verallg. kanon. Verteilung $P_i = \exp(\psi - \lambda_\nu M_i^\nu)$

$$Z \equiv e^{-\psi} = \sum_i e^{-\lambda_\nu M_i^\nu}$$

$$I(\langle M^\nu \rangle) = \sum_i P_i \ln P_i$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu} = \langle M^\nu \rangle \qquad \frac{\partial I}{\partial \langle M^\nu \rangle} = -\lambda_\nu$$

$$K(P, P') = \sum_i P_i \ln \frac{P_i}{P_i'}$$ **Informationsgewinn**

Betrachte Variation: $\langle M^\nu \rangle \longrightarrow \langle M^\nu \rangle + \delta \langle M^\nu \rangle$

$$\lambda_\nu \to \lambda_\nu + \delta\lambda_\nu$$
$$\psi \to \psi + \delta\psi$$
$$P_i \to P_i + \delta P_i$$

Info-gewinn:

$$K(P+\delta P, P) = \underbrace{\sum_i (P_i + \delta P_i) \ln (P_i + \delta P_i)}_{I(P+\delta P)} - \sum_i (P_i + \delta P_i) \ln P_i$$

$$= (\cancel{\psi} + \delta\psi) - (\lambda_\nu + \delta\lambda_\nu)(\cancel{\langle M^\nu \rangle} + \delta\langle M^\nu \rangle) - \underbrace{\sum_i (P_i + \delta P_i)(\psi - \lambda_\nu M_i^\nu)}_{\psi - \lambda_\nu \sum_i (P_i + \delta P_i) M_i^\nu \;=\; \cancel{\psi} - \lambda_\nu(\cancel{\langle M^\nu \rangle} + \delta\langle M^\nu \rangle)}$$

$$= \delta\psi - \delta\lambda_\nu (\langle M^\nu \rangle + \delta\langle M^\nu \rangle)$$

Entw. für <u>kleine</u> Var. $\delta\lambda_\nu$:

$$\delta\psi = \frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu}\delta\lambda_\nu + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\lambda_\nu \partial\lambda_\mu}\delta\lambda_\nu \delta\lambda_\mu + \dots$$

$$\delta\langle M^\nu\rangle = \frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}\,\delta\lambda_\mu \dots$$

$$K(P+\delta P, P) = \underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu} - \langle M^\nu\rangle\right)}_{0}\delta\lambda_\nu + \underbrace{\left(\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\lambda_\mu}\underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu}\right)}_{\langle M^\nu\rangle} - \frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}\right)}_{-\frac{1}{2}\frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}}\delta\lambda_\mu\delta\lambda_\nu \dots$$

$$\geq 0$$

Also $\underbrace{\frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}}\delta\lambda_\mu\delta\lambda_\nu \leq 0$ $\quad$ negativ semidefinit $\forall\,\delta\lambda_\mu$

Def. Suszeptibilitätsmatrix

$$\boxed{\chi^{\mu\nu} := \frac{\partial\langle M^\mu\rangle}{\partial\lambda_\nu}} = \frac{\partial^2\psi}{\partial\lambda_\nu\partial\lambda_\mu}$$

$\rightarrow$ Änderung von $\langle M^\mu\rangle$ bei Var. von λ_ν

bzw. $\tilde{\chi}_{\sigma\lambda} := \frac{\partial\lambda_\sigma}{\partial\langle M^\lambda\rangle} = -\frac{\partial^2 I}{\partial\langle M^\lambda\rangle\partial\langle M^\sigma\rangle}$ $\qquad$ $\underline{\underline{\tilde{\chi}}} = \underline{\underline{\chi}}^{-1}$

Wegen $\frac{\partial}{\partial\lambda_\mu}\underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu}\right)}_{\langle M^\nu\rangle} = \frac{\partial}{\partial\lambda_\nu}\underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\mu}\right)}_{\langle M^\mu\rangle}$ ist $\chi^{\mu\nu}$ symm.

Aus $K(P+\delta P, P) \geq 0$ folgt

$$\boxed{\chi^{\mu\nu}\delta\lambda_\mu\delta\lambda_\nu = \delta\langle M^\nu\rangle\delta\lambda_\nu = \tilde{\chi}_{\nu\mu}\,\delta\langle M^\nu\rangle\delta\langle M^\mu\rangle \leq 0}$$

negativ-semidefinite quadrat. Form

$\chi^{\nu\nu} \leq 0$, $\tilde{\chi}_{\nu\nu} \leq 0$

Zus.hang mit Korrelationsmatrix:

$Q^{\mu\nu} := \langle \Delta M^\mu \Delta M^\nu\rangle$ Korrelationsmatrix

$$= \langle M^\mu M^\nu \rangle_c \qquad \text{2. Kumulante}$$

$$= \left.\frac{\partial^2 \Gamma(\alpha)}{\partial\alpha_\mu \partial\alpha_\nu}\right|_{\alpha=0}$$

mit Kumulantenerzeugender

$$\Gamma(\alpha) = \ln \langle \exp(\alpha_\nu M^\nu) \rangle$$

$$= \ln \sum_i P_i \exp(\alpha_\nu M_i^\nu)$$

$$= \ln \sum_i e^{\psi - (\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}$$

$$= \ln \left[e^{\psi} \sum_i \exp - (\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu \right]$$

$$= \psi(\lambda) + \underbrace{\ln \sum_i \exp - (\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}_{-\psi(\lambda_\nu - \alpha_\nu)}$$

$$e^{-\psi} = Z$$

Aus $\Gamma(\alpha) = \psi(\lambda) - \psi(\lambda - \alpha)$ folgt:

$$Q^{\mu\nu} = - \left.\frac{\partial^2 \psi(\lambda - \alpha)}{\partial\alpha_\mu \partial\alpha_\nu}\right|_{\alpha=0} = - \frac{\partial^2 \psi(\lambda)}{\partial\lambda_\mu \partial\lambda_\nu} = - \chi^{\mu\nu}$$

Korrelation   Suszeptibilität

Also

$$\boxed{\langle \Delta M^\mu \Delta M^\nu \rangle = - \frac{\partial \langle M^\mu \rangle}{\partial \lambda_\nu} = - \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu}}$$

Fluktuations – Dissipations – Theorem

↓ zufällige Schwankungen um Mittelwert

↓ systematische Änderung der Mittelwerte

2. Statistische Begründung der Gleichgewichts-thermodynamik

Ziel: Anwendung der statist. u. informationstheoret. Grundbegriffe auf thermodyn. Systeme statist. Beschreibung von Mikrozuständen (klass.-mech./quantenmech.) $\longleftrightarrow$ phänomenolog. Beschreibung der thermodyn. Makrozustände

2.1 Thermodyn. Zustände

Thermodyn. Systeme $\rightarrow$ große Zahl von Freiheitsgraden

Mikrozustände bilden Ereignisalgebra $\mathcal{A}$

(z.B. $\xi = (q_1 \ldots q_{3N}, p_1 \ldots p_{3N})$, N sehr groß)

Thermodyn. Zustand (= Makrozustand):

wenige thermodyn. Var. (= makroskop. Observable = Meßgröße)
langsame Änderung

Zeitskalentrennung zwischen der makroskop. Langzeitskala u. der mikroskop. Kurzzeitskala

Fundamentales Problem:

Mikroskop. Dynamik ist reversibel

$\updownarrow$

Makroskop. Thermodynamik enthält irreversible Prozesse (z.B. Relaxation ins thermodyn. Gleichgewicht)

Def.: Dynamik heißt reversibel, falls sich bei Zeitumkehr wieder ein möglicher Prozess ergibt ($x(t) \longrightarrow x(-t) \neq x(t)$)

Beispiele für irrev. Prozesse: Wärmeleitung
Diffusion