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:

$$Q^{\mu\nu} := \langle \Delta M^\mu \Delta M^\nu \rangle \quad \text{Korrelationsmatrix}$$
$$= \langle M^\mu M^\nu \rangle_c \quad \text{2. Kumulante}$$
$$= \left.\frac{\partial^2 \Gamma(\alpha)}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\nu}\right|_{\alpha=0}$$

mit Kumulantenerzeugende

$$\Gamma(\alpha) = \ln \langle \exp(\alpha_\nu M^\nu) \rangle$$
$$= \ln \sum_i P_i \exp(\alpha_\nu M_i^\nu)$$
$$= \ln \sum_i e^{\psi - (\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}$$
$$= \ln \Big[e^{\psi} \cdot \underbrace{\sum_i \exp(-(\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu)}_{e^{-\psi(\lambda-\alpha)}} \Big]$$

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

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

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

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

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

$\downarrow$ systematische Änderung der Mittelwerte

2. Statist. Begründung der Gleichgewichtsthermodynamik

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

$\Rightarrow$ Zus.hang statist. Beschreib. von **Mikrozust.** (klass.-mech./qm.)

$\updownarrow$

phänomenolog. Beschreib. der thermodyn. **Makrozust.**

NB: **axiomat. Thermodynamik** (phänomenolog.)

$\updownarrow$

statist. Thermodyn.

$\swarrow$ tieferes **Verständnis** der thermodyn. Relation (3. Kap.)

$\searrow$ **Berechnen** der thermodyn. Eigenschaften spezieller Systeme (4. + 5. Kap.) aus den mikroskop. Gesetzen ("first principles"), z.B. Zustandsgln., spezif. Wärme, Phasenübergänge

2.1 Thermodyn. Zustände

Thermodyn. Systeme $\rightarrow$ große Zahl von Freiheitsgraden (viele Teilchen oder Quanten)

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

$\Updownarrow$?

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: Process $X(t)$ invar. gegen Zeitumkehr, $t \to -t$!!
d.h. $x(t) \neq x(-t)$)

Beispiel für irreversible Prozesse: Wärmeleitung, Diffusion

Statist. Beschreib. der Mikrozustände

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

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

Durch die bedingte Wahrscheinl. $P\left(\begin{smallmatrix}\xi \\ t\end{smallmatrix}\middle|\begin{smallmatrix}c \\ t=0\end{smallmatrix}\right)$
("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:

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

obwohl die mikroskop. Dyn. reversibel ist

$\Longrightarrow$ makroskop. Irreversibilität

2.2 Klass.-mechan. Gleichgewichtsverteilungen

Anwend. des Prinzips der vorurteilsfreien Schätzung auf ein klass.-mech. System von N Teilchen (z.B. eines Gases, $3N$ Freiheitsgrade)

Vor.: gleiche a-priori Wahrscheinl. der Mikrozustände $\xi = (q_1 .. q_{3N}, p_1 .. p_{3N}) \in \Gamma$

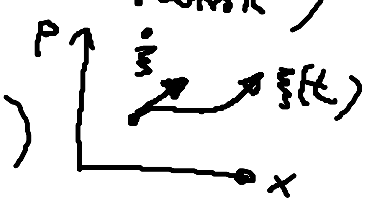
(Γ ist der Phasenraum der kanon. konj. Orte q_k und Impulse p_k)

Begründung: Liouville-Theorem

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

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

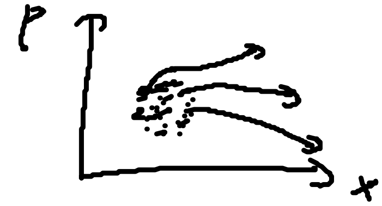
Lösung $\xi(t)$ Trajektorie im Phasenraum Γ (euklid. Metrik) geg. durch das $6N$-dim. Vektorfeld



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

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

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



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

$\rho(\xi,t)$	Dichte des Phasenfluss		
$\dot{\xi}$	Geschw.	"	"
$\rho\dot{\xi}$	Stromdichte	"	"

Änderung der Dichte im mit dem Fluss mitbewegten lokalen Koord.system (substanzielle Ableitung):

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

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

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

<u>Liouville-Theorem</u> $\boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0}$

Dichte ändert sich nicht im bewegten System