II. Statistische Ensemble (im Gleichgewicht)

II.1. Vorbemerkungen: Mikrozustände, Zeitmittelwert

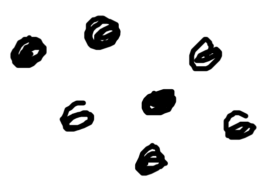
Zentrales Problem:

Quantitative Beschreibung von Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden!

Wie beschreibt man den mikroskopischen Zustand?

Beispiele

a) Klassisches Gas oder Flüssigkeit aus Atomen einer Sorte ohne innere Freiheitsgrade



ohne inneren Freiheitsgrade

mit inneren Freiheitsgraden (Orientierungen der Teilchen) bzw. Rotationsfreiheitsgrade

Mikrozustand: $\{q^N\} = q_1, \ldots, q_N$ Koordinaten

$\{p^N\} = p_1, \ldots, p_N$ Impulse

häufig schreibt man:

$$\Gamma = \{q^N\}, \{p^N\}$$

hochdimensional (Dimension $6N$!)

Variable im "Phasenraum"

b) Spinsysteme (Festkörper, Magnetismus)

z.B. System aus Teilchen mit $s_i = \frac{1}{2}$ $(i = 1, \ldots, N)$

$\Rightarrow$ 2 Einstellungen $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \ldots$

Mikrozustand:

$$\{s^N\} = \cancel{s_1, s_2, \ldots, s_N} \; m_1^s, \ldots, m_N^s$$

mit m_i^s: Einstell-Möglichkeiten

Semiklassische Beschreibung!

QM steckt in der Diskretisierung von den Spin-Einstellungen

c) quantenmechanisches Vielteilchensystem

(System aus Fermionen [Elektronen])

Angabe der Zustände $|\psi^N\rangle$ im Hilbertraum alternativ Besetzungszahldarstellung

Wir spezialisieren auf klassisches Fluid

Frage: Wie würde man eine Größe des Gesamtsystems, (z.B. die Gesamtenergie) experimentell bestimmen?

Zeitmittelwert

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

mit A: interessierende Größe, z.B. Gesamtenergie

$$A = H(\{q^N\}, \{p^N\})$$

τ: Zeitintervall, über das gemessen wird

τ sollte sehr groß sein, um ein "gutes" Ergebnis zu erhalten (Unabhängigkeit vom Anfangszustand!)

Beachte:

Selbst wenn A nicht explizit von der Zeit abhängt, verändert sich laufend mit t aufgrund der mikroskop. Bewegung der Teilchen!

d.h. $q_i = q_i(t) \qquad i=1,..,N$

$p_i = p_i(t)$

Die Dynamik dieser Variable festgelegt durch Hamilton'sche BWGL

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Folgerung für $\underbrace{A(\{q^N\},\{p^N\},t)}_{A(\Gamma,t)}$

$$\frac{dA}{dt} = \{A,H\} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

mit $\{A,H\} = \sum_{k=1}^{f} \left(\frac{\partial A}{\partial q_k}\frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial A}{\partial p_k}\frac{\partial H}{\partial q_k} \right)$

f: Zahl der Freiheitsgrade

hier: $f = 6N$

Problem

Aus theoretischer Sicht ist die Ausführung des Zeitmittelwertes ($\langle A \rangle_t$) unmöglich!

a) man hat <u>sehr viele</u> gekoppelte BWGL !!

$\Downarrow$ durch Wechselwirkung zwischen den Teilchen!

Selbst wenn man die BWGL lösen könnte:

b) Unvollständige Information über die Anfangsbedingungen!

$\Longrightarrow$ Lösung ist aber <u>numerisch</u> möglich für endlich große Modellsysteme (Molekulardynamik-Computersimulationen)

Basierend auf der resultierenden Dynamik kann man dann Zeitmittelwert berechnen!

$N \sim 1000 - 10\,000$

II.2. Idee des statistischen Ensembles

Betrachte Bewegung im Phasenraum $\Gamma(t)$

für $N=1 \implies \Gamma = (q,p)$ eindimensionale Bewegung

Zeitmittelwert:

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

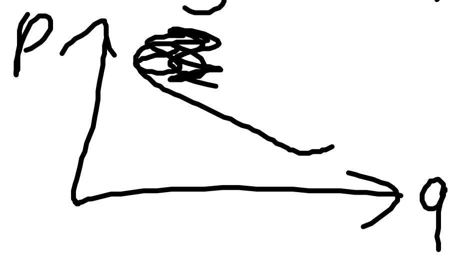
betrachte Integral als Summe

$$= \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \Big(A(\Gamma(t_1)) + A(\Gamma(t_2)) + \ldots + A(\Gamma(t_n)) \Big)$$

Beachte:

Wenn man wüßte, wie häufig sich das Teilchen innerhalb des Zeitraums T in einem bestimmten "Segment" des Phasenraumes aufhält, dann könnte man die Summe sofort angeben!

Interessant ist also die Verteilung von Mikrozuständen Γ im Phasenraum:



Zentrale Idee von Gibbs

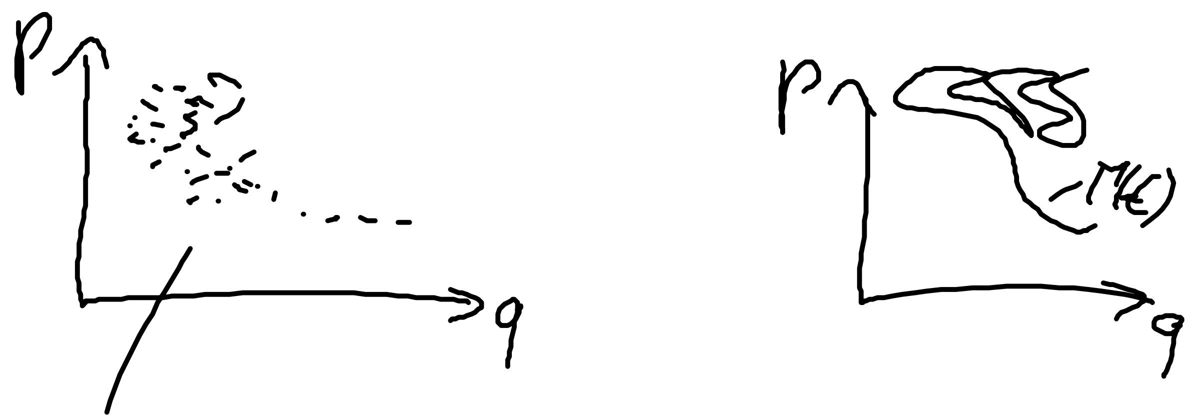
(Arbeiten aus den Jahren 1870–1900)

Betrachte statt des einzelnen Systems und seiner Zeitentwicklung eine Vielzahl gleichartiger, voneinander entkoppelter Systeme zur selben Zeit

„gleichartig" $\Leftrightarrow$ Die Systeme gehorchen denselben mikroskop. BWGL und denselben makroskop. Bedingungen

„entkoppelt" $\Leftrightarrow$ Die Mikrozustände können sich unterscheiden!

$\Longrightarrow$ Statistisches Ensembles



"Punktschwarm" im Phasenraum zu einer festen Zeit t!

<u>Idee also</u>:

Ersetze den Zeitmittelwert durch eine Mittelung über die Verteilung von Mikrozuständen zur selben Zeit t!

Definiere eine Verteilungsfunktion

$$\hat{\rho}(\Gamma, t)$$ "Phasenraumdichte"

damit: $dZ = \hat{\rho}(\Gamma, t)\, d\Gamma$ "Zahl der Systeme im ~~Ensemble~~ Ensemble, die sich

... zur Zeit t im
Volumenelement $d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} dq_i\, dp_i$
aufhalten

Normierung $$\int d\Gamma\, \hat{\rho}(\Gamma, t) = \int dZ$$

$= Z$
Gesamtzahl der Systeme (Zeitunabhängig)

$\Rightarrow$ normierte Verteilungsfunktion: $\rho(\Gamma, t) = \frac{1}{Z}\hat{\rho}(\Gamma, t)$

$\rightarrow$ Mittelwert

$$\boxed{\langle A \rangle = \int d\Gamma \, \varrho(\Gamma, t) \, A(\Gamma)}$$

"Scharmittelwert"
oder "Ensemblemittelwert"

nochmal:
Das Ensemble repräsentiert in einem einzigen Moment die Zeitentwicklung eines einzelnen realen Systems

Wenn das wirklich so ist, dann gilt:

$$\boxed{\langle A \rangle_t = \langle A \rangle}$$

Zeitmittel = Ensemble-Mittel

„Ergodenhypothese"

Voraussetzungen

a) In dem Ensemble-Mittel (d.h. in der Verteilungsfunktion ρ) müssen wirklich <u>alle</u> zugänglichen Mikrozustände vertreten sein!!

b) Die im Zeitmittel auftretende Trajektorie $\Gamma(t)$ muß jedem Punkt im Phasenraum "beliebig nahe" kommen kann

Die Ergodenhypothese klingt plausibel (und sie ist in den meisten Fällen erfüllt), aber sie ist nicht streng <u>beweisbar</u>!

<u>II.3. Zeitentwicklung der Phasenraumdichte</u>

~~Wie~~ Wie verändert sich $\rho(\Gamma, t)$ mit t?

Ensemble $\hat{=}$ "Punktschwarm" im Phasenraum

— ähnlich wie der Tropfen einer Flüssigkeit

$$Z = \int dZ = \int \rho(\Gamma, t)\, d\Gamma$$

Zeitunabhängig

— Erhaltungsgröße!