II. Statistische Ensemble im Gleichgewicht

II. 1. Vorbemerkungen: Mikrozustände, Zeitmittel

Zentrales Problem:

Qualitative Beschreibung (d.h., Bestimmung der makroskop. Eigenschaften wie z.B. Energie, Magnetisierung) von Systeme von sehr vielen Freiheitsgraden

z.B. 10^{23} Teilchen/cm^3 (Kristall)

vgl. in 2010 wurden Festplatten verkauft mit Gesamtkapazität von $\simeq 352$ Exabyte

$\rightsquigarrow$ damit könnte man $3 \cdot 10^{19}$ Teilchenkoord.

Zunächst: „Mikrozustand"

Beispiel: a) klassisches Gas oder Flüssigkeiten (Atome ohne innere Freiheitsgrade)

$$\text{Mikrozustand} \begin{cases} \{\underline{q}^N\} = \underline{q}_1, \dots, \underline{q}_N \\ \{\underline{p}^N\} = \underline{p}_1, \dots, \underline{p}_N \end{cases}$$

häufig schreibt man $\Gamma = \{q^N\}, \{p^N\}$

↳ Variable im Phasenraum

b) Spinsysteme, z.B. $S = \frac{1}{2}$ Teilchen (d.h. 2 Einstellung)

Mikrozustand $\{S^N\} = S_1, \ldots, S_N$

mit $S_i = \pm 1$ (Isingspins)

c) Quantenmechanik

Angabe der Zustände im Hilbertraum,

z.B. $|\psi^N\rangle$ Vielteilchen-Wellenfkt.

alternativ: Besetzungszahldarstellung ⤳ später Kap. 5

jetzt: klass. Fluide

Frage: wie würde man eine makroskop. Größe (Energie) experimentell bestimmen?

⤳ Zeitmittelwert

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int d\tau \, A(\{q^N\}, \{p^N\}, t)$$

mit A: interessierende Größe, z.B.

$$A = H(\{q^\nu\}, \{p^\nu\})$$ Hamiltonfkt

τ: Zeitintervall, über das gemessen wird.

beachte: selbst wenn A nicht explizit von der Zeit abhängt, verändert sich A implizit mit der Zeit, wg.

d.h. $q_i = q_i(t)$, $p_i = p_i(t)$

Folgerung (klass. Mechanik)

$$\frac{dA}{dt} = \underbrace{\{A, H\}}_{\text{Poissonklammer}} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

<u>Problem</u>: aus theoret. Sicht ist die Ausführung des Zeitmittels unmöglich, da

a) man hat sehr viele gekoppelte Bewegungsgln.

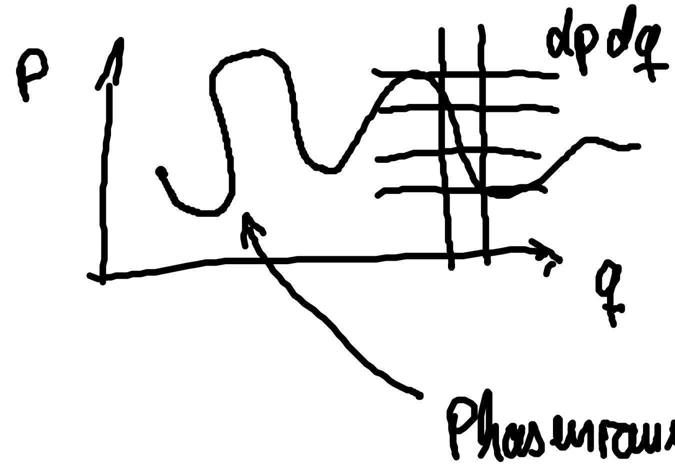
b) Unvollständige Information über die Anfangsbedingungen.

$\curvearrowright$ Lösung höchstens möglich für kleine Modellsysteme (1000 – 10000 Teilchen)

$\curvearrowright$ Computersimulationen (Molekulardynamik)

II.2. Idee des statistischen Ensembles.

Betrachte die Bewegung im Phasenraum



z.B. $N=1$

1-dim. Bewegung

$\curvearrowright \Gamma = (q, p)$

Zeitmittelwert:

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt\, A(\Gamma(t))$$

$$= \lim_{\tau \to \infty} \frac{\Delta t}{\tau} \left(A(\Gamma(t_1)) + A(\Gamma(t_2)) + \ldots + A(\Gamma(\tau)) \right)$$

Idee: Unterteilung in Segmente $d\Gamma = dp\,dq$

$\curvearrowright$ wenn wir wissen wie häufig sich das System in $d\Gamma$ aufhält $\curvearrowright$ $\langle A \rangle_t$

$\curvearrowright$ Verteilung der Mikrozustände als Fkt der Zeit.

Zentrale Idee von Gibbs (1870 - 1900)

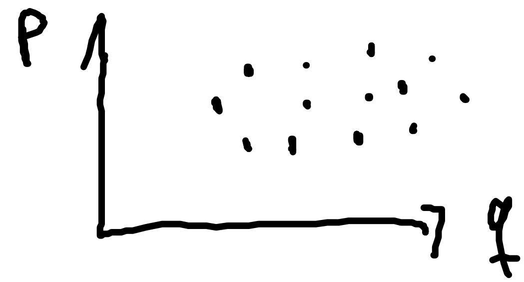
Betrachte statt des einzelnen Systems und seiner Zeitentwicklung eine Vielzahl gleichartig, voneinander entkoppelte System zur <u>selben</u> Zeit t

$\curvearrowright$ „statistisches Ensemble"

„gleichartig" $\longleftrightarrow$ die Systeme gehorchen den gleichen makroskop. Bedingungen (z.B. T, V fest)

„entkoppelt" $\longleftrightarrow$ Mikrozustände sind verschieden

Veranschaulichung:



„Punktscharen" im Phasenraum

Idee: Ersetze Zeitmittelwert durch Mittelung über Verteilung der Mikrozustände im Ensemble zur selben Zeit t!

definiere: Verteilungsfunktion

$$\hat{\rho}(\Gamma, t)$$ „Phasenraumdichte"

so dass

$$dZ = \overset{1}{\rho}(\Gamma, t)\, d\Gamma$$

$\hat{=}$ Zahl der Systeme im Ensemble, die sich zur Zeit t im $d\Gamma$ aufhalten

Normierung: $\int d\Gamma\, \overset{1}{\rho}(\Gamma, t) = \int dZ = Z$

Gesamtzahl der Systeme

$$\rho(\Gamma, t) = \overset{1}{\rho}(\Gamma, t) / Z$$ normierte Verteilungsfkt.

$\curvearrowright$ $$\langle A \rangle = \int d\Gamma\, A(\Gamma)\, \rho(\Gamma, t)$$

$\curvearrowright$ „Ensemblemittelwert"

„Scharmittelwert"

Gibb'sche Methode der stat. Physik

Das Ensemble repräsentiert in einem Zeitpunkt die Zeitentwicklung des Systems.

dann gilt
$$\langle A \rangle_t \hat{=} \langle A \rangle$$
$$\text{Zeitmittel} \hat{=} \text{Ensemblemittel}$$

das ist die sogenannte „Ergodenhypothese"

Voraussetzungen

a) in das Ensemblemittel müssen wirklich <u>alle</u> „zugänglichen" Mikrozustände einbezogen werden.

b) im Zeitmittel $\Gamma(t)$ jedem Punkt im Phasenraum „beliebig nahe" kommt.

II.3. Zeitentwicklung der Phasenraumdichte

Ensemble $\hat{=}$ "Punktschwarm" im Phasenraum
— ähnlich wie Tropfen einer Flüssigkeit.

__Frage:__ Wie bewegt sich Tropfen in der Zeit.

Zahl der Phasenpkte in $d\Gamma$: $\quad dZ = \tilde{\rho}(\Gamma, t)\, d\Gamma$

Gesamtzahl: $Z = \int dZ$

muss erhalten bleiben!

__Folgerung:__ betrachte best. Volumen, so muss die zeitl. Änderung von ρ dem Strom durch die Oberfläche entsprechen.

↷ Verteilung $\tilde{\rho}(\Gamma, t)$ gehorcht Kontinuitätsglg!

↷ Geschwindigkeit der Strömung.

$$\underline{v} = \dot{\Gamma}(t) = (\{\dot{q}^\nu\}, \{\dot{p}^\nu\})$$

↷ Strom $\underline{j} = \underline{v} \cdot \tilde{\rho}(\Gamma, t)$

Kontinuitätsglg.

$$\frac{\partial Z_V}{\partial t} + \overbrace{\int d\underline{\Sigma} \cdot \underline{j}}^{\text{Strom durch die Oberfläche}} = 0$$

$S(V)$

$\rightsquigarrow$ muss für jedes Subvolumen V gelten

$\rightsquigarrow$ $$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(r,t) + \nabla\cdot(\hat{\rho}\,\underline{v}) = 0}$$