

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

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)

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

von-Neumann
Gleichung

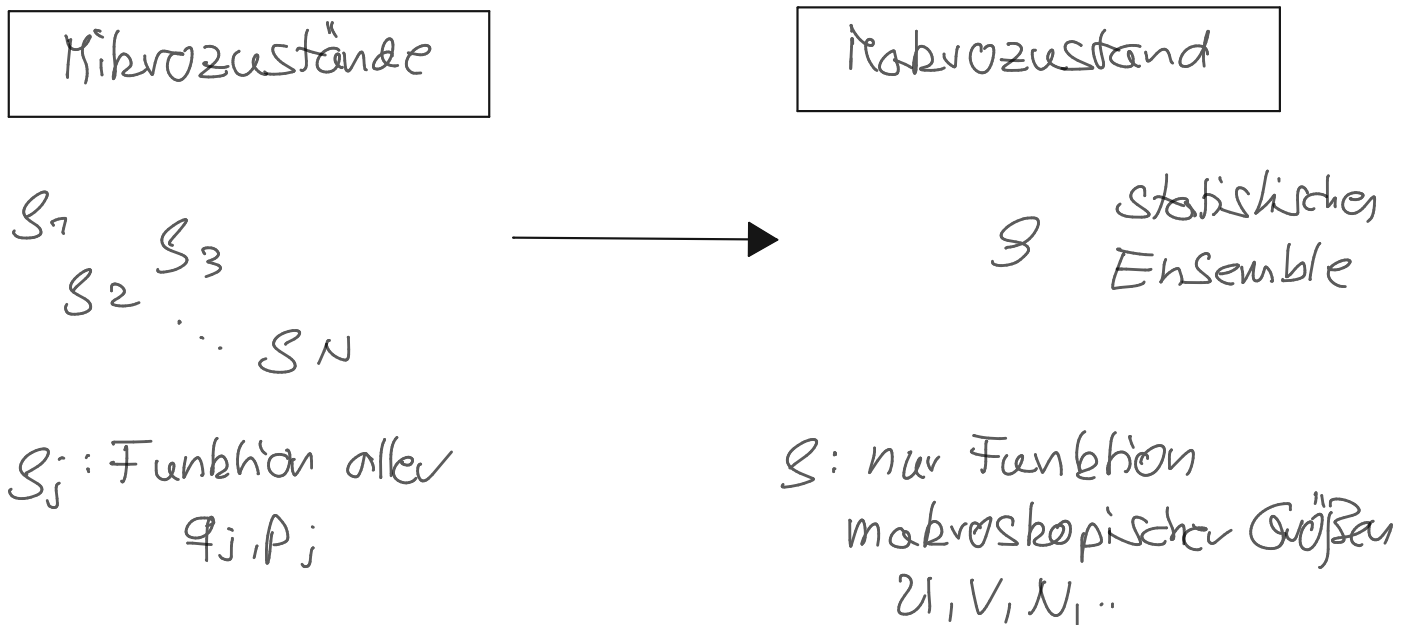
I. Gleichgewichtsensemble

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

- für th dyn.-relevante Meßgrößen sollten nur gemittelte (zeitlich und/oder Ensemble) Werte relevant sein
 - Erfahrung zeigt, daß Schwankungen um Mittelwerte bei hinreichend großen Stichprobenumfängen (Teilchenzahlen, Meßzeitintervalle) vernachlässigbar sind.
- ⇒ Korrelationen werden irrelevant und der zentrale Grenzwertsatz "schlägt zu"



Problem: Können wir etwas über S aussagen auch wenn wir keinen Zugang zu den einzelnen s_j haben?

Dazu machen wir folgende Beobachtungen:

(i) typische Energieabstände $\Delta E \sim e^{-N}$
sehr klein für große N

$\Rightarrow$ geringste Kopplung an die Umgebung
führt zu Übergängen zwischen
Mikrozuständen

$\Rightarrow$ alle Mikrozustände, die mit den makroskopischen
Zustandsgrößen kompatibel sind tragen bei
der Mittelung bei!

(ii) Im Gleichgewicht gilt, daß S konstant ist

$$\dot{S} = -\frac{i}{\hbar} [H, S] = 0$$

q.m.

$$\dot{S} = -\{H, S\}_p = 0$$

klassisch

D.h. S ist diagonal in der Eigenbasis von
 H und kann nur eine Funktion der
Erhaltungsgrößen sein

Grundprinzip der statistischen Mechanik von
Gleichgewichtszuständen (Prinzip der maximalen
Ignoranz)

Wenn alle kompatiblen Mikrozustände beitragen und
wir nur die makroskopischen Zustandsgrößen festlegen
— pp —

Wollen, müssen wir annehmen

(*)

Alle mit einem Makrozustand kompatiblen Mikrozustände haben dieselbe a-priori Wahrscheinlichkeit

Ist M die Anzahl der Mikrozustände pro Makrozustand, so gilt

(169)

$$p_j = \frac{1}{M}$$

$$j = 1, \dots, M$$

$\Rightarrow$ Wir benötigen ein effizientes Verfahren zur Abzählung der Mikrozustände!

I.1 Mikrokanonisches Ensemble

(A) Mikrokanonische Verteilungsfunktion

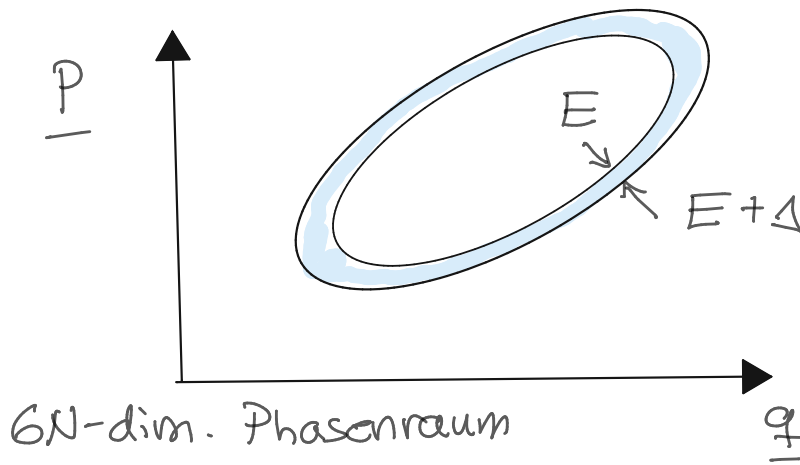
Isoliertes System mit fester Teilchenzahl N

festem Volumen V

Energie in Intervall $[E, E + \Delta E]$

OBdA: $\vec{L}_{\text{ges}} = 0 \quad \vec{P}_{\text{ges}} = 0$

— 89 —



$$\underline{q} = (q_1, \dots, q_{3N})$$

$$\underline{p} = (p_1, \dots, p_{3N})$$

Nach Grundprinzip (*)

$$(170) \quad S_{MK} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E) \Delta E} & E \leq H(\underline{q}, \underline{p}) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Wobei $\Omega = \Omega(E)$ bzw. $\Omega = \Omega(E, V, N)$ aber nicht Funktion von allen $\underline{q}$ und/oder $\underline{p}$

$$(171) \quad \Delta E \rightarrow 0 \quad S_{MK} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(\underline{q}, \underline{p}))$$

► $\Omega(E)$ heißt mikrokanonische Zustandsdichte

Normierung von S_{MK}

$$(172) \quad \iint \frac{d\underline{q} d\underline{p}}{h^{3N} N!} S_{MK} \stackrel{!}{=} 1$$

$$\begin{aligned} d\underline{q} &= d^{3N} q \\ &= dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \\ \text{analog } d\underline{p} \\ &= dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \end{aligned}$$

h : Planck Konstante
 hier zunächst nur aus Dimensionsgrößen
 eingeführt ($[q \cdot p] = [h]$ Wirkung)

$N!$: Gibbs Faktor: Begründung später

Notation
 (173)

$$d\Gamma = \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N} N!}$$

$6N$ -dimensionaler
 Phasenraum

d.h.
 (174)

$$\Omega(E) = \int d\Gamma \delta(E - H(\underline{q}, \underline{p}))$$

mikrokanonische Zustandsdichte

$\Omega(E)$ ist i.A. schwierig zu berechnen! Einfacher ist

(175)

$$\bar{\Omega}(E) = \int d\Gamma \Theta(E - H(\underline{q}, \underline{p}))$$

wobei $\Theta(x)$ die Heaviside Sprungfunktion ist.

$\bar{\Omega}(E)$ gibt das Gesamtvolumen innerhalb der
 Energieschale E an, d.h.

$$H(\underline{q}, \underline{p}) \leq E$$

$\Omega(E)$ ergibt sich dann einfach durch

(176)

$$\Omega(E) = \frac{d\bar{\Sigma}(E)}{dE}$$

Bemerkung: quantenmechanisch:

$$(177) \quad \rho_{HK} = \sum_n p(E_n) |E_n\rangle \langle E_n|$$

wobei $p(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta E} & E \leq E_n \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$

und das Phasenraumintegral $\int d\Gamma$ geht über in

(178)

$$\int d\Gamma \rho \longrightarrow \text{Tr} \{ \rho \}$$

(179)

$$\Omega(E) = \frac{1}{\Delta E} \sum_n' 1$$

$\sum_n' \hat{=}$ für $E \leq E_n \leq E + \Delta E$

$\sum_n'$: Summe der zustände im Energiefenster
nicht Summe der Energien

Beispiele

(1) klassisches ideales Gas in Volumen V

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} \quad + \text{Randbedingungen bzgl. } V$$

$$\bar{\Sigma}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_V d^3x_1 \cdots \int_V d^3x_N \int d^3p_1 \cdots \int d^3p_N \Theta\left(E - \sum_j \frac{\vec{p}_j^2}{2m}\right)$$

Randbedingungen bzgl. V

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int d\Omega_{3N} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp \, p^{3N-1}$$

$d\Omega_{3N}$: $3N$ dimensionales Oberflächenintegral der Kugel bzgl. der Richtungen θ_i, φ_i oder N Impulsvektoren $\vec{p}_j$

$$p = \sqrt{\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2 + \cdots + \vec{p}_N^2} \quad \text{"Kugelradius"}$$

D.h.

$$\bar{\Sigma}(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int d\Omega_{3N} \frac{(2mE)^{3N/2}}{(3N-1)}$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2mE)^{3N/2}}{3N-1} \underbrace{\int d\Omega_{3N}}$$

Oberfläche der $3N$ dim Kugel

Oberfläche einer d-dimensionalen Kugel

Betrachten Integral

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_d e^{-(x_1^2 + \cdots + x_d^2)} = (\sqrt{\pi})^d$$

d-facher Gaußintegral

andererseits in "Kugel" koordinaten

$$I = \int d\Omega_d \int_0^{\infty} dr r^{d-1} e^{-r^2}$$

Substitution $t = r^2 \quad dt = 2r dr \quad dr = \frac{dt}{2r}$

$$I = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dt t^{\frac{d}{2}-1} e^{-t} \int d\Omega_d$$

Nun ist $\Gamma(z) \equiv \int_0^{\infty} dt t^{z-1} e^{-t}$ Gamma Fkt

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

d.h.

(180)

$$\int d\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}$$

Damit

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

OBdA
sei N
gerade

Stirling Formel: Für große N gilt

(181)

$$N! \approx N^N e^{-N} (2\pi N)^{1/2}$$

Beweis: Hausaufgabe / Übungen

damit folgt für die Zustandsdichte eines klassischen idealen Gases:

$$(182) \quad \bar{\Omega}(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}}$$

$$(183) \quad \underline{\underline{\Omega(E) = \frac{d\bar{\Omega}(E)}{dE} = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{3N}{2E} e^{5N/2}}}} \\ \underline{\underline{= \bar{\Omega} \frac{3N}{2E}}}$$

Hier können wir eine wichtige Näherung im Grenzfalle $N \rightarrow \infty$ finden, die es erlaubt $S_{HK} = \frac{1}{\Omega(E)\Delta E}$ zu approximieren:

$$\text{Betrachten dazu} \quad \ln(\Omega(E)\Delta E) = \ln(\bar{\Omega}(E)) + O\left(\ln \frac{E}{N\Delta E}\right)$$

Nach ist

$$\ln(\Omega(E)\Delta E) \sim N$$

$$\ln(\bar{\Omega}(E)) \sim N$$

$$\ln \frac{E}{N\Delta E} \text{ konst}$$

d.h. $N \rightarrow \infty \quad \ln(\Omega(E)\Delta E) \approx \ln(\bar{\Omega}(E))$

(184)

$$\Omega(E)\Delta E \approx \bar{\Omega}(E)$$

Das Volumen einer hochdimensionalen Kugel ($\bar{\Omega}(E)$) ist an deren Oberfläche konzentriert ($\Omega(E)\Delta E$)

(2) N Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen im Magnetfeld

quantenmechanisches Problem ($\hbar$ normiertes Magnetfeld)

$$\hat{H} = -\hbar \sum_{j=1}^N \hat{\sigma}_j^z$$

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \sum_{s_j = \pm 1} \delta(E + \hbar \sum_{j=1}^N s_j) \\ &= \int \frac{dk}{2\pi} \sum_j e^{ik(E + \hbar \sum_{j=1}^N s_j)} \end{aligned}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikE} \prod_j \left(\sum_{s=\pm 1} e^{ih s k} \right)$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikE} (2 \cos(hk))^N$$

Berechnung des Integrals mittels Sattelpunkt-
approximation (siehe Materialsammlung)

$\Rightarrow \dots \Rightarrow$

$$\Omega(E) = \exp \left\{ -\frac{N}{2} \left[(1+\varepsilon) \ln \frac{1+\varepsilon}{2} + (1-\varepsilon) \ln \frac{1-\varepsilon}{2} \right] \right.$$

$$\left. (185) \quad + O(\ln N) \right\}$$

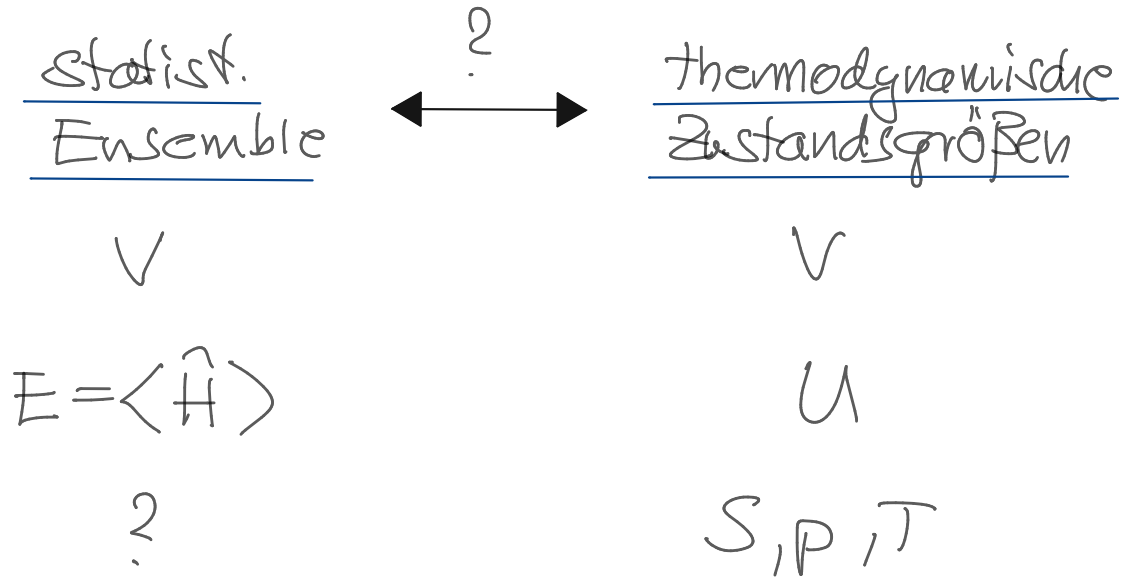
wobei

$$\varepsilon = \frac{E}{Nh}$$

(B) Thermodynamische Zustandsgrößen, Boltzmann'sche Entropieformel

Die Verteilungsfunktion S_{MK} erlaubt die Berechnung der mittleren Energie und deren höheren Momente sowie Momente anderer Größen mit unmittelbarer Bedeutung in der Mikrophysik.

► Wie konstruieren wir den Zshg. zwischen statistischen Ensemble and thermodynamischen Zustandsgrößen?



Boltzmann's Entropieformel



Grab von
Ludwig
Boltzmann,
Wien

Boltzmann's Formel für die Entropie

- System mit N diskreten Zuständen mit Wahrscheinlichkeiten

$$0 \leq p_k \leq 1 \quad \sum_{k=1}^N p_k = 1$$

- Wissen wir mit Sicherheit in welchem Zustand das System ist! (z.B. $k=j$)

$$p_j = 1 \quad p_{k \neq j} = 0 \quad \forall j \neq k$$

- Wissen wir gar nichts (a-priori Ignoranz)

$$p_j = \frac{1}{N} \quad \forall j$$

$\Rightarrow$ Maß der Unbestimmtheit der Verteilung p_k ?

$$S(p_1, \dots, p_N) = ?$$

Bedingungen

(i) Sicherheit $S = 0$

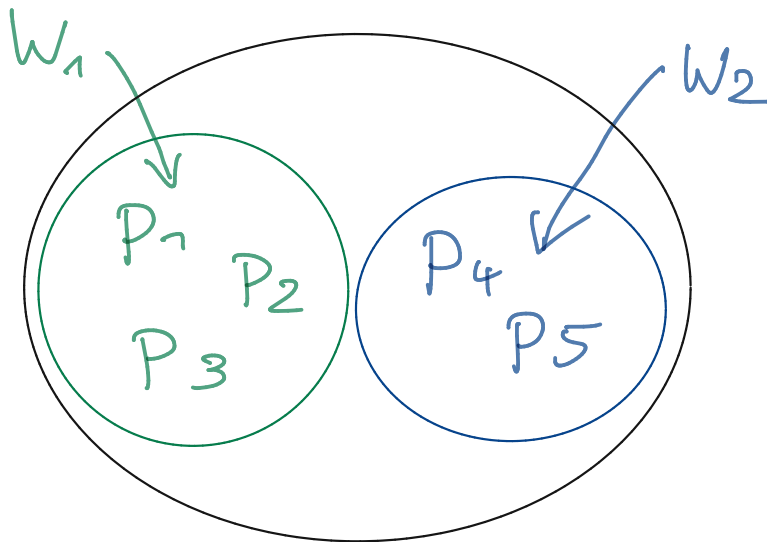
(ii) vollständige Unkenntnis $S = \text{maximal}$

(iii) $S(p_1, \dots, p_N)$ stetig in p_k

(iv) falls alle $p_j = \frac{1}{N}$, dann

$$A(N) = S\left(\frac{1}{N}, \frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N}\right) \quad \text{müssen wiederfinden in } N$$

(v) Kompositionsregel: Zusammenfassen der Zustände zu Teilmengen ändert Unbestimmtheit nicht!



$$\underbrace{P_1 + P_2 + P_3}_{= W_1} + \underbrace{P_4 + P_5}_{= W_2} = 1$$

$$W_1 + W_2 = 1$$

(186)

$$\begin{aligned} S(P_1, P_2, \dots, P_5) &= S(W_1, W_2) \\ &+ W_1 S\left(\frac{P_1}{W_1}, \frac{P_2}{W_1}, \frac{P_3}{W_1}\right) \\ &+ W_2 S\left(\frac{P_4}{W_2}, \frac{P_5}{W_2}\right) \end{aligned}$$

$S(W_1, W_2)$: Unbestimmtheit ob Ereignis in Teilmenge 1 (Wahrscheinlichkeit W_1) oder Teilmenge 2 (Wahrscheinlichkeit W_2)

$S\left(\frac{P_1}{W_1}, \frac{P_2}{W_1}, \frac{P_3}{W_1}\right)$: Unbestimmtheit daß falls Ereignis in Teilmenge 1 ob Ereignis P_1 , P_2 oder P_3 eintritt

Man findet

(187)

$$S(p_1, \dots, p_N) = -a \sum_{k=1}^N p_k \ln p_k$$

a ist zunächst eine beliebige Konstante. Damit S physikalische Dimension der Entropie

(188)

$$a = k_B \approx 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Boltzmann Konstante

Erfüllung der Eigenschaften (i)-(v) und Eigenschaften von S

• $p_j = 1 \quad p_{k \neq j} = 0 \quad S = -k_B p_j \ln p_j = -k_B \ln 1 = 0 \quad \checkmark (i)$

• $p_j = \frac{1}{N} \quad S = -k_B \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} \ln(1/N) = k_B \ln N \quad \checkmark (iv)$

• $0 \leq S(0, 0, \dots, 1, \dots, 0) \leq S \leq S\left(\frac{1}{N}, \frac{1}{N}, \dots\right) = k_B \ln N$

(189) es gilt $\sum_{j=1}^N p_j \ln p_j - \sum_{j=1}^N p_j \ln q_j \geq 0$

für $\sum_{j=1}^N q_j = 1$

Beweis: $\ln x \leq x - 1 \quad 0 \leq x \leq 1$

$$\ln \frac{1}{x} = -\ln x \geq 1-x$$

$$\ln \frac{p_j}{q_j} \geq 1 - \frac{q_j}{p_j}$$

$$p_j (\ln p_j - \ln q_j) \geq p_j - q_j$$

$$\sum_{j=1}^N (p_j \ln p_j - p_j \ln q_j) \geq 0 \quad \square \quad \checkmark$$

• Kompositionseigenschaft $w_1 = p_1 + p_2 + p_3$
 $w_2 = p_4 + p_5$

$$S(p_1, \dots, p_5) = -k_B \sum_{j=1}^5 p_j \ln p_j$$

$$S(w_1, w_2) = -k_B w_1 \ln w_1 - k_B w_2 \ln w_2$$

$$w_1 S\left(\frac{p_1}{w_1}, \frac{p_2}{w_1}, \frac{p_3}{w_1}\right) = -k_B w_1 \left[\frac{p_1}{w_1} \ln \frac{p_1}{w_1} + \dots \right]$$

$$= -k_B p_1 \ln p_1 + k_B p_1 \ln w_1 \\
- k_B p_2 \ln p_2 + k_B p_2 \ln w_1 \\
- k_B p_3 \ln p_3 + k_B p_3 \ln w_1$$

$$= -k_B \sum_{j=1}^3 p_j \ln p_j + k_B w_1 \ln w_1$$

$$w_2 S\left(\frac{p_4}{w_2}, \frac{p_5}{w_2}\right) = -k_B \sum_{j=4}^5 p_j \ln p_j + k_B w_2 \ln w_2 \quad \checkmark$$

$$\Rightarrow S(p_1, \dots, p_5) = S(w_1, w_2) + w_1 S\left(\frac{p_1}{w_1}, \frac{p_2}{w_1}, \frac{p_3}{w_1}\right) + w_2 S\left(\frac{p_4}{w_2}, \frac{p_5}{w_2}\right)$$

quantenmechanische Entropie

$$(190) \quad S = -k_B \langle \ln \hat{S} \rangle = -k_B \text{Tr} \{ \hat{S} \ln \hat{S} \}$$

► $\hat{S}$ Operator für die Entropie!

► S ist nichtlinear in S im Gegensatz zu üblichen quantenmechanischen Erwartungswerten

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

Es gilt analog zu Gl. (189)

$$(191) \quad \text{Tr} \{ S \ln S_1 - S \ln S \} \geq 0$$

Entropie im mikrokanonischen Ensemble

$$\begin{aligned} S_{MK} &= -k_B \int d\Gamma S_{MK} \ln \left(\frac{1}{\Omega(E) \Delta E} \right) \\ &= k_B \ln(\Omega(E) \Delta E) \underbrace{\int d\Gamma S_{MK}}_{=1} \end{aligned}$$

$$(192) \quad S_{MK} = k_B \ln(\Omega(E) \Delta E) \approx k_B \ln(\bar{\Omega}(E))$$

analog im q.m. Fall

Behauptung: Von allen Ensembles deren Energie im Intervall $[E, E + \Delta E]$ liegt ist die Entropie für das mikrokanonische Ensemble am größten.

Gl. (191)

$$\begin{aligned}
 S[S] &\leq -k_B \text{Tr} \{ S \ln S_{MK} \} = -k_B \text{Tr} \left\{ S \ln \frac{1}{\Omega(E)\Delta E} \right\} \\
 &= k_B \ln (\Omega(E)\Delta E) \text{Tr} \{ S \} = k_B \ln (\Omega(E)\Delta E) \\
 &\quad \quad \quad = S[S_{MK}]
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$
(193)

$$S[S] \leq S[S_{MK}]$$

Abschätzung der Dichte der Zustände im Energieintervall ΔE

$$g(E) = \frac{\Delta E}{\Delta N_E} = \frac{\Delta E}{\Omega(E)\Delta E} = \frac{1}{\Omega(E)}$$

$$= \Delta E \exp \left\{ -\frac{S}{k_B} \right\}$$

Da $S \sim N$

$$\leadsto g(E) \sim \Delta E e^{-N} \quad (194)$$

Im Limes großer Systeme liegen die Energien in der Regel exponentiell dicht!