

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

Zusammenhang mit Korrelationsmatrix:

$Q^{\mu\nu} := \langle \Delta M^\mu \Delta M^\nu \rangle$ Korrelationsmatrix
 $= \langle M^\mu M^\nu \rangle_c$ 2. Kumulante

$= \frac{\partial^2 \Gamma(\alpha)}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\nu} \Big|_{\alpha=0}$ mit Kumulantengenerierende
 $\Gamma(\alpha) = \ln \langle \exp(\alpha_\nu M^\nu) \rangle$

$= \ln \sum_i P_i \exp(\alpha_\nu M_i^\nu)$
 $= \ln \sum_i e^{\psi - (\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}$
 $= \ln [e^\psi \cdot \underbrace{\sum_i \exp(-\lambda_\nu + \alpha_\nu) M_i^\nu}_{= e^{-\psi(\lambda-\alpha)}}]$
 $(e^{-\psi} = Z)$

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

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

Aho

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

Fluctuations - Dissipations - Theorem

↓
 zufällige Schwankung um Mittelwert
 $\Delta M^\mu = M^\mu - \langle M^\mu \rangle$

↓
 systematische Änderung der Mittelwerte

2. Statist. Begründung der Gleichgewichtsthermodynamik

Ziel: Anwendung der statist. u. informationstheor. Grundbegriffe auf thermodyn. Systeme

⇒ Zusammenhang statist. Beschreib. von Mikrozust. (klas.-mech./
qm.)
↕
phänomenolog. Beschreib. der thermodyn. Makrozust.

NB: axiomat. Thermodynamik (phänomenolog.)

↕
statist. Thermodyn.

↙
tiefes Verständnis
der thermodyn. Relation
(3. Kap.)

↘
Berechnen der thermodyn. Eigenschaften
spezieller Systeme (4. + 5. Kap.)
aus der mikroskop. Gesetze
("first principles"), z.B.
Zustandsgl., spezif. Wärme,
Phasenübergänge

2.1 Thermodyn. Zustände

Thermodyn. Systeme → große Zahl von Freiheitsgraden
(viele Teilchen oder Quanta)

Die Mikrozustände x bilden die Ereignisalgebra \mathcal{A}
(z.B. $\xi = (q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})$, N sehr groß)

Thermodyn. Zustand (= Makrozustand):

wenige thermodyn. Var. (= makroskop. Obs. = Meßgrößen),
müssen sich langsam ändern auf der Zeitskala, auf
der die Meßinstrumente ins Gleichgewicht relaxieren:
Zeitskalentrennung zwischen der makroskop. Langzeit-
skala u. der mikroskop. Kurzzeitskala

Beispiel: Temp. ist thermodyn. Var.; Temp.änderung langsam gegen Relax. der Quecksilbersäule im Thermometer, sonst keine Messung möglich

NB: gilt für Gleichgewichts- u. Nichtgleichgewichtszust.

Fundamentales Problem:

Mikroskop. Dynamik ist reversibel

↕ ?

Makroskop. Thermodyn. enthält irreversible Prozesse (z.B. Relax. ins thermodyn. Gl.)

Def.: Dyn. heißt reversibel, falls sich bei Zeitumkehr wieder ein möglicher Prozess ergibt.

(Nicht: Prozess $x(t)$ invar. gegen Zeitumkehr, $t \rightarrow -t$!!
d.h. $x(t) \neq x(-t)$)

Beispiel für irreversible Prozesse: Wärmeleitung, Diffusion

Statist. Beschreib. der Mikrozustände

Wahrscheinl. verteilung $g(\xi)$ über den Mikrozust. $\xi(t)$ beschreibt die Kenntnis des Beobachters.

Problem der Irreversibilität (P.T. Landsberg: The Enigma of Time)

Durch die bedingte Wahrscheinl. $P(\xi | C)$
(„progressive“ Wahrsch. für $t > 0$)
ist eine Zeitrichtung ausgezeichnet:

Info über den Mikrozust. $\xi(t)$ kann nicht zunehmen mit wachsendem t , falls das System seit der letzten Beob. isoliert ist:

$$I(t_1) \geq I(t_2) \quad t_1 < t_2$$

obwohl die mikroskop. Dyn. reversibel ist

\Rightarrow makroskop. Irreversibilität

2.2 Klass.-mechan. Gleichgewichtsverteilung

Anwend. des Prinzips der vorurteilsfreien Schätzung
auf ein klass.-mech. System von N Teilchen
(z.B. eines Gases, $\exists N$ Freiheitsgrade)

Vor. : gleiche a-priori Wahrscheinl.

der Mikrozustände $\xi = (q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}) \in \Gamma$

(Γ ist der Phasenraum der kanon. konj.
Ordnung q_k und Impulsa p_k)

Begründung 2 Liouville-Theorem

Hamiltonfkt. $H(\xi) = H(q_1 \dots p_{3N})$

Hamilton'sche Gln. $\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$

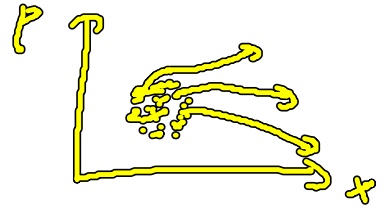
Lösung $\xi(t)$ Trajektorie im Phasenraum Γ (euklid. Metrik.)
geg. durch das $6N$ -dim. Vektorfeld

$$\dot{\xi} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_{3N}}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial q_{3N}} \right)$$

$$\text{div } \dot{\xi} = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0$$



Interpretiert $\rho(\xi)$ als Dichte der Phasenpunkte im Phasenraum für ein Ensemble equiv. Systeme, so gilt das Erhaltungsgesetz (Kontinuitätsgl.):



$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \dot{\xi}) = 0$$

$(\rho(\xi, t))$ Dichte des Phasenfluss

$\dot{\xi}$ Geschw. " "

$\rho \dot{\xi}$ Stromdichte " "

Änderung der Dichte im mit dem Fluss mitbewegten lokalen Koord. System (substantielle Ableitung):

$$\frac{d\rho(\xi, t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right)$$

Wegen $\text{div} \dot{\xi} = 0$ folgt aus der Kontin.gl.

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \dot{\xi}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) + \rho \underbrace{\text{div} \dot{\xi}}_0$$

Liouville-Theorem

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

Dichte ändert sich nicht im bewegten System

