3.4 Mehrdimensionale Verteilungen

- stochastische Variablen: $\underline{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$

  $p(\underline{x})\, d^n x$ ... Wahrscheinlichkeit für $[x_1 + dx_1, \ldots, x_n + dx_n]$

- unabh. stochast. Variable:

$$\boxed{p(x,y)\, dx\, dy = p(x)\, p(y)\, dx\, dy} \quad (3.29)$$

... Multiplikationsregel

- Def.: Korrelationsfunktion:

$$\boxed{\begin{aligned} C_{ij} &= \langle (x_i - \langle x_i \rangle)(x_j - \langle x_j \rangle) \rangle \\ &= \langle x_i x_j \rangle - \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle \end{aligned}} \quad (3.30)$$

... Kovarianzmatrix

- Wahrscheinlichkeitsdichte für $[x_1 + dx_1, \ldots, x_{n-1} + dx_{n-1}]$

$$\boxed{p(x_1, \ldots, x_{n-1}) = \int dx_n\, p(x_1, \ldots, x_{n-1}, x_n)} \quad (3.31)$$

- Satz:

  Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x_1 \ldots x_k \mid x_{k+1} \ldots x_n)$ für $x_1 \ldots x_k$, wenn $x_{k+1} \ldots x_n$ mit Sicherheit vorliegen:

$$p(x_1 \ldots x_k \mid x_{k+1} \ldots x_n) = \frac{p(x_1, \ldots, x_n)}{p(x_{k+1}, \ldots, x_n)} \quad (3.32)$$

  wobei $p(x_{k+1}, \ldots, x_n) = \int dx_1 \ldots dx_k\, p(x_1 \ldots x_n)$.

„Beweis": $\int p(x_1 \ldots x_k \mid x_{k+1} \ldots x_n)\, dx_1 \ldots dx_k = 1$! Normierung

bzw.: $p(x_1 \ldots x_k \mid x_{k+1} \ldots x_n)\, p(x_{k+1}, \ldots, x_n) = p(x_1, \ldots, x_n)$

stochastische unabh. Variable: $p(x|y) = \frac{p(x)\, p(y)}{p(y)} = p(x)$!

3.5 Zentraler Grenzwertsatz

- zentraler Satz für Stat. Mechanik
- Satz:

Seien $x_1, x_2, \dots, x_N$ voneinander unabhängige Zufallsvariable mit derselben Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(x)$, also insbesondere ist $\langle x_i \rangle = \langle x \rangle$ und $\Delta x_i = \Delta x$.
Dann genügt die Zufallsvariable $y = x_1 + x_2 + \dots + x_N$ im Grenzfall $N \to \infty$ der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung: (3.33)

$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi (\Delta y)^2}}\, e^{-\frac{(y - \langle y \rangle)^2}{2(\Delta y)^2}} \qquad (3.33)$$

mit $\langle y \rangle = N \langle x \rangle$ und $\Delta y^2 = N \Delta x^2$.
Insbesondere gilt: $\dfrac{\Delta y}{\langle y \rangle} = \dfrac{\Delta x}{\langle x \rangle \sqrt{N}}$ also
Aussagen über y sind für große N scharf.

- Bsp: (i) System nicht wechselwirkender Teilchen (bei Temp. T)
  x_i = Energie des i-ten Teilchens
  y = Gesamtenergie

  (ii) Zufallsbewegung („random walk")
  insbes. Brownsche Bewegung

x_i = Zuwachs beim i-ten mikroskop. Schritt (z.B. durch Stöße der Flüssigkeitsmoleküle)
y = Position nach N Schritten

• Beweis:
Führe ein: $z(\{x_i\}) = \sum_i \frac{x_i - \langle x \rangle}{\sqrt{N}} = \frac{Y - N\langle x \rangle}{\sqrt{N}}$ (3.34)

Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$P(z) \overset{(3.8)}{=} \langle \delta(z - z(\{x_i\})) \rangle$$

$$= \int dx_1 \ldots dx_N \underbrace{w(x_1) \ldots w(x_N)}_{\text{„unabh. Ereignisse"}} \delta\left(z - \frac{x_1 + \ldots + x_N}{\sqrt{N}} + \sqrt{N}\langle x \rangle\right)$$

$$\left[\delta(\ldots) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ik\ldots}\right] = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz} \int dx_1 \ldots dx_N\, w(x_1) \ldots w(x_N)\, e^{-ik\frac{x_1 + \ldots x_N}{\sqrt{N}} + ik\sqrt{N}\langle x \rangle}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz + ik\sqrt{N}\langle x \rangle} \Big[\underbrace{G\left(\tfrac{k}{\sqrt{N}}\right)}_{\text{charakt. Fkt. zu } w(x)}\Big]^N$$

mit $G\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) \overset{(3.16)}{=} \exp\left[-i\frac{k}{\sqrt{N}} \underbrace{\langle x \rangle_c}_{\langle x \rangle} - \frac{1}{2}\frac{k^2}{N} \underbrace{\langle x^2 \rangle_c}_{(\Delta x)^2} + i \frac{1}{6} \frac{k^3}{N^{3/2}} \langle x^3 \rangle_c + \ldots\right]$

Kumulanten einführen $\quad \ln G(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c$

$$P(z) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz \underbrace{- \frac{1}{2}k^2 \Delta x^2}_{G_p(-k)} + \underbrace{i\frac{1}{6}\frac{k^3}{\sqrt{N}}\langle x^3 \rangle_c}_{\to 0,\ N \to \infty}}$$, auch alle höheren Terme

$\overset{(3.19)}{=}$ charakt. Fkt. der Gaußschen Verteilung mit $\langle z \rangle = 0$ & $\sigma = \Delta x$

$$\overset{N \to \infty}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} e^{-\frac{z^2}{2\Delta x^2}}$$

mit $P(z)dz = P(Y)dY$ und $\frac{dz}{dY} \overset{(3.34)}{=} \frac{1}{\sqrt{N}}$

$$\longrightarrow P(Y) \overset{(3.34)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi N(\Delta x)^2}} e^{-\frac{(Y - N\langle x \rangle)^2}{2N(\Delta x)^2}} \qquad \text{qed}$$

• Bem.: (3.33) auch gültig für abhängige x_i unter gewissen Bedingungen

4. Kinetische Theorie der Gase

• Studium der makroskopischen Eigenschaften einer großen Zahl von Teilchen, ausgehend von (klassischen) Bewegungsgln.

• Ziele: (i) Einführung der Boltzmann Gl.
(ii) Herleitung makroskopischer Bewegungsgln.
(iii) Motivation des zentralen Postulats der Stat. Mechanik zur Entropie
(iv) Diskussion von Irreversibilität anhand der Boltzmann Gl. und H-Theorem

4.1 Der Liouvillesche Satz und Implikationen

- System von N wechselwirkenden Teilchen

Mechanik: dessen Mikrozustand eindeutig bestimmt durch

Orte $q \equiv \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ und

Impulse $p \equiv \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$

$\{q, p\}$ = Punkt im $6N$ dimen. Phasenraum Γ

- Dynamik: Hamiltonsche Bewgl.:

$$\boxed{\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad H \dots \text{Hamiltonoperator}} \quad (4.1)$$

Zeitumkehrsymmetrie:

$t \to -t, \quad p_i \to -p_i, \quad H(q,p) = H(q,-p)$

$\Longrightarrow$ (4.1) ist zeitumkehrinvariant

$\longrightarrow$ zeitumgekehrte Bahnen $q(-t)$ sind auch Lsgn. von (4.1)

also: (4.1) beschreiben reversible Vorgänge

- Problem: Größe des Systems: $N \stackrel{\text{z.B.}}{=} 1\,\text{Mol} = 6 \cdot 10^{23}$

$\longrightarrow$ statistische / Wahrscheinlichkeits-Aussagen

- Führe ein:

Ensemble von Mikrozuständen mit Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(q,p,t)$ in Γ

$\rho(q,p,t)\,d\Gamma$ ... Wahrscheinlichkeit, Ensemblemitglied im Zustand aus $d\Gamma = \prod_i d^3q_i\, d^3p_i$ um $\{q,p\}$ anzutreffen

$$\int \varrho(q,p,t)\, d\Gamma = 1 \quad \text{... Normierung!}$$

- Mittelwert für (makroskopische) Observable $A(q,p)$

$$\boxed{\langle A \rangle = \int d\Gamma\, \varrho(q,p,t)\, A(q,p)} \qquad (4.3)$$

- Wahrscheinlichkeit ist Erhaltungsgröße:

$$\longrightarrow \quad \boxed{\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \mathrm{div}\underbrace{\left[\varrho \begin{pmatrix} \dot q \\ \dot p \end{pmatrix}\right]}_{=j \text{ ... Wahrscheinlichkeitsstromdichte}} = 0} \qquad (4.4)$$

... Kontinuitätsgl. für ϱ

Beweis: Betrachte: $\frac{d}{dt}\int_{\Delta V} \varrho\, d\Gamma$ .... Übung

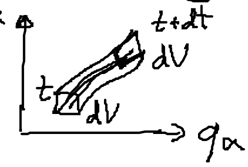
- Folgerung:

$$0 = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \mathrm{div}\left[\varrho \begin{pmatrix} \dot q \\ \dot p \end{pmatrix}\right] \quad \text{mit } \mathrm{div} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q} \\ \frac{\partial}{\partial p} \end{pmatrix} \cdot \; = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \\ \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$= \underbrace{\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3N}\left[\frac{\partial \varrho}{\partial q_\alpha}\dot q_\alpha + \frac{\partial \varrho}{\partial p_\alpha}\dot p_\alpha\right.}_{\frac{d\varrho}{dt}} + \varrho \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\underbrace{\dot q_\alpha}_{=\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}} + \frac{\partial}{\partial p_\alpha}\underbrace{\dot p_\alpha}_{=-\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}}\right)}_{=0}\Bigg]$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \qquad -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \Bigg\} \to (2)$$

(1) $\frac{d\varrho}{dt} = 0$ ... Ensemble = inkompressible Flüssigkeit



(2) $$\boxed{\frac{d\varrho}{dt} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{\varrho, H\} = 0} \qquad (4.5)$$

.... Liouvillescher Satz

$$\text{mit } \{A,B\} = \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial A}{\partial q_\alpha}\frac{\partial B}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial A}{\partial p_\alpha}\frac{\partial B}{\partial q_\alpha}\right) \qquad (4.6)$$

.... Poissonklammer