verallg. kanon. Verteilung $P_i = \exp(\psi - \lambda_\nu M_i^\nu)$

$$Z \equiv e^{-\psi} = \sum_i e^{-\lambda_\nu M_i^\nu}$$

$$I(\langle M^\nu\rangle) = \sum_i P_i \ln P_i$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu} = \langle M^\nu\rangle \qquad \frac{\partial I}{\partial\langle M^\nu\rangle} = -\lambda_\nu$$

$$K(P, P') = \sum_i P_i \ln\frac{P_i}{P_i'}$$ <u>Informationsgewinn</u>

Betrachte Variation: $\langle M^\nu\rangle \longrightarrow \langle M^\nu\rangle + \delta\langle M^\nu\rangle$

$$\lambda_\nu \to \lambda_\nu + \delta\lambda_\nu$$
$$\psi \to \psi + \delta\psi$$
$$P_i \to P_i + \delta P_i$$

Info-gewinn:

$$K(P+\delta P, P) = \underbrace{\sum_i (P_i + \delta P_i)\ln(P_i+\delta P_i)}_{\underline{I(P+\delta P)}} - \underline{\sum_i (P_i+\delta P_i)\ln P_i}$$

$$= \underline{(\cancel{\psi} + \delta\psi) - (\lambda_\nu + \delta\lambda_\nu)(\cancel{\langle M^\nu\rangle} + \delta\langle M^\nu\rangle)} - \underbrace{\sum_i (P_i+\delta P_i)(\psi - \lambda_\nu M_i^\nu)}_{\psi - \lambda_\nu \sum_i (P_i+\delta P_i) M_i^\nu}$$

$$\underline{\cancel{\psi} - \lambda_\nu(\cancel{\langle M^\nu\rangle} + \delta\langle M^\nu\rangle)}$$

$$= \delta\psi - \delta\lambda_\nu(\langle M^\nu\rangle + \delta\langle M^\nu\rangle)$$

Entw. für <u>kleine</u> Var. $\delta\lambda_\nu$:

$$\delta\psi = \frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu}\delta\lambda_\nu + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\lambda_\nu\partial\lambda_\mu}\delta\lambda_\nu\delta\lambda_\mu + \dots$$

$$\delta\langle M^\nu\rangle = \frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}\delta\lambda_\mu \dots$$

$$K(P+\delta P, P) = \underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu} - \langle M^\nu\rangle\right)}_{0}\delta\lambda_\nu + \underbrace{\left(\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\lambda_\mu}\underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu}\right)}_{\dots\langle M^\nu\rangle} - \frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}\right)}_{-\frac{1}{2}\frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}}\delta\lambda_\mu\delta\lambda_\nu \dots$$

$$\geq 0$$

Also $\underbrace{\frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}}\delta\lambda_\mu\delta\lambda_\nu \leq 0$ negativ semidefinit $\forall\delta\lambda_\mu$

Def. Suszeptibilitätsmatrix

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

$\rightarrow$ Änderung von $\langle M^\mu\rangle$ bei Var. von λ_ν

bzw. $\tilde{\eta}_{\sigma\lambda} := \frac{\partial\lambda_\sigma}{\partial\langle M^\lambda\rangle} = -\frac{\partial^2 I}{\partial\langle M^\lambda\rangle\partial\langle M^\sigma\rangle}$ $\qquad \underline{\underline{\tilde{\eta}}} = \underline{\underline{\eta}}^{-1}$

Wegen $\frac{\partial}{\partial\lambda_\mu}\underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu}\right)}_{\langle M^\nu\rangle} = \frac{\partial}{\partial\lambda_\nu}\underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\mu}\right)}_{\langle M^\mu\rangle}$ ist $\eta^{\mu\nu}$ symm.

Aus $K(P+\delta P, P) \geq 0$ folgt

$$\boxed{\eta^{\mu\nu}\delta\lambda_\mu\delta\lambda_\nu = \delta\langle M^\nu\rangle\delta\lambda_\nu = \tilde{\eta}_{\nu\mu}\delta\langle M^\nu\rangle\delta\langle M^\mu\rangle \leq 0}$$

negativ-semidefinite quadrat. Form

$$\eta^{\nu\nu} \leq 0 \quad , \quad \tilde{\eta}_{\nu\nu} \leq 0$$

Zus.hang mit Korrelationsmatrix:

$Q^{\mu\nu} := \langle\Delta M^\mu \Delta M^\nu\rangle$ Korrelationsmatrix

$$= \langle M^\mu M^\nu \rangle_c \qquad \text{2. Kumulante}$$

$$= \frac{\partial^2 \Gamma(\alpha)}{\partial\alpha_\mu \partial\alpha_\nu}\Bigg|_{\alpha=0}$$

mit Kumulantenerzeugender

$$\Gamma(\alpha) = \ln \langle \exp(\alpha_\nu M^\nu) \rangle$$

$$= \ln \sum_i P_i \exp(\alpha_\nu M_i^\nu)$$

$$= \ln \sum_i e^{\psi - (\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}$$

$$= \ln \Big[e^{\psi} \sum_i \exp -(\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu \Big]$$

$$= \psi(\lambda) + \underbrace{\ln \sum_i \exp -(\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}_{-\psi(\lambda_\nu - \alpha_\nu)}$$

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

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

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

Korrelation $\qquad\qquad$ Suszeptibilität

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

zufällige Schwankungen um Mittelwert $\qquad$ systematische Änderung der Mittelwerte

2. Statistische Begründung der Gleichgewichtsthermodynamik

Ziel: Anwendung der statist. u. informationstheoret. Grundbegriffe auf thermodyn. Systeme statist. Beschreibung von Mikrozuständen ⟷ phänomenolog. Beschreibung der thermodyn. Makrozustände

(klass.-mech. / quantenmech.)

2.1 Thermodyn. Zustände

Thermodyn. Systeme → große Zahl von Freiheitsgraden

Mikrozustände bilden Ereignisalgebra $\mathcal{A}$

(z.B. $\xi = (q_1 \ldots q_{3N}, p_1 \ldots p_{3N})$, N sehr groß)

Thermodyn. Zustand (= Makrozustand):

wenige thermodyn. Var. (= makroskop. Observable = Meßgröße)
langsame Änderung

Zeitskalentrennung zwischen der makroskop. Langzeitskala u. der mikroskop. Kurzzeitskala

Fundamentales Problem:

Mikroskop. Dynamik ist reversibel

⇕

Makroskop. Thermodynamik enthält irreversible Prozesse
(z.B. Relaxation ins thermodyn. Gleichgewicht)

Def.: Dynamik heißt reversibel, falls sich bei Zeitumkehr wieder ein möglicher Prozess ergibt ($x(t) \longrightarrow x(-t) \neq x(t)$)

Beispiele für irrev. Prozesse: Wärmeleitung
Diffusion