

1.4. Suszeptibilitätsmatrix und Fluktuationen

Ausgangspunkt

Shannon Info der verall. geom. Verteilung

$$I(\langle M^v \rangle) = \psi(\lambda_1, \dots, \lambda_n) - \sum_v \lambda_v \langle M^v \rangle$$

$e^{-\psi}$: Zustandssumme

$$p(x) = e^{\psi - \sum_v \lambda_v M^v(x)}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_v} = \langle M^v \rangle$$

Betrachte Variationen: $\langle M^v \rangle \rightarrow \langle M^v \rangle + \delta \langle M^v \rangle$

dann $\lambda_v \rightarrow \lambda_v + \delta \lambda_v$

$$\psi \rightarrow \psi + \delta \psi$$

$$p_i \rightarrow p_i + \delta p_i$$

Informationsgewinn

$$K(p + \delta p, p) = \underbrace{\sum_i (p_i + \delta p_i) \ln(p_i + \delta p_i)}_{I(p + \delta p)} - \sum_i (p_i + \delta p_i) \ln p_i$$

$$= (\psi + \delta \psi) - (\lambda_v + \delta \lambda_v) (\langle M^v \rangle + \delta \langle M^v \rangle)$$

$$- \sum_i (p_i + \delta p_i) (\psi - \lambda_v M_i^v)$$

$$\psi - \lambda_v \sum_i (p_i + \delta p_i) M_i^v$$

$$\langle M^v \rangle + \delta \langle M^v \rangle$$

$$= \delta \psi - \delta \lambda_v (\langle M^v \rangle + \delta \langle M^v \rangle)$$

Entwicklung für kleine Variationen $\delta\lambda_\nu$:

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

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

$$\Rightarrow K(P+\delta P, P) = \underbrace{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu} - \langle M^\nu \rangle \right)}_0 \delta\lambda_\nu + \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial\lambda_\mu} \left(\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_\nu} \right) - \frac{\partial\langle M^\nu \rangle}{\partial\lambda_\mu} \right) \delta\lambda_\mu \delta\lambda_\nu$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{\partial\langle M^\nu \rangle}{\partial\lambda_\mu} \delta\lambda_\mu \delta\lambda_\nu \quad \left(\text{siehe letztes Kapitel} \right)$$

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

Definiere Suszeptibilitätsmatrix :

"Response Funktion"

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

(beschreibt Änderung von $\langle M^\mu \rangle$ bei Variation von λ_ν :
 $\delta\langle M \rangle = \chi \delta\lambda$)

Eigenschaften:

• aus $\tilde{\eta}_{\sigma\varepsilon} := \frac{\partial \lambda_\sigma}{\partial \langle M_\varepsilon \rangle} = - \frac{\partial^2 I}{\partial \langle M^\varepsilon \rangle \partial \langle M^\sigma \rangle}$

$$\underline{\delta \lambda} = \underline{\tilde{\eta}} \underline{\delta \langle M \rangle}$$

$$\underline{\tilde{\eta}} = \underline{\eta}^{-1}$$

• und wegen $\frac{\partial}{\partial \lambda_\mu} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu} \right) = \frac{\partial}{\partial \lambda_\nu} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\mu} \right)$

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

ist symmetrisch

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

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

negativ - semi-definite quadratische Form

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

\Rightarrow

Auch $I(\langle M^\nu \rangle)$ und $-\psi(\lambda_\nu)$ sind daher konvex!

Zusammenhang mit Korrelationsmatrix?

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

Korrelationsmatrix

$$= \langle M^\mu M^\nu \rangle_c$$

2. Kumulante

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

mit Kumulanten erzeugender
 $\Gamma(\alpha)$

Kumulantenerzeugende von ^{verall.} stat. Verteilung P_i

$$\begin{aligned}
 \Gamma(\alpha) &= \ln \langle e^{\alpha_\nu M^\nu} \rangle \\
 &= \ln \sum_i P_i e^{\alpha_\nu M_i^\nu} \\
 &= \ln \sum_i \frac{e^{\psi - (\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}}{e^{\psi - (\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}} \\
 &= \ln \left[e^\psi \underbrace{\sum_i e^{-(\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}}_{e^{\psi(\lambda - \alpha)}} \right] \\
 &= \underline{\underline{\psi(\lambda) - \psi(\lambda - \alpha)}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rightarrow Q^{\mu\nu} &= - \frac{\partial^2 \psi(\lambda - \alpha)}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\nu} \Big|_{\alpha=0} = - \frac{\partial^2 \psi(\lambda)}{\partial \lambda_\mu \partial \lambda_\nu} = - \chi^{\mu\nu} \\
 \Downarrow & & \Downarrow \\
 \text{Korrelation} & & \text{Suszeptibilität}
 \end{aligned}$$

Fluctuations - Dissipations - Theorem

$$\langle \Delta M^\mu \Delta M^\nu \rangle = - \frac{\partial \langle M^\mu \rangle}{\partial \lambda_\nu} = - \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu}$$

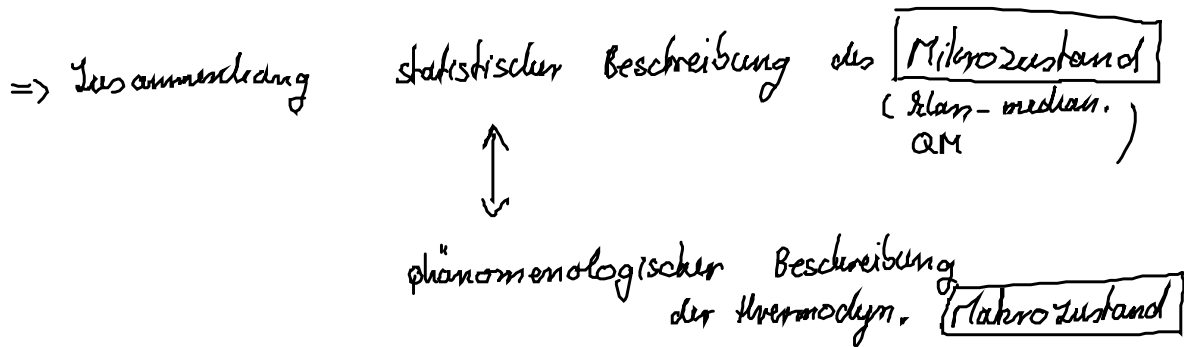
↓
Zufällige
Schwankungen um
Mittelwert

↓
systematische Änderungen
der Mittelwerte

Interpretation: Reaktion des Systems unabhängig ob Abweichung zufällig sind oder forciert wurden.

2. Statistische Begründung der Gleichgewichtsthermodynamik

Ziel: Anwendung der statist. u. informationstheoretischen Grundbegriffe auf thermodynamische Systeme



Vorteil: - tieferes Verständnis
- Berechnen der thermodynamischen Eigenschaften speziellen Systemen aus mikroskop. Gesetzen.
"first principles"

z.B. Zustandsgleichungen
spezifische Wärme
Phasenübergänge

2.1. Thermodynamische Zustände

- Thermodyn. System mit vielen Freiheitsgraden
- Mikrozustände x bilden die Ereignisalgebra \mathcal{A}
(z.B. $\xi = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ N sehr groß)

Thermodyn. Zustand (= Makro Zustand)

wenige thermodyn. Variablen müssen sich langsam ändern
auf der Zeitskala der Messinstrumente

Zeitskalentrennung zwischen der makroskop. und der
mikroskopischen Zeitskala

Bem: Definition gilt auch für Nicht-GG-Thermodyn.

Fundamentales Problem :

Mikroskop. Dynamik ist reversibel



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

Def.: Dynamik heißt reversibel, falls ^{sich} bei Zeitumkehr $t \rightarrow -t$
wieder ein möglicher Prozess ergibt.

(Nicht: Prozess $x(t)$ invariant gegen Zeitumkehr
d.h. $x(t) \neq x(-t)$)

Bsp. Wärmeleitung, Diffusion sind irreversibel

Durch die bedingte Wahrscheinlichkeit
ist eine Zeitrichtung ausgezeichnet.

$$P \left(\xi \mid C \right)_{t=0}$$

ξ, C zwei
Mikrozustände