1.4. Suszeptibilitätsmatrix und Fluktuationen

Ausgangspunkt

Shannon Info der verall. kan. Verteilung

$$I(\langle M^\nu \rangle) = \psi(\lambda_1, \dots, \lambda_n) - \sum_\nu \lambda_\nu \langle M^\nu \rangle$$

$e^{-\psi}$: Zustandssumme

$$\rho(x) = e^{\psi - \lambda_\nu M^\nu(x)}$$

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

Betrachte Variationen: $\langle M^\nu \rangle \to \langle M^\nu \rangle + \delta \langle M^\nu \rangle$

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

Informationsgewinn

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

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

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

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

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

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

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

$$K(\rho+\delta\rho,\rho) = \underbrace{-\frac{1}{2}\frac{\partial\langle M^\nu\rangle}{\partial\lambda_\mu}\delta\lambda_\mu\delta\lambda_\nu}_{\le 0} \overset{!}{\geq} 0$$ (siehe letztes Kapitel)

Definiere Suszeptibilitätsmatrix: "Response Funktion"

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

(beschreibt Änderung von $\langle M^\mu\rangle$ bei Variation von λ_ν: $\delta\underline{\langle M\rangle} = \underline{\underline{\eta}}\,\underline{\delta\lambda}$)

Eigenschaften:

- aus $\tilde{\eta}_{\sigma\varepsilon} := \frac{\partial \lambda_\sigma}{\partial \langle M_\varepsilon \rangle} = - \frac{\partial^2 I}{\partial \langle M^\varepsilon \rangle \partial \langle M^\sigma \rangle}$ $\qquad \delta \underline{\lambda} = \underline{\underline{\tilde{\eta}}} \, \delta \underline{\langle M \rangle}$, $\quad \underline{\underline{\tilde{\eta}}} = \underline{\underline{\eta}}^{-1}$

- und wegen $\underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda_\mu} \Big(\underbrace{\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu}}_{\langle M^\nu \rangle} \Big)}_{\eta^{\nu\mu}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial \lambda_\nu} \Big(\underbrace{\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\mu}}_{\langle M^\mu \rangle} \Big)}_{\eta^{\mu\nu}}$ 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

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

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

Zusammenhang mit Korrelationsmatrix?

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

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

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

Kumulantenerzeugende von verall. kan. Verteilung P_i:

$$\Gamma(\alpha) = \ln \langle e^{\alpha_\nu M^\nu} \rangle$$

$$= \ln \sum_i P_i e^{\alpha_\nu M_i^\nu}$$

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

$$= \ln [e^{\Psi} \underbrace{\sum_i e^{-(\lambda_\nu - \alpha_\nu) M_i^\nu}}_{e^{\Psi(\lambda-\alpha)}}]$$

$$= \Psi(\lambda) - \Psi(\lambda - \alpha)$$

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

$\Downarrow$ Korrelation

$\Downarrow$ Suszeptibilität

Fluktuations – Dissipations – Theorem

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

$\downarrow$ Zufällige Schwankungen um Mittelwert

$\downarrow$ systematische Änderungen der Mittelwerte

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

2. Statistische Begründung der Gleichgewichts-Thermodynamik

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

$\Rightarrow$ Zusammenhang statistischer Beschreibung des $\boxed{\text{Mikrozustand}}$ (klass.-mechan. QM)

$\updownarrow$

phänomenologischer Beschreibung der thermodyn. $\boxed{\text{Makrozustand}}$

<u>Vorteil:</u> - 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. $\xi = (q_1 \cdots q_{3N}, p_1 \cdots p_{3N})$ N sehr groß

$\boxed{\text{Thermodyn. Zustand}}$ (= 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.

$\boxed{\text{Fundamentales Problem}}$:

Mikroskop. Dynamik ist reversibel

$\Updownarrow$

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

Def.: Dynamik heißt reversibel, falls sich bei Zeitumkehr $t \to -t$ 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 $P\left(\underset{t}{\xi} \,\middle|\, \underset{t=0}{c}\right)$ ist eine Zeitrichtung ausgezeichnet.

ξ, c zwei Mikrozustände