

Vorwort zur vierten Auflage

Gegenüber der dritten Auflage wurden etwa dreißig Prozent des Textes umgearbeitet oder neugeschrieben. Insbesondere die mehr abstrakten Kapitel des ersten Teiles über die Grundlagen der Statistischen Mechanik wurden mit Beispielen angereichert. Bei der Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wurden die Unterschiede zwischen „inneren“ und „äußeren“ Variablen noch deutlicher als bisher herausgearbeitet.

Aus aktuellem Anlaß wurden zwei neue Abschnitte über Bose-Einstein-Kondensation und Laserkühlung aufgenommen.

Meinem Kollegen und Freund Peter Vogel danke ich für viele Verbesserungsvorschläge, Herrn Dr. Berndt Gammel für die Anfertigung einer Reihe neuer Abbildungen und für seine Hilfe beim Korrekturlesen.

Dem Springer-Verlag danke ich für die angenehme und flexible Zusammenarbeit.

München, Januar 1996

W. Brenig

3. Grundbegriffe der Statistik

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Größen der statistischen Mechanik definiert und diskutiert. Wir beginnen aus pädagogischen Gründen mit der klassischen Physik und gehen dann im zweiten Abschnitt zur Quantenmechanik über.

3.1 Klassische Statistik

In der klassischen Mechanik ist der Zustand eines Systems von N Massenpunkten vollständig festgelegt durch Angabe der Impulse p_n und Orte x_n ($n = 1, \dots, N$) aller Teilchen. Wir kürzen diesen Satz von Zahlen durch (p, x) ab. Jedes System wird so durch einen Punkt im $6N$ -dimensionalen (p, x) -Raum, dem sog. Phasenraum oder Γ -Raum, [3.1] repräsentiert. Seien nun $(p^{(i)}, x^{(i)})$ die Werte des i -ten Systems in einer statistischen Gesamtheit, dann ist der Mittelwert einer Größe $A(p, x)$ offenbar gegeben durch

$$\langle A \rangle = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I A(p^{(i)}, x^{(i)}) . \tag{3.1}$$

Dafür kann man unter Einführung der Häufigkeitsverteilung

$$\rho(p, x) = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I \delta(p - p^{(i)}) \delta(x - x^{(i)}) \tag{3.2}$$

auch schreiben

$$\langle A \rangle = \int A(p, x) \rho(p, x) d^{3N}p d^{3N}x . \tag{3.3}$$

Zum allgemeinen Fall gelangt man durch Einführung einer Verteilungsdichte $\rho(p, x)$ an Stelle von (3.2), die nur noch den folgenden Bedingungen genügt:

- 1) $\rho(p, x)$ ist reell ,
- 2) $\rho(p, x) \geq 0$, (3.4)
- 3) $\int \rho(p, x) d^{3N}p d^{3N}x = 1$.

Man kommt in etwa zu diesem Fall, ausgehend von (3.2), durch Betrachtung des Grenzfalles $I \rightarrow \infty$. Wir wollen uns mit den mathematischen Problemen

dieses Grenzübergangs nicht befassen. Dementsprechend betrachten wir kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen oft als Grenzwerte diskreter Häufigkeitsverteilungen und rechnen direkt mit (3.2).

Ähnlich kann man bei graphischen Darstellungen von Wahrscheinlichkeitsverteilungen vorgehen. Will man z. B. eine zweidimensionale Verteilung $\rho(p, x)$ der Impulse p und Koordinaten x von Teilchen, die sich in x -Richtung bewegen können, graphisch darstellen, so kann man dafür verschieden vorgehen. Zunächst einmal kann man die Funktion $\rho(p, x)$ in einem sog. 3-D-plot perspektivisch über der (p, x) -Ebene auftragen. Man kann aber auch nur die Linien $\rho(p, x) = \text{const}$ in der (p, x) -Ebene darstellen. Statt einer Numerierung der Höhenlinien kann man die Höhe auch durch Grauschattierungen oder Farben zwischen den Höhenlinien kennzeichnen. Oder aber - in Anlehnung an die obigen Überlegungen über diskrete Verteilungen - man kann die Grauschattierungen durch die Dichte diskreter Punkteverteilungen approximieren. In der software heutiger Computer gibt es normalerweise Verfahren zur Herstellung von Zufallszahlen mit bestimmten Verteilungen. Diese kann man sich zunutze machen um solche Punkteverteilungen numerisch und graphisch zu realisieren. Abb. 3.1 zeigt einige solche graphische Darstellungen im Vergleich.

Neben dem Mittelwert (3.3) einer Größe A betrachtet man häufig das sog. Schwankungsquadrat

$$(\Delta A)^2 \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 . \quad (3.5)$$

Die sog. relative Schwankung oder Streuung $\Delta A / \langle A \rangle$ ist ein Maß für die Abweichung der Größe A von ihrem statistischen Mittelwert: je kleiner sie ist, desto seltener befindet sich ein System der Gesamtheit in Zuständen, in denen die Größe A wesentlich von ihrem Mittelwert abweicht.

Man kann die Schwankungen von A noch mehr im einzelnen durch die vollständige Wahrscheinlichkeitsdichte $w(a)$ charakterisieren, welche aus $\rho(p, x)$ berechnet werden kann nach

$$w(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \int \rho(p, x) \delta(a - A(p, x)) d^{3N} p d^{3N} x . \quad (3.6)$$

Zur Herleitung dieser Gleichung geht man aus von (s. Abb. 3.1)

$$w(a) \Delta a = \int_{a < A(p, x) < a + \Delta a} \rho(p, x) d^{3N} p d^{3N} x . \quad (3.7)$$

Gleichung (3.6) ergibt sich daraus für $\Delta a \rightarrow 0$.

Betrachtet man neben A noch eine weitere Größe B , so kann man neben den Schwankungen der Größen A und B noch eine weitere „gemischte Schwankungsgröße“ definieren, die sog. Korrelation K_{AB} von A und B

$$K_{AB} = \langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle . \quad (3.8)$$

Anstelle von (3.8) benutzt man auch häufig die normierte Korrelation

$$\kappa_{AB} = \frac{K_{AB}}{\Delta A \Delta B} . \quad (3.9)$$

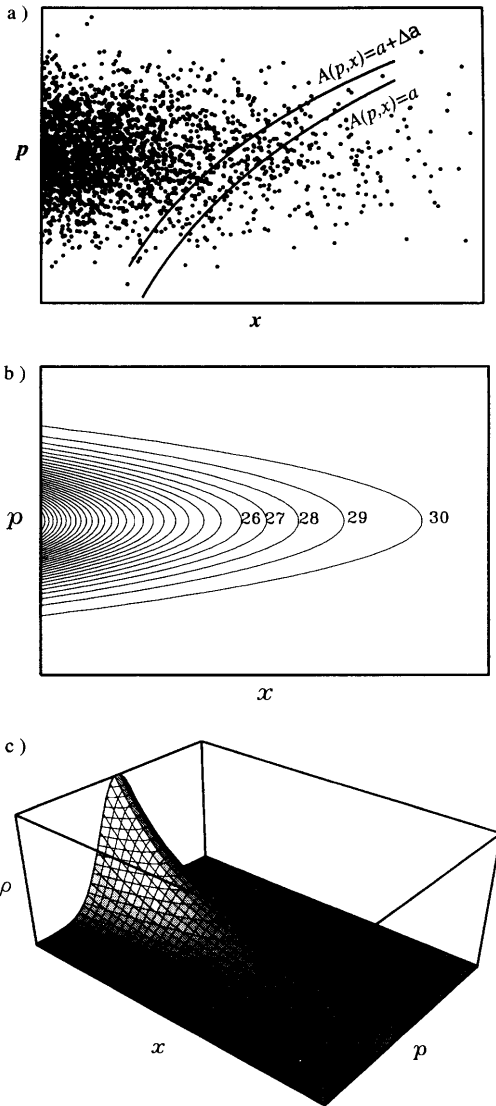


Abb. 3.1. Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(p, x) \propto \exp[-(p^2/(2m) + mgx)/kT]$ der Orte x und Impulse p eines Teilchens der Masse m im Schwerfeld mg der Erde bei der Temperatur T , dargestellt: a) durch die Häufigkeit von Punkten in der (p, x) -Ebene. Die Anzahl der Punkte zwischen den beiden Kurven $A(p, x) = a$ und $A(p, x) = a + \Delta a$ ist dann proportional zur Wahrscheinlichkeit $w(a)\Delta a$ einer Funktion $A(p, x)$, b) als Höhenlinienplot, c) Als 3-D-plot.

Sie stellt ein Maß für die gegenseitige Abhängigkeit der Schwankungen von A und B dar: Besteht in einer Gesamtheit die Tendenz, daß mit positiven (negativen) Abweichungen der Größe A vom Mittelwert $\langle A \rangle$, positive (negative) Abweichungen der Größe B gekoppelt auftreten, so ergibt sich eine positive Korrelation K_{AB} . Eine Kopplung negativer Abweichungen von A mit positiven Abweichungen von B (und umgekehrt) bewirkt ein negatives K_{AB} . Ein verschwindendes K_{AB} bedeutet dagegen, daß im Mittel keine derartigen Kopplungen bestehen (s. Abb. 3.2).

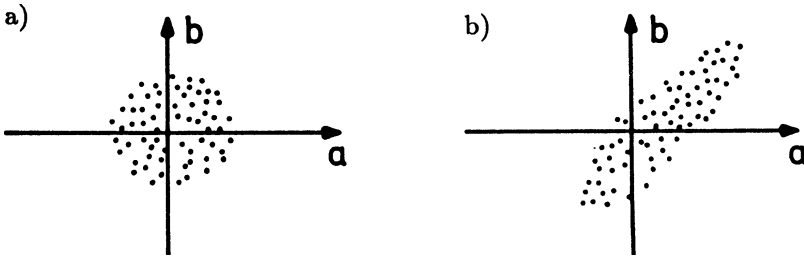


Abb. 3.2. Beispiele einer Verteilung $w(a, b)$ mit (a) verschwindender, (b) nichtverschwindender Korrelation K_{AB}

In Verallgemeinerung von (3.6) kann man eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der *beiden* Größen A und B definieren durch

$$w(a, b) = \langle \delta(a - A)\delta(b - B) \rangle . \quad (3.10)$$

Aus ihr erhält man nach Integration über jeweils eine der beiden Variablen nach (3.6) die Wahrscheinlichkeitsverteilung der jeweils anderen Variablen allein

$$w_A(a) = \int w(a, b) db ; \quad w_B(b) = \int w(a, b) da . \quad (3.11)$$

Auch die Korrelation läßt sich aus $w(a, b)$ nach (3.8) berechnen:

$$K_{AB} = \int (a - \langle A \rangle)(b - \langle B \rangle)w(a, b) da db . \quad (3.12)$$

Man bezeichnet die Größen A und B als *statistisch unabhängig*, falls $w(a, b)$ in ein Produkt

$$w(a, b) = w_A(a) w_B(b) \quad (3.13)$$

separiert. Man kann dann in (3.12) jede der beiden Integrationen getrennt für sich allein ausführen und erhält dann jeweils einen verschwindenden Beitrag. Statistisch unabhängige Größen besitzen also eine verschwindende Korrelation K_{AB} .

Der Begriff der statistischen Unabhängigkeit läßt sich auf mehrere Variable und auch auf Untersysteme verallgemeinern. Betrachten wir etwa zwei Untersysteme, gebildet aus den Teilchen $1, \dots, N_1$ und $N_1 + 1, \dots, N$, dann nennt man sie statistisch unabhängig, falls die Wahrscheinlichkeitsverteilung des aus beiden Systemen kombinierten Gesamtsystems ein Produkt der Verteilungen der beiden Untersysteme ist:

$$\rho = \rho_1 \times \rho_2 . \quad (3.14)$$

Dieser Begriff läßt sich in naheliegender Weise auf mehrere Untersysteme verallgemeinern. Wir werden sehen, daß statistische Unabhängigkeit normalerweise dann vorliegt, falls man von energetischer Wechselwirkung zwischen den Untersystemen absehen kann.

3.2 Quantenstatistik

Nach der Quantentheorie ist der Zustand eines Systems vollständig festgelegt durch Angabe eines Vektors $|>$ im Hilbertraum, z.B. in der Ortsdarstellung durch eine Schrödingersche Wellenfunktion

$$\Psi(x_1, \dots, x_{3N}) = \langle x_1, \dots, x_{3N} | >$$

Der fundamentale Unterschied zwischen dieser Festlegung und der klassischen Beschreibung liegt darin, daß von vornherein nur eine statistische Beschreibung möglich ist, auch für Systeme mit wenigen Freiheitsgraden. Die klassischen Orts- und Impulsvariablen eines Systems sind von vornherein in dem Rahmen unbestimmt, der durch die Heisenbergsche Unschärferelation gegeben ist. Zusätzlich zu dieser Unbestimmtheit gibt es jedoch i. allg. noch eine weitere, die man in Parallele zur klassischen Statistik setzen kann: Diese liegt dann vor, wenn der Zustandsvektor $|>$ nicht mit Sicherheit bekannt ist. In diesem Fall betrachtet man das System wieder als Bestandteil einer statistischen Gesamtheit von Systemen $1, \dots, i, \dots, I$, die sich in den Zuständen $|i>$ befinden mögen. Wir wollen voraussetzen, daß die Vektoren $|i>$ normiert sind. Der quantenmechanische Erwartungswert eines Operators A im i -ten System ist dann gleich $\langle i | A | i \rangle$. Der Mittelwert, gemittelt über alle Systeme der Gesamtheit, ist dann also

$$\langle A \rangle = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I \langle i | A | i \rangle . \quad (3.15)$$

Die Zustände $|i>$ sind dabei i. allg. keineswegs linear unabhängig oder stehen gar orthogonal aufeinander. Sie brauchen nicht einmal alle verschieden zu sein. Zerlegt man sie nach einem vollständigen Orthonormalsystem $|\nu>$, $\nu = 1, \dots, \infty$, in der Form $|> = \sum |\nu\rangle \langle \nu|>$, so kann man (3.15) schreiben als

$$\langle A \rangle = \frac{1}{I} \sum_{\mu, \nu=1}^{\infty} \sum_{i=1}^I \langle \mu | A | \nu \rangle \langle \nu | i \rangle \langle i | \mu \rangle . \quad (3.16)$$

Diese Gleichung läßt sich nach von Neumann [3.2] durch Einführung des sog. *statistischen Operators* ρ sehr viel übersichtlicher schreiben in der Form

$$\langle A \rangle = \sum_{\mu=1}^{\infty} \langle \mu | A \rho | \mu \rangle = Sp(A\rho) \text{ mit } \rho = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I |i\rangle \langle i| . \quad (3.17)$$

Man sieht sofort

- 1) $\langle \mu | \rho | \nu \rangle = \langle \nu | \rho | \mu \rangle^*$,
- 2) $\langle | \rho \rangle = \frac{1}{I} \sum |\langle i | \rangle|^2 \geq 0$, für beliebiges $| \rangle$,
- 3) $\sum_{\mu=1}^{\infty} \langle \mu | \rho | \mu \rangle = \frac{1}{I} \sum |\langle i | i \rangle|^2 = 1$.

Zusammengefaßt in einer Form unabhängig von der speziellen Wahl des Orthogonalsystems:

- 1) ρ ist hermitesch ,
 - 2) ρ ist positiv ,
 - 3) $Sp(\rho) = 1$.
- (3.18)

Die Eigenwerte p_n von ρ , definiert durch

$$\rho | n \rangle = p_n | n \rangle , \quad (3.19)$$

sind also positiv reell und erfüllen

$$\sum_n p_n = 1 . \quad (3.20)$$

Man kann p_n als Wahrscheinlichkeit bezeichnen, den Zustand $| n \rangle$ in der statistischen Gesamtheit zu finden, die durch den Operator ρ gekennzeichnet ist.

Es gilt dann auch

$$\langle A \rangle = \sum_n p_n \langle n | A | n \rangle . \quad (3.21)$$

Zum allgemeinen Fall gelangt man durch Einführung eines sonst beliebigen Operators ρ anstelle von (3.17), der nur noch die Bedingungen (3.18) erfüllt.

Im Gegensatz zu (3.15) ist die Charakterisierung eines statistischen Operators (3.19) durch seine Eigenwerte p_n und Eigenzustände $| n \rangle$ eindeutig. Das heißt zu jedem ρ gehört genau ein Satz von Eigenwerten p_n und (bis auf Entartungsfälle) ein Satz von Eigenzuständen $| n \rangle$. Die Zustände $| i \rangle$ in (3.17) sind dagegen nicht eindeutig durch ρ gegeben, verschiedene Kombinationen der $| i \rangle$ können das gleiche ρ ergeben.

Einfache Beispiele für diesen Tatbestand gewinnt man im Zusammenhang mit Aufg. 3.2: Der statistische Operator eines unpolarisierten Neutronenstrahls ergibt sich z.B. sowohl, wenn die eine Hälfte der Spins in positiver z -Richtung, die andere in negativer z -Richtung polarisiert ist, als auch, wenn man die z -Richtung mit irgend einer anderen (z.B. der x -Richtung) vertauscht.

Ein Spezialfall liegt vor, wenn in (3.19) alle $p_n = 0$ sind bis auf eines, etwa p_1 . Dieses muß dann wegen (3.2) gleich Eins sein. In diesem Fall stimmt der quantenstatistische Mittelwert offenbar mit dem rein quantenmechanischen Mittelwert $\langle 1 | A | 1 \rangle$ überein. Man spricht dann im Sinne der Quantenstatistik von einem „reinen Fall“ (im Gegensatz zum allgemeinen Fall des „Gemisches“). Der reine Fall ist gekennzeichnet durch

$$\rho = |1\rangle\langle 1|, \text{ also } \rho^2 = \rho. \quad (3.22)$$

Im Zusammenhang mit (3.18) sei angemerkt, daß die statistischen Operatoren eine sog. „konvexe Menge“ bilden (s. Abb. 3.3). Das heißt mit zwei beliebigen Operatoren ρ_1 und ρ_2 gehört auch

$$\rho = \frac{a_1\rho_1 + a_2\rho_2}{a_1 + a_2} \quad (3.23)$$

zur Menge der Operatoren, für die (3.18) gilt. Für gemischte Zustände ρ gibt es auch immer mindestens zwei nichtverschwindende Zahlen a_1 und a_2 sowie zwei Operatoren ρ_1 und ρ_2 , so daß (3.23) gilt. Bei reinen Fällen dagegen verschwindet eine der beiden a_i . Die reinen Fälle liegen gewissermaßen auf dem Rande der konvexen Menge der gemischten Fälle.

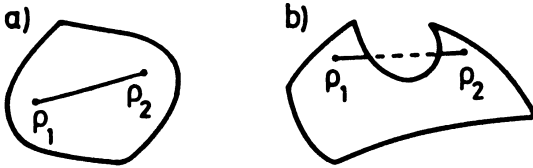


Abb. 3.3. Beispiele einer (a) konvexen Menge und einer (b) nichtkonvexen Menge. Bei (a) gehört jeder Punkt der Verbindungslinie zwischen ρ_1 und ρ_2 gemäß (3.23) zur Menge, bei (b) nicht

Bei der Verallgemeinerung des Begriffs (3.8) der Korrelation in der Quantenstatistik ergeben sich Komplikationen, wenn A und B nichtkommutierende Operatoren sind. Man kann sich dann z.B. bei der Definition von K_{AB} auf das symmetrisierte Produkt $(AB + BA)/2$ beschränken, oder man erhält Größen, die von der Reihenfolge von A und B abhängen. Gleichung (3.10) läßt sich sinnvollerweise nur für kommutierende Größen definieren. Das gleiche gilt für den Begriff der statistischen Unabhängigkeit.

Wir besprechen nun noch für spätere Anwendungen eine Situation, welche typisch für die Quantentheorie ist und die dann auftritt, wenn man aus einem statistischen Operator die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines Untersystems „herausreduziert“. Mathematisch geschieht dies durch Spurbildung über ein vollständiges System von Zuständen, welche sich nur auf das komplementäre Untersystem beziehen.

Man betrachte etwa zwei Untersysteme 1 und 2 eines kombinierten Systems. $|\nu_1\rangle$ sei ein vollständiges Orthonormalsystem von Zuständen in 1, $|\nu_2\rangle$ ein entsprechendes für 2. Durch Produktbildung erhält man daraus eines $|\nu\rangle = |\nu_1\nu_2\rangle$ für das kombinierte System, z.B. in der Ortsdarstellung:

$$\langle x_1x_2 | \nu_1\nu_2 \rangle = \langle x_1 | \nu_1 \rangle \langle x_2 | \nu_2 \rangle. \quad (3.24)$$

Sei nun A_1 ein Operator, der nur im Untersystem 1 wirkt (z.B. der Schwerpunkt, der Impuls oder die Energie des Systems 1), d.h.

$$\langle x_1x_2 | A_1 | \nu_1\nu_2 \rangle = \langle x_1 | A_1 | \nu_1 \rangle \langle x_2 | \nu_2 \rangle, \quad (3.25)$$

dann wird

$$\begin{aligned} Sp(A_1\rho) &= \sum \langle \nu_1\nu_2 | A_1\rho | \nu_1\nu_2 \rangle \\ &= \sum_{\nu_1, \mu_1} \langle \nu_1 | A_1 | \mu_1 \rangle \sum_{\nu_2} \langle \mu_1\nu_2 | \rho | \nu_1\nu_2 \rangle . \end{aligned} \quad (3.26)$$

Man kann also durch Spurbildung über die Zustände von 2 einen „verkürzten“ Operator ρ_1 einführen mit den Matrixelementen

$$\langle \mu_1 | \rho_1 | \nu_1 \rangle = \sum_{\nu_2} \langle \mu_1\nu_2 | \rho | \nu_1\nu_2 \rangle . \quad (3.27)$$

Dieser Operator wirkt dann analog wie auch A_1 nur noch auf Zustände in 1. Mit ihm gilt nach (3.26)

$$Sp(A_1\rho) = Sp_1(A_1\rho_1) . \quad (3.28)$$

Zur Veranschaulichung der beschriebenen allgemeinen Resultate betrachte man etwa den Spezialfall von zwei Teilchen an Stelle der zwei Systeme. A_1 ist dann ein Operator, der nur auf die Variablen des Teilchens 1 wirkt (z.B. die kinetische Energie $p_1^2/2m_1$ dieses Teilchens).

Wichtig ist nun die Tatsache, daß i. allg. beim „Verkürzen“ (3.27) ein reiner Fall (3.22) in ein Gemisch übergeht (d.h. $\rho_1^2 \neq \rho_1$), falls die Untersysteme nicht unabhängig sind. Nur bei Unabhängigkeit der Untersysteme, d.h. $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2$, bleibt ein reiner Fall erhalten. Aus diesem Grunde führt z.B. die energetische Wechselwirkung zwischen Meßapparat und Meßobjekt den Zustand des Meßobjektes in ein Gemisch über. Nimmt man z.B. an, daß vor der Messung Meßobjekt (System 1) und auch Meßapparat (System 2) als reine Fälle vorliegen, so ist tatsächlich $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2$, und die Verkürzung von ρ auf ρ_1 liefert das Meßobjekt immer noch in einem reinen Quantenzustand. Nach der Messung jedoch hat eine energetische Wechselwirkung der beiden Systeme stattgefunden. Das kombinierte System befindet sich dann zwar nach der Schrödingergleichung immer noch in einem bestimmten Quantenzustand, aber dieser Zustand ist i. allg. nicht mehr ein Produkt von zwei Zuständen der beiden Systeme, sondern eine Linearkombination solcher Produkte. Die Verkürzung von ρ auf ρ_1 gemäß (3.27) liefert deshalb das Meßobjekt nicht mehr in einem reinen Fall, sondern in einem Gemisch.

Aufgaben

1. Man zeige, daß die Spur eines Operators $Sp(A) = \sum \langle \nu | A | \nu \rangle$ unabhängig von der Wahl des vollständigen Orthonormalsystems $| \nu \rangle$ ist, und daß $Sp(AB) = Sp(BA)$ ist.
2. Die Spins der einen Hälfte eines Neutronenstrahls seien alle in Richtung der positiven x-Achse, die anderen alle in Richtung der positiven y-Achse polarisiert.

- a. Man bestimme den Mittelwert $\langle \mathbf{s} \rangle$ des Spinvektors (\mathbf{s} die Pauli-Spinmatrix).
- b. Man bestimme die Eigenvektoren und Eigenwerte P_+ und P_- der Dichtematrix. Wie groß ist der Polarisationsgrad

$$\pi = \frac{(P_+ - P_-)}{(P_+ + P_-)} = | \langle \mathbf{s} \rangle |$$

des Strahls?

- c. Man beweise für Spindichtematrizen allgemein

$$\rho = \frac{1}{2}(1 + \langle \mathbf{s} \rangle \cdot \mathbf{s}) .$$

Literatur

- 3.1 Ehrenfest, P. und T.: *Enzyklopädie der math. Wiss.*, Bd. IV, Teil 32, (Leipzig 1911)
- 3.2 von Neumann, J.: *Math. Grundlagen der Quantenmechanik*, (Berlin 1932); Dirac, P. A. M.: *The Principles of Quantum Mechanics*, (Oxford 1935)

4. Die Schwankungen makroskopischer additiver Größen

Nach den Ausführungen des vorigen Kapitels sind Mittelwerte und Schwankungen wichtige Bestimmungsgrößen einer statistischen Gesamtheit. In der statistischen Mechanik handelt es sich nun um Gesamtheiten, die Systeme mit vielen Freiheitsgraden beschreiben. In diesem Fall kann man mit Hilfe des schon im Kap. 2 erwähnten „Gesetzes der großen Zahlen“ wichtige allgemeine Aussagen über die Schwankungen sog. „additiver Größen“ machen. Wir wollen in diesem Kapitel eine möglichst allgemeine Begründung dieses Gesetzes geben. Es wurde 1713 von Jakob Bernoulli in seiner *Ars conjectandi* formuliert und von Tschebischev 1867 verallgemeinert [4.1]. Es besagt, daß das Schwankungsquadrat einer Summe von N statistisch unabhängigen Größen selbst proportional zu N anwächst. Die Schwankung selbst wächst also nur proportional zu \sqrt{N} . Da die Mittelwerte selbst auch proportional zu N anwachsen, nehmen die *relativen* Schwankungen (Schwankung/Mittelwert) mit $1/\sqrt{N}$ ab.

Besonders einfach ist die Anwendung dieses Gesetzes bei Systemen aus N wechselwirkungsfreien Teilchen. In diesem Fall sind die physikalisch wichtigen Größen (Energie, Impuls, magnetisches Moment etc.) direkt die Summen der Beiträge der einzelnen Teilchen. Eines der Grundpostulate der statistischen Physik ist weiterhin die statistische Unabhängigkeit von nicht wechselwirkenden Untersystemen eines Gesamtsystems. Das Gesetz der großen Zahlen besagt also in diesem Fall, daß die relativen Schwankungen der Gesamtenergie, des Gesamtimpulses etc. eines Systems nichtwechselwirkender Teilchen mit zunehmender Teilchenzahl N proportional $1/\sqrt{N}$ abnehmen. Bei makroskopischen Systemen ist N von der Größenordnung 10^{23} . Die relativen Schwankungen der additiven physikalischen Größen makroskopischer Systeme aus wechselwirkungsfreien Teilchen sind also vernachlässigbar gering.

Nun sind allerdings bei vielen Systemen die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen nicht vernachlässigbar. Sie sind jedoch in den meisten Fällen von kurzer Reichweite. Wir werden uns deshalb im folgenden immer auf Systeme mit hinreichend kurzreichweitiger Wechselwirkung beschränken. Dann kann man eine Verallgemeinerung des Gesetzes der großen Zahlen ableiten, bei der die Voraussetzung der statistischen Unabhängigkeit etwas abgeschwächt ist. Wir betrachten dazu makroskopische additive Größen, die sich auf ein Gesamtsystem beziehen und Volumenintegrale von räumlichen Dichten sind. Im allgemeinen kann man für eine solche Größe A schreiben:

$$A = \int a(\mathbf{r}) d^3r . \tag{4.1}$$

Viele physikalisch interessierende Größen sind tatsächlich von dieser Form, z.B. Energie E , Teilchenzahl N , magnetisches Moment M , elektrisches Moment P etc. $a(\mathbf{r})$ ist in diesen Fällen die zu der jeweiligen Größe gehörige Dichte.

Aus (4.1) ergibt sich mit (3.5) für die Schwankung von A ein Doppelintegral

$$(\Delta A)^2 = \int [\langle a(\mathbf{r})a(\mathbf{r}') \rangle - \langle a(\mathbf{r}) \rangle \langle a(\mathbf{r}') \rangle] d^3r d^3r' . \quad (4.2)$$

Der entscheidende Punkt bei der Auswertung dieses Doppelintegrals besteht nun darin, daß für praktisch alle physikalisch sinnvollen Verteilungen die Korrelationen zwischen $a(\mathbf{r})$ und $a(\mathbf{r}')$ eine endliche, vom Gesamtvolumen V des Systems unabhängige, „Reichweite“ ℓ haben. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß auch die interatomaren Wechselwirkungen eine endliche Reichweite haben. ℓ ist normalerweise von der Größenordnung dieser Reichweite. Eine Ausnahme bilden Systeme in der Nähe eines sog. „kritischen Punktes“. In diesem Falle geht die Korrelationslänge mit Annäherung der Temperatur T an die kritische Temperatur T_c gegen unendlich. Allerdings ist der Temperaturbereich, in dem die Korrelationslänge von der Größenordnung der Ausdehnung des Systems wird, außerordentlich klein, zumindest in dreidimensionalen Systemen (s. Aufg. 4.2).

Grob gesprochen kann man also sagen, daß für $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg \ell$ $a(\mathbf{r})$ und $a(\mathbf{r}')$ statistisch unabhängig sind, und damit der Integrand von (4.2) verschwindend klein wird (s. Abb. 4.1).

Größenordnungsmäßig kann man deshalb setzen

$$(\Delta A)^2 \propto \ell^3 V . \quad (4.3)$$

Während also für hinreichend große V sowohl $\langle A^2 \rangle$ als auch $\langle A \rangle^2$ proportional V^2 sind, ist die Differenz dieser beiden Größen nur proportional V selbst. Damit ergibt sich für die relative Schwankung

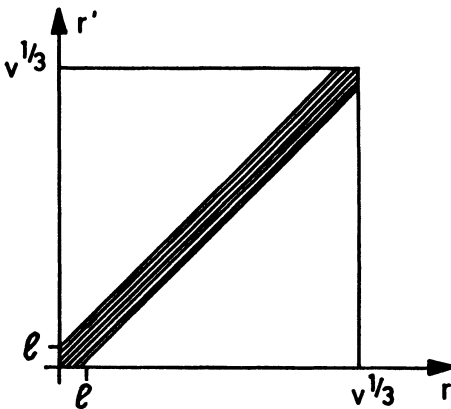


Abb. 4.1. Nur innerhalb der Korrelationslänge ℓ , d.h. für $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < \ell$, ist der Integrand von (4.2) wesentlich von Null verschieden. Der Beitrag dieses Bereiches zum Integral ist von der Ordnung $\ell^3 V$

$$\frac{\Delta A}{\langle A \rangle} \propto \sqrt{\frac{\ell^3}{V}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.4)$$

Dies ist im wesentlichen die Form des „Gesetzes der großen Zahlen“, wie es in der statistischen Mechanik verwendet wird: Im sog. „thermodynamischen Grenzfalle“, d.h. im Grenzfalle Volumen V (und eventuell Teilchenzahl N) gegen unendlich (bei festgehaltener mittlerer Teilchendichte, Energiedichte etc.), verschwinden die relativen Schwankungen additiver Größen mit kurzreichweitigen Korrelationen proportional zu $1/\sqrt{V}$.

Aufgaben

1. Die Verteilungsfunktion $\rho(\epsilon_1, \dots, \epsilon_n)$ sei das Produkt der Verteilungsfunktionen der einzelnen ϵ_i

$$\rho = \prod_{i=1}^n \rho(\epsilon_i).$$

Die Schwankung jedes der ϵ_i sei $\langle \Delta \epsilon_i^2 \rangle^{1/2} = \Delta$.

Man bestimme die Schwankung von $E = \sum \epsilon_i$ (Anwendung des „Gesetz der großen Zahlen“ auf die Energieschwankungen eines idealen Gases).

2. Die Fourier-Transformierte $\kappa(\mathbf{k})$ der „Korrelationsfunktion“ der Teilchendichte $\kappa(\mathbf{r}) = \langle (n(\mathbf{r}) - \langle n \rangle)(n(0) - \langle n \rangle) \rangle$ (der von \mathbf{r} unabhängige Mittelwert der Teilchendichte) eines Gases bei der Temperatur T in der Nähe der kritischen Temperatur T_c hat nach der Theorie von Ornstein und Zernike die Form $\kappa(k) \propto 1/(|T/T_c - 1| + (ka)^2)$ (a von der Größenordnung eines Atomdurchmessers). Wie groß ist die im Zusammenhang mit (4.3) eingeführte Korrelationslänge? Wie groß ist die relative Temperaturabweichung $\Delta T/T_c$ von der kritischen Temperatur, bei der die relativen Teilchenzahlschwankungen eines makroskopischen Teilvolumens von z.B. 1 cm^3 von der Größenordnung eins sind?

Literatur

- 4.1 Rumshiskii, L. Z.: *Elements of Probability Theory*, Übers. aus dem Russischen von Wishart, D. M. G., (Pergamon Press, Oxford 1965)



<http://www.springer.com/978-3-540-60345-0>

Statistische Theorie der Wärme

Gleichgewichtsphänomene

Brenig, W.

1996, XII, 342 S. 8 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-540-60345-0