

Microzustand klass. System

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

Zeitmittelwert

$$\langle A \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(\Gamma(t))$$

Gibbs: Betrachte ausble der Zeitentwicklung eines Systems
 über ein langes Zeitintervall
 eine Vielzahl gleichzeitiger, voneinander entkoppelter
 Systeme zu selben Zeit (Kopien)

(gleichzeitig: Systeme haben dieselbe Hamiltonfunktion
 \Rightarrow gleiche Bewegungsgleichungen)

entkoppelt: Mikrozustände sind unterscheidbar

aber: alle Kopien haben dieselben makroskop.
 Nebenbeding. , z.B. dieselbe Temperatur, Volumen ...

\Rightarrow Statistische Ensemble



1 Tälerchen in
1 Dimension



Idee dann: Ersetze den ^{Zeit-}Mittelwert durch eine Mittelung über die Verteilung der Mikrozustände zur selben Zeit t !

$$\tilde{\rho}(\Gamma, t) \quad \text{„Phasenraumdichte“}$$

so dass

$$dZ = \tilde{\rho}(\Gamma, t) d\Gamma$$

($\hat{=}$ Zahl der Kopien im Ensemble, die sich zu Zeit t im Volumen $d\Gamma$ befinden
 $d\Gamma = \prod_{i=1}^N dq_i dp_i$)

$$\text{Normierung: } \int d\Gamma \tilde{\rho}(\Gamma, t) = \int dZ = Z$$

Gesamtzahl der Kopien
(Zeit und/oder Ort)

\Rightarrow normiert Verteilungsfunktion:

$$\rho(\Gamma, t) = \frac{\tilde{\rho}(\Gamma, t)}{Z}$$

\Rightarrow Ensemble-Mittelwert (Schwammittelwert)

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma A(\Gamma, t) \rho(\Gamma, t)$$

Hoffnung:

Das Ensemble repräsentiert in einem einzigen Moment die Zeitentwicklung des einzelnen realen Systems!

$$\Rightarrow \langle A \rangle_t = \langle A \rangle$$

Zeitmittelwert $\hat{=}$ Ensemble-Mittelwert!

Ergodizitätshypothese

Voraussetzung

a) Im Ensemble-Mittel (Wert in der Verteilung ρ) müssen wirklich alle mögl. Mikrozustände entzogen werden!

b) Im Zeitmittel muß die Trajektorie $\Gamma(t)$ jeden Punkt im Phasenraum Γ "beliebig nahe" kommen

Zeitentwicklung der Phasenraumdichte

Ensemble $\hat{=}$ Punktwolke im Phasenraum
— ähnlich wie die "Tropfen" einer Flüssigkeit

Zahl der Phasenpunkte (Kopien) zu Zeit t im Element $d\Gamma$

$$dZ = \hat{\rho}(\Gamma, t) d\Gamma, \text{ Gesamtzahl } Z = \int dZ$$

Z ist Erhaltungsgröße

Tafelung: Es gilt eine Kontinuitätsgleichung

⇒ Betrachtet man ein leit. Volumenelement dV , so muß die zeitl. Änderung von ρ in diesem Volumen dem Strom durch die Oberfläche entsprechen!

Def. Geschwindigkeit der "Strömung"

$$\underline{v} = \vec{v}(\underline{r}) = (\dot{\varphi}^N, \dot{\varphi}^M)$$

Vektor mit GN Komponente!

⇒ Strom: $\underline{j} = \tilde{\rho}(\underline{r}, t) \underline{v}$

Kontinuitätsgl

Strom durch die Oberfläche des Volumens V

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \int d\underline{S} \cdot \underline{j} = 0$$

$$d\underline{S} = d\underline{S} \underline{n}$$

Zeit-Änderung der Zahl der Phasenpunkte im Volumen V

Muß für jedes Volumen V gelten

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{r}, t) + \nabla \cdot (\tilde{\rho} \underline{v}) = 0$$

Beachte: Dies gilt auch für die normierte Verteilung

$$\underline{s} = \frac{\tilde{\rho}}{Z}$$

Folgerungen aus der Kontinuitätsgleichung

Zunächst ausschreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \underbrace{\sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial (\rho \dot{q}_k)}{\partial q_k} + \frac{\partial (\rho \dot{p}_k)}{\partial p_k} \right)}_{\text{Divergenz}} = 0$$

mit z.B. q_k Komponente der Koordinate \mathbf{q} ,
 eines Teilchens

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= - \sum_{k=1}^f \left(\dot{q}_k \frac{\partial \rho}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \right) \quad \} \underline{v \cdot \nabla} \\ &\quad - \rho \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) \quad \} \rho \cdot \underline{v \cdot \nabla} \end{aligned}$$

$$= - \underline{v} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, t) \underline{v \cdot \nabla}$$

2. Term: Benutze Hamiltonsche BWG

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad , \quad \dot{p}_k = - \frac{\partial H}{\partial q_k}$$

$$\Rightarrow \underline{v \cdot \nabla} = \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0$$

typisch für eine "inkompressible Strömung":

Damit:

$$\frac{\partial S(\Gamma, t)}{\partial t} = - \dot{\Gamma} \cdot \nabla S(\Gamma, t) \quad \text{Skalarprodukt}$$

$$= - \sum_{u=1}^f \left(\dot{q}_u \frac{\partial S}{\partial q_u} + \dot{p}_u \frac{\partial S}{\partial p_u} \right)$$

$$= - \sum_{u=1}^f \left(\frac{\partial H}{\partial p_u} \frac{\partial S}{\partial q_u} - \frac{\partial H}{\partial q_u} \frac{\partial S}{\partial p_u} \right)$$

$$= - \{S, H\} = \{H, S\} \quad \text{Poissonklammer}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial S(\Gamma, t)}{\partial t} = \{H, S\}} \quad \text{"Liouville-Gleichung"}$$

Bemerkung und Folgerung:

i) totale zeitl. Ableitung:

$$\frac{d}{dt} S(\Gamma, t) = \sum_{u=1}^f \left(\frac{\partial S}{\partial q_u} \dot{q}_u + \frac{\partial S}{\partial p_u} \dot{p}_u \right) + \frac{\partial S}{\partial t}$$

$$= \dots = \{S, H\} + \frac{\partial S}{\partial t}$$

$$= \{S, H\} + \underbrace{\{H, S\}}_{-\{S, H\}} = 0$$

Ein in der Strömung mitbewegter Beobachter sieht immer dieselbe Dichte von Phasenpunkten

(i) Veranschaulichung im Phasenraum (ohne Beweis)

Sei G_0 : Gebiet mit Volumen Π_0 , in dem sich die Phasenpunkte zu Zeit $t=0$ befinden

G_t : Gebiet mit Volumen Π_t zu Zeit $t>0$



(ii) Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht (auch statist. Gleichgewicht) werden durch stationäre (zeitunabhängige) Verteilungen $\rho(\Gamma)$ beschrieben, also

$$\frac{\partial \rho(\Gamma, t)}{\partial t} = 0 = \{H, \rho\}$$

Exkurs:

Strengere Formulierung des statistischen Gleichgewichts:

"Mikroreversibilität" oder "Detailed Balance"

$$\text{Master-Gl.} \quad \frac{dP_i}{dt} = \sum_j \left(\overbrace{P_j W_{ji}}^{\text{Gewinn}} - \overbrace{P_i W_{ij}}^{\text{Verlust}} \right) \quad (*)$$

P_i : ~~Konfiguration~~ ^{my} Wahrsch. für die mikrorevers. Konfiguration i

W_{ji} : Übergangswkt $j \rightarrow i$

Stationarität: $\frac{dP_i}{dt} = 0$

Mikroreversibilität: jeder Term in der Summe auf der rechten Seite von (*) verschwindet.

$$P_j W_{ji} = P_i W_{ij}$$

Zeitunabhängigkeit der Phasenraumdicke

$$\Rightarrow \langle A \rangle = \int d\Gamma \rho(\Gamma) A(\Gamma) \quad \text{Einsamkeit}$$

Zeitunabhängig (falls nicht A explizit zeitabhängig)

bedeutet:

Gleichgewicht heißt nicht, dass sich mikroskopisch gar nichts mehr zeitlich ändert!! (d.h. $\dot{W}_i \neq 0$
 $\dot{w}_i \neq 0$)

Sondern: Mikrozustände ändern sich laufend, aber ihre Verteilung, d.h. die Phasenraumdicke, wird zeitlich konstant!!

iv) Quantenstatistische Formulierung

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \text{Dichteparameter} \quad \hat{\rho} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$$

Mikrozustand

(Spurwert des
Ausdrucks eines
Mikrozustands)

Ensemble-Mittelwert

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \hat{\rho} A$$

Spur

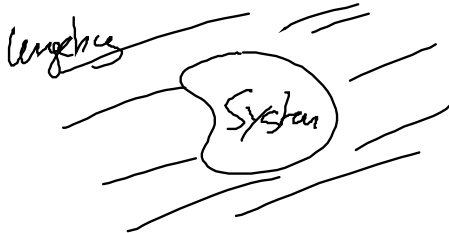
$$(\text{Tr} \hat{\rho} = 1)$$

$$\text{Zeitentwicklung: } \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}]$$

I. 3. Das mikrokanonische Ensemble

betrachtet ein "isoliertes System"

⇔ System, welches völlig entkoppelt ist von seiner Umgebung:



- kein Wärmeaustausch
- kein Teil austausch
- kein Druckausgleich

⇒ $\left. \begin{array}{l} \text{Grenzenergie } E = \text{const} \\ \text{Volumen } V = \text{const} \\ \text{Teilchenzahl } N = \text{const} \end{array} \right\} \text{Definition des mikrokanonischen Ensembles}$

Postulat: In einem isolierten System hat jeder Mikrozustand mit fester Gesamtenergie E die gleiche Wahrscheinlichkeit!!

$$S_{\text{MK}}(\pi) = \frac{1}{\Omega} \int (E - H(\pi)) \quad \text{(**)}$$

Normierungsfaktor
Deltafunktion
mikroskopische Hamiltonfunktion

(hier ~~zu~~ überprüfen: In realen Systemen kann man die E nur bis auf Unschärfe ΔE festlegen, d.h. man fordert $E \leq H(\pi) \leq E + \Delta E$)

Für sehr große System $N \rightarrow \infty$ ist $\Delta E \rightarrow 0 \Rightarrow \text{(**)}$

Zum Normierungsfaktor:

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \delta(E - H(\Gamma))$$

(Klass. System,
Kontinüel.
Freiheitsgrade)

"Summe" über alle Mikrozustände
zur vorgegebenen Energie E

Begründung des Vorfaktors:

$\frac{1}{N!}$: Berücksichtigung der Zahl der Möglichkeiten,
Koordinaten (Impulse von Teilchen desselben Typs
auszutauschen

$\frac{1}{h^{3N}}$: Berücksichtigung der Tatsache,
dass Ω dimensionslos sein soll
(h : Planck'sches Wirkungsquantum)

Definition der Entropie im Gleichgewicht:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Boltzmann

Diese Formel ist zentral, um die Entropie (S)
des Systems basierend auf mikroskopischer Information (Ω)
auszurechnen

($S = \frac{1}{2} \ln \Omega$ gilt für alle Systeme,
anderes Beispiel:

N Ising-Spinns auf einer Kette, unkorreliert

$$\Omega = 2^N$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{2} \ln 2^N = N \frac{1}{2} \ln 2$$