besteht die Möglichkeit einer *Ensemblemittelung*: Wiederholung einer (kurzen) Messung M mal: $I = \langle I \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M I_k$, s. Fig. 1.2.b.

Beide Methoden liefern ein statistisches Resultat: einen Mittelwert sowie die Schwankungsbreite um diesen herum. Interessant ist die Frage, unter welchen Bedingungen die Ergebnisse aus

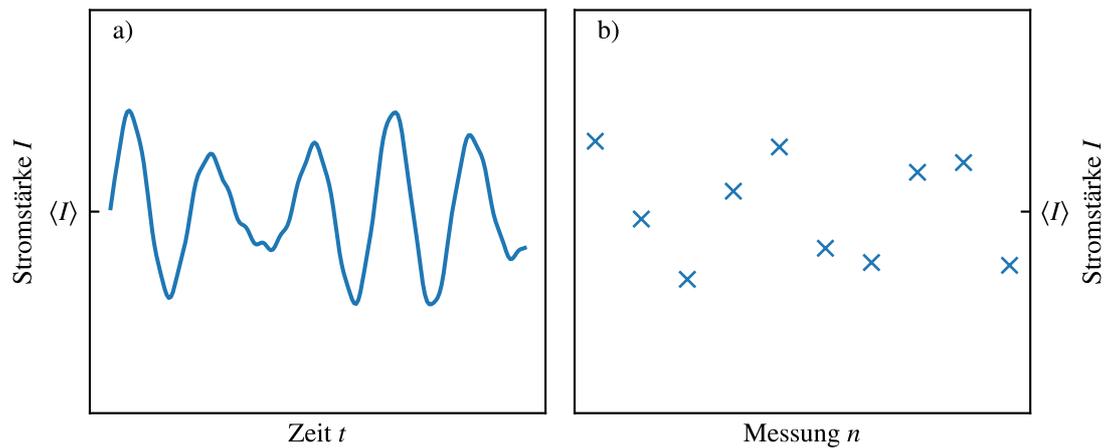


Abbildung 1.2: Schwankungen in den Messwerten lassen sich durch verschiedene Methoden verringern. Am Beispiel der Stromstärke kann man den Messzeitraum verlängern und den mittleren Strom berechnen (Zeitmittel, a)), oder kurze Messungen wiederholen (Ensemblemittel, b)).

a) und b) übereinstimmen. Wir vermuten, dass dies erfordert, dass die Spannung hinreichend konstant ist und auch der Zustand des Gitters sich nicht ändert. Dann sollte das System in einem *stationären Zustand* sein. Darüber hinaus muss bei der Messreihe sichergestellt sein, dass alle möglichen Realisierungen der Trajektorie des Elektrons (z.B. alle möglichen Anfangsbedingungen) adäquat repräsentiert sind. Wenn dies der Fall ist, spricht man von einem *ergodischen System*, und Zeit- und Ensemble-Mittel sollten übereinstimmen.

Wie würde man das Problem in einem **Computer-Experiment** angehen? Man könnte – wie oben erläutert – die Dynamik jedes einzelnen Elektrons durch Lösung der Newtonschen Gleichungen berechnen, wobei man ein geeignetes Modell für die Berücksichtigung des Einflusses von Stößen auf das Elektron finden müsste. Die Unsicherheit der Anfangsbedingungen (Position und Geschwindigkeit vor Eindringen in den Draht) lässt sich dann durch häufige Wiederholung der Simulation und anschließender Mittelung berücksichtigen – dies entspricht genau dem Ensemble-Mittel.

Exakte Lösung? Wir fragen uns nun, ob sich die Unsicherheit der Wechselwirkung des Elektrons mit den Drahtatomen nicht vermeiden lässt, indem man das Problem exakt löst. Das würde bedeuten, die Dynamik des Elektrons selbstkonsistent mit der Dynamik der Atome mit Hilfe der Newtonschen Gleichung für das Gesamtsystem zu lösen. Diese Idee ruft natürlich sofort praktische Einwände hervor, wir lassen dies aber zunächst unkommentiert. Wir werden uns damit genauer im Abschnitt 1.4 auseinandersetzen.

Alternativer Ansatz (Statistische Physik). Charakteristisch für das Vorgehen in der Statistischen Physik ist die Vermeidung der wiederholten mechanischen Rechnungen. Stattdessen betrachtet man zu Beginn das Mittel über die möglichen Anfangszustände des Elektrons (z.B. mittlere Position, mittlere Anfangsgeschwindigkeit), s. Abb. 1.3, und führt eine einzige Simulation, ausgehend von diesem mittleren Anfangszustand aus. Für die Berechnung der “mittleren Trajektorie” benötigt man im weiteren eine geeignete gemittelte Kraft, $F \rightarrow \langle F \rangle$, von Seiten der Gitteratome (z.B. durch Mittelung über deren Positionen, Auslenkungen usw.). Die zentrale Frage der Statistischen Physik lautet dann: wie sieht diese (einzige) Bewegungsgleichung für die mittlere Trajektorie aus? Wie kann man sie aus den ursprünglichen exakten Newtonschen Gleichungen ableiten? Des Weiteren stellt sich auch die Frage, welche Größen geeignet sind, dieses mittlere Verhalten adäquat zu reproduzieren. Diese Betrachtung führt auf kollektive Größen, die das Verhalten des Systems als Ganzem (Vielteilcheneigenschaften) charakterisieren. Ausge-

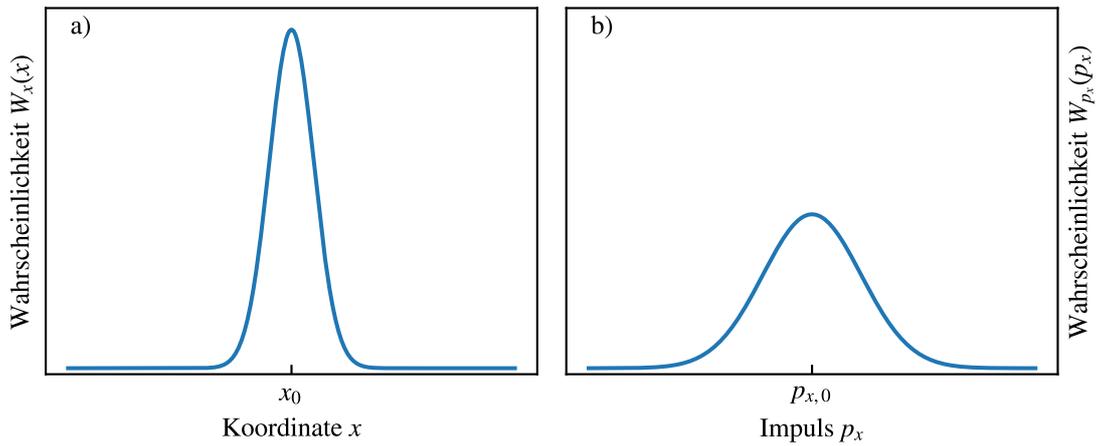


Abbildung 1.3: Durch Mittelung über Anfangszustände erhalten wir Wahrscheinlichkeitsaussagen darüber, welche Orte und welche Impulse mit welcher Wahrscheinlichkeit besetzt sein werden. Die Gesamtinformation über beide Größen ist in der Verteilungsfunktion/Phasenraum-dichte, $f(x, p_x, t)$, enthalten.

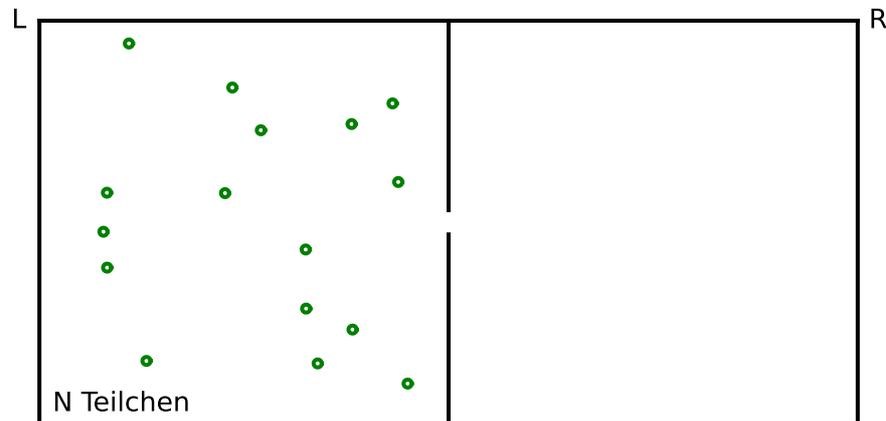


Abbildung 1.4: Skizze zu Beispiel 2: Zu Beginn des Experiments befinden sich N Gasteilchen in der linken Kammer ($N_L = N, N_R = 0$), deren Verbindung zur rechten zur Zeit $t = 0$ geöffnet wird.

hend von Abbildung 1.3, in der der Anfangszustand durch eine Wahrscheinlichkeits-Verteilung $f(x, p)$ charakterisiert ist, könnte man z.B. fragen, wie entwickelt sich diese Verteilungsfunktion mit der Zeit? Welcher Gleichung genügt als $f(x, p, t)$? Die Frage geeigneter kollektiver Observabler untersuchen wir im Folgenden noch genauer. Vorher betrachten wir aber noch ein zweites Beispiel.

Beispiel 2: Wir betrachten N Gasmoleküle in einem Volumen V . Dieses Volumen sei die linke Kammer einer Box mit zwei identischen Kammern, die bis zur Zeit $t = 0$ nicht verbunden seien. Die rechte Kammer sei hingegen leer. In Formeln hieße dies:

$$t = 0 : \quad \begin{aligned} N_L &= N \\ N_R &= 0 \end{aligned}$$

Für $t > 0$ sei die Verbindung geöffnet: Gasmoleküle strömen in die rechte Kammer.

$$t \rightarrow \infty : \quad \begin{aligned} N_L(t) &\rightarrow \frac{N}{2} \\ N_R(t) &\rightarrow \frac{N}{2} \quad \text{Endzustand} \end{aligned}$$

Das qualitative Zeitverhalten der linken und rechten Teilchenzahl ist in Abb. 1.4.a) skizziert. Diese Teilchenzahlen stellen Mittelwerte über die gesamte linke bzw. rechte Kammer dar. Möchte man aber mehr Informationen über diesen Prozess, z.B. darüber, wie sich die Teilchen in den einzelnen Kammern verteilen und wie sich diese Verteilung entwickelt, benötigt man eine ortsabhängige Dichte der Teilchenzahl (Teilchendichte), $n(\mathbf{r}, t)$, die wir unten definieren, s. Glg. (1.1). Die Entwicklung dieser Größe ist in Abb. 1.4.b) gezeigt. Diese Entwicklung in zu einer räumliche homogenen Verteilung der Teilchen ist typisch für einen Diffusionsprozess, der häufig durch die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta n(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

modelliert wird, wobei D den Diffusionskoeffizienten bezeichnet, der eine charakteristische Materialeigenschaft des Gases ist.

Exakte Lösung? Reversibilität oder Irreversibilität? Wie beim ersten Beispiel fragen wir uns jetzt, ob wir diesen Vorgang “exakt” simulieren könnten, also durch Lösung der Newtonschen Gleichungen für alle Gasmoleküle, inklusive ihrer Wechselwirkung mit der Wand. Wenn das System hinreichend klein ist, scheint es keine prinzipiellen Einwände zu geben. Allerdings stellen sich sofort einige Fragen: ist dieses kleine System repräsentativ für ein reales makroskopisches? Zum anderen: der Diffusionsprozess ist irreversibel, d.h. das durchmischte System wird sich kaum wieder spontan entmischen. Gleiches gilt für die Lösung der Diffusionsgleichung (1.1), die gegen eine homogene Dichte konvergiert und in dieser verbleibt.

Im Gegensatz dazu wäre die Lösung der Newtonschen Gleichungen natürlich zeit-reversibel (wie auch die Lösung der Schrödinger-Gleichung). Und dennoch sollte eine solche mechanische Lösung zu einer Gleichverteilung der Teilchen in beiden Kammern führen. Der Widerspruch löst sich dadurch auf, dass es tatsächlich im Prinzip möglich ist, dass sich als Ergebnis der mechanischen Bewegungsgleichungen zu einem Zeitpunkt $t > 0$ wieder alle Teilchen in der linken Kammer befinden. Die Wahrscheinlichkeit für einen gegebenen Zeitpunkt sinkt jedoch mit steigender Teilchenzahl (vgl. Poincaré-Zeit) exponentiell gegen 0. Um sich zu überzeugen, dass die Wahrscheinlichkeit bei gegebenem N nicht exakt 0 ist, verdeutliche man sich einfach den Fall kleiner N (beginnend mit $N = 1$ und $N = 2$). Für diesen Fall ist die klassische Simulation (Molekulardynamik) leicht zu realisieren und bestätigt diese Erwartung. Auch diese Aspekte greifen wir in Abschnitt 1.4 noch einmal genauer auf.

Beispiele kollektiver Größen

Wir hatten bereits einige Größen kennengelernt, die die Eigenschaften des Gesamtsystems charakterisieren und damit an die Stelle der Einzelteilchen-Trajektorien treten. Hier geben wir weitere Beispiele an.

- In **Beispiel 1** lässt sich der Strom aus der angelegten Spannung U berechnen gemäß dem Ohmschen Gesetz,

$$I = \frac{U}{R} = U \cdot \sigma, \quad (1.2)$$

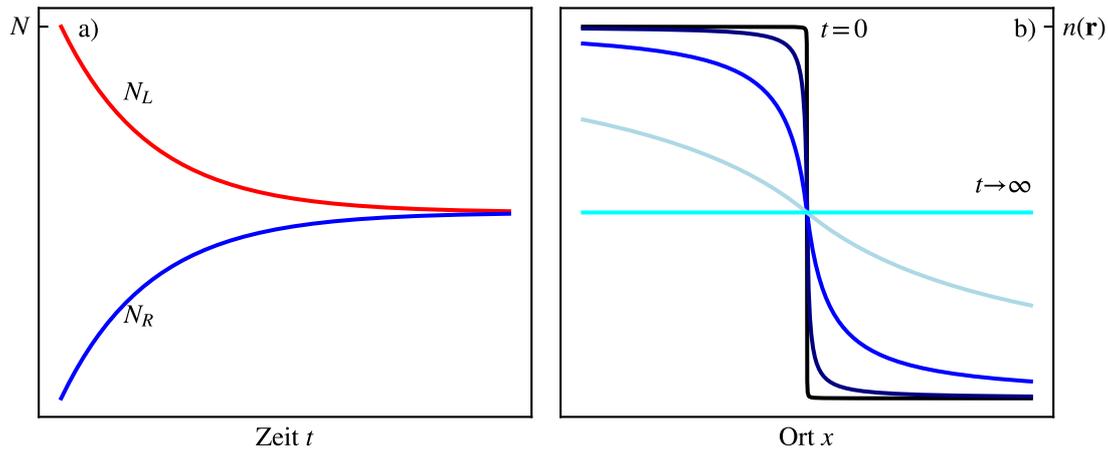


Abbildung 1.5: Skizze der Relaxation in Beispiel 2: Die Teilchen strömen aus der linken in die rechte Kammer. a: Zeitentwicklung der Teilchenzahlen in der linken und rechten Kammer. b) Zeitentwicklung des Dichteprofiles, $n(x, t)$.

wobei σ und R die elektrische Leitfähigkeit bzw. der elektrische Widerstand sind. Dies sind Materialgrößen, die bereits eine Mittelung über viele Atome enthalten. Widerstand und Leitfähigkeit lassen sich im Prinzip für jedes Material exakt aus einer Quantentheorie des Festkörpers berechnen. Es bleibt aber außerdem zu klären, wie sich das Ohmsche Gesetz (1.2) aus den mikroskopischen Bewegungsgleichungen ableiten lässt und unter welchen Bedingungen und Annahmen es gültig ist. Ähnliches gilt für andere *Transporteigenschaften*, zu denen auch der Diffusionskoeffizient aus Beispiel 2 gehört. Auch dort stellt sich die Frage nach der Gültigkeit der Diffusionsgleichung (1.1).

- In **Beispiel 2** haben wir Diffusion betrachtet. Kollektive Größen wären zum Beispiel die Teilchenzahlen $N_L(t)$ und $N_R(t)$ in den jeweiligen Kammern. Besser aufgelöst wäre das Experiment durch die zeitabhängige Teilchendichte

$$n(\mathbf{r}, t) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta N(\mathbf{r})}{\Delta V}.$$

- **Beispiel 3:** Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Diese steht in Relation zur ortsabhängigen Teilchendichte durch $n(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, und es gilt die Normierungsbedingung $\int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N$
- Weitere kollektive Größen sind gemittelte Größen wie
 - mittlere Geschwindigkeit
 - mittlere kinetische Energie
 - Druck, chemisches Potential

Zeitskalen und relevante Prozesse in der Thermodynamik und der statistischen Physik

Nach langen Zeiten $t > t_{\text{rel}}$ relaxieren große Systeme gegen einen „End“-Zustand, i.e. den wahrscheinlichsten Zustand (Gleichgewichtszustand). t_{rel} ist die Relaxationszeit. Nach dieser Zeit sind relevante Relaxationsprozesse praktisch abgeschlossen.

Für $t < t_{\text{rel}}$ ist das System noch stark zeitlich veränderlich. Es stellt sich die Frage danach, welche Prozesse zur Relaxation beitragen.



Abbildung 1.6: Skizze des Fließgleichgewichts: Teilchen strömen ins System hinein und wieder heraus. Das einzelne Teilchen ist zeitabhängig, kollektive Größen ändern sich jedoch stationär. Solche Situationen sind relevant u.a. in chemischen Reaktionen und biologischen Prozessen.

In Beispiel 2 würde man zum Beispiel Diffusion sowie Teilchenstöße als relevante Mechanismen erwarten. Die Relaxationszeit t_{rel} ist eine intrinsische Eigenschaft des Systems und darüber hinaus abhängig von äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck.

In Beispiel 1 ist der elektrische Widerstand abhängig von Gitterschwingungen (Phononen), Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie von der Temperatur.

Im Allgemeinen ist t_{rel} noch weiter unterteilt je nach Prozessen.

Ziel der statistischen Physik: Prozesse, ihre Wahrscheinlichkeit und Zeitskalen qualitativ beschreiben.

Bemerkung: Die Thermodynamik beschäftigt sich vor allem mit Gleichgewichtseigenschaften der Materie. Auch stationäre Nichtgleichgewichtszustände können thermodynamisch beschrieben werden (sog. Fließgleichgewicht, Abb. 1.6).

Zusammenfassung: Theoretische Beschreibung von Vielteilchensystemen

Sofern die mechanische Beschreibung praktisch möglich wäre, könnte man damit die beiden anderen Gebiete ersetzen. So lassen sich kollektive Größen im Prinzip problemlos aus der mikroskopischen Information durch entsprechende Summationen über alle Teilchen gewinnen.

Praktisch ist dies in der Regel allerdings nicht der Fall [Bonitz, 1998]: Quantenmechanische Systeme skalieren exponentiell im CPU- und RAM-Bedarf mit der Teilchenzahl, klassische aber immerhin quadratisch (abgesehen von modernen hierarchischen Verfahren). Makroskopische Systeme haben Größenordnung 10^{23} Teilchen, wo die ungünstigen Skalierungen ordentlich zu Buche schlagen. Die größten Computer werden in naher Zukunft in der Lage sein, solche klassischen Systeme zu berechnen. Dennoch wird dies im Allgemeinen nicht sinnvoll sein, da die relevanten kollektiven Prozesse (Beispiel 2) viel langsamer sind und zum anderen auf viel größeren Längenskalen als die Zeit- und Längenskalen eines einzelnen Teilchens passieren (10^3 m/s vs. cm/s). Das „Herausfiltern“ der Informationen ist extrem aufwendig und ineffizient. Der mechanische Zugang verhindert den Fokus auf kollektive Prozesse. Der mechanische Zugang ist dann sinnvoll, wenn keine Alternative statistischen Modelle existieren, oder zur Entwicklung von solchen Modellen.

Beispiele:

- Phasenübergänge. Molekulardynamik-Simulation eines Gas-Flüssig-Fest-Phasenüberganges liefert die kritischen Parameter (T_{Pu} , kollektive Größe) in Abhängigkeit vom Wechselwirkungspotential (mikroskopische Größe).
- Chemie, Materialwissenschaften, Festkörperphysik: Klassische Molekulardynamik für Atome und Moleküle werden auch heute oft durchgeführt. Aus diesen Rechnungen erhält man zum Beispiel Beweglichkeiten, Reaktionsraten, wenn Wechselwirkungskräfte „Kraftfelder“ (force fields aus Dichtefunktionaltheorie), Neuronale Netze

⇒ Statistische Physik und Thermodynamik nach wie vor unverzichtbar. Die Basis ist eine wahrscheinlichkeitstheoretische Beschreibung mit geeigneter Mittelung über Mikrozustände ($\hat{=}$ Mechanik)

1.2 Gegenstand der Thermodynamik und Statistischen Physik

Die statistische Physik ist relevant in Fachgebieten der Physik, Chemie, Biologie, ..., Soziologie? Die wohl prominentesten Systeme, für die sich eine statistische Beschreibung eignet, sind wohl die **Gase**:

- ideales Gas (Modell)
- „Reale“ Gase (Wechselwirkung zu Teilchen)
- Quantengase (Fermi-/Bosegase)
- Photonen-„Gas“

Flüssigkeiten:

- ideale und reale Flüssigkeiten (Viskosität, Turbulenz)
- Quantenflüssigkeit (Fermi-/Boseflüssigkeit), Suprafluidität
- Lösungen, chemische Reaktionen

Festkörper:

- kristalline, amorphe Festkörper
- kollektive Phänomene: Schwingungen (Phononen), magnetische Eigenschaften, Transporteigenschaften wie Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, optische Eigenschaften (von allgemeinem Interesse, auch für Gase und Flüssigkeiten)

Plasmen:

- geladene Teilchen: starke Wechselwirkung, kollektive Phänomene (Plasmaschwingungen, -wellen, Abschirmung etc.)

Die Übergänge zwischen diesen Systemen sind im Allgemeinen fließend („Phasenübergänge“).

Allgemeine Fragen:

- Gibt es allgemeine Gesetzmäßigkeiten, d.h. materialunabhängig?
- Gibt es allgemeine Größen und allgemeine Bewegungsgleichungen für diese?

Teilchenzahlen von Interesse umfassen:

- makroskopische Systeme $N \sim 10^{23}$
- mesoskopische Systeme $N \sim 100, 10, 1$

Entfernte Gebiete:

- Chemie

- Biologie: Populationsdynamik
- Soziale Systeme: Infektionsdynamik, Wahlprognosen, Wähler-Wanderungen, Aktienkurse u.v.a.m.

In Beispiel 1: „Exakte“ mechanische Dynamik der Elektronen und aller Teilchen (Gitteratome) geben viele Probleme:

- N sehr groß
- Quanteneffekte nicht (vollständig) berücksichtigt
- Verhalten der Ergebnisse Wiederholung

1.3 Historische Bemerkungen

1.4 Macht die Computerrevolution die Statistische Physik überflüssig?

Dieser offensichtlichen Frage haben sich viele Autoren gewidmet. Die rasante Entwicklung der Computertechnik suggeriert in der Tat, dass die „exakte“ mechanische Beschreibung auf immer größere Systeme ausgedehnt werden kann und Modelle der Statistischen Physik zunehmend überflüssig werden.

Mit dieser Frage habe ich mich in meinem Habilvortrag im Jahr 1998 in etwas scherzhafter und überspitzter Form auseinandergesetzt. Dabei verwende ich ein Gedankenexperiment: was wäre, wenn die Leistungsfähigkeit der verfügbaren Computer ausreichen würde, um für ein makroskopisches System mit größenordnungsmäßig 10^{23} Teilchen die Newtonschen Gleichungen exakt zu lösen? Ich habe des weiteren angenommen, dass dieser Moment bereits im Jahr 1686 gewesen sei, als Newton sich mit der Mechanik beschäftigte, so dass ihm ein solcher Computer zur Verfügung gestanden hätte. Wie wäre die Entwicklung der Physik dann verlaufen?

Bringt die Computer-Revolution das Ende der Statistischen Physik ?

Michael Bonitz

FB Physik, Universität Rostock

1. Die Antwort ist offensichtlich ?
2. Einleitung:
 - Statistische Physik oder exakte Wissenschaft?
 - Entwicklung der Computertechnik und ihre Konsequenzen
3. Mechanische (“exakte”) Beschreibung von Vielteilchen-Systemen
 - Gedankenexperiment
 - Möglichkeiten und Grenzen
4. Zweckmässigkeit der statistischen Beschreibung
5. Fazit. Die Antwort ist offensichtlich (?)

Rostock, 7.7. 1998

1. Die offensichtliche Antwort

Statistische Physik

- ⇒ benutzt Wahrscheinlichkeits-Methoden
- ⇒ ist eine ungenaue Wissenschaft
(z.B. Erdbebenvorhersage, Bauernregeln)

Computer

- ⇒ gestatten genaue Rechnungen
- ⇒ machen statistische Methoden überflüssig

?

2. Einleitung

Statistische Physik. Statistische Methoden

Gegenstand: \Rightarrow *Makro*-Systeme aus *vielen* Teilchen (i.a. $N \sim N_L \sim 10^{23}$)

\Rightarrow alle Erscheinungsformen der Materie:

gasförmige, flüssige und feste Stoffe;

interstellarer Staub;

Plasma;

im weitesten Sinne auch: chemische und biologische Objekte

Phänomene: \Rightarrow Makroskopische (kollektive) Eigenschaften:

Thermodynamische:

Druck, Temperatur, chem. Zusammensetzung ...

Transport:

Diffusion, Leitfähigkeit, Strahlungsabsorption ...

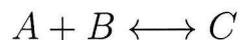
Ziele: \Rightarrow Analytische bzw. numerisch auswertbare Resultate

\Rightarrow Ableitung makroskopischer Ausdrücke aus
mikroskopischer Theorie (elementarer Struktur)

Beispiele Statistischer Theorien

Theorie	Größen	Gleichungen
Thermodynamik	$p, V, T, N \dots$ $F(N, V, T) \dots$	Hauptsätze der TD, Zustandsgleichung, Massenwirk.gesetz ...
Ratenkinetik/ Populationskinetik	$n_a(t), T(t)$	Reaktions-/Bilanzgleichungen*, Räuber-Beute-Gleichungen ...
Hydrodynamik/ Gasdynamik ...	$n(\vec{r}, t), \vec{v}(\vec{r}, t),$ $\pi(\vec{r}, t), \vec{q}(\vec{r}, t) \dots$	Navier-Stokes-Gleichung, Reaktions-Diffusions-Glgn. ...
Kinetische Theorie	$f(\vec{v}, \vec{r}, t),$ $g(\vec{v}_1, \vec{r}_1, \vec{v}_2, \vec{r}_2, t) \dots$	Boltzmann-Gleichung,

* z.B.:

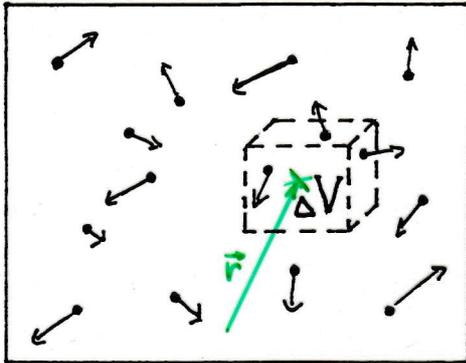


$$\frac{d}{dt}n_C(t) = W^{(+)} \cdot n_A(t)n_B(t) - W^{(-)} \cdot n_C(t)$$

Weitere Beispiele: Aktienkurs-Modelle,
Quantenstatistik, Quantenelektrodynamik u.a.

Mikroskopische Beschreibung von Vielteilchen-Systemen

Klassisches N-Teilchen-System



Exakte Bewegungsgleichungen (Newton)

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \vec{F}_i, \quad i = 1 \dots N$$

$$\vec{r}_i(0) = \vec{r}_i^0$$

$$\vec{v}_i(0) = \frac{d}{dt} \vec{r}_i(0) = \vec{v}_i^0$$

Randbedingungen

z.B. Atome/Moleküle, oder
Elektronen und Kerne (Ionen)

Lösung: $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ für beliebige Zeiten

⇒ Vollständige Information über Zeitverhalten des N-Teilchen-Systems

⇒ Mikrozustand exakt bekannt, damit auch

⇒ Alle makroskopischen Eigenschaften direkt berechenbar:

$$\text{Teilchenzahl in } \Delta V : N_{\Delta V}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \int_{\Delta V_{\vec{r}}} d\mathbf{r}' n_i(\mathbf{r}', t), \quad n_i(\vec{r}, t) = \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)]$$

$$\text{z.B. Kin. Energie: } W_{\Delta V}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}_i^2(t) \int_{\Delta V_{\vec{r}}} d\mathbf{r}' n_i(\mathbf{r}', t)$$

⇒ Gültig für beliebige (klassische) Systeme und beliebige N (auch $N \sim 10^{23}$)

Die Gegen-Argumente der Statistischen Physiker

(a) “Das geht nicht immer”

→ insbesondere Quanteneffekte nicht beschreibbar

(b) “Wir würden ja gern, aber es geht praktisch nicht”

Standard-Lehrbücher: “Lösung der Bewegungsgleichungen ist ...”

“... für ein Vielteilchen-System *leider nicht möglich*”, Isihara 1971;

“... für thermodynamische Systeme *praktisch unmöglich*”,

Kluge/Neugebauer 1994;

“... für molekulare Systeme ... *ein lächerlich hypothetischer Zugang*”,

Mayer/Goeppert-Mayer 1977

(c) “Wir *wollen* das nicht”

→ Ausdehnung der mechanischen Beschreibungsweise

bringt keine neuen Einsichten, u.a. Feynman (Lectures)

(Rechen)Technische Grenzen der mechanischen Beschreibung

Haupt-Speicherbedarf: Zustand eines N-Teilchensystems:

2N Vektoren \rightarrow 6N skalare reelle Zahlen, je 16 Byte \Rightarrow 100 · N Byte

Rechen-Leistung: Anzahl Operationen (FLOP) pro Zeitschritt Δt :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot v(t) \quad 6 \cdot N \text{ FLOP}$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t \cdot F(t)/m \quad 6 \cdot N \cdot N_F \text{ FLOP}$$

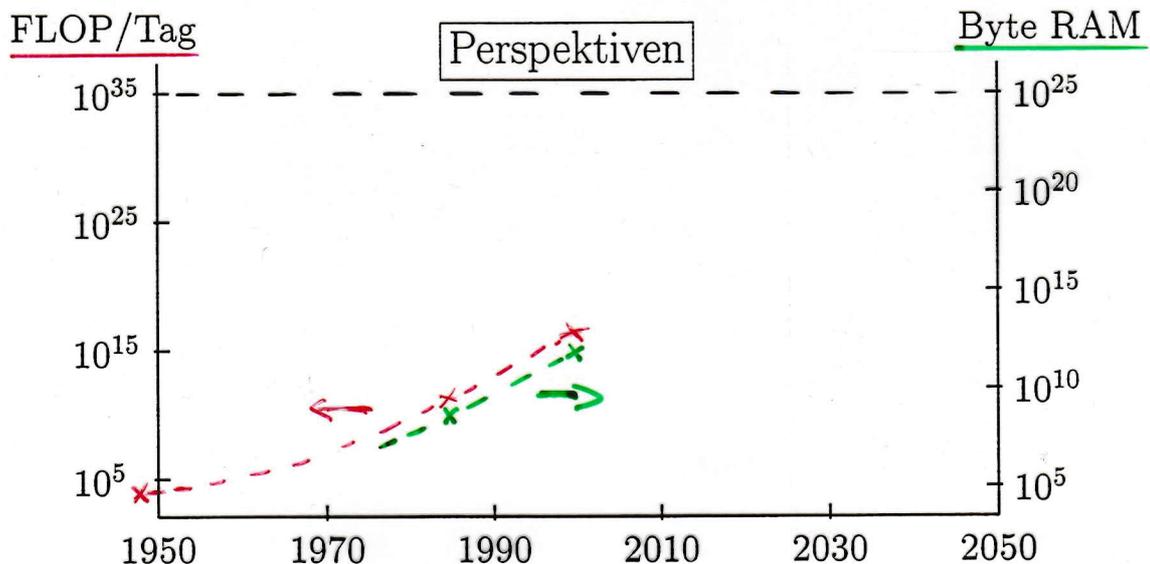
$$F_i = F_i^{ext} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} F_{ij}$$

$$N_F \sim 1 + N/2, \quad \text{bzw.}$$

$$N_F \sim 1 + \log N \text{ (hierarch. Algorithmen)}$$

\Rightarrow Gesamtzahl bei 10^{10} Schritten: $6 \cdot N \cdot (2 + \log N) \cdot 10^{10}$ FLOP

Beispiel: $N = 10^{23}$: 10^{25} Byte, 10^{35} FLOP



Der Alptraum der Statistischen Physiker

In X Jahren wird die dynamische Simulation von Makro-Systemen
($N \sim 10^{23}$) möglich sein

⇒ Angesichts allgemein leerer Kassen
einigen sich Kultus- und Finanzminister auf:

Einstellung der Statistischen Physik (in $X + 10$ Jahren)

Einstellung der Materialforschung (in $X + 15$ Jahren)

Einstellung der Chemie (in $X + 20$ Jahren)

Einstellung der Biologie (in $X + 25$ Jahren)

$X = ?$

“Worst case scenario”: $X \longrightarrow +0$

Es geht *noch* schlimmer!



Gedankenexperiment

PHILOSOPHIÆ
NATURALIS
PRINCIPIA
MATHEMATICA.

Autore *J. S. NEWTON*, *Trin. Coll. Cantab. Soc. Matheseos*
Professore Lucafiano, & Societatis Regalis Sodali.

IMPRIMATUR.
S. PEPYS, *Reg. Soc. PRÆSES.*
Julii 5. 1686.

LONDINI,
Jussu Societatis Regiæ ac Typis Josephi Streater. Prostat apud
plures Bibliopolas. Anno MDCLXXXVII.

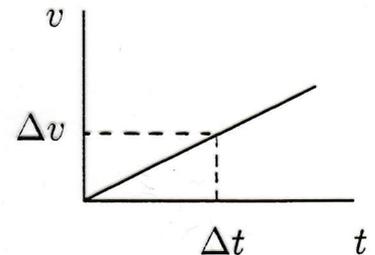
Der Beginn der Neuen Physik

1687 I. Newton: • Dynamisches Grundgesetz

$$mv(t + \Delta t) - mv(t) = \Delta t \cdot F$$

$$r(t + \Delta t) - r(t) = \Delta t \cdot v$$

[Differenz-Form!]

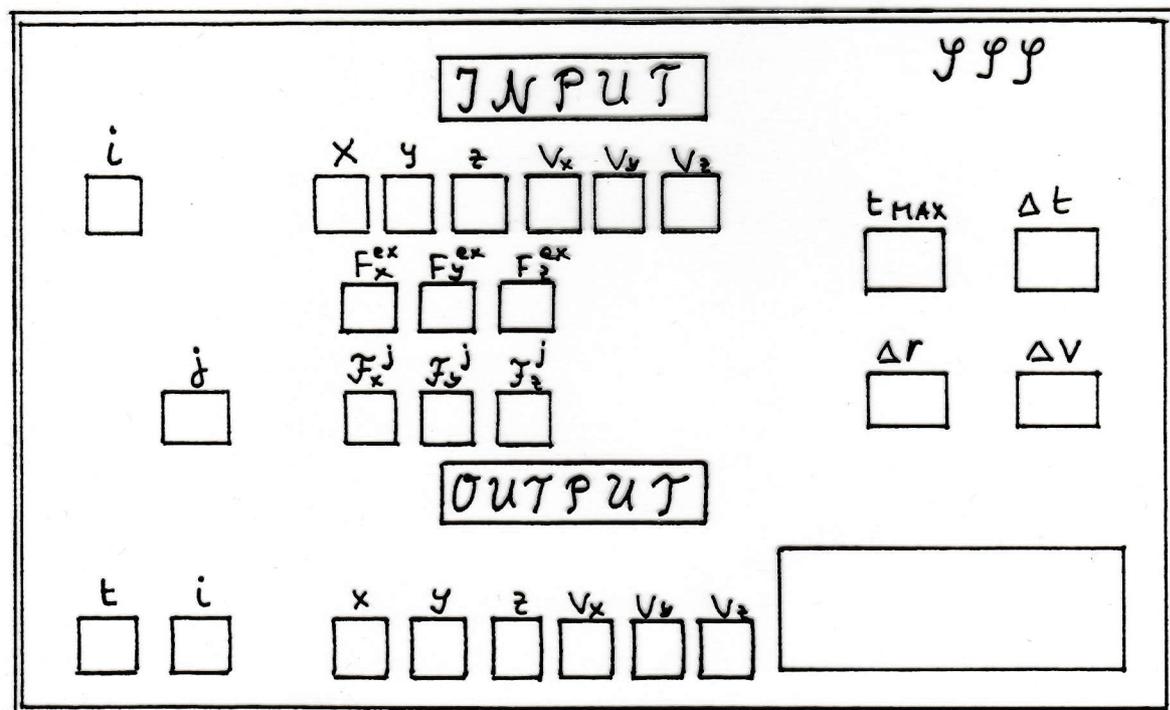


- Apparat zur Lösung der Newtonschen Gleichungen (SSS)

Technische Daten: nicht überliefert, integr. Tastatur/Monitor (s.u.)

Rechenzeit pro Job (wall clock): 24 Stunden

Superconducting Supernatural Supercalculator



Fortschritte der Neuen Physik (17./18. Jh.)

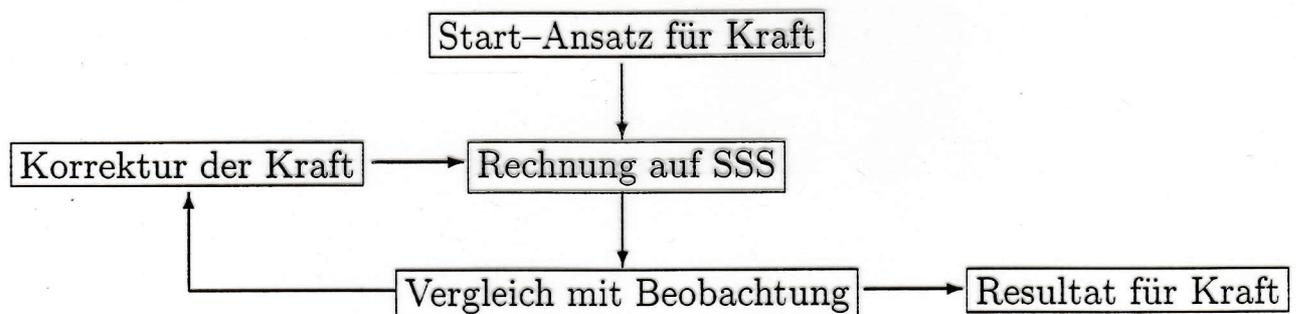
1. Mechanik einzelner Körper (Newton und Schüler):

- Überprüfung des Fallgesetzes (Obst und andere Körper)
- Anwendung des Newtonschen Grundgesetzes auf andere Kräfte

2. Himmels-Mechanik (Newton u.a.):

- Entdeckung des Gravitations-Gesetzes: $G_{mM} \sim -\frac{m \cdot M}{r_{mM}^2}$
- akurate Berechnung der Mondbewegung, Gezeiten
- Bahn-Berechnung Planeten, Kometen etc., Vorhersage neuer Planeten

3. Numerische Methoden (Newton): Verfahren der Interaktiven Iteration:



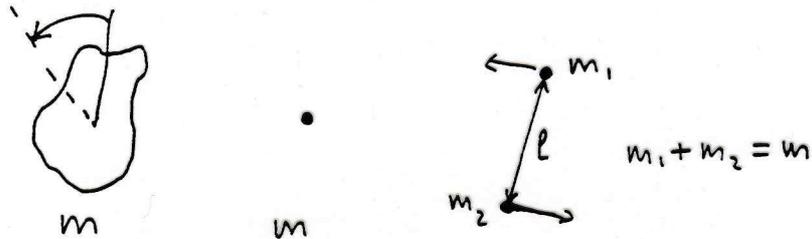
⇒ Beispielloser Aufschwung der Mechanik

⇒ Sehr gute Übereinstimmung mit Experiment

Erste Probleme

I. Rotation starrer Körper:

- Rotation nicht beschreibbar (Punkt)



L. Euler: Idee der Unterteilung des Körpers

→ “2-Punkt(3-Punkt)-Körper” (willkürlich)

II. “Formveränderliche” Körper (Flüssigkeiten, Gase):

- Geschwindigkeitsänderung im Gefäß



D. Bernoulli: Iterative Segmentierung + Interaktive Iteration

Konvergenz für jedes Gefäß, $\Delta l \sim d_{min}/3$

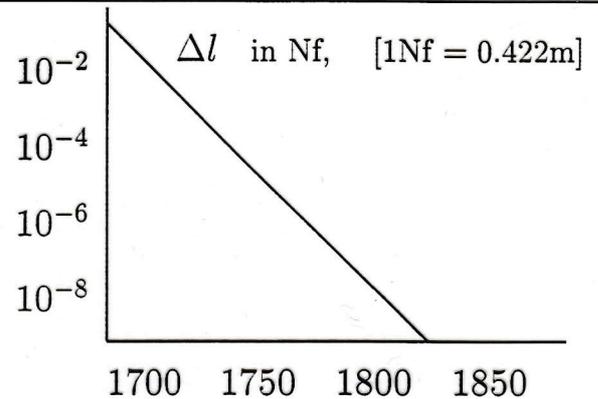
- Aber: unterschiedliche Resultate für verschiedene Gefäße

Der Triumph der Newtonschen Mechanik

18./19.Jh.:

⇒ Fortschreitende Segmentierung

- R. Brown 1827: Entdeckung der
Molekularbewegung



Revolutionierung der Wissenschaft:

⇒ Exakte universelle mikroskopische Theorie

Philosophie: ⇒ Sieg der Demokrit'schen Atomistik

Grosse Reform von Forschung und Lehre:

⇒ Starke Einschränkung der nichtexakten Forschungsrichtungen
in der Physik (Thermodynamik, Hydrodynamik usw.)

Letzter Durchbruch:

A. Coulomb 1785: Entdeckung einer universellen Mikro-Kraft $F(r) \sim \frac{1}{r^2}$

A. Ångstroem 1850: Absolute Konvergenz bei $\Delta l \sim 1 \dots 100 \text{ \AA}$

⇒ SSS-Kalkulationen auf molekularer Ebene

⇒ “Molekular-Dynamik”

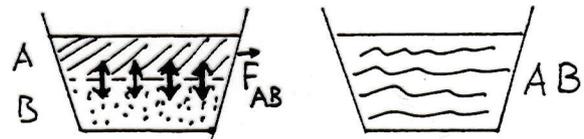
Kühne Anwendungen über die Physik hinaus

Chemie

Modellierung chem. Reaktionen:

→ Einführung "chemischer Kraft"

(Bestimmung durch Interaktive Iteration)



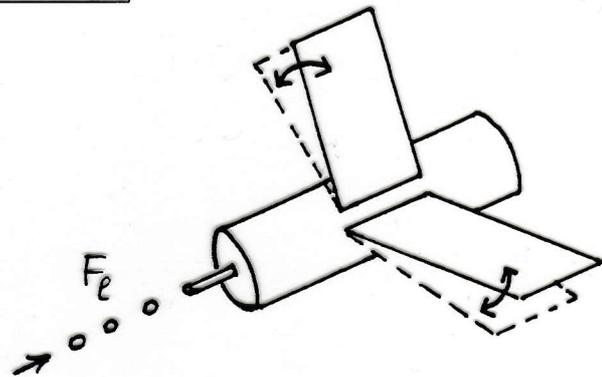
Biologie

Modellierung belebter Objekte:

→ Iterative Segmentierung und

Iterative Bestimmung der

"lebendigen Kraft"



⇒ Futuristische Projekte in Biologie, Medizin und Gesellschaft

(“Gebt mir einen Sack mit Atomen, und ich baue euch daraus einen Menschen...”)

Grosse Vereinigung der Wissenschaften

● Auseinanderstzung mit Separatisten (Darwin, Mendelejev u.a.)

⇒ Reduktion der nicht-mikroskopischen Forschung in allen Bereichen
(org. und anorg. Chemie, Biologie, Artenlehre usw.)

⇒ Einheitliche Naturkunde auf mechanischer Grundlage

Technische Details. Praktische Schwierigkeiten

1. Rechenzeit: 24 Std. ($N = 1 \dots 10^{28}$, bis zu 1000 Simulationen gleichzeitig)

2. Genauigkeit: - typisch: 1 – 5%, nur vereinzelte Pannen

- Leibnitz: analytische Untersuchungen für $\Delta t \rightarrow 0$, exakte Erhaltungssätze, Reversibilität usf.

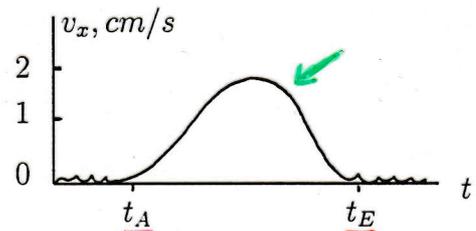
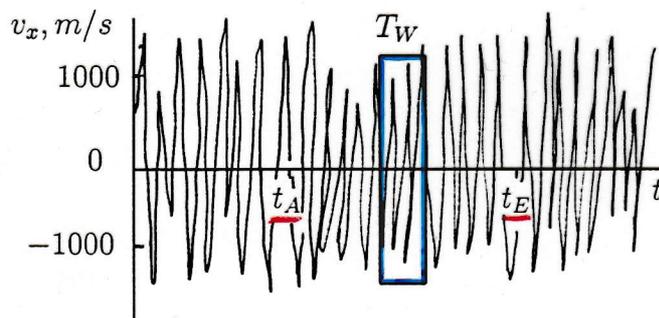
3. Datenauswertung: • Herausfiltern makroskopischer Bewegungen

- Identifikation beteiligter Teilchen N_{mac}
→ Paar-Korrelationen und Mittelung

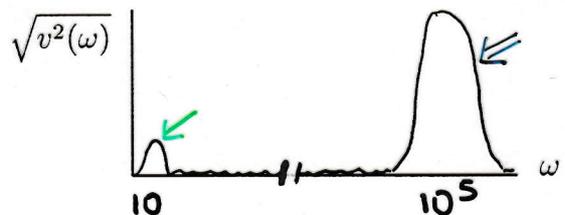
$$\vec{v}(t) = \frac{1}{N_{mac}} \sum_{i=1}^{N_{mac}} \vec{v}_i(t)$$

- Detektion schwacher Signale
→ Mittelung über Trajektorie (Zeit)

$$\overline{\vec{v}_i(t)} = \frac{1}{T_W} \int_t^{t+T_W} dt \vec{v}_i(t)$$



- Fourier: Spektralanalyse



- Maxwell: Universeller Hintergrund

4. Anfangswerte: → limitierender Faktor → Standardkonfigurationen

- starker Einfluss auf Trajektorien, Instabilitäten (Sinai)

- nicht exakt bekannt → mehrfache (M) Rechnungen,

$$\langle \vec{r}_i \rangle(t) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \vec{r}_i^{(k)}(t)$$

- Gibbs: Vorschrift zur Wahl zulässiger Konfigurationen (Ensemble-Theorie)

THE STUDY OF UNCERTAINTIES
IN PHYSICAL MEASUREMENTS

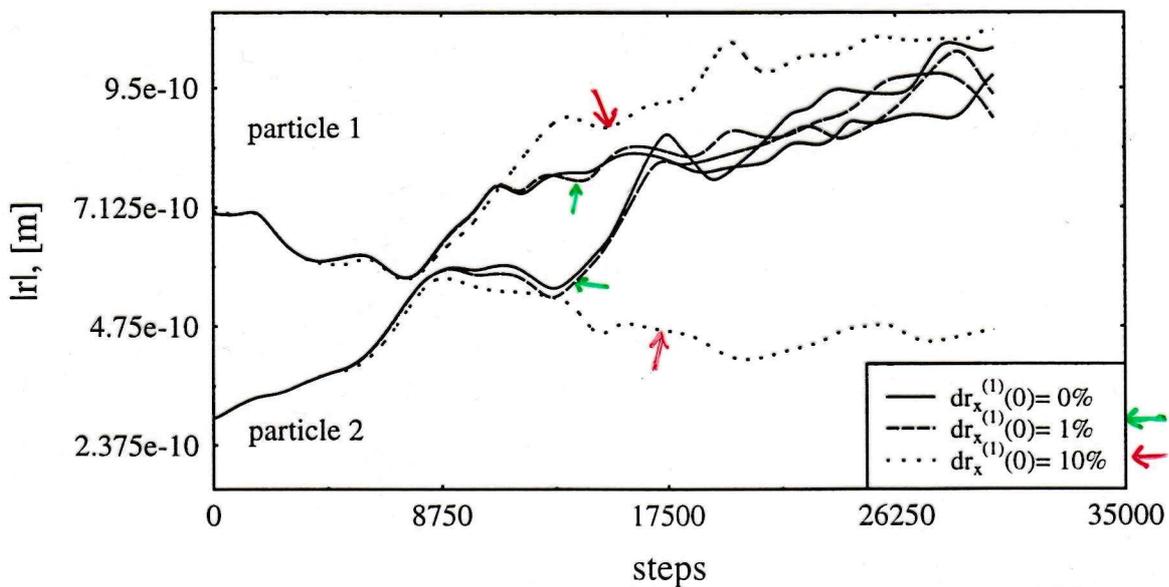
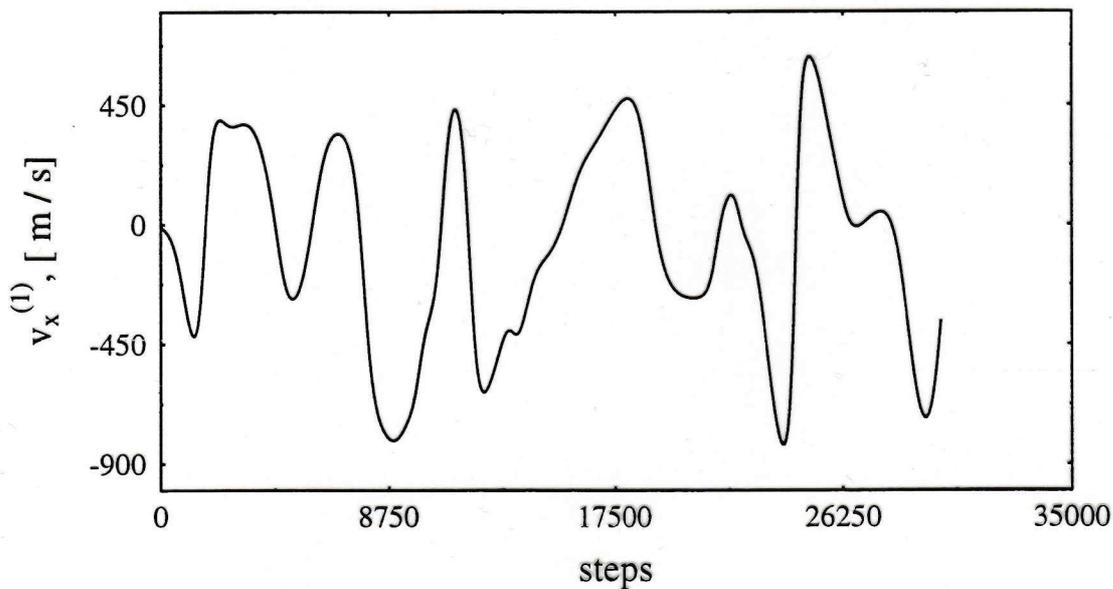
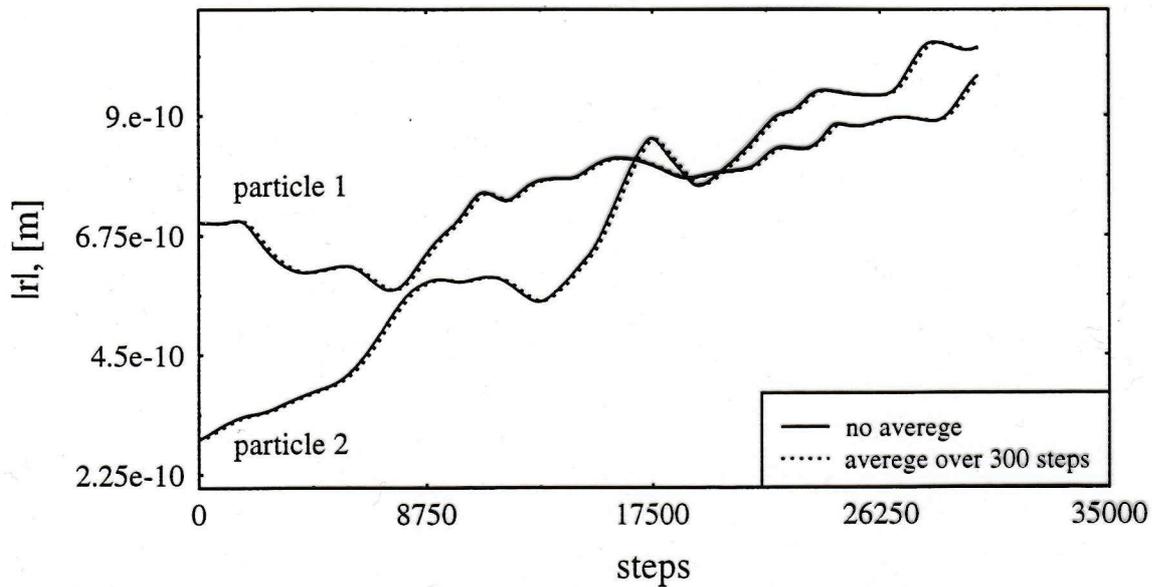
SECOND EDITION

John R. Taylor



Molecular Dynamics Simulation of Argon

$T(0) = 83.26$; $n = 34.97 \text{ Mol/cm}^3$; Lennard-Jones potential; $N = 50$; $dt = 0.1 \text{ fs}$;



Das Ende der Newtonschen Mechanik

Die Zerstörung des SSS

- 1925, W. Heisenberg: Präzisions-Modellierung eines Wasserstoff-Atoms
† **Irreparabler Absturz des SSS**, [$\vec{r}(0)$ auf $10^{-20}m$, $\vec{p}(0)$ auf $10^{-15}kgm/s$]
- 1927, Erklärung durch "Unschärferelation": $\Delta r \Delta p \geq \hbar/2$,
L. De Broglie: Wellennatur der Mikro-Teilchen, $\lambda = h/p$
⇒ Teilchen-Zustand hat nur *statistischen* Sinn: $(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow |\psi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2$
- 1927, E. Schrödinger: **Newtonsche Gleichungen** für (\vec{r}, \vec{p}) ersetzt
durch Wellengleichung für $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$:
$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(t) = H \psi(t); \quad \psi(0) = \psi^{(0)}$$

Quantenstatistik von N-Teilchen-Systemen

N Teilchen: $\Rightarrow \psi \rightarrow \psi_{1\dots N}$, $H \rightarrow H_{1\dots N} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U_i + \sum_{j < i} V_{ij}$

- J. Bose/E. Fermi: Spinstatistik, (Anti-)Symmetrie der Wellenfunktion
- Multiple Mikrozustände $|\psi^{(1)}\rangle \dots |\psi^{(M)}\rangle$, stat. Gewichte $P^{(1)} \dots P^{(M)}$, $\sum_{k=1}^M P^{(k)} = 1$

J. von Neumann: Dichteoperator: $\rho \equiv \sum_{k=1}^M P^{(k)} |\psi^{(k)}\rangle \langle \psi^{(k)}|$

Enthält Wahrscheinlichkeiten für alle Mikro-
Zustände sowie Übergänge zwischen ihnen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho - [H, \rho] = 0$$

- N. Bogolyubov 1946 u.a.: Ableitung der Boltzmann-Gleichung
 - Verallgemeinerte quanten-kinetische Gleichungen (reversibel)
- ⇒ Klärung Korrespondenz Kinetik – klassische/Quanten-Mechanik

Zusammenfassung und Fazit

Das Schicksal der Newtonschen Mechanik

- ⇒ Verlust der materiellen Grundlage (SSS) für “Makro”-Simulationen
- ⇒ völlig unzweckmässig, ignoriert/verdeckt vorhandene Skalen-Hierarchie
- Sehr wertvoll für Gleichgewichtseigenschaften, z.B. in Gasen, Flüssigkeiten
 - ⇒ Prinzipielle Beschränkung auf klassische Systeme

Das Ende der Statistischen Physik[†]

- Statistische Physik hat hervorragende Resultate erbracht:
 - Gase, Flüssigkeiten, Festkörper, Kernmaterie, Chemie etc.
 - ⇒ Adäquater Zugang zu makroskopischen Eigenschaften
 - ⇒ Eliminierung irrelevanter (Einzelteilchen-)Freiheitsgrade

Konsequenzen der Computer-Revolution

[Leistungsfähigkeit noch weit entfernt von SSS]

- Enorme Möglichkeiten für gesamte Vielteilchen-Theorie, bei
 - ⇒ sinnvoller Ergänzung, Vergleich und Kombination von statistischen, mechanischen und analytischen (exakt lösbare Modelle) Methoden

† ist nicht in Sicht

Die Gegen-Argumente der Statistischen Physiker

(a) “Das geht nicht immer”

→ insbesondere Quanteneffekte nicht beschreibbar

~~(b) “Wir würden ja gern, aber es geht *praktisch* nicht”~~

(c) “Wir wollen das nicht”

→ unmittelbare Ausdehnung der mechanischen Beschreibungsweise
erschwert Erkennen von Naturgesetzen

→ Der Mensch ist mehr

als die Gesamtheit der in ihm steckenden Atome und Moleküle ...

Danksagung

Numerische Resultate:

- Volodya Golubnichy (Molekular-Dynamik)
- Valery Beskrovny (HNC)
- Dirk Semkat (Kadanoff-Baym)

Anregung:

- Willis Lamb Jr. (Gedankenexperiment)

Diskussion:

- Dietrich Kremp (MD-Kinetik)

1.5 Aufgaben

hier folgen die Aufgabenstellungen zu diesem Kapitel

Kapitel 2

Grundprinzipien der Statistischen Physik

2.1 Einführung

Der Ausgangspunkt sei ein mechanischer Mikrozustand $\Omega = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) \in \Gamma_{6N}$ aus dem $6N$ -dimensionalen Phasenraum. Gesucht ist die mikroskopische Dynamik $\Omega(t)$, die aus dem Anfangszustand Ω_0 folgt. Externe Einflüsse (Beispiel 1) werden zum Teil als zufällig modelliert (Konfiguration der Atome). Durch Mittelung über Konfigurationen erhalten wir eine mittlere Anfangsbedingung.

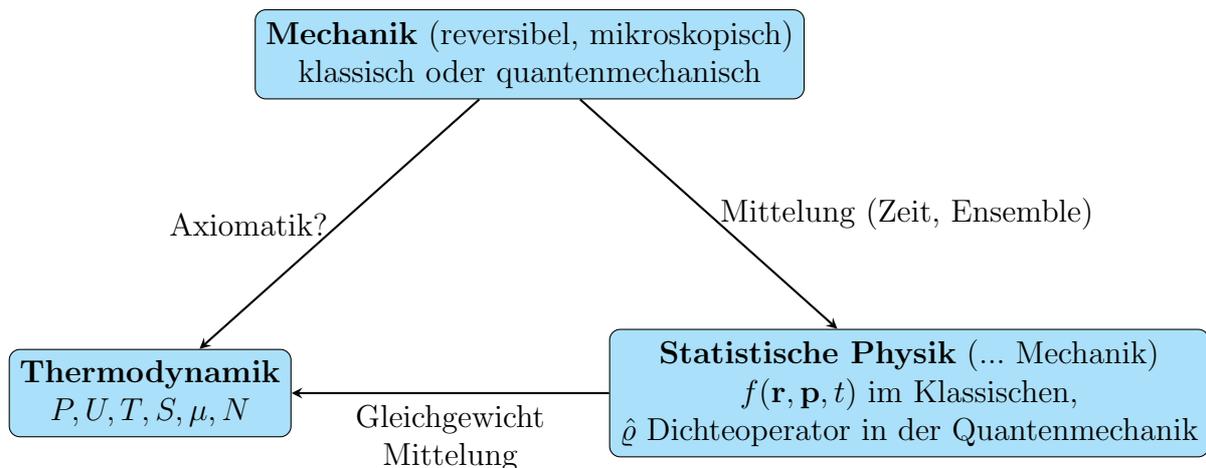


Abbildung 2.1: Zusammenfassung der Zusammenhänge zwischen der bereits bekannten Mechanik und den zwei Gebieten dieses Kurses: Thermodynamik und Statistische Physik.

2.2 Mathematischer Einschub: Wahrscheinlichkeitstheorie

2.2.1 Mathematische Definition des Wahrscheinlichkeitsraumes

In der Mathematik fußt die Wahrscheinlichkeitstheorie auf dem Begriff des Maßraums und ist in diesem Sinne eine verallgemeinerte Volumenmessung. Ein Wahrscheinlichkeitsraum ist ein Maßraum und somit ein Tripel (Ω, \mathcal{A}, P) aus einer Grundmenge Ω (= „Elementarereignisse“), einer σ -Algebra \mathcal{A} (= „Ereignisse“) und einem Wahrscheinlichkeitsmaß P . Die Ereignisse sind Teilmengen von Ω , also $\mathcal{A} \subseteq \text{Pot}(\Omega)$, wobei Pot die Potenzmenge notiert. σ -Algebren enthalten

Ω und \emptyset und sind abgeschlossen unter abzählbar unendlicher Vereinigung,

$$A_1, A_2, \dots \in \mathcal{A} \quad \Rightarrow \quad \bigcup_{i=1}^{\infty} A_i \in \mathcal{A},$$

sowie unter Komplementbildung: $A \in \mathcal{A} \longrightarrow \bar{A} \in \mathcal{A}$.¹ Die Abgeschlossenheit unter abzählbar unendlichen (oder endlichen) Schnitten folgt aus diesen zwei Axiomen. Das Wahrscheinlichkeitsmaß ist nun eine Abbildung $P : \mathcal{A} \rightarrow [0, 1]$, die jedem Ereignis eine Wahrscheinlichkeit zuordnet. Dabei gilt $P(\Omega) = 1$ und für A_1, A_2, \dots disjunkt:

$$P\left(\bigcup_{i=1}^{\infty} A_i\right) = \sum_{i=1}^{\infty} P(A_i).$$

Die Wahrscheinlichkeit sich gegeneinander ausschließender Ereignisse ist also additiv.

2.2.2 Konkretisierung, weitere Definitionen

Als **Beispiel** betrachten wir einen Würfel. Die Elementarereignisse sind hier die Würfe der Augenzahlen 1 bis 6. Bei einem fairen Würfel beträgt die Wahrscheinlichkeit für jede Zahl genau $P(\{i\}) = 1/6$. Dies sind also zugleich auch Ereignisse. Zudem sind aber auch alle denkbaren Vereinigungen dieser Elementarereignisse selbst wieder Ereignisse, z.B. $A = \{1, 3, 5\}$, das Ereignis, eine ungerade Zahl zu würfeln.

Zwei besondere Ereignisse, die es in jedem Wahrscheinlichkeitsraum gibt, erhalten Namen: Einmal $S = \Omega$, das sichere Ereignis mit $P(S) = 1$, und das unmögliche Ereignis $U = \emptyset = \bar{S}$ mit $P(U) = 0$. (Beim Würfel unmöglich: Irgendetwas muss stets eintreffen.)

Indem wir in der Definition des Maßes $A_i = \emptyset$ für $i \geq 3$ wählen, erhalten wir eine nützliche schwächere Version,

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B), \quad \text{für } A, B \text{ disjunkt (einander ausschließend)}. \quad (2.1)$$

Damit erhalten wir für komplementäre Ereignisse A, \bar{A} wegen $S = A \cup \bar{A}$ sowie $A \cap \bar{A} = \emptyset$:

$$P(A) + P(\bar{A}) = P(A \cup \bar{A}) = P(S) = 1.$$

Für nicht-disjunkte Ereignisse erhalten wir in Glg. (2.1) einen Korrekturterm², um Doppelzählung zu verhindern (vgl. mit Volumina, die man sonst doppelt zählen würde)

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B).$$

Wir definieren die **bedingte Wahrscheinlichkeit** „ B gegeben A “ durch

$$P(B|A) := \frac{P(B \cap A)}{P(A)},$$

welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass B eintritt, sofern bekannt ist, dass A bereits eingetreten ist. Damit lässt sich auch schreiben

$$\begin{aligned} P(A \cap B) &= P(B|A)P(A) \\ &= P(A|B)P(B). \end{aligned}$$

¹In der Literatur wird oft auch A^C statt \bar{A} geschrieben.

²Dies ist ein Spezialfall der allgemeineren *Siebformel von Sylvester*.

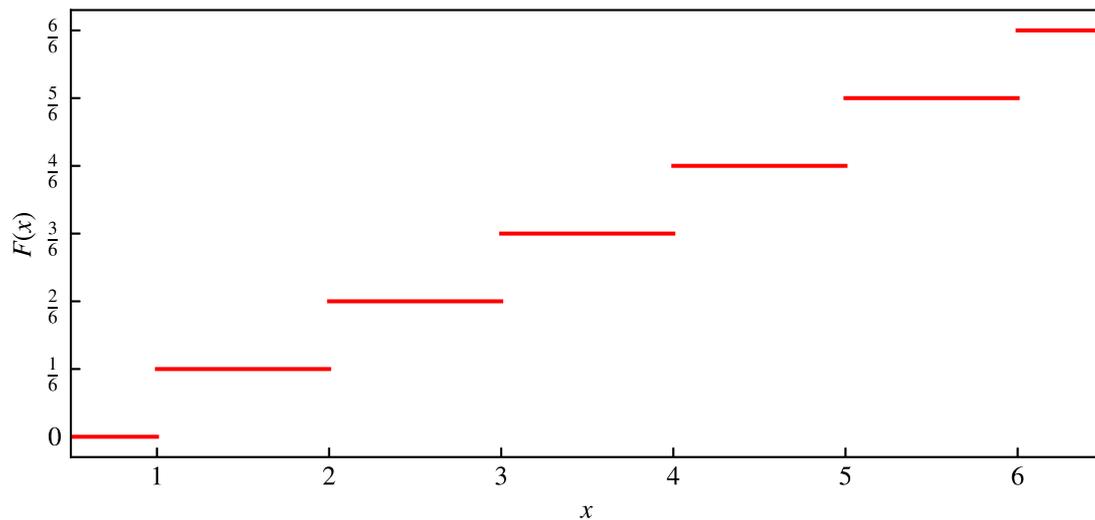


Abbildung 2.2: Verteilungsfunktion für einen fairen Würfel.

Wir nennen zwei Ereignisse $A, B \in \mathcal{A}$ **stochastisch unabhängig**, wenn $P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B)$ gilt. Diese Annahme ist in der Physik zum Beispiel in Systemen mit Molekülen ohne Wechselwirkung (Modell!) gerechtfertigt: Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort \mathbf{r}_1 zu finden ist dann unabhängig davon, ein anderes Teilchen am Ort \mathbf{r}_2 zu finden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch gern von „idealen Systemen“ (ideales Gas, ideale Flüssigkeit etc.).

2.2.3 Wahrscheinlichkeitsverteilung und Wahrscheinlichkeitsdichte

Oft ist man überhaupt nicht an der gesamten Information interessiert, die Ω enthält. In einem physikalischen Vielteilchensystem könnte dies zum Beispiel der \mathcal{R}^{6N} sein, der alle denkbaren Phasenraumkoordinaten enthält. Was jedes einzelne Teilchen genau tut, ist für makroskopische Fragen unerheblich. Aus diesem Grund betrachtet man oft **Zufallsvariablen**. Zufallsvariablen sind Abbildungen $X : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ aus dem Maßraum in die reellen Zahlen³ so, dass $X^{-1}(A) \in \mathcal{A}$ ist für jede offene oder abgeschlossene (oder halboffene) Teilmenge von \mathbb{R} ist. X könnte zum Beispiel die mittlere kinetische Energie sein, oder das Ergebnis eines Würfelwurfs.

Wir definieren nun die Verteilungsfunktion einer reellen Zufallsvariable durch $F(x) = P(X \leq x) := P(\{\omega \in \Omega \mid X(\omega) \leq x\})$. Am Beispiel des Würfelwurfs, Abb. 2.2, erhalten wir eine Erhöhung von F bei $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Es ist leicht ersichtlich, dass $\lim_{x \rightarrow -\infty} F(x) = 0$ sowie

$$\lim_{x \rightarrow \infty} F(x) = 1$$

Wir sagen, dass X eine Wahrscheinlichkeitsdichte besitzt, falls $F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx$ für eine reelle Funktion f . Ist F differenzierbar, haben wir $f(x) = \frac{dF(x)}{dx}$. Formal betrachten wir auch bei diskreten Verteilungen Dichten, die dann δ -Funktionen erhalten. Am Beispiel des Würfels:

$$f(x) = \sum_{i=1}^6 \delta(x - i).$$

Beispiel 2: Betrachte Gasmoleküle mit Geschwindigkeiten $-\infty < v_x < \infty$. Es gilt

$$\lim_{v_x \rightarrow \infty} F(v_x) = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x)$$

³Oder einen anderen Messraum, wie \mathbb{R}^d s. Literatur.

Die Interpretation lautet: $f(v_0) \cdot dv = dP(v_0) = dF(v_0)$. Dabei ist dP das Wahrscheinlichkeits-element⁴. F kann als kumulative Wahrscheinlichkeit interpretiert werden. Sind wir zum Beispiel an der Wahrscheinlichkeit $P(v_a \leq v \leq v_b)$ interessiert, können wir dies im Fall, dass F stetig ist, schreiben als $P(v_a \leq v \leq v_b) = F(v_b) - F(v_a)$.⁵ Die Dichte f bzw. die Verteilungsfunktion F enthalten viele wichtige Vierteilcheneigenschaften, z.B: \bar{v} , $\overline{E_{\text{kin}}}$ und viele weitere.

2.2.4 Erwartungswert (Mittelwert)

Der **Erwartungswert** ist definiert als

$$\langle X \rangle = \int x dP_X(x).$$

Insbesondere können wir hier $dP_X(x) = f_X(x)dx$ aus dem vorigen Abschnitt einsetzen. Dies kann auch als Grenzfall $M \rightarrow \infty$ des **arithmetischen Mittelwerts** aus M unabhängigen Wiederholungen, erzeugt werden:

$$\bar{x} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_i = \sum_{j=1}^N \frac{N_j}{M} x_j \longrightarrow \sum_{j=1}^N P_j \tilde{x}_j.$$

Dabei wurde im zweiten Schritt N_j eingeführt, welches zählt, wie oft der Messwert x_j gemessen wurde. N ist die Anzahl der betrachteten möglichen Messwerte.

Der Erwartungswert lässt sich auch auf abgeleitete Observable $g(v)$ verallgemeinern,

$$g(v) \longrightarrow \bar{g} = \int_{-\infty}^{\infty} dv g(v) f(v).$$

Wichtig sind zum Beispiel die Potenzen $g(v) = v^n$. Ein prominentes Beispiel ist die kinetische Energie, $\frac{v^2}{2m}$.

2.2.5 Mittlere Schwankung, Fluktuation, Varianz, Standardabweichung

Oft ist die Information, die im Erwartungswert enthalten ist, nicht ausreichend, schließlich treffen im Allgemeinen alle anderen möglichen Messwerte ebenfalls auf. Die erste Zusatzinformation ist gegeben durch die **Varianz**, bzw. deren Quadratwurzel, die **Standardabweichung**. Diese ist gegeben durch

$$\mathbb{V}_X = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2,$$

wo das Quadrat zunächst ausmultipliziert und anschließend die Linearität des Erwartungswertes genutzt wurde. Im diskreten Fall bedeutet dies

$$\mathbb{V}_X = \sum_{i=1}^k P_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k P_i x_i \right)^2,$$

sowie im kontinuierlichen Fall

$$\mathbb{V}_X = \int dx f(x) \cdot x^2 - \left(\int dx f(x) \cdot x \right)^2.$$

⁴In der Stochastik ist dies formal ein Bildmaß, oder das Wahrscheinlichkeitsmaß zur Zufallsgröße „Geschwindigkeit“

⁵Für nichtstetiges F , d.h. F hat Sprünge und ist insbesondere nicht differenzierbar, müssen wir genauer den unteren Limes betrachten, $F(v_b) - \lim_{v \rightarrow v_a-} F(v)$

Am Beispiel des Würfels finden wir den Mittelwert $\bar{X} = 3.5$ und die Varianz $\mathbb{V}_X = \frac{35}{12}$. Die Standardabweichung $\sigma_X = \sqrt{\mathbb{V}_X}$ charakterisiert die Breite der Verteilung und ist beim Würfel gegeben durch 1.71.

Oft ist auch die relative Schwankungsbreite von Interesse, $u_X = \frac{\sigma_X}{\langle X \rangle}$. Beim Würfel erhalten wir $u_X \approx 0.49$. Dieser vergleichsweise große Wert ist bedingt durch die breite Verteilung von $f(v)$ (bzw. P_i).

2.3 Fluktuationen in makroskopischen Systemen

In diesem Abschnitt betrachten wir „große“ Systeme. Ob ein System groß ist, muss stets in Relation zu einer anderen Größe betrachtet werden. Hier betrachten wir ein System, welches unterteilt ist in N identische Teilsysteme und betrachten die zuvor eingeführten Kennzahlen \bar{x}, σ_x, u_x einer Zufallsgröße x . Wir unterscheiden bei Vielteilchen-Zufallsgrößen zwischen *extensiven* und *intensiven* Größen. *Extensiv* heißt eine Größe dabei, falls sie additiv ist, d.h. mit der Vergrößerung des Systems linear skaliert. Dies ist zum Beispiel der Fall bei der Energie, Teilchenzahl, oder beim Volumen. Zu den intensiven Größen zählen Temperatur oder Druck. Angenommen, wir haben bereits die Mittelwerte \bar{x}_l der Teilsysteme einer extensiven Größe x ermittelt. Dann ergibt sich für den Erwartungswert des Gesamtsystems

$$\bar{x} = \sum_{l=1}^N \bar{x}_l \sim N,$$

wobei $\sim N$ eine Eigenschaft der extensiven Größe ist. Für die Schwankung ergibt sich

$$\sigma_x^2 = \langle x - \bar{x} \rangle^2 = \left\langle \left(\sum_{l=1}^N \Delta x_l \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{l=1}^N \Delta x_l \cdot \sum_{k=1}^N \Delta x_k \right\rangle = \left\langle \sum_{l=1}^N (\Delta x_l)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{l,k \\ l \neq k}} \Delta x_l \cdot \Delta x_k \right\rangle.$$

Dabei haben wir die verschobene Zufallsvariable $\Delta x_l = x_l - \bar{x}_l$ genutzt. Wenn die Ereignisse in allen Teilsystemen statistisch unabhängig sind, dann geht der letzte Teil gegen 0. Dann folgt

$$\sigma_x^2 = \sum_{l=1}^N \sigma_{x,l}^2 \sim N.$$

Damit folgt für die **relative Fluktuation** im Gesamtsystem

$$u_x = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

ihre relative Wichtigkeit nimmt ab.

Diskussion: Für makroskopische Systeme ($N \sim 10^{23}$) ist diese Situation sehr gut gerechtfertigt. Allerdings gibt es auch wichtige Ausnahmen:

1. Ein Beispiel für abhängige Ereignisse in Teilsystemen findet man in Festkörpern (und Flüssigkeiten): Lenkt man ein Atom (oder eine Gruppe von Atomen) aus, so erzeugt dies eine Gitterschwingung (kollektive Anregung/kollektive Mode) und beeinflusst damit auch weit entfernte Atome. Damit sind verschiedene Teilsysteme miteinander gekoppelt (korreliert), siehe Skizze in Abb. 2.3.

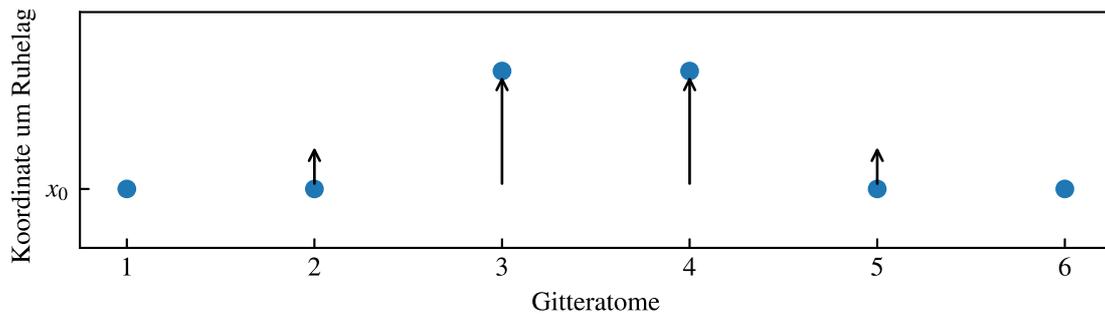


Abbildung 2.3: In wechselwirkenden Systemen wie Festkörpern beeinflussen sich die Gitteratome durch Schwingungen auch über lange Distanzen: Hier bewirken die ausgelenkten Atome auf Positionen 3 und 4 eine Auslenkung der nächsten Nachbarn, die sich weiter fortsetzen wird.

2. Ein anderes Beispiel ist gegeben durch Quantenkohärenz/Verschränkung). Bei sehr niedrigen Temperaturen können dann die Wellenfunktionen der Teilchen in benachbarten Systemteilen einander überlappen und eine verschränkte Gesamtwellenfunktion bilden. Dann sind beide Teile nicht mehr unabhängig und man spricht von Quantenkorrelationen.
3. In der Nähe von bei Phasenübergängen beobachtet man spontanes Anwachsen von “Kritischen Fluktuationen”. Auch hier werden Gruppen von Teilchen gemeinsam angeregt und bilden z.B. Tropfen bei der Kondensation eines Gases oder magnetische Domänen beim Übergang eines Festkörpers in den ferromagnetischen Zustand. Die Reichweite dieser kollektiven Moden kann dabei sehr groß sein (“long range order”) und wiederum mehrere Systemteile umfassen.

2.4 Random walk und Binomialverteilung

Der Random walk ist eine Modellierung eines gedächtnislosen Zufallsprozesses, die ein Teilchen durch den \mathbb{R}^d führt. In der allgemeinsten Variante betrachtet man eine Folge (Z_1, Z_2, \dots) von identisch und unabhängig verteilten⁶ Zufallsgrößen, die jeweils die Wahrscheinlichkeit für verschiedene Schrittweiten beschrieben. Der „zeitabhängige“ Ort ist dann gegeben durch die Zufallsgröße

$$X_n = x_0 + \sum_{j=1}^n Z_j.$$

Der random Walk ist ein Beispiel für einen sogenannten *Markov*-Prozess, was bedeutet, dass der nächste Schritt nicht abhängig von allen vorigen ist: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schrittweite eines Schrittes Z_j ist per Definition komplett unabhängig von allen vorher getätigten Schritten. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ortes X_j hingegen ist direkt davon abhängig, wo das Teilchen beim $j - 1$ -ten Schritt gefunden wurde.

Von besonderem Interesse sind hier noch diskrete Random walks mit

$$P(Z_j = 1) = p, \quad P(Z_j = 0) = 1 - p.$$

Um nach N Schritten den Ort $k \in \mathbb{N}_0$ mit $0 \leq k \leq N$ zu erreichen, müssen von den N Schritten genau k Schritte „nach rechts“, d.h. $Z_j = 1$ getätigt werden, sowie $N - k$ Schritte mit $Z_j = 0$.

⁶In der Literatur werden solche Zufallsvariablen oft mit *iid* für independent and identically distributed bezeichnet.

Ein solcher Pfad ist gegeben durch

$$\underbrace{(1, 1, 1, \dots, 1, 1)}_{k\text{-mal}}, \underbrace{(0, 0, 0, \dots, 0, 0)}_{N-k\text{-mal}} \quad (2.2)$$

und besitzt die Wahrscheinlichkeit $P = p^k(1-p)^{N-k}$. Allerdings ist dies nicht der einzige Pfad, der zum Ort k führt: Für jede Permutation $\sigma \in S_N$ auf N Elementen führt

$$\sigma(1, 1, 1, \dots, 1, 1, 0, 0, 0, \dots, 0, 0)$$

zu einer anderen Schrittfolge, die zum selben Ort führt, denn die Anzahl der Schritte jeweils bleibt dieselbe. Insgesamt existieren $N!$ Permutationen auf N Elementen.

Nun müssen wir aber beachten, dass bei nicht-unterscheidbaren Schritten, wie zum Beispiel die 1-en untereinander, viele Permutationen effektiv gar keine andere Schrittfolge ergeben. Zum Beispiel: Wenn σ lediglich Vertauschungen innerhalb der ersten k Elemente vornimmt, erhalten wir, angewandt auf die Folge aus Glg. (2.2), die exakt selbe Schrittfolge. Um hierfür Rechnung zu tragen, werden alle Permutationen, die in dieser Weise das Ergebnis nicht beeinflussen, miteinander identifiziert. (In der abstrakten Algebra entspricht dies einer Faktorgruppe, vgl. Homomorphiesatz.) Dies entspricht wiederum den Permutationen auf den nicht-unterscheidbaren 1-en, was uns erlaubt, die Anzahl der Permutationen effektiv um einen Faktor $k!$ zu reduzieren. Komplet analog können wir aber auch alle Permutationen miteinander identifizieren, die 0-en miteinander vertauschen, was uns erlaubt, die Zahl der Permutationen um einen Faktor $(N-k)!$ zu reduzieren.

Zusammengefasst: Für k aus N Schritten nach rechts gibt es

$$\frac{N!}{k!(N-k)!} =: \binom{N}{k}$$

Möglichkeiten. Allgemeiner ist dies die Anzahl Möglichkeiten, aus N Teilchen genau k auszuwählen, ohne Beachtung der Reihenfolge. Eine andere Interpretation ist die Anzahl Möglichkeiten, k identische Gegenstände auf N Fächer aufzuteilen, welche aber nur maximal einen Gegenstand aufnehmen können. Damit erhalten wir die Wahrscheinlichkeit für den Ort k , für $x_0 = 0$,

$$P(X_N = k) = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}.$$

Diese Verteilung wird auch **Binomialverteilung** genannt. Die Verteilung von X_1 trägt auch den Namen **Bernoulliverteilung**.

2.5 Gauss-Verteilung

Die Gauss-Verteilung (auch Normalverteilung genannt) ist eine wichtige kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche durch zwei Parameter bestimmt wird,

$$f_{\mu,\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right).$$

Dabei wird μ der Mittelwert und σ die Standardabweichung bzw. σ^2 die Varianz der Normalverteilung. Die Sinnhaftigkeit dieser Bezeichnung lässt sich leicht nachrechnen (Übung), d.h. die Parameter haben tatsächlich diese Bedeutung,

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_f &= \mu \\ \langle (x - \mu)^2 \rangle_f &= \sigma^2. \end{aligned}$$

Die Verteilung $f_{0,1}(x)$ zu $\mu = 0$ und $\sigma = 1$ trägt den besonderen Namen **Standardnormalverteilung**. Die Normalverteilung tritt an vielen Stellen in der Natur unmittelbar auf (z.B. Maxwellverteilung für die Geschwindigkeitsverteilung in einem klassischen Gas im Gleichgewicht), besitzt aber noch eine fundamentalere Bedeutung durch den zentralen Grenzwertsatz, der Gegenstand des nächsten Kapitels ist.

2.6 Zentraler Grenzwertsatz

Wir stellen uns die Frage, was passiert, wenn wir eine Messgröße X_1 haben, die Messung N mal wiederholen (führe Messgrößen X_2, X_3, \dots, X_N ein, unabhängig und identisch verteilt), und die gemessenen Werte mitteln. Wir sind also an der Messgröße

$$\frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$$

interessiert. Tatsächlich stellt sich heraus, dass wir das anschaulichste Ergebnis erhalten, wenn wir unsere **standardisierte Summe** etwas anders definieren, nämlich

$$S_N = \sum_{i=1}^N Z_i = \sum_{i=1}^N \frac{X_i - \mu}{\sqrt{N}\sigma}.$$

Dabei wird implizit angenommen, dass der Erwartungswert μ und die Standardabweichung σ existieren.⁷

Die Aussage des zentralen Grenzwertsatzes von Lindeberg-Lévy ist nun, dass die Verteilungsfunktion punktweise

$$F_N(x) = P(S_N \leq x) \rightarrow \text{erf}(x)$$

geht für $N \rightarrow \infty$, wobei erf die Gauss'sche Fehlerfunktion notiert mit $\text{erf}(x) = \int_{-\infty}^x d\tilde{x} f_{0,1}(\tilde{x})$. Falls X_i selbst eine Dichte besitzt, d.h. keinen diskreten Anteil besitzt, lässt sich dies auch so deuten, dass die Dichte der standardisierten Summe gegen die Dichte der Gaußverteilung (punktweise) konvergiert.

Einen Beweis kann man z.B. über die **charakteristische Funktion** führen: So wird in der Stochastik die Größe

$$\varphi(\omega) = \langle e^{-i\omega x} \rangle$$

bezeichnet. Bei einer Verteilung mit Dichte entspricht dies einfach der Fouriertransformation. Bei diskreten Anteilen gibt es in φ noch weitere Beiträge. Es lässt sich elementar mit Mitteln aus Analysis III zeigen, dass eine Folge von Zufallsgrößen (hier S_N) gegen eine andere Zufallsgröße S in Verteilung konvergiert genau dann, wenn die charakteristischen Funktionen der S_N punktweise gegen die charakteristische Funktion von S konvergiert. Diese Hilfsaussage möchten wir hier nicht beweisen, aber nutzen sie für einen Beweis des zentralen Grenzwertsatzes.

Eine weitere wichtige Aussage, die wir nutzen werden, betrifft die Summe von unabhängigen Zufallsvariablen: Seien X und Y unabhängige Zufallsgrößen. Dann gilt

$$\langle e^{i\omega(X+Y)} \rangle = \langle e^{i\omega X} \rangle \langle e^{i\omega Y} \rangle. \quad (2.3)$$

(Das Auseinanderziehen des Erwartungswertes und der Exponentialfunktion ist wegen der stochastischen Unabhängigkeit möglich.)

⁷Dies ist nicht selbstverständlich: Man betrachte z.B. die Dichte $\frac{1}{\pi} \frac{1}{1+x^2}$, bei kein Momentenintegral konvergent ist. Diese Verteilung heißt auch Cauchy-Verteilung.

Nun untersuchen wir, wie die charakteristische Funktion von Z_i aufgebaut ist:

$$\begin{aligned}\varphi_1(\omega) &= \langle e^{i\omega Z_i} \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (i\omega)^k \langle Z_i^k \rangle = 1 - \frac{\omega^2}{2} \langle Z_i^2 \rangle + \dots \\ &= 1 - \frac{\omega^2}{2} \frac{1}{N} + \mathcal{O}(N^{-2}).\end{aligned}$$

Mit $S_N = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_N$ finden wir dank Gleichung (2.3) die charakteristische Funktion φ_N von S_N , (vernachlässige die kleineren Terme $\mathcal{O}(N^{-2})$)

$$\varphi_N(\omega) = \left(1 - \frac{\omega^2}{2N}\right) \left(1 - \frac{\omega^2}{2N}\right) \dots \left(1 - \frac{\omega^2}{2N}\right) = \left(1 - \frac{\omega^2}{2N}\right)^N \longrightarrow e^{-\omega^2/2}.$$

Dabei wurde im letzten Fall die Exponentialfunktion aus der Folge identifiziert. Der Ausdruck auf der rechten Seite ist aber die charakteristische Funktion der Standardnormalverteilung. Aus der ersten Hilfsaussage folgt nun, dass S_N gegen eine Standardnormalverteilung in Verteilung konvergiert.

Anmerkung: Für die standardisierte Summe teilt man durch \sqrt{N} . Beim arithmetischen Mittel teilt man durch N , sodass man aus dem zentralen Grenzwertsatz direkt erhält, dass **mittlere Fehler des Mittelwertes** wie $1/\sqrt{N}$ abfällt. Dies ließe sich aber auch elementar zeigen. Das arithmetische Mittel wird für viele Messwiederholungen Gaußverteilt, wobei die Breite immer geringer wird. Da der Erwartungswert des arithmetischen Mittels unabhängig von N ist, folgt hieraus, dass die relativen Fluktuationen bei Messwiederholung und Mittelung stets gegen 0 gehen, sofern der Erwartungswert nicht 0 ist.

2.7 Phasenraum. Gibbs-Verteilung. Liouville-Gleichung. Gleichgewichts-Verteilung

Ziel: Unser Ziel ist nun die Überführung der klassischen Mechanik (deterministisch, "exakt") in eine Wahrscheinlichkeits-Beschreibung. Insbesondere geht es um:

- Definition einer Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum f_N^D .
- Statistische Mittelung von f_N^D (Ensemble, Berücksichtigung von Umgebungseinflüssen, etc.)
- Dies führt uns auf eine gemittelte Größe $f_N = \langle f_N^D \rangle$ – die Gibbsverteilung. Für diese werden wir eine Bewegungsgleichung finden – die Liouville-Gleichung.
- Wir klären die Struktur von f_N im thermodynamischen Gleichgewicht auf.

2.7.1 Wahrscheinlichkeitsbeschreibung der klassischen Mechanik

In der Mechanik sei ein System mit N identischen Teilchen beschrieben durch ihre Phasenraumkoordinaten $\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\} = \Omega(t) \in \Gamma_{6N}$. Bei zufälligen Anfangsbedingungen $\Omega(0)$ werden auch die Trajektorien als zufällige Ereignisse aufgefasst. $\Omega(t)$ folge aus $\Omega(0)$ durch die Newton'schen Gleichungen, der quantenmechanische Fall wird später separat behandelt.

Diese sehr feine Beschreibung soll nun in eine Wahrscheinlichkeitsdichte F_N^D überführt werden, und zwar tun wir dies in Analogie zur Elektrodynamik: Punktteilchen werden dort beschrieben durch

$$f_1(\mathbf{r}, t) := \frac{Q}{Q}(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t)).$$