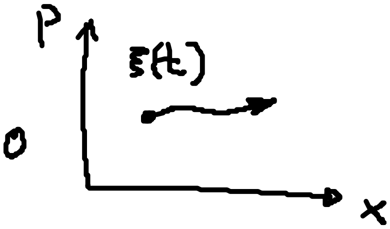
Klassische Gleichgewichtsverteilungen

Phasenraum $\Gamma = \{(q_1 \cdots q_{3N}, p_1 \cdots p_{3N})\} = \{\xi \mid \xi \in \mathbb{R}^{6N}\}$



Phasendichte $\varrho(\xi)$

Kontinuitätsgl.: $\dot{\varrho}(\xi) + \mathrm{div}(\varrho \dot{\xi}) = 0$

Geschwindigkeit des Phasenflusses $\dot{\xi}$

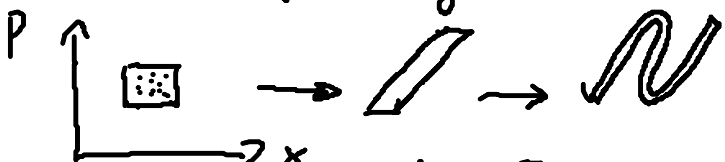
Hamilton'sche Dynamik: $\mathrm{div}\, \dot{\xi} = 0$

Substanzielle Ableitung: $\boxed{\frac{d}{dt}\varrho = 0}$ Liouville-Theorem

Phasenfluss ist inkompressible "Flüssigkeit"

Phasenraumvolumina im Γ-Raum sind invariant!

Aber Verformung ist zulässig!



Erg.: Die Metrik in Γ kann so gewählt werden, dass gleiche Phasenvol. gleiche a priori-Wahrscheinl. haben und für alle t behalten.

Konstruktion der Gleichgewichtsverteilung

Thermodyn. Zustand geg. durch Mittelwerte von Phasenraumfkt.en:

$$\langle M^\nu \rangle = \int d\xi\, \varrho(\xi)\, M^\nu(\xi) \qquad \nu = 1, \ldots, m$$

Ensemble-Mittelwert (m unabhängige Obs.)

Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung (Jaynes):

$$\boxed{\varrho(\xi) = \exp\left(\psi - \lambda_\nu M^\nu(\xi)\right)}$$

Beispiele (Annahme: unterscheidbare Teilchen, sonst $\frac{1}{N!}$)

(i) kanonische Verteilung

$m = 1$: $M^1(\xi) = H(\xi)$ Hamiltonfkt. als Zufallsfkt.

$x_1 = \beta$ thermodyn. konjugierte intensiver Parameter

$\langle M^1 \rangle = U$ innere Energie

$$e^{-\Psi} = Z = \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi \, \exp(-\beta H(\xi))$$

kanon. Zustandssumme (partition function)

$$\boxed{\rho(\xi) = Z^{-1} e^{-\beta H(\xi)}}$$

(ii) großkanonische Verteilung

$m = 2$: zusätzlich $M^2(\xi) = N$ variable Teilchenzahl als Zufallsgröße

$x_2 = -\beta\mu$ (Konvention)

$\langle M^2 \rangle = \bar{N}$ mittlere Teilchenzahl

$$e^{-\Psi} = \underset{(x_i)}{\Xi} = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \exp\{-\beta[H(\xi_N) - \mu N]\}$$

großkanon. Zustandssumme

Phasenraum: $\xi \in \Gamma = \bigcup_{N=1}^{\infty} \mathbb{R}^{6N}$, $\xi_N \in \mathbb{R}^{6N}$

$$\boxed{\rho(\xi) = \Xi^{-1} e^{-\beta(H - \mu N)}}$$

Mittelwertbildung:

$$\langle M \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, M(\xi_N) \underbrace{\Xi^{-1} e^{-\beta[H(\xi_N)-\mu N]}}_{\varrho(\xi_N)}$$

mittlere Teilchenzahl:

$$\langle N \rangle \equiv \bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, \varrho(\xi_N)}_{P_N} N$$

P_N = Wahrscheinlichkeit, dass N Teilchen vorhanden sind

= Marginalverteilung von $\varrho(\xi_N)$ bzgl. N

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N P_N \quad \text{mit } P_N = \Xi^{-1} e^{\beta\mu N} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, e^{-\beta H(\xi_N)}$$

Normierung $\sum_{N=0}^{\infty} P_N = 1$

<u>Beispiel</u>: klass. ideales Gas (ohne WW)

$$H(\xi_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$P_N = ?$

$u = ?$

$\bar{N} = ?$