Statistische Mechanik

Theoretische Physik IV Vorlesungs-Skriptum

Deutsche Fassung

Franz Wegner
Institut für Theoretische Physik
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Ich bin Karl Wunderle dankbar, dass er den Anstoß zu diesem Skriptum gegeben hat.

Hinweise auf Druckfehler nehme ich gerne entgegen. Ich bin Markus Gabrysch, Christoph Schönherr, Jan Tomczak, Boris Schulze und Michael Schmidt dankbar, dass sie mich auf eine erhebliche Anzahl von Druckfehlern aufmerksam gemacht haben.

Bücher:

W. Brenig, Statistische Theorie der Wärme: Gleichgewichtsphänomene, Springer C. Kittel, H. Kroemer, Physik der Wärme, Oldenbourg F. Reif, Physikalische Statistik und Physik der Wärme, de Gruyter L. Landau, E. Lifschitz, Statistische Physik (Band 5) K. Huang, Statistische Mechanik, Bibliographisches Institut

0 Einleitung

Gegenstand der Thermodynamik und Statistischen Mechanik ist die Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften von Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden aus den mikroskopischen Gesetzen der Physik.
Eine vollständige Beschreibung ist in sehr großen Systemen nicht möglich. Die Zahl der Freiheitsgrade ist zu groß. Eine vollständige Messung ist nicht möglich und würde das System in den meisten Fällen auch in einen ganz anderen Zustand bringen. Stattdessen geht man zu einer unvollständigen Beschreibung über, wobei man nur einige wenige makroskopische Größen, zum Beispiel Energie, Volumen, Teilchenzahl angibt.
Ursprünglich wurden solche Systeme phänomenologisch im Rahmen der Thermodynamik beschrieben. Ausgangspunkt war die Irreversibilität ablaufender Prozesse (zweiter Hauptsatz), die es erlaubte neben der Temperatur auf eine Zustandsgröße Entropie zu schließen. Daraus konnte man thermodynamische Beziehungen ohne mikroskopische Begründung herleiten.
Ein modernerer Zugang, dem wir hier folgen werden, beruht auf einer statistischen mikroskopischen Begründung, die auf den Gesetzen der Mechanik, Quantenmechanik und Elektrodynamik aufbaut.
Im Rahmen dieser Theorie betrachtet man Gesamtheiten statt Einzelsystemen. Fragen, die dabei auftreten, sind: Wie sind diese Gesamtheiten oder Ensembles zu beschreiben? Sind ihre Mittelwerte repräsentativ? Es wird sich herausstellen, dass auf Grund des Gesetzes der großen Zahl die relativen Schwankungen in der Regel sehr klein werden. Eine weitere Frage ist: Wie steht es mit dem Übergang zum thermodynamischen Gleichgewicht?
Die Statistische Mechanik findet in der Physik der kondensierten Materie im weitesten Sinne ihre Anwendung. Dies gilt sowohl für Festkörper, wie auch für andere Phasenzustände bis zur Kern- und Elementarteilchenphysik hoher Energien und der Astrophysik.

A Statistische Grundbegriffe

1 Beschreibung quantenmechanischer Gesamtheiten

1.a Statistischer Operator oder Dichtematrix

Haben wir über ein quantenmechanisches System nur unvollständige Information, so beschreiben wir es durch eine *statistische Gesamtheit* oder ein *statistisches Ensemble*. Das System möge mit der Wahrscheinlichkeit p_i im Zustand $|i\rangle$ sein, wobei für die Wahrscheinlichkeiten

$$p_i \ge 0 \quad \text{und} \quad \sum_i p_i = 1 \tag{1.1}$$

gilt. Die Zustände $|i\rangle$ müssen dabei weder orthogonal zu einander noch vollständig sein, aber sie seien normiert. Dann ist der Erwartungswert eines Operators A gegeben durch

$$\langle A\rangle = \sum_i p_i \langle i|A|i\rangle. \tag{1.2}$$

Wir schieben nun einen vollständigen Satz orthogonaler und normierter Zustände $|\nu\rangle$ ein,

$$\sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu| = \mathbb{1}. \tag{1.3}$$

Dann erhalten wir für den Erwartungswert von A

$$\langle A\rangle = \sum_{i,\nu} p_i\langle i|A|\nu\rangle\langle\nu|i\rangle = \sum_{i,\nu}\langle\nu|i\rangle p_i\langle i|A|\nu\rangle = \sum_\nu \langle\nu|\rho A|\nu\rangle = \mathrm{Sp}(\rho A), \tag{1.4}$$

wobei

$$\rho = \sum_i |i\rangle p_i \langle i| \tag{1.5}$$

der statistische Operator oder die Dichtematrix ist, der die statistische Gesamtheit beschreibt. Im allgemeinen kann man aus ρ nicht mehr auf die Zustände $|i\rangle$ und die Wahrscheinlichkeiten p_i zurückschließen.
Wir betrachten nun einige Eigenschaften von ρ: α) ρ ist hermitesch,

$$\rho^\dagger = \rho, \tag{1.6}$$

da die Wahrscheinlichkeiten p_i reell sind. β) Die Spur von ρ ist eins,

$$\mathrm{Sp}(\rho) = \sum_{i,\nu}\langle\nu|i\rangle p_i\langle i|\nu\rangle = \sum_i p_i \underbrace{\sum_\nu \langle i|\nu\rangle\langle\nu|i\rangle}_{\langle i|i\rangle=1} = \sum_i p_i = 1, \tag{1.7}$$

da die Summe der Wahrscheinlichkeiten eins ist. γ) ρ ist positiv semi-definit. Das heißt für jeden Zustand $|a\rangle$ gilt

$$\langle a|\rho|a\rangle = \sum_i \langle a|i\rangle p_i\langle i|a\rangle = \sum_i p_i|\langle a|i\rangle|^2 \ge 0, \tag{1.8}$$

da $p_i \ge 0$.

Da ρ hermitesch ist, lässt es sich diagonalisieren, das heißt es gibt eine orthonormale Basis $\{|n\rangle\}$, für die

$$\rho = \sum_n |n\rangle \rho_n \langle n| \tag{1.9}$$

gilt, wobei aus β) $\sum_n \rho_n = 1$ und aus γ) $0 \le \rho_n \le 1$ folgt.
Besteht das Ensemble nur aus einem reinen Zustand, so gilt

$$\rho_n = \begin{cases} 1 & \text{für ein } n, \\ 0 & \text{für alle anderen } n. \end{cases} \tag{1.10}$$

Beispiel Das Ensemble bestehe aus Neutronen, deren Spins mit Wahrscheinlichkeit p_1 in $+z$-Richtung und mit Wahrscheinlichkeit p_2 in $+x$-Richtung ausgerichtet sind, $p_1 + p_2 = 1$. Mit

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{1.11}$$

findet man aus $\sigma_z|+z\rangle = +|+z\rangle$ und $\sigma_x|+x\rangle = +|+x\rangle$

$$|+z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle +z| = |+z\rangle^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad |+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \langle +x| = |+x\rangle^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

und damit

$$\rho = p_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + p_2 \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 + \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \\ \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \end{pmatrix}. \tag{1.13}$$

Wir beobachten

$$\mathrm{Sp}\rho = p_1 + p_2 = 1 \tag{1.14}$$

und finden die Eigenwerte

$$\rho_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{2} p_1 p_2}. \tag{1.15}$$

1.b Verkürzte Dichtematrix

Häufig hat man es mit einer Situation zu tun, in der ein System aus zwei Teilsystemen besteht, die durch vollständige orthonormierte Basen $|\nu_1\rangle$, $|\nu_2\rangle$ beschrieben werden. Dabei können die beiden Teilsysteme eines untersuchten Gesamtsystems sein oder das Teilsystem 1 wird untersucht, das mit dem Teilsystem 2 in Wechselwirkung stand oder steht. Die Hibertraum-Vektoren $|\nu_1, \nu_2\rangle$ (direktes Produkt) bilden dann eine vollständige orthonormierte Basis des Gesamtsystems. Es sei ρ die Dichtematrix des Gesamtsystems und A_1 ein Operator im ersten Untersystem. Dann ist

$$\langle A_1 \rangle = \sum_{\nu_1, \nu_2} \langle \nu_1, \nu_2 | \rho A_1 | \nu_1, \nu_2 \rangle = \sum_{\nu_1, \nu_2, \mu_1, \mu_2} \langle \nu_1, \nu_2 | \rho | \mu_1, \mu_2 \rangle \langle \mu_1, \mu_2 | A_1 | \nu_1, \nu_2 \rangle. \tag{1.16}$$

Der Operator A_1 wirkt nur im Teilsystem 1; im Teilsystem 2 lässt er alles unverändert wirkt also wie der Eins-Operator $\mathbb{1}_2$,

$$\langle \mu_1, \mu_2 | A_1 | \nu_1, \nu_2 \rangle = \langle \mu_1, \mu_2 | A_1 \mathbb{1}_2 | \nu_1, \nu_2 \rangle = \langle \mu_1 | A_1 | \nu_1 \rangle \langle \mu_2 | \mathbb{1}_2 | \nu_2 \rangle = \langle \mu_1 | A_1 | \nu_1 \rangle \delta_{\mu_2, \nu_2}. \tag{1.17}$$

Daher können wir

$$\langle A_1 \rangle = \sum_{\nu_1, \nu_2, \mu_1} \langle \mu_1 | A_1 | \nu_1 \rangle \langle \nu_1, \nu_2 | \rho | \mu_1, \nu_2 \rangle = \sum_{\nu_1, \mu_1} \langle \nu_1 | \rho_1 | \mu_1 \rangle \langle \mu_1 | A_1 | \nu_1 \rangle = \mathrm{Sp}_1(\rho_1 A_1) \tag{1.18}$$

mit der reduzierten Dichtematrix ρ_1 schreiben, definiert durch

$$\langle \nu_1 | \rho_1 | \mu_1 \rangle = \sum_{\nu_2} \langle \nu_1, \nu_2 | \rho | \mu_1, \nu_2 \rangle. \tag{1.19}$$

Man bildet also die Spur über das Teilsystem 2 und schreibt auch

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2 \rho = \sum_{\nu_1,\mu_1} |\nu_1\rangle \sum_{\nu_2} \langle \nu_1, \nu_2 | \rho | \mu_1, \nu_2 \rangle \langle \mu_1 |. \tag{1.20}$$

Im allgemeinen ist ρ_1 auch dann ein Gemisch, wenn ρ einem reinen Zustand entspricht. **Beispiel:** Zwei Elektronen haben Gesamtspin 0,

$$|\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \tag{1.21}$$

$$\rho = |\chi\rangle\langle\chi| = \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)(\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|), \tag{1.22}$$

$$\rho_1 = \frac{1}{2}|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \frac{1}{2}|\downarrow\rangle\langle\downarrow|. \tag{1.23}$$

Beide Eigenwerte von ρ_1 sind 1/2; es handelt sich um ein Gemisch.

1.c von-Neumann-Gleichung

Im allgemeinen ist ρ eine Funktion der Zeit t. Wir leiten nun die Bewegungsgleichung her. Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}|i\rangle}{\mathrm{d}t} = H|i\rangle \leftrightarrow \mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi_i(x,t)}{\partial t} = H\psi_i(x,t) \tag{1.24}$$

und ihrem hermitesch Adjungierten

$$-\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}\langle i|}{\mathrm{d}t} = \langle i|H. \tag{1.25}$$

erhalten wir

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\hbar \sum_i p_i \frac{\mathrm{d}|i\rangle\langle i|}{\mathrm{d}t} = \sum_i p_i (H|i\rangle\langle i| - |i\rangle\langle i|H) = [H, \rho]. \tag{1.26}$$

Dies ist die von-Neumann-Gleichung.

Stationäre Gesamtheiten Unter einer stationären Gesamtheit versteht man ein Ensemble, das zeitlich konstant ist, also der Bedingung

$$\dot{\rho} = 0, \text{ das heißt } [H, \rho] = 0 \tag{1.27}$$

genügt. In der Energie-Darstellung, das heißt in einer Basis von Zuständen, die Eigenzustände zum Hamilton-Operator sind, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, folgt aus

$$\langle m|H\rho - \rho H|n\rangle = 0 \tag{1.28}$$

die Bedingung

$$(E_m - E_n)\rho_{m,n} = 0, \tag{1.29}$$

d.h. $\rho_{m,n}$ verschwindet, falls $E_m \neq E_n$. Falls keine Entartung vorliegt, kann man

$$\rho = \sum_n \rho(E_n)|n\rangle\langle n| \tag{1.30}$$

schreiben.

2 Gesamtheiten der klassischen Mechanik

2.a Verteilungsfunktion

In der klassischen Mechanik ist ein System definiert durch die Impuls- und Lagekoordinaten seiner N Teilchen,

$$(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ...\mathbf{x}_N). \tag{2.1}$$

Diese Koordinaten spannen den $6N$-dimensionalen Konfigurationsraum (Phasenraum, Γ-Raum) auf. Es sei nun

$$\rho(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N)\mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x \tag{2.2}$$

die Wahrscheinlichkeit, ein System im Volumenelement $\mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x$ um $(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ anzutreffen. Der Erwartungswert einer Funktion $A(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ ist dann gegeben durch

$$\langle A(\mathbf{p}, \mathbf{x})\rangle = \int \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x\, \rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) A(\mathbf{p}, \mathbf{x}). \tag{2.3}$$

Die Verteilungsfunktion ρ hat die Eigenschaften

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \geq 0, \quad \int \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x\, \rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = 1. \tag{2.4}$$

2.b Liouville-Gleichung und Liouville-Satz

Die Verteilungs-Funktion ist eine Funktion der Zeit, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}, t)$. Ein einzelnes System wird durch einen Punkt im Γ-Raum beschrieben, der seine Koordinaten als Funktion der Zeit verändert. Da die Anzahl der Systeme erhalten bleibt, gilt eine Kontinuitätsgleichung im Phasenraum. Kontinuitätsgleichungen haben die Form $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\rho \mathbf{v}) = 0$. Im Phasenraum sind sowohl die Zeitableitungen von $\mathbf{x}$ wie auch $\mathbf{p}$ "Geschwindigkeiten $\mathbf{v}$". Daher lautet die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}}(\rho \dot{x}_{i\alpha}) + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}(\rho \dot{p}_{i\alpha}) = 0. \tag{2.5}$$

Dabei numeriert i die Teilchen und α die kartesischen Komponenten der Vektoren. Wir wollen nun die substantielle (=totale) Ableitung von ρ betrachten, das heißt, wir verfolgen, wie sich ρ verändert, wenn wir uns mit dem entsprechenden Punkt im Phasenraum bewegen,

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\rho(\mathbf{p}(t), \mathbf{x}(t), t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha} \dot{x}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i,\alpha} \dot{p}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i\alpha}}. \tag{2.6}$$

Drücken wir die partielle Ableitung $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ durch die Kontinuitätsgleichung aus, so bleibt

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial \dot{x}_{i\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} + \frac{\partial \dot{p}_{i\alpha}}{\partial p_{i\alpha}} \right) \rho = 0. \tag{2.7}$$

Nun ist

$$\dot{x}_{i\alpha} = \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}, \quad \dot{p}_{i\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}. \tag{2.8}$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial \dot{x}_{i\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} + \frac{\partial \dot{p}_{i\alpha}}{\partial p_{i\alpha}} = \frac{\partial^2 H}{\partial x_{i\alpha} \partial p_{i\alpha}} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_{i\alpha} \partial x_{i\alpha}} = 0 \tag{2.9}$$

und damit der Liouville-Satz

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{2.10}$$

Folgerung Ein System $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{x}_0$ zur Zeit t_0 gehe in das System $\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$ zur Zeit t über. Da die Dichte im Phasenraum erhalten bleibt, bleibt auch das Volumenelement erhalten,

$$\frac{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{x})}{\partial(\mathbf{p}_0, \mathbf{x}_0)} = 1. \tag{2.11}$$

Wir bestimmen noch die partielle Ableitung von ρ,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} - \sum_{i\alpha} \dot{x}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial x_{i\alpha}} - \sum_{i\alpha} \dot{p}_{i\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i\alpha}} = -\sum_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \frac{\partial \rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}} \frac{\partial \rho}{\partial p_{i\alpha}} = -\{\rho, H\}, \tag{2.12}$$

wobei $\{\rho, H\}$ die Poisson-Klammer von ρ mit H ist.
Stationäre Gesamtheit Für diese gilt auch wieder $\dot{\rho} = 0$. Falls ρ nur von Erhaltungsgrößen abhängt, ist es stationär, $\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{L}, N)$. Da sich das System in der Regel (in nicht drehsymmetrischen) Gefäßen befindet, sind $\mathbf{P}$ und $\mathbf{L}$ in der Regel keine Erhaltungsgrößen, $\rho = \rho(H, N)$.

3 Wahrscheinlichkeiten, Korrelationen und Schwankungen

3.a Wahrscheinlichkeit und Schwankung

Neben dem Erwartungswert einer Observablen A interessiert auch deren Schwankungsquadrat

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \tag{3.1}$$

Die Größe ΔA gibt an, wie sehr ein Messwert a von A für ein System vom Mittelwert $\langle A \rangle$ abweicht, $a = \langle A \rangle \pm \Delta A$. Dieses ΔA wird auch als Standard-Abweichung bezeichnet. Ist ΔA vernachlässigbar klein, so gibt $\langle A \rangle$ den zu erwartenden Messwert an.
Wir definieren nun eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für A,

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho\delta(a - A)). \tag{3.2}$$

Dabei ist die Operator-wertige Funktion eines Operators folgendermassen zu verstehen: Es sei A ausgedrückt durch seine Eigenzustände $|i\rangle$

$$A = \sum_i |i\rangle a_i \langle i|. \tag{3.3}$$

Dann ist eine Funktion $f(A)$ definiert als

$$f(A) = \sum_i |i\rangle f(a_i) \langle i|. \tag{3.4}$$

Man überzeugt sich, dass diese Definition in Übereinstimmung mit den vier Grundrechenarten und der Taylor- und Laurent-Entwicklung ist. Die obige Definition stellt eine Erweiterung dar, wenn eine solche Entwicklung nicht möglich ist. Für die δ-Funktion schreiben wir dann dementsprechend

$$\delta(a - A) = \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|. \tag{3.5}$$

Die Wahrscheinlichkeits-Verteilung ergibt sich dann zu

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle \delta(a - a_i). \tag{3.6}$$

Daraus folgt dann

$$\begin{aligned} \langle f(A) \rangle &= \sum_i f(a_i) \langle |i\rangle\langle i| \rangle = \sum_i f(a_i) \mathrm{Sp}(\rho |i\rangle\langle i|) = \sum_i f(a_i) \langle i|\rho|i\rangle \\ &= \int \mathrm{d}a f(a) \sum_i \delta(a - a_i) \langle i|\rho|i\rangle = \int \mathrm{d}a f(a) w_A(a). \end{aligned} \tag{3.7}$$

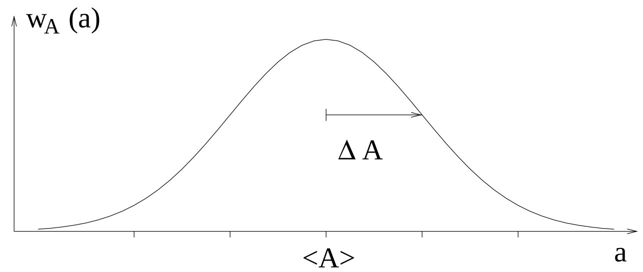
Hieraus ergibt sich dann unmittelbar

$$\int \mathrm{d}a\, w_A(a) = 1, \tag{3.8}$$

$$\int \mathrm{d}a\, a w_A(a) = \langle A \rangle, \tag{3.9}$$

$$\int \mathrm{d}a\, (a - \langle A \rangle)^2 w_A(a) = (\Delta A)^2. \tag{3.10}$$

Die halbe Breite der Verteilung ist etwa ΔA.
Beispiel: Gauss-Verteilung



Falls das Spektrum von A diskret ist, ersetzt man zweckmässigerweise die Distribution $\delta(a-A)$ durch das Kronecker-Delta

$$\delta_{a,A} = \sum_i \delta_{a,a_i} |i\rangle\langle i| \tag{3.11}$$

und das Integral durch die Summe

$$\begin{aligned} w_A(a) &= \mathrm{Sp}(\rho\delta_{a,A}) = \sum_i \delta_{a,a_i} \langle i|\rho|i\rangle, & (3.12) \\ \langle f(A)\rangle &= \sum_a w_A(a) f(a). & (3.13) \end{aligned}$$

Für die klassische statistische Mechanik gilt entsprechend

$$w_A(a) = \langle \delta(a-A)\rangle = \int \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x\, \rho(\mathbf{p},\mathbf{x})\delta(a - A(\mathbf{p},\mathbf{x})). \tag{3.14}$$

Dies entspricht der Integration auf der Schale, auf der $a = A(\mathbf{p},\mathbf{x})$ ist.

3.b Korrelationen

Neben den Schwankungen einer Größe A interessieren oft Korrelationen zwischen mehreren Messgrößen A und B. Falls A und B kommutieren, ist ihre Korrelation definiert als

$$K_{A,B} = \langle (A - \langle A\rangle)(B - \langle B\rangle)\rangle = \langle AB\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle. \tag{3.15}$$

Falls $K_{A,B} \neq 0$, nennt man A und B korreliert.
Man kann auch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angeben,

$$w_{A,B}(a,b) = \langle \delta(a-A)\delta(b-B)\rangle = \mathrm{Sp}(\rho\delta(a-A)\delta(b-B)) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle \delta(a-a_i)\delta(b-b_i) \tag{3.16}$$

für Eigenzustände $|i\rangle$ zu A und B. Damit folgt dann

$$\langle f(A,B)\rangle = \int \mathrm{d}a\, \mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b) f(a,b), \tag{3.17}$$

z.B.

$$\langle AB\rangle = \int \mathrm{d}a\, \mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b) ab. \tag{3.18}$$

Es gilt

$$\int \mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b) = w_A(a). \tag{3.19}$$

Falls $w_{A,B}(a,b) = w_A(a) w_B(b)$, heißen A und B statistisch unabhängig. Dann ist

$$\langle AB\rangle = \int \mathrm{d}a\, \mathrm{d}b\, ab w_{A,B}(a,b) = \int \mathrm{d}a\, w_A(a) \int \mathrm{d}b\, w_B(b) = \langle A\rangle\langle B\rangle, \tag{3.20}$$

also $K_{A,B} = 0$. Jedoch folgt aus $K_{A,B} = 0$ nicht notwendig die statistische Unabhängigkeit. Für klassische Systeme führt man analog die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$w_{A,B}(a,b) = \int \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x\, \rho(\mathbf{p},\mathbf{x})\delta(a - A(\mathbf{p},\mathbf{x}))\delta(b - B(\mathbf{p},\mathbf{x})) \tag{3.21}$$

ein.

3.c Schwankungen im thermodynamischen Limes

Häufig hat man es in der statistischen Mechanik mit Dichten und deren Volumenintegral zu tun,

$$A = \int \mathrm{d}^3 r \hat{a}(r), \tag{3.22}$$

z.B. Teilchendichte, Energiedichte, Magnetisierung etc. Das Schwankungsquadrat dieser Größen ist

$$\begin{aligned}
(\Delta A)^2 &= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' (\langle \hat{a}(r)\hat{a}(r')\rangle - \langle \hat{a}(r)\rangle\langle \hat{a}(r')\rangle) \\
&= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' \langle (\hat{a}(r) - \langle \hat{a}(r)\rangle)(\hat{a}(r') - \langle \hat{a}(r')\rangle)\rangle \\
&= \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a}(r),\hat{a}(r')} = \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a}\hat{a}}(r, r').
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Für makroskopische Größen haben diese Korrelationen meist eine endliche Reichweite. Messungen an weit von einander entfernten Orten sind dann statistisch unabhängig. Die Reichweite der Korrelation ist häufig von der Größenordnung der mikroskopischen Wechselwirkung (Ausnahmen: Kontinuierliche Phasenübergänge, langreichweitige Ordnung bei gebrochener Symmetrie). Dann ist $(\Delta A)^2$ von der Größenordnung des Volumens, wenn wir verwenden, dass K vielfach nur vom Abstand abhängt, $K_{\hat{a},\hat{a}}(r, r') = K_{\hat{a},\hat{a}}(r - r', 0)$.

$$(\Delta A)^2 = \int \mathrm{d}^3 r \mathrm{d}^3 r' K_{\hat{a},\hat{a}}(r - r', 0) = V \int \mathrm{d}^3 r K_{\hat{a},\hat{a}}(r, 0). \tag{3.24}$$

Da $\langle A\rangle$ als Volumenintegral ebenfalls proportional zum Volumen V ist, folgt

$$\frac{\Delta A}{\langle A\rangle} \propto \frac{\sqrt{V}}{V} = \frac{1}{\sqrt{V}}. \tag{3.25}$$

Für große Systeme werden damit die Fluktuationen vernachlässigbar klein und $\langle A\rangle$ stimmt mit dem gemessenen praktisch immer überein.

3.d Beispiel: Magnetische Momente

Wir betrachten N magnetische Momente μ_i, die statistisch unabhängig sind. Es sei $\mu_i = +\mu$ mit Wahrscheinlichkeit p_1, $\mu_i = -\mu$ mit Wahrscheinlichkeit p_2, $p_1 + p_2 = 1$. Dann folgt für das Gesamtmoment

$$\langle M\rangle = \sum_{i=1} \langle \mu_i\rangle = \sum_i (p_1 - p_2)\mu = N(p_1 - p_2)\mu. \tag{3.26}$$

und für das Schwankungsquadrat

$$(\Delta M)^2 = \langle (M - \langle M\rangle)(M - \langle M\rangle)\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\mu_i - \langle \mu_i\rangle)(\mu_j - \langle \mu_j\rangle)\rangle. \tag{3.27}$$

Berücksichtigt man nun, dass die Momente statistisch unabhängig voneinander ausgerichtet sind, dann verschwinden in der Summe alle Beiträge für $i \neq j$ und es bleibt

$$(\Delta M)^2 = \sum_{i=1}^N \langle (\mu_i - \langle \mu_i\rangle)^2\rangle = \sum_{i=1}^N (\langle \mu_i^2\rangle - \langle \mu_i\rangle^2) = \sum_i (\mu^2 - \mu^2(p_1 - p_2)^2) = 4N\mu^2 p_1 p_2, \tag{3.28}$$

da $(p_1 - p_2)^2 = (p_1 + p_2)^2 - 4p_1 p_2 = 1 - 4p_1 p_2$. Damit folgt dann auch

$$\frac{\Delta M}{\langle M\rangle} = \frac{2\sqrt{p_1 p_2}}{\sqrt{N}(p_1 - p_2)}. \tag{3.29}$$

Wahrscheinlichkeitsverteilung Wir betrachten noch die Wahrscheinlichkeitsverteilung. Es sei $w_{N_\uparrow}(n)$ die Wahrscheinlichkeit, dass genau n der insgesamt N Momente nach oben ausgerichtet sind,

$$w(n) = p_1^n p_2^{N-n} W. \tag{3.30}$$

Dabei gibt W an, wieviele Mengen von n Momenten man aus N Momenten herausgreifen kann,

$$W = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{3.31}$$

Für große N kann man die Stirling-Formel (A.5) für n Fakultät $n! \approx (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$ verwenden. Dann folgt

$$w(n) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \left(\frac{p_1 N}{n}\right)^n \left(\frac{p_2 N}{N-n}\right)^{N-n}. \tag{3.32}$$

Uns interessiert $w(n)$ in der Nähe des Maximums. Wir entwickeln daher n um seinen Mittelwert $p_1 N$ und setzen $n = p_1 N + \nu$, $N - n = p_2 N - \nu$

$$w(n) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \underbrace{\left(1 + \frac{\nu}{p_1 N}\right)^{-p_1 N - \nu} \left(1 - \frac{\nu}{p_2 N}\right)^{-p_2 N + \nu}}_{g}. \tag{3.33}$$

und entwickeln $\ln g$ nach ν. Wir finden

$$\begin{aligned} \ln g &= (-p_1 N - \nu)\ln(1 + \frac{\nu}{p_1 N}) + (-p_2 N + \nu)\ln(1 - \frac{\nu}{p_2 N}) \\ &= (-p_1 N - \nu)\left(\frac{\nu}{p_1 N} - \frac{\nu^2}{2p_1^2 N^2} + \frac{\nu^3}{3p_1^3 N^3} - ...\right) \\ &+ (-p_2 N + \nu)\left(-\frac{\nu}{p_2 N} - \frac{\nu^2}{2p_2^2 N^2} - \frac{\nu^3}{3p_2^3 N^3} - ...\right) \qquad (3.34) \\ &= 0 \cdot \nu - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{p_1 N} + \frac{1}{p_2 N}\right)\nu^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{1}{p_1^2 N^2} - \frac{1}{p_2^2 N^2}\right)\nu^3 + ... + \frac{...\nu^k}{N^{k-1}} + ... \qquad (3.35) \end{aligned}$$

Falls $\nu = O(N^{1/2})$, dann ist der ν^2/N Beitrag von der Ordnung $O(N^0)$. Der nächste $\nu^3/N^2 = O(N^{-1/2})$ und die höheren $\nu^k/N^{k-1} = O(N^{1-k/2})$ mit $k \geq 4$. Diese werden für große N vernachlässigbar klein und man erhält in diesem Limes die Gauss-verteilung

$$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p_1 p_2 N}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2p_1 p_2 N}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p_1 p_2 N}} \exp\left(-\frac{(n - Np_1)^2}{2p_1 p_2 N}\right). \tag{3.36}$$