

Teil II: Statistische Mechanik

0. Grundlegende Begriffe

0.1 Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie

- X diskrete Zufallsvariable $X \in \{x_1, x_2, \dots, x_N\}$
mit N Werten

zugeordnet zu Ereignissen aus einer
Ereignismenge E $e \in E$

$$e \longleftrightarrow X = x(e)$$

betrachten nur disjunkte Ereignisse e_j

Wahrscheinlichkeit

$$e_j \Rightarrow \bar{e}_{e \neq j}$$

(122)

$$p_e = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_e}{N}$$

N_e : # Anzahl der Ereignisse bei denen e realisiert ist

N : # Gesamtzahl aller Ereignisse

es gilt offensichtlich

$$(123) \quad \boxed{0 \leq P_e \leq 1} \quad \boxed{\sum_{e \in E} P_e = 1}$$

• X kontinuierliche Zufallsvariable

$$X \in [x_a, x_b] \subseteq \mathbb{R}$$

$$(124) \quad \boxed{P[x, x+dx] = p(x) dx} \quad p(x) \in \mathbb{R}_+$$

Wahrscheinlichkeitsdichte $0 \leq p(x) < \infty$

$$(125) \quad \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} dx \, p(x) = 1}$$

• wichtige Begriffe

Erwartungswert

$$\boxed{\langle X \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \, p(x) x} \quad (126)$$

Zufallsfunktion

$$F = F(x)$$

$$(127) \quad \langle F(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, p(x) F(x)$$

↗ ↘ ↗ ↘

Momente

$$(128) \quad \langle X^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, p(x) x^n$$

Schwankungsquadrat

$$(129) \quad \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \equiv \Delta x^2$$

Varianz $\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$

charakteristische Funktion

beschreibt alle Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$(130) \quad \chi(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-ikx} p(x) \equiv \langle e^{-ikx} \rangle$$

Aus $\chi(k)$ lassen sich alle Momente als Ableitungen darstellen. Es gilt:

$$(131) \quad \langle x^n \rangle = \left(i \frac{\partial}{\partial k} \right)^n \chi(k) \Big|_{k=0}$$

D.h.

$$(132) \quad \chi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle$$

Umbkehrung von (130):

$$(133) \quad p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \chi(k)$$

Kumulanten $\langle\langle x^n \rangle\rangle$

Aussagekräftiger als die Momente sind für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung die sog. Kumulanten.

Dazu: erzeugende Funktion der Kumulanten

$$(134) \quad \boxed{\bar{\Phi}(k) = \ln \chi(k)}$$

$$(135) \quad \bar{\Phi}(k) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle\langle x^n \rangle\rangle$$

Definition der Kumulanten 

Man sieht aus Vergleich (134), (135) und (132)

$$\langle\langle x \rangle\rangle = \langle x \rangle$$

$$(136) \quad \langle\langle x^2 \rangle\rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \Delta x^2$$

$$\langle\langle x^3 \rangle\rangle = \langle x^3 \rangle - 3\langle x \rangle \langle x^2 \rangle + 2\langle x \rangle^3$$

$\vdots$

Was ist die Bedeutung von Kumulanten?

Dreiecksungleichung

$$\langle x^{2n} \rangle = \langle x^n \cdot x^n \rangle \geq \langle x^n \rangle^2$$

d.h. höhere Momente verschwinden niemals und werden größer, aber: Höhere Kumulanten können verschwinden

Bsp!: $\langle\langle x \rangle\rangle = \langle x \rangle = a$

$$\langle\langle x^2 \rangle\rangle = \Delta x^2 = \sigma^2 \quad \langle\langle x^n \rangle\rangle = 0 \quad n > 2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \chi(k) &= e^{\Phi(k)} = e^{-ik\langle\langle x \rangle\rangle - \frac{k^2}{2}\langle\langle x^2 \rangle\rangle} \\ &= e^{-ika} e^{-\frac{k^2}{2}\sigma^2} \end{aligned}$$

inverse F-Transform

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-a)} e^{-\frac{k^2}{2}\sigma^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left\{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad \text{Gauß!} \end{aligned}$$

Im Umkehrschluß folgt für eine Gaußverteilung verschwinden Kumulanten mit $n > 2$

(137)

$$\langle\langle x^n \rangle\rangle \equiv 0 \quad n > 2 \quad \text{Gauß}$$

Theorem von Macienkiewicz:

$\Phi(k)$ ist entweder kein Polynom endlicher Ordnung oder ein Polynom von maximalem Grad 2

Verallgemeinerung auf mehrdimensionale Zufallsvariablen

$$(138) \quad \bar{X} \rightarrow \underline{X} = (X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Werte $\underline{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N)$

Verbundwahrscheinlichkeit (diskrete Zufallsvariable)

$$(139) \quad 0 \leq P(X_1, X_2, \dots, X_N) \leq 1$$

Wahrscheinlichkeit daß $\bar{X}_1 = x_1$ und $\bar{X}_2 = x_2$ etc.

$$(140) \quad \sum_{x_1, x_2, \dots, x_N} P(x_1, x_2, \dots, x_N) = 1$$

Verbundwahrscheinlichkeitsdichte
(kontinuierliche Zufallsvariablen)

$$(141) \quad 0 \leq p(x_1, x_2, \dots, x_N) < \infty$$

$$P[(x_1, x_1 + dx_1); (x_2, x_2 + dx_2); \dots] = p(x_1, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

ist Verbundwahrscheinlichkeit, daß $\underline{X}_1$ in $[x_1, x_1 + dx_1]$
und $\underline{X}_2$ in $[x_2, x_2 + dx_2]$...

marginale (Rand-) Wahrscheinlichkeitsdichten

$$(142) \quad p(\underline{x}_1) = \int dx_2 \cdots \int dx_N p(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)$$

$$p(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = \int dx_3 \cdots \int dx_N p(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \underline{x}_3, \dots, \underline{x}_N)$$
$$\vdots$$

Betrachten eine Zufallsfunktion

$$F = F(\underline{x})$$

Wahrscheinlichkeit für $F = f$

$$(143) \quad p(f) = \int dx_1 \cdots \int dx_N p(x_1, x_2, \dots, x_N) \delta(F(\underline{x}) - f)$$

Korrelationen

$$(144) \quad \langle x_k; x_e \rangle \equiv \langle (x_k - \langle x_k \rangle)(x_e - \langle x_e \rangle) \rangle$$

$$= \langle x_k x_e \rangle - \langle x_k \rangle \langle x_e \rangle$$

bedingte Wahrscheinlichkeit

$P(a|b)$ Wahrscheinlichkeit für $A=a$
unter der Voraussetzung, daß
 $B=b$

$$\begin{aligned} P(a, b) &= P(a|b) P(b) \\ &= P(b|a) P(a) \end{aligned}$$

(145)

Zwei Ereignisse A und B heißen statistisch unabhängig falls gilt:

$$P(a|b) = P(a)$$

$$P(b|a) = P(b)$$

$$P(a, b) = P(a)P(b)$$

(146) bzw

d.h.

0.2 Zentraler Grenzwertsatz

Wir betrachten N statistisch unabhängige Zufallsvariable
 $X_1, X_2, \dots, X_N$ mit identischer (aber unabhängiger)
Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$

Nun betrachten wir die neue Zufallsvariable

$$(147) \quad Y = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_j$$

Frage: Was ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(y)$ für $Y=y$?

Dazu definieren wir

$$(148) \quad Z = \sqrt{N} (Y - \langle X \rangle) = \sum_{j=1}^N \frac{(X_j - \langle X \rangle)}{\sqrt{N}}$$

wobei ja gilt $\langle X \rangle = \langle X_1 \rangle = \langle X_2 \rangle = \dots = \langle X_N \rangle$.

Nach Gl. (143) gilt

$$p(z) = \int dx_1 \dots \int dx_N \mathcal{P}(x_1, \dots, x_N)$$

$$\delta\left(z - \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} + \sqrt{N} \langle X \rangle\right)$$

$$= \int dx_1 \dots \int dx_N p(x_1) p(x_2) \dots p(x_N)$$

$$\delta\left(z - \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} + \sqrt{N} \langle X \rangle\right)$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{+ikz} \int dx_1 \dots \int dx_N p(x_1) p(x_2) \dots p(x_N) e^{-ik(x_1 + x_2 + \dots + x_N)/N} e^{ik\sqrt{N}\langle X \rangle}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz} e^{ik\sqrt{N}\langle x \rangle} \left(\chi\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right) \right)^N$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz} e^{ik\sqrt{N}\langle x \rangle} e^{N \underbrace{\ln \chi(k/\sqrt{N})}_{= \Phi(k/\sqrt{N})}}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz} e^{ik\sqrt{N}\langle x \rangle} \cdot e^{-ik\sqrt{N}\langle\langle x \rangle\rangle - \frac{k^2}{2}\langle\langle x^2 \rangle\rangle + \frac{ik^3}{3!} \frac{\langle\langle x^3 \rangle\rangle}{\sqrt{N}} + \dots}$$

≈ 0

Unter der Annahme, daß $\langle\langle x^n \rangle\rangle$ endlich für alle n können die höheren Terme im Exponenten im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ vernachlässigt werden, d.h.

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} p(z) &= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz} e^{-\frac{k^2}{2}\langle\langle x^2 \rangle\rangle} \\ \text{(149) mit } \langle\langle x^n \rangle\rangle &\text{ endlich} \end{aligned} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta x^2}} \exp\left\{-\frac{z^2}{2(\Delta x)^2}\right\}$$

D.h.

$$\boxed{\text{(100) } p(y) \stackrel{N \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{\Delta x^2}{N}}} \exp\left\{-\frac{(y - \langle x \rangle)^2}{2 \frac{\Delta x^2}{N}}\right\}}$$

Zentraler Grenzwertsatz

Gaußverteilung!

D.h.

(157)

$$\langle Y \rangle = \langle X \rangle \quad \Delta y = \frac{\Delta x}{\sqrt{N}}$$
$$\frac{\Delta y}{\langle Y \rangle} = \frac{\Delta x}{\langle X \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

Aussagen über Y werden im Grenzfalle $N \rightarrow \infty$ scharf!

0.3 Klassische Ensemble

Zur Beschreibung von N (klassischen) Massenpunkten ohne weitere Nebenbedingungen werden

$3N$ verallg. Koordinaten $q_1, \dots, q_{3N}$
und $3N$ verallg. Impulse $p_1, \dots, p_{3N}$

benötigt. Diese spannen einen $(3N)^2$ dimensionalen

Phasenraum Γ auf

Die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum

$$(158) \quad S(\underline{q}, \underline{p}, t) = S(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t)$$

wird Phasenraumdichte genannt

Zur Vereinfachung der Notation vereinbaren wir

$$(153) \quad \mathcal{S}(q, p, t) dq dp = \mathcal{S}(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t) \cdot \prod_{j=1}^{3N} dq_j dp_j$$

Sei

$$P(q_0, p_0) = \mathcal{S}(q = q_0, p = p_0, t = 0)$$

Phasenraumdicke bei $t=0$. Dann gilt wegen

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \Rightarrow \begin{aligned} q_j &= q_j(t, q_0, p_0) \\ p_j &= p_j(t, q_0, p_0) \end{aligned}$$

$$\mathcal{S}(q, p, t) = \int dq_0 \int dp_0 P(q_0, p_0)$$

$$(154) \quad \delta(q - q(t, q_0, p_0)) \delta(p - p(t, q_0, p_0))$$

Wir können nun eine Bewegungsgleichung für $\mathcal{S}(q, p, t)$ ableiten. Dazu definieren wir

eine Phasenraumgeschwindigkeit

$$(155) \quad \underline{v} \equiv (\underline{\dot{q}}, \underline{\dot{p}}) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q} \right)$$

Es gilt

$$(156) \quad \operatorname{div} \underline{v} \equiv \sum_j \left(\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right) = \sum_j \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_j \partial p_j} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_j \partial q_j} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = - \sum_j \int d\underline{q}_0 \int d\underline{p}_0 \, \rho(\underline{q}_0, \underline{p}_0) \cdot$$

$$\cdot \left(\dot{q}_j \frac{\partial}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \delta(q - q(t, q_0, p_0)) \delta(p - p(t, q_0, p_0))$$

$$= - \sum_j \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = \sum_j \underbrace{\left(- \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right)}_{\{ \mathcal{H}, \mathcal{S} \}}$$

$\{ \mathcal{H}, \mathcal{S} \}$

$\Rightarrow$
(157)

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = \{ \mathcal{H}, \mathcal{S} \}}$$

Liouville Gleichung

analog folgt mit (155)

(158)

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = - \operatorname{div}(\underline{v} \mathcal{S})}$$

Kontinuitätsgleichung
einer Flüssigkeit;

da $\operatorname{div} \underline{v} = 0$

$\Rightarrow$ inkompressible
Flüssigkeit

Insgesamt

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_j} \dot{q}_j + \sum_j \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p_j} \dot{p}_j = 0$$

(159)

$$\boxed{\frac{d}{dt} \mathcal{S}(t, \underline{q}(t), \underline{p}(t)) = 0}$$

Gl. (159) bedeutet anschaulich daß in einem mit

$$q_j = q_j(t) \quad \text{und} \quad p = p_j(t)$$

mitbewegten Bezugssystem die Phasenraumdichte nicht ändert.

Konstanz des Phasenraumvolumens

Ein Ensemble von Punktmassen (Teilchen) mit q_{j0} und p_{j0} die zu $t=0$ ein Phasenraumvolumen T_0 ausfüllen, werden zu allen Zeiten ein gleich großes (ggf. verschobenes und deformiertes) Phasenraumvolumen ausfüllen.

0.4 Quantensemble

Quantensysteme sind durch einen Zustand $| \psi \rangle$ im Hilbertraum charakterisiert. Physikalische Größen sind dann Erwartungswerte

$$(160) \quad \langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

Äquivalent kann man einen Projektor einführen

$$(161) \quad | \psi \rangle \longrightarrow | \psi \rangle \langle \psi | = S_{| \psi \rangle}$$

$$\text{und} \quad \langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \{ S_{| \psi \rangle} \hat{A} \}$$

(162)

da

$$\begin{aligned}\text{Tr} \{ S_{|\psi\rangle} \hat{A} \} &= \text{Tr} \{ |\psi\rangle \langle \psi| \hat{A} \} \\ &= \sum_j \langle \phi_j | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | \phi_j \rangle\end{aligned}$$

wobei $\{|\phi_j\rangle\}$ eine vollständige ONB ist.

Damit

$$\begin{aligned}\text{Tr} \{ S_{|\psi\rangle} \hat{A} \} &= \sum_j \underbrace{\langle \psi | \hat{A} | \phi_j \rangle}_{= \mathbb{1}} \underbrace{\langle \phi_j | \psi \rangle} \\ &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad \square\end{aligned}$$

Es gilt

$$(163) \quad \boxed{\text{Tr} \{ \hat{S}_{|\psi\rangle} \} = 1 \quad \hat{S}_{|\psi\rangle}^\dagger = \hat{S}_{|\psi\rangle} \quad \hat{S}_{|\psi\rangle}^2 = \hat{S}_{|\psi\rangle}}$$

Die Einführung von $\hat{S}$ hat den Vorteil, daß sie sich auf Systeme mit unvollständiger Information verallgemeinern läßt:

Liegt ein Quantensystem mit Wahrscheinlichkeit p_j im Zustand $|\phi_j\rangle$ vor und seien die $\{|\phi_j\rangle\}$ orthogonal und normiert

$$(164) \quad \langle \phi_j | \phi_e \rangle = \delta_{je}$$

dann sollte sicher gelten:

— 44 —

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{A} \rangle &= \sum_j p_j \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_j \rangle \\
 (165) \quad &= \sum_j p_j \operatorname{Tr} \{ | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \hat{A} \}
 \end{aligned}$$

Dies legt die Verallgemeinerung von (161) nahe

$$(166) \quad \hat{\mathcal{G}} = \sum_j p_j | \phi_j \rangle \langle \phi_j |$$

Nun gilt

$$\begin{aligned}
 (167) \quad &\operatorname{Tr} \{ \hat{\mathcal{G}} \} = 1 \quad \hat{\mathcal{G}}^\dagger = \hat{\mathcal{G}} \\
 &\text{aber i.A.} \quad \hat{\mathcal{G}}^2 \neq \hat{\mathcal{G}} \quad , \text{ d.h. } \operatorname{Tr} \{ \hat{\mathcal{G}}^2 \} < 1
 \end{aligned}$$

$$\operatorname{Tr} \{ \hat{\mathcal{G}} \} = \sum_j p_j \operatorname{Tr} \{ | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \} = \sum_j p_j = 1$$

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Tr} \{ \hat{\mathcal{G}}^2 \} &= \operatorname{Tr} \left\{ \sum_{j,k} p_j p_k | \phi_j \rangle \underbrace{\langle \phi_j | \phi_k \rangle}_{=\delta_{jk}} \langle \phi_k | \right\} \\
 &= \sum_j p_j^2 \leq 1 \quad \text{i.A.}
 \end{aligned}$$

"=" gilt falls ein $p_j = 1$ und alle anderen $= 0$

$$\text{Tr} \{\hat{\rho}^2\} = 1 \iff \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$$

reiner Zustand

$$\text{Tr} \{\hat{\rho}^2\} < 1 \iff \hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$$

gemischter Zustand

Was ist $\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = ?$

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \sum_j p_j \left\{ \frac{\partial}{\partial t} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| + |\phi_j\rangle \frac{\partial}{\partial t} \langle \phi_j| \right\}$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \sum_j p_j \left\{ \hat{H} |\phi_j\rangle \langle \phi_j| - |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \hat{H} \right\}$$

$\Rightarrow$

$$(168) \quad \boxed{\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]}$$

von-Neumann
Gleichung

I. Gleichgewichtsensemble

Jedes makroskopische (d.h. thermodynamische) System besteht aus einer sehr großen Zahl an Teilchen
 $10^{19} \dots 10^{23}$ Teilchen

Die Messung thermodynamischer Größen umfasst viele Teilchen und eine Mittelung über Zeitintervalle

Thermodynamik = gemittelte Größen