

Analytische Mechanik (20113401)

Vorlesender: Jens Eisert.

Coda: Elemente der statistischen Mechanik



Inhaltsverzeichnis

11 Elemente der statistischen Mechanik	5
11.1 Vorbemerkungen	5
11.2 Mikro- und Makrozustände	6
11.2.1 Mikrozustände	6
11.2.2 Makrozustände	6
11.3 Gemischte Zustände	6
11.3.1 Verteilungen im Phasenraum	6
11.3.2 Erwartungswerte	7
11.3.3 Gleichgewichtszustände und zeitliche Entwicklung	7
11.4 Mikrokanonisches Ensemble	8
11.4.1 Definition des mikrokanonische Ensembles	8
11.4.2 Eine subtile Zwischenbemerkung	9
11.4.3 Ein Beispiel	9
11.5 Kanonisches Ensemble	10
11.5.1 Definition des kanonischen Ensembles	10
11.5.2 Ein Beispiel	11
11.6 Ausblick	11

Kapitel 11

Elemente der statistischen Mechanik

11.1 Vorbemerkungen

In diesem Kurs haben wir uns der analytischen Mechanik gewidmet. Ausgehend von dem Fundament, der Newtonschen Mechanik, haben wir die Lagrangesche und die Hamiltonsche Mechanik kennengelernt und uns unterwegs Phasenräumen und Symmetrien beschäftigt. Diese Ideen sind nicht nur die Grundlage der Mechanik, sondern sie strahlen auch aus in viele Spielarten der modernen Physik. Die Quantenmechanik kann man als eine Spielart der Hamiltonschen Physik lesen, Lagrangedichten tauchen aus gutem Grund in der Quantenfeldtheorie auf. Der Phasenraum der klassischen Physik ist tatsächlich auch der der Quantenmechanik, und es werden nur allgemeinere Funktionen als Verteilungen zugelassen.

In diesem letzten Kapitel – in dieser nachgeschobenen Coda, gewissermaßen – wollen wir sehen, wie die analytische Mechanik die Grundlagen der statistischen Physik impliziert. Die statistische Physik ist die Physik vieler Konstituenten, wie wir sie etwa in einem Gas oder in einer Flüssigkeit vorfinden. Hier wird n , die Teilchenzahl, nicht etwa 2 oder 3 sein, sondern eher $n = 10^{23}$. Es ist absurd zu denken, dass man all die Trajektorien all dieser Teilchen verfolgen kann. Dies geht schon nicht aus Gründen, dass man die Anfangsbedingungen schon nicht speichern kann. Man kann sie auch nicht in der Zeit verfolgen – jedenfalls praktisch nicht, im Prinzip schon. Und vor allem muss man die Anfangsbedingungen zu exponentieller Genauigkeit kennen, um deterministisches Chaos zu erlauben, wie wir es kennengelernt haben. Dies ist ein hoffnungsloses Unterfangen. Also mag man erst meinen, dass es unmöglich ist, die Basis der statistischen Physik – die ja wiederum die Thermodynamik motiviert – in der analytischen Mechanik zu finden.

Glücklicherweise ist es nicht nötig, tatsächlich jedes einzelne Teilchen zu verfolgen. Wir müssen ja nur statistische Eigenschaften kennen. Die statistische Physik setzt sich also zum Ziel, mit Methoden der Mechanik und der Statistik eine Grundlage von Gleichgewichtszuständen von Systemen mit vielen Freiheitsgraden zu schaffen. So ist

sie gleichermaßen die Grundlage – oder genauer in einer sehr engen Allianz – mit der Thermodynamik.

11.2 Mikro- und Makrozustände

11.2.1 Mikrozustände

Wir haben gesehen, dass (reine) Zustände von Systemen mit n Freiheitsgraden durch Punkte

$$(\bar{r}, \bar{p}) \in P = \mathbb{R}^{6n} \quad (11.1)$$

charakterisiert sind. Dies sind Punkte im Phasenraum. Im Kontext der statistischen Mechanik heißen solche Zustände auch *Mikrozustände*. Man meint damit, dass man (zumindest im Prinzip) komplette Kenntnis über alle Koordinaten und Impulse der Teilchen hat. Eine Hamiltonfunktion

$$(\bar{r}, \bar{p}) \mapsto H(\bar{r}, \bar{p}) \quad (11.2)$$

wird dann in Abwesenheit einer äußeren Zeitabhängigkeit die Dynamik erklären, also die Entwicklung in der Zeit. Die Grundidee der statistischen Physik besteht nun darin, wie in der Vorbemerkung skizziert, nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über solche Mikrozustände herzuleiten, unter Randbedingungen, die makroskopisch vorgegeben sind.

11.2.2 Makrozustände

Makrozustände sind all jene Zustände eines Systems, also einer begrifflichen, konzeptuellen und örtlichen Einheit, die makroskopische Eigenschaften betreffen, die mit den Freiheitsgraden der einzelnen Teilchen aber nicht direkt in Verbindung zu bringen sind. Dies können etwa die Temperatur, der Druck oder Wärmekapazitäten sein. Es gilt, Beziehungen zwischen diesen Makrozuständen herzuleiten. Die Kerneinsicht besteht darin, dass sehr viele Mikrozustände zu Makrozuständen gehören. Die Anzahl ersterer ist sehr viel größer als die der letzteren – tatsächlich um sehr viele Größenordnungen, so dass das Vorgehen plausibel ist.

11.3 Gemischte Zustände

11.3.1 Verteilungen im Phasenraum

So fragt man also, mit welcher *Wahrscheinlichkeit* ein System in einem gewissen Mikrozustand ist. Der tatsächliche Ursache dieser Wahrscheinlichkeitsinterpretation ist die Ungenauigkeit der Kenntnis des Anfangszustandes, dies ist aber für das folgende unerheblich. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Mikrozustand sich zur Zeit $t \geq 0$ in einem Volumenelement $dV = d^{3n}r d^{3n}p$ um einen Punkt (\bar{r}, \bar{p}) des Phasenraumes herum befindet, schreiben wir als

$$dw(\bar{r}, \bar{p}) = \rho(\bar{r}, \bar{p}) d^{3n}r d^{3n}p. \quad (11.3)$$

Diese Funktion

$$(\bar{r}, \bar{p}) \mapsto \rho(\bar{r}, \bar{p}) \quad (11.4)$$

ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum oder auch die *Verteilungsfunktion*. Als Wahrscheinlichkeitsdichte wird sie punktweise nicht negativ sein,

$$\rho(\bar{r}, \bar{p}) \geq 0 \quad (11.5)$$

für alle $(\bar{r}, \bar{p}) \in P$, und auch die Normierung

$$\int \rho(\bar{r}, \bar{p}) d^{3n}r d^{3n}p = 1 \quad (11.6)$$

erfüllen, als Integration über den Phasenraum: Einen Mikrozustand muss das System ja tatsächlich annehmen. Solche Zustände heißen auch *gemischte Zustände*, im Gegensatz zu *reinen Zuständen*, wie Mikrozustände auch genannt werden. Man meint nichts anderes als eine Wahrscheinlichkeitsverteilung über Punkte im Phasenraum.

11.3.2 Erwartungswerte

Es ist auch ohne Weiteres möglich, statistische *Erwartungswerte* auszurechnen, also erste Moment in der Sprache der Statistik. Der Erwartungswert einer Größe

$$(\bar{r}, \bar{p}) \mapsto A(\bar{r}, \bar{p}) \quad (11.7)$$

berechnet sich zu

$$\langle A \rangle = \int A(\bar{r}, \bar{p}) \rho(\bar{r}, \bar{p}) d^{3n}r d^{3n}p. \quad (11.8)$$

Dies sind die ersten Momente, und in ähnlicher Weise können wir höhere Momente definieren. In der Tat sind die Fluktuationen aber klein: Dies hat mit dem Phänomen der Maßkonzentration zu tun, auf das wir hier nicht näher eingehen. Grob gesprochen meint es, dass in sehr hochdimensionalen Problemen bei nicht zu wilden Funktionen fast immer Werte sehr nahe an den Erwartungswerten angenommen werden.

11.3.3 Gleichgewichtszustände und zeitliche Entwicklung

Wenn es sich um einen mikroskopischen Gleichgewichtszustand handelt, wird sich ρ selbstredend nicht in der Zeit entwickeln. Wenn nicht, dann wird sich die Verteilungsfunktion in der Zeit entwickeln, nun als Funktion

$$(\bar{r}, \bar{p}, t) \mapsto \rho(\bar{r}, \bar{p}, t) \quad (11.9)$$

aufgefasst. Für diese Verteilungsfunktion gilt die *Liouville'sche Gleichung*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0, \quad (11.10)$$

wobei $\{.,.\}$ wie oben die Poissonklammer bezeichnet. Tatsächlich sollte sich so alles zusammenfügen, was wir bisher gelernt haben. Es gibt aber hier einen subtilen

Punkt: Es kann ein *makroskopischer Gleichgewichtszustand* vorliegen, also ein Gleichgewichtszustand der Makrozustände, ohne, dass dies für die Mikrozustände vorliegen muss. Im Zentrum der statistischen Physik stehen Gleichgewichtszustände der Makrozustände, unter passenden Randbedingungen:

- Systeme heißen *abgeschlossen*, wenn sie keine Energie oder Teilchen mit der Umgebung austauscht,
- *geschlossen*, wenn sie keine Teilchen austauschen und
- *offen* sonst.

11.4 Mikrokanonisches Ensemble

Man spricht in der statistischen Physik (und übrigens auch in der Quantenmechanik) gerne von einem *Ensemble*. Grundsätzlich meint man hiermit Sammlung, eine Zusammenfassung gleichartig präparierter Systeme. In der statistischen Physik ist die Bedeutung noch etwas konkreter: Es handelt sich um eine zeitlich konstante Verteilungsfunktion von Mikrozuständen, die einem Makrozustand unter einer passenden Randbedingung gehören. Unser erstes Beispiel wird hierfür das sogenannte mikrokanonische Ensemble sein.

11.4.1 Definition des mikrokanonische Ensembles

Das *mikrokanonische Ensemble* ist eines der prominentesten solcher Verteilungsfunktionen. Wir werden sie erst definieren und dann interpretieren: In der Tat hat sie eine sehr wichtige und plausible Interpretation.

Mikrokanonisches Ensemble: Das mikrokanonische Ensemble ist für einen Energiewert $E > 0$ und eine kleine Konstante $\Delta > 0$ der mikroskopische Gleichgewichtszustand mit der Verteilungsfunktion

$$\rho(\bar{r}, \bar{p}) = \begin{cases} c, & \text{für } E - \Delta \leq H(\bar{r}, \bar{p}) \leq E, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}, \quad (11.11)$$

für eine passende Konstante $c \geq 0$, die sich aus der Normierung ergibt.

Diese Verteilungsfunktion ist im Grunde nichts anderes als die Gleichverteilung auf der *Energiefläche*

$$\{(\bar{r}, \bar{p}) : H(\bar{r}, \bar{p}) = E\}. \quad (11.12)$$

Diese Energiefläche hat die Dimension $6n - 1$, als Mannigfaltigkeit gesehen, in einem $6n$ -dimensionalen Phasenraum. Es ist aus technischen Gründen eine Erleichterung, diese Energiefläche ein klein wenig um ein $\Delta > 0$ aufzuweichen, so dass man wiederum eine Mannigfaltigkeit der Dimension $6n$ erhält. Da Δ aber sehr klein gewählt werden kann, so dass die Energie praktisch fest ist, ist dies eher eine Konsequenz einer mathematischen Feinsinnigkeit als physikalisch relevant.

Die Normierung ist auch schnell gefunden. Sie ist

$$\int \rho(\bar{r}, \bar{p}) d^{3n}r d^{3n}p = c \int_{E-\Delta \leq H \leq E} d^{3n}r d^{3n}p =: c\Omega_\Delta = 1, \quad (11.13)$$

also

$$c = \frac{1}{\Omega_\Delta}, \quad (11.14)$$

wobei Ω_Δ das *Phasenraumvolumen* ist, dass von allen Mikrozuständen aller Zustände mit Energien zwischen $E - \Delta$ und E ausgefüllt wird. Nun wird auch die Interpretation des mikrokanonischen Ensembles klar: Es ist die Verteilungsfunktion eines abgeschlossenen Systems, das eine feste Energie E annimmt. Je größer das Volumen im Phasenraum ist, um so mehr Mikrozustände gibt es, die tatsächlich verträglich mit dem Makrozustand sind.

11.4.2 Eine subtile Zwischenbemerkung

Bevor wir zu einem Beispiel und weiteren Ensembles kommen, hier eine subtile Zwischenbemerkung. Es ist klar, dass dieses Ensemble sehr plausibel ist. Wir kennen die Energie eines makroskopischen Systems, und betrachten Verteilungsfunktionen, die hiermit plausibel sind. Wenn wir diese Verteilungsfunktion kennen, können wir auch Erwartungswerte ausrechnen von physikalisch plausiblen und wichtigen Größen. Aber wie kommt das System dynamisch in diesen Gleichgewichtszustand? Bücher über die statistische Physik schweigen hierüber oft stille. Und auch wenn diese Dynamik in der klassischen Physik viel besser verstanden ist als in der Quantenmechanik (wo sie in der Tat noch ein Gegenstand der Forschung ist), gibt es manche Aspekte, die noch nicht ganz durchdrungen sind. Dies soll aber nicht der Plausibilität des Ensembles abträglich sein.

11.4.3 Ein Beispiel

Das einfachste und gleichermaßen klassischste aller Beispiele ist das Gas aus n Teilchen gleicher Masse m in einem vorgegebenen Volumen V . Das Gas ist als *ideal* angenommen, was in der Sprache der statistischen Physik meint, dass man Wechselwirkungen als vernachlässigbar annehmen kann. Wir wollen periodische Randbedingungen annehmen – diese sind zwar nicht realistisch, aber ein Moment der Überlegung zeigt, dass die Randbedingungen hier keine führende Rolle spielen und auch eine passende Modellierung des Einflusses der Wände zum gleichen Ergebnis führt. Die Hamiltonfunktion ist so einfach

$$H(\bar{r}, \bar{p}) = \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}. \quad (11.15)$$

Das Phasenraumvolumen ist gegeben durch

$$\Omega_\Delta = \int_{E-\Delta \leq H \leq E} d^{3n}r d^{3n}p = V^n f(E), \quad (11.16)$$

wobei $f(E)$ das Volumen einer Kugelschale im $3n$ -dimensionalen Raum ist. Man findet

$$f(E) = \frac{\pi^{3n/2}}{\Gamma(3n/2 + 1)} (2mE)^{3n/2} \sim E^{3n/2}. \quad (11.17)$$

Aus diesem Ausdruck lassen sich dann Eigenschaften von Erwartungswerten berechnen.

11.5 Kanonisches Ensemble

11.5.1 Definition des kanonischen Ensembles

Das mikrokanonische Ensemble ist bestimmt durch die Situation, dass die Energie eines abgeschlossenen Systems gerade durch E festgelegt ist. Eine noch natürlichere Situation ist die, in der das System sehr schwach an ein Wärmebad gekoppelt ist. Zwar werden keine Teilchen ausgetauscht, aber das System wird im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung sein. Das heißt, dass über die Zeit Energie so ausgetauscht wird, so dass über lange Zeiten die Temperatur des Systems und seiner Umgebung gleich sein wird. Der subtile oben gemachte Punkt ist nach wie vor gültig: Zwar sprechen wir hier sehr plausibel vom Gleichgewicht, aber nicht von der schwierigeren Frage der Dynamik zum Gleichgewicht.

Kanonisches Ensemble: Das kanonische Ensemble ist für die Temperatur T definiert durch die Verteilungsfunktion

$$\rho(\bar{r}, \bar{p}) = \frac{1}{Z} e^{-H(\bar{r}, \bar{p})/(kT)} \quad (11.18)$$

wobei die Normierung die *kanonische Zustandssumme* ist,

$$Z = \int \rho(\bar{r}, \bar{p}) d^{3n}r d^{3n}p \quad (11.19)$$

und k die Boltzmann-Konstante.

Oft wird der Faktor $1/(kT) =: \beta$ als inverse Temperatur geschrieben. Man nennt die Gesamtheit von Mikrozuständen, die sich mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\bar{r}, \bar{p})$ bei Vorgabe von T , wie auch dem Volumen V , und der Teilchenzahl N einstellt, auch die *kanonische Gesamtheit*. Hier ist die Zustandssumme eine Definition: Man kann sie aber tatsächlich Herleiten aus Gleichgewichtsbedingungen eines kleinen Teilsystems im Kontakt mit einem Bad. Damit haben wir allerdings nicht gesagt, wie grundsätzlich Gleichgewichtszustände erreicht werden, und auf welcher Skala.

11.5.2 Ein Beispiel

Für das ideale Gas, wiederum unter Vernachlässigung von Randtermen, ist

$$Z = \int d^{3n}r d^{3n}p \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^n \mathbf{p}_j^2 / (2m)\right) \quad (11.20)$$

$$\begin{aligned} &= V^n \int d^{3n}p \exp\left(-\beta \sum_{j=1}^n \mathbf{p}_j^2 / (2m)\right) \\ &= V^n (2\pi m k T)^{3n/2}, \end{aligned} \quad (11.21)$$

wobei wir

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \quad (11.22)$$

verwendet haben. Dies ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, mit der wir wiederum Erwartungswerte ausrechnen können. Tatsächlich können wir auch den Kontakt zur *Thermodynamik* herstellen, in dem wir

$$Z = e^{-\beta F(T, V, n)} \quad (11.23)$$

finden, wobei $(T, V, n) \mapsto F(T, V, n)$ die *freie Energie* ist, das *thermodynamische Potential* bei festgehaltener Temperatur, Volumen und Teilchenzahl. In der Tat können im Gleichgewicht statistische Größen und thermodynamische Größen identifiziert werden. So ruht die Thermodynamik in der statistischen Physik.

11.6 Ausblick

So sehen wir, dass Entwicklungen im Phasenraum, das Liouville-Theorem und Hamiltonsche Dynamik letztlich für die statistische Physik verantwortlich sind, die letztlich die Basis für die Thermodynamik ist. Und auch heute ist die klassische Mechanik noch ein großes Forschungsthema, vor allem im Studium von dynamischen Systemen in der Chemie, der Biologie oder der Turbulenz. Letztere ist auch durch Differentialgleichungen beschrieben, wie wir sie bei den gekoppelten Pendeln gesehen haben, allerdings durch partielle, die mit erheblich größeren mathematischen Schwierigkeiten verbunden sind. Und, wie oft angedeutet, wird die Hamiltonsche Mechanik bleiben und bildet die Grundlage der Quantenmechanik. Die Liouvillesche Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0, \quad (11.24)$$

wird ersetzt durch

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + i\hbar[\rho, H] = 0, \quad (11.25)$$

wobei H nun nicht mehr die Hamiltonfunktion ist, sondern der Hamiltonoperator, die Poissonklammer $\{.,.\}$ wird zum Kommutator $[.,.]$ mit der Wirkung $[A, B] = AB - BA$

und \hbar ist das Plancksche Wirkungsquantum. ρ sind nach wie vor gemischte Zustände, die nun aber, wenig überraschend, auch Operatoren sind, sogenannte Dichteoperatoren. Die formale Ähnlichkeit wird man aber kaum leugnen können. Selbst Phasenraumfunktionen gibt es noch, nun *Wignerfunktionen* genannt, die

$$\int W(\bar{r}, \bar{p}) d^{3n}r d^{3n}p = 1 \quad (11.26)$$

erfüllen, aber für die $W(\bar{r}, \bar{p}) \geq 0$ nicht gelten muss. Will sagen: Die klassische Mechanik, durch die Prinzipia begründet, lebt weiter als Grundlage der statistischen Physik, wird studiert in dynamischen komplexen Systemen in Chemie und Biologie oder der Fluidmechanik. Und sie strahlt aus in nahezu alle Gebiete der Physik, als erstes mathematisiertes Gebäude einer physikalischen Theorie.