2.2. Klassisch-mechanische Gleichgewichtsverteilungen

- Anwendung des Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung auf ein klassisch-mechanisches System aus N-Teilchen

<u>Voraussetzung</u>: gleiche a-priori Wahrscheinlichkeit der Mikrozustände $\xi = (q_1, \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}) \in \Gamma$

Γ : Phasenraum der kan. konjugierten Orte q_k & Impulse p_k

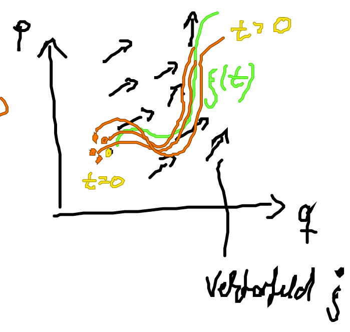
- Wir verwenden Liouville'schen Satz (konstantes Phasenraumvolumen bei Zeitentwicklung)

- Hamiltonfunktion $H(\xi) = H(q_1 \dots p_{3N})$

Hamilton'sche Gleichungen: $\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \qquad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$

<u>Lösung</u>: $\xi(t)$ Trajektorie im Phasenraum Γ gegeben durch das 6N-dim. Vektorfeld

"jeder Punkt ist die Zeitentwicklung des Systems mit anderen Startwerten"



es gilt: $\operatorname{div} \dot{\xi} = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right)$

$$= \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k q_k} \right) = 0$$

Interpretiere $\rho(\xi)$ als Dichte der Phasenraumpunkte für ein Ensemble äquivalenter Systeme.

Es gilt eine Kontinuitätsgleichung

$$(*) \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \dot{\xi}) = 0$$

ρ : Dichte in Γ
$\dot{\xi}$: Geschwindigkeit
$\rho \dot{\xi}$: Stromdichte

Änderung der Dichte im mit dem Fluss bewegten Koordinatensystem. (totale Zeitableitung)

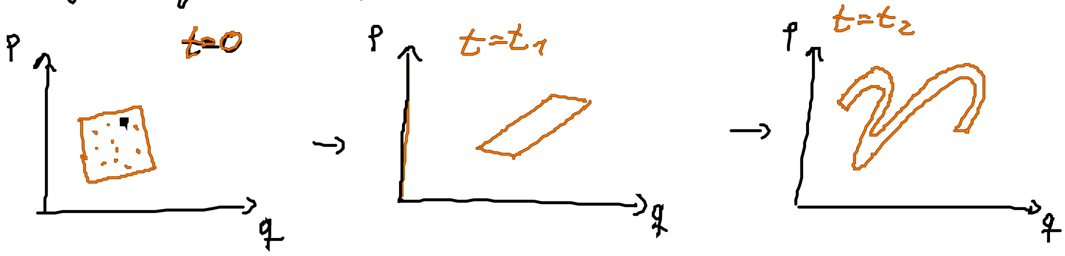
$$\frac{d\rho(\xi, t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right)$$

wegen $\operatorname{div} \dot{\xi} = 0$

folgt aus $(*)$: $0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \dot{\xi}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \overbrace{\sum_k \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right)}^{\nabla\rho \cdot \dot{\xi}} + \rho \, \cancel{\operatorname{div}} \, \underbrace{\dot{\xi}}_{=0}$

$$\boxed{= \frac{d\rho}{dt} = 0}$$ ← Liouville'sche Gleichung

- Phasenfluss → inkompressible Flüssigkeit
- Phasenraumvolumina im Γ-Raum sind invariant.
- Verformung is möglich



$$\rho(\xi(t), t) = \rho(\xi(0), 0)$$

- NB: gilt nur für kan. konjugierte Variablen

→ Die Metrik im Γ Raum so gewählt, dass gleiche a-priori Wahrscheinlichkeiten für gleiche Phasenraumvolumina gelten.

Konstruktion der Gleichgewichtsverteilung

- Der thermodynamische Zustand sei gegeben durch Mittelwerte der Phasenraumfunktionen

$$\langle M^\nu \rangle = \int d\xi \, \rho(\xi) \, M^\nu(\xi)$$

Bem. Ensemble-Mittel möglich wegen Ergodenhypothese

$$\overline{M^\nu} = \frac{1}{T}\int_0^T dt \, M^\nu(\xi(t))$$

Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung:

$$\rho(\xi) = e^{[\psi - \lambda_\nu M^\nu(\xi)]}$$

(Bsp.) (i) kanonische Verteilung

(unterscheidbare Teilchen, sonst $1/N!$)

$m = 1$ $\qquad M^1(\xi) = H(\xi)$ Hamiltonfunktion als Zufallsvariable

$\lambda_1 = \beta$ thermodyn. konjugierter intensiver Parameter

$\langle M^1 \rangle = U$ innere Energie

$$e^{-\psi} = Z = \int_{\mathbb{R}^{3N}}\int_{\mathbb{R}^{3N}} d^k q \, d^k p \, e^{-\beta H(q_k, p_k)}$$

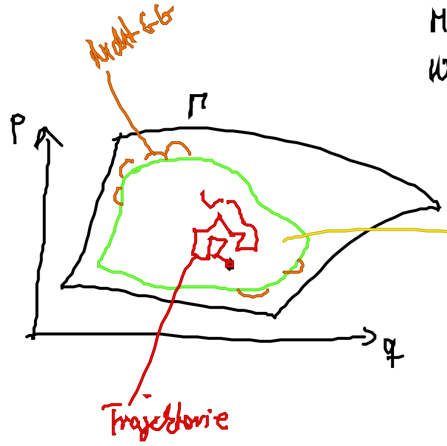
kan. Zustandssumme

$$\rightarrow \rho(\xi) = Z^{-1} e^{-\beta H(\xi)}$$

Irreversibilität

← möglich?

Mikroskopisch ja aber Wahrscheinlichkeit ist praktisch Null



→ Volumen für GG-Zustand ist maximal

→ System hat wenige Möglichkeiten NGG-Zustände zu erreichen

(ii) großkanonische Verteilung

$m = 2$ zusätzlich $M^2(\xi) = N$ variable Teilchenzahl

$\lambda_2 = -\beta\mu$ (Konvention)

$\langle M^2 \rangle = \bar{N}$ mittlere Teilchenzahl

$$e^{-\Psi} = \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, e^{-\beta[H(\xi_k) - \mu N]}$$

↑ Großkanonische Zustandssumme

Phasenraum $\xi \in \Gamma = \bigcup_{N=1}^{\infty} \mathbb{R}^{6N}$ $\quad \xi_N \in \mathbb{R}^{6N}$

$$\rho(\xi) = \Xi^{-1} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

Bem: $\rho(\xi)$ ist eine Gleichgewichtsverteilung

d.h. System hatte lange Zeit zu equilibrieren

Mittelwertbildung:

$$\langle M \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^{6N}} \left[d^N\xi \; M(\xi) \; \Xi^{-1} \; e^{-\beta(H(\xi_N) - \mu N)} \right]$$

mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{6N}} d^N\xi \; \rho(\xi_N)}_{p_N} \cdot N$$

p_N = Wahrscheinlichkeit, dass N Teilchen vorhanden sind

(= Marginalverteilung von $\rho(\xi_N)$ bzgl. N)

Also: $\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N p_N$ mit $p_N = \Xi^{-1} e^{\beta\mu N} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d^N\xi \; e^{-\beta H}$

Normierung $\sum_{N=0}^{\infty} p_N = 1$

Bsp. Ideales Gas mit festem N (ohne WW)

$$H(\xi_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$\rightarrow \langle H \rangle = U$ kann berechnet werden

$\rightarrow \rho(\xi)$ bekannt