II. Statistische Ensemble im Gleichgewicht

II. 1. Vorbemerkungen: Mikrozustände, Zeitmittel

Zentrales Problem:

Quantitative Beschreibung (d.h., Bestimmung der makroskop. Eigenschaften wie z.B. Energie, Magnetisierung) von Systemen von <u>sehr vielen</u> Freiheitsgraden

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

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

$\curvearrowright$ damit könnte man $3 \cdot 10^{19}$ Teilchen kod.

<u>Zunächst</u>: „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 $\Gamma = \{q^N\}, \{p^N\}$

$\uparrow$ Variable im Phasenraum

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

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

mit $S_i = \pm 1$ (Isingspins)

c) Quantenmechanik

Angabe der Zustände im Hilbertraum,

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

alternativ: Besetzungszahldarstellung $\rightsquigarrow$ später Kap. 5

jetzt: klass. Fluide

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

$\rightsquigarrow$ 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 Bewegungsglg.

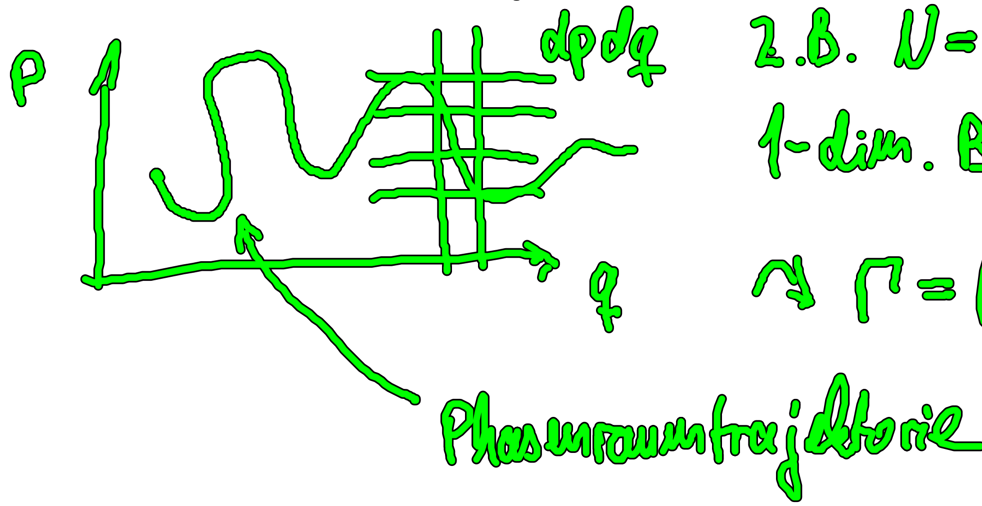
b) Unvollständige Information über die Anfangsbedingungen.

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

↷ Computersimulationen (Molekulardynamik)

II.2. Idee des statistischen Ensembles.

Betrachte die Bewegung im Phasenraum



z.B. $N=1$

1-dim. Bewegung

↷ $\Gamma = (q, p)$

Zeitmittelwert:

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

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

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

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

↷ Verteilung der Mikrozustände als Fkt der Zeit.

Zentrale Idee von Gibbs (1870 – 1900)

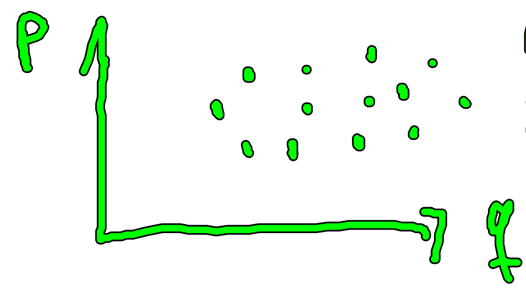
Betrachte statt des einzelnen Systems und dessen Zeitentwicklung eine Vielzahl gleichartig, voneinander entkoppelte Systeme zur <u>selben</u> Zeit!

$\curvearrowright$ „statistisches Ensemble"

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

„entkoppelt" $\longleftrightarrow$ Mikrozustände sind verschieden

Veranschaulichung:



„Punktschwarm" 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 zu 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 $d\Gamma$: $dZ = \tilde{\rho}(\Gamma, t)\, d\Gamma$

Gesamtzahl: $Z = \int dZ$

muss erhalten bleiben!

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

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

$\curvearrowright$ Geschwindigkeit der Strömung.

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

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

Kontinuitätsglg.

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

$S(V)$

→ muss für jedes Subvolumen V gelten

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