

KAPITEL VI

Probabilistische Beschreibung makroskopischer Systeme

VI.1	Vom Mikroskopischen zum Makroskopischen	69
VI.1.1	Größenordnungen und charakteristische Skalen	69
VI.1.2	Notwendigkeit einer probabilistischen Beschreibung	70
VI.1.3	“More is different”	70
VI.1.4	Thermodynamischer Limes	71
VI.2	Probabilistische Beschreibung klassischer Vielteilchensysteme	71
VI.2.1	Beschreibung klassischer Systeme und deren Zeitentwicklung	71
VI.2.2	Phasenraumdichte	72
VI.2.3	Zeitentwicklung	73
VI.2.4	Reduzierte Phasenraumdichten	75
VI.2.5	Variierende Teilchenzahl	76
VI.3	Probabilistische Beschreibung quantenmechanischer Systeme	76
VI.3.1	Zufall in quantenmechanischen Systemen	76
VI.3.2	Zeitentwicklung	78
VI.3.3	Reduzierte Dichteoperatoren	78
VI.4	Statistische Entropie	79
VI.4.1	Information und Wahrscheinlichkeiten	79
VI.4.2	Statistische Entropie eines quantenmechanischen Systems	81
VI.4.3	Statistische Entropie eines klassischen Systems	82

Das Ziel der Statistischen Physik besteht darin, die Eigenschaften von makroskopischen physikalischen Systemen ausgehend von mikroskopischen Modellen und Grundgesetzen der Dynamik herzuleiten. In diesem Kapitel wird zuerst argumentiert, dass eine solche Aufgabe eine Änderung der Betrachtungsweise sowie den Einsatz von Wahrscheinlichkeiten erfordert (Abschn. VI.1). Die Modalitäten dieser Einführung der Wahrscheinlichkeiten in die Modellierung werden in Abschn. VI.2 für klassische und in Abschn. VI.3 für quantenmechanische Modelle dargestellt. Schließlich befasst sich der Abschnitt VI.4 mit einem quantitativen Maß für die fehlenden Information, die durch die probabilistische Natur der Beschreibung bedingt wird.

VI.1 Vom Mikroskopischen zum Makroskopischen

VI.1.1 Größenordnungen und charakteristische Skalen

Unter dem Begriff eines *makroskopischen Systems* versteht man im üblichen Fall ein System, dessen charakteristische Skalen dem Alltag des Menschen entsprechen, d.h. typische Längen von 1 mm – 1 m, typische Zeitdauern von 1 s, typische (kinetische) Energien von 1 J, usw.

Dagegen handelt es sich bei den *mikroskopischen Skalen*, bei denen die Gesetze der Dynamik von Punktteilchen gelten, eher um atomare Skalen. Beispielsweise ist der typische Abstand zwischen

Atomen oder Molekülen (hiernach der Kürze halber kollektiv als „Teilchen“ bezeichnet) in einem Festkörper bzw. in einem Gas von etwa 10^{-10} bzw. 10^{-8} m — somit besteht 1 cm^3 Festkörper bzw. Gas aus $N \approx 10^{24}$ bzw. 10^{19} Teilchen. Die typische mikroskopische Energieskala ist das Elektronenvolt ($1\text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{ J}$), und die typischen Zeitdauern sind von etwa 10^{-15} s [= $\hbar/(1\text{ eV})$] bis 10^{-9} s (typische Zeit zwischen Kollisionen eines Moleküls in einem Gas unter normalen Bedingungen).

Bemerkungen:

* Für die oben diskutierte gewöhnliche Anwendung der Statistischen Physik ist die Wechselwirkung zwischen den mikroskopischen Teilchen meistens die elektromagnetische Wechselwirkung: zum einen sind die typischen Abstände zwischen Teilchen zu groß, damit die starke und schwache Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Zum anderen sind die Massen so klein, dass die Gravitationskraft vernachlässigbar gegen elektromagnetische Kräfte ist.

* Die Methoden der Statistischen Physik werden auch in anderen Zusammenhängen benutzt, wobei die Teilchenzahl ziemlich kleiner sein kann, als im „üblichen“ Fall. Beispielsweise wird das Modell des Fermi^(ae)-Gases (Kap. ??) manchmal benutzt, um die Verteilung der etwa 10^2 Elektronen bzw. Nukleonen in der Hülle schwerer Atome bzw. in Atomkernen zu beschreiben. Die 10^3 – 10^4 Teilchen emittiert in hochenergetischen Schwerionenkollisionen werden auch als Teile eines statistischen Systems betrachtet.

VI.1.2 Notwendigkeit einer probabilistischen Beschreibung

Das typische makroskopische System besteht also aus einer großen Anzahl von Teilchen, die mikroskopischen Gesetzen genügen. Man könnte hoffen, die Dynamik eines solchen Systems — von z.B. etwa 10^{23} Teilchen — mithilfe sehr aufwändiger jedoch noch machbarer Computersimulationen zu bestimmen. Um die jeweiligen Orte und Impulse, kodiert als reellen Zahlen in einfacher Genauigkeit (4 Byte), zu einem Zeitpunkt t_0 von so vielen Teilchen nur zu speichern, werden schon 10^{12} 1 TB-Festplatten benutzt! Dazu sollten noch die Bewegungsgleichungen gelöst werden...

Darüber hinaus zeichnen sich die Gleichungen der Dynamik des Systems durch ihre sensitive Abhängigkeit von den Anfangswerten, wenn die Teilchenzahl groß wird. So können zwei Trajektorien im Phasenraum entsprechend Anfangswerten, die um einen infinitesimal kleinen Abstand ϵ voneinander abweichen, nach einer Zeit t um $\epsilon e^{\lambda t}$ mit $\lambda > 0$ entfernt voneinander werden, d.h. die Entfernung nimmt exponentiell zu: das System ist *chaotisch*, und Vorhersagen bezüglich individueller Teilchen werden rasch unmöglich.

Deshalb muss man auf eine rein mikroskopische Beschreibung verzichten und eine neue Herangehensweise einsetzen. Statt den genauen mikroskopischen Zustand des Systems zu einem Zeitpunkt ausführlich zu beschreiben, sollte man eher nach der Wahrscheinlichkeit suchen, dass das System in einem gegebenen mikroskopischen Zustand sei. Demnach sollen makroskopische Größen verwandt werden, um das System zu charakterisieren.

Eine solche Observable entsteht aus einer Summe über viele Teilchen von mikroskopischen Größen und wird sehr oft als der Erwartungswert der Summe definiert. Dann ist laut dem zentralen Grenzwertsatz (Abschn. F.5) die Abweichung um den Erwartungswert von relativer Ordnung $1/\sqrt{N}$, d.h. sehr gering für $N \gtrsim 10^{20}$. Die makroskopische Observable ist somit mit einer sehr hohen Genauigkeit bekannt.

VI.1.3 “More is different”

In seinem Artikel von 1972 betonte Philip W. Anderson^(af) [17], dass es physikalische Phänomene gibt, die nur auftreten, wenn die Anzahl von Teilchen groß wird, und deren Entstehung sich nicht einfach von den mikroskopischen Gesetzen herleiten lässt. In diesem Sinne ist eine makroskopische Beschreibung nicht nur nötig, sondern auch hilfreich.

^(ae)E. FERMI, 1901–1954 ^(af)P. W. ANDERSON, 1923–2020

Das Paradebeispiel eines *kollektiven Phänomens* in der Physik ist der Phasenübergang: wenn die Temperatur einen kritischen Wert überschreitet, wird ein Festkörper plötzlich zu einer Flüssigkeit, oder eine Flüssigkeit zu einem Gas, oder ein ferromagnetisches Material zu einem paramagnetischen, obwohl die mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen unverändert geblieben sind.

VI.1.4 Thermodynamischer Limes

Seien \mathcal{V} bzw. N das Volumen bzw. die Teilchenzahl für ein makroskopisches System. Um Phasenübergänge genau zu beschreiben, ist es notwendig, den sog. *thermodynamischen Limes*, entsprechend den Grenzwerten $\mathcal{V} \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ bei konstanter Teilchendichte $n = N/\mathcal{V}$, zu untersuchen. In diesem Limes werden Oberflächeneffekte verhältnismäßig vernachlässigbar.

Dieser Limes kann manchmal nicht existieren, insbesondere wenn die Teilchen über ein anziehendes Potential miteinander wechselwirken, wie z.B. das Gravitationspotential. Dann verklumpen die Teilchen, statt den ganzen zu Verfügung stehenden Raum gleichförmig zu besetzen.

Die messbaren Größen, mit denen der Zustand eines makroskopischen Systems charakterisiert wird, lassen sich in zwei Klassen einteilen. Eine *extensive Größe* ist eine Zustandsgröße beschrieben durch eine Observable O , deren Erwartungswert im Grenzfall $\mathcal{V} \rightarrow \infty$ so divergiert, dass $\langle O \rangle/\mathcal{V}$ endlich bleibt. Beispiele sind die (innere) Energie des Systems, die Teilchenzahl, das Volumen(!), usw. Jeder solchen extensiven Größe kann man eine entsprechende Dichte zuordnen: Energiedichte, Teilchendichte. . .

Als *intensive (Zustands-)Variablen* bezeichnet man Größen, die auch im thermodynamischen Limes endlich bleiben. Beispielsweise sind die Erwartungswerte von Dichten intensiver Variablen, sowie Größen wie die Temperatur, der Druck oder das chemische Potential.

VI.2 Probabilistische Beschreibung klassischer Vielteilchensysteme

Im vorigen Abschnitt wurde argumentiert, dass die Beschreibung von makroskopischen physikalischen Systemen aus vielen Freiheitsgrade mit Hilfe von Wahrscheinlichkeiten erfolgen soll. Wie lassen sich diese Wahrscheinlichkeiten in die existierenden mikroskopischen Formalismen der klassischen oder Quantenmechanik einführen? Dieser Abschnitt und der nächste werden dieser Aufgabe gewidmet. Die Frage nach der Wahl der Wahrscheinlichkeitsverteilung wird aber nur im nächsten Kapitel beantwortet.

Nach einer Wiederholung (§ VI.2.1) zu den Grundlagen des Hamilton^(ag)-Formalismus für genau bekannte klassische mechanische Systeme wird der Begriff der Wahrscheinlichkeitsdichte über den Phasenraum eingeführt, um die ungenaue Kenntnis des mikroskopischen Zustands eines solchen Systems mit einer festen Anzahl von Freiheitsgraden zu berücksichtigen (§ VI.2.2). In § VI.2.3 werden dann die Gleichungen für die Zeitentwicklung von dieser Wahrscheinlichkeitsdichte und von Observablen hergeleitet. In § VI.2.4 wird der Begriff der reduzierten Phasenraumdichte eingeführt, der sich für die Beschreibung von Observablen eignet, die nur von wenigen Freiheitsgraden abhängen. Schließlich wird die Verallgemeinerung auf Systeme mit variierender Teilchenzahl diskutiert (§ VI.2.5).

VI.2.1 Beschreibung klassischer Systeme und deren Zeitentwicklung

VI.2.1 a Zustand eines klassischen Vielteilchensystems

Sei ein isoliertes System aus N punktförmigen Teilchen im dreidimensionalen euklidischen Raum. Der Zustand des Systems zu einem Zeitpunkt t ist vollkommen durch die Angabe der $3N$ Ortskoordinaten q^1, \dots, q^{3N} und der zugehörigen konjugierten Impulse p_1, \dots, p_{3N} der Teilchen charakterisiert.

^(ag)W. R. HAMILTON, 1805–1865

Zusammen bilden diese Positionen und Impulse einen Punkt in einem $6N$ -dimensionalen Raum, dem *Phasenraum* oder manchmal Γ -*Raum* des Systems.⁽¹⁷⁾ Umgekehrt entspricht jeder Punkt dieses Phasenraums einem möglichen *mikroskopischen Zustand* (auch *Mikrozustand* genannt) des Systems.

Für ein solches System wird eine messbare Größe oder (klassische) *Observable* als eine Funktion $O_N(\{q^a\}, \{p_a\})$ der $6N$ Phasenraumvariablen definiert. Dabei werden wir im Folgenden nur Observablen ohne explizite Zeitabhängigkeit betrachten.

Bemerkungen:

* Eine bessere Notation für den N -Teilchen-Phasenraum wäre Γ_{6N} mit der Spezifizierung der Dimension des Raums. Die Bezeichnung Γ -Raum ist aber üblich und wird daher im Folgenden benutzt.

* Wenn die Teilchen nicht punktförmig sind, sondern besitzen interne Freiheitsgrade, die sich klassisch beschreiben lassen, kann der Formalismus unter Berücksichtigung dieser zusätzlichen Freiheitsgrade verallgemeinert werden. Die $\{q^a\}$ und $\{p_a\}$ sind dann verallgemeinerte Koordinaten und Impulse.

VI.2.1 b Zeitentwicklung des Systems

Die Zeitentwicklung des Systems wird durch die Bahnkurve $(\{\mathbf{q}^a(t)\}, \{\mathbf{p}_a(t)\})$ des repräsentativen Punkts im Γ -Raum dargestellt, die eine Reihenfolge von Mikrozuständen beschreibt. Die „Geschwindigkeit“ tangential zu dieser Bahnkurve ist der $6N$ -dimensionale Vector \mathbf{u} , dessen $6N$ Komponenten die Zeitableitungen $\{\dot{q}^a(t)\}, \{\dot{p}_a(t)\}$ sind.

Die Dynamik des Systems — bzw. des repräsentativen Punkts im Γ -Raum — wird vollständig durch eine zeitunabhängige Hamilton-Funktion $H_N(\{q^a\}, \{p_a\})$ bestimmt. Genauer genügt die Bahnkurve $(\{\mathbf{q}^a(t)\}, \{\mathbf{p}_a(t)\})$ den *Hamilton-Gleichungen*

$$\begin{aligned}\dot{q}^a(t) &\equiv \frac{dq^a(t)}{dt} = \frac{\partial H_N}{\partial p_a} = \{q^a, H_N\}, \\ \dot{p}_a(t) &\equiv \frac{dp_a(t)}{dt} = -\frac{\partial H_N}{\partial q^a} = \{p_a, H_N\}, \quad a = 1, \dots, 3N,\end{aligned}\tag{VI.1}$$

wobei die partiellen Ableitungen der Hamilton-Funktion, und dementsprechend die Poisson^(ah)-Klammer, im Punkt $(\{q^a = \mathbf{q}^a(t)\}, \{p_a = \mathbf{p}_a(t)\})$ berechnet werden muss, entsprechend der Position des Systems im Γ -Raum zur Zeit t . Die Poisson-Klammer zweier Funktionen f und g über den Phaseraum ist selbst eine Funktion über Γ definiert durch⁽¹⁸⁾

$$\{f, g\} \equiv \sum_{a=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q^a} \frac{\partial g}{\partial p_a} - \frac{\partial f}{\partial p_a} \frac{\partial g}{\partial q^a} \right),\tag{VI.2}$$

wobei die Argumente der Poisson-Klammer und der Ableitungen der Kürze halber nicht geschrieben wurden.

Wichtig ist, dass die Hamilton-Bewegungsgleichungen vollkommen deterministisch sind: bei Angabe einer Anfangsbedingung $(\{\mathbf{q}^a(t_0)\}, \{\mathbf{p}_a(t_0)\})$ zu einer Zeit t_0 — egal ob in der Zukunft oder der Vergangenheit von t — ist der Mikrozustand zu jeder Zeit t eindeutig durch Gl. (VI.1) bestimmt.

Dementsprechend geht nur eine Bahnkurve durch jeden einzigen Punkt des Γ -Raums, so dass die Notation $\mathbf{u}(\{q^a\}, \{p_a\})$ eindeutig ist.

⁽¹⁷⁾ Genauer sind Phasenräume *Mannigfaltigkeiten*.

⁽¹⁸⁾ Die Vorzeichen-Konvention bei Poisson-Klammern ist nicht universell... Hier wird die gleiche Konvention wie bei Goldstein [18] oder Arnold [19] gewählt, während Landau & Lifschitz [20] die umgekehrte Konvention benutzen.

^(ah) S. POISSON, 1781–1840