# 1 Einführung

Makroskopische systeme aus $N \ll$ Teilchen.

Mikrozustand und mikroskopische Gesetze

- Klassische Physik:
$$\text{Punkt } (\vec{r}, \vec{p}) \in \text{ Phasenraum} \simeq \mathbb{R}^{6N}$$
$$m_1 \ddot{\vec{r}} = \vec{F}_1$$
- Quantenmechanik:
$$\text{Wellenfunktion } \Psi(\vec{r}, t) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3N})$$
$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$
.

Makrozustand und Makroskopische Gesetze

- Temperatur $T$, Volumen $V$, Druck $P$, ...
- $PV = nk_B T, \quad V = RI$

Mikroskopische Gesetze $\implies$ makroskopische Gesetze.

Makrozustand $\iff$ Zeitmittelung

- Klassische Physik:
$$\bar{A}(t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{\Delta t + t} dt A(\vec{r}(t), \vec{p}(t))$$
- Quantenmechanik:
$$\bar{B} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{\Delta t + t} dt \left\langle \Psi(t) \middle| \hat{B} \middle| \Psi(t) \right\rangle$$

Mikroskopische Zeitskala $\ll \Delta t \ll$ makroskopische Zeitskala

Statistische Mittelung

- Klassische Physik
$$\bar{A} = \int d^3 r n d^3 p A(\vec{r}, \vec{p}), \quad P(\vec{r}, \vec{p}) \text{ Wahrscheinlichkeitsdichte } P$$
- Quantenmechanik:
$$\bar{B} = \mathrm{Sp}(\hat{B}\hat{P}) \text{ Dichteoperator } \hat{P}$$

Statistische Physik

- Bestimmung von $P$ und $\hat{P}$
- Berechnung der Ensemblemittelung
- Anwendung auf physikalische Probleme

Reductionismus

$$\text{System } = \{\text{Einzelteile}\}$$

Elementarteilchenphysik $\rightarrow$ Festkörperphysik, Chemie $\rightarrow$ Biologie $\rightarrow$ Medien $\rightarrow$ Psychologie $\rightarrow$ Soziologie

"*More is different*" P.W. Anderson

# 2 Wahrscheinlichkeitstheorie

*Schwabl Kapitel 1.2, 15.1*

### Einige Definitionen

**Zufallsvariable** $x$ Wert von $x$ hängt von einem Zufallsereignis ab Beispiel Messung: $x = X_{\text{exakt}} +$ Messfehler

**Häufigkeit** $N$ identische Versuche, $N_x =$ Anzahl der Werte $x \implies \frac{N_x}{N}$

**Empirische Wahrscheinlichkeit** $P_x = \lim_{N\rightarrow \inf} \frac{N_x}{N}$.

$$\sum_x P_x = 1, \quad 1 \geq P_x \geq 0$$

**Wahrscheinlichkeitsdichte** $w(x) \quad x \in \mathbb{R}$.

$$w(x)\Delta x = \text{ Wahrscheinlichkeit für einen Wert } \in [x, x + \Delta x]$$

$$\int dx\, w(x) = 1, \quad w(x) \geq 0$$

Beziehung mit diskreter Warscheinlichkeit:

$$w(x) = \sum_i P_i \delta(x - x_i)$$

### Mittelwert/Erwartungswert

$$\langle f(x) \rangle = \sum_x f(x) P_x \text{ beziehungsweise } \int dx\, w(x) f(x)$$

### Schwankungsquadrat

$$\Delta X^2 = \left\langle (x - \langle X \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle X^2 \right\rangle - \langle X \rangle^2 \quad \Delta x \Delta p \geq \hbar/2$$

### 2.1 Zentraler Grenzwertsatz

Es gibt $N$ unabhängige aber identische Zufallsvariablen $x_i$, $i = 1, \dots, N$.

$$P(x_1, \dots, x_N) = P(x_1)P(x_2)\dots P(x_N)$$

Außerdem existieren $\langle x \rangle, \Delta$ von $P(x)$.

$$\text{Mittelwert } Y = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i \text{ ist eine Zufallsvariable mit Wahrscheinlichkeit } Q_N(Y)$$

$$Q_N(Y) \xrightarrow{N\to\inf} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{(Y-a)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$a = \langle x \rangle, \quad \sigma = \frac{\Delta x}{\sqrt{N}}$$

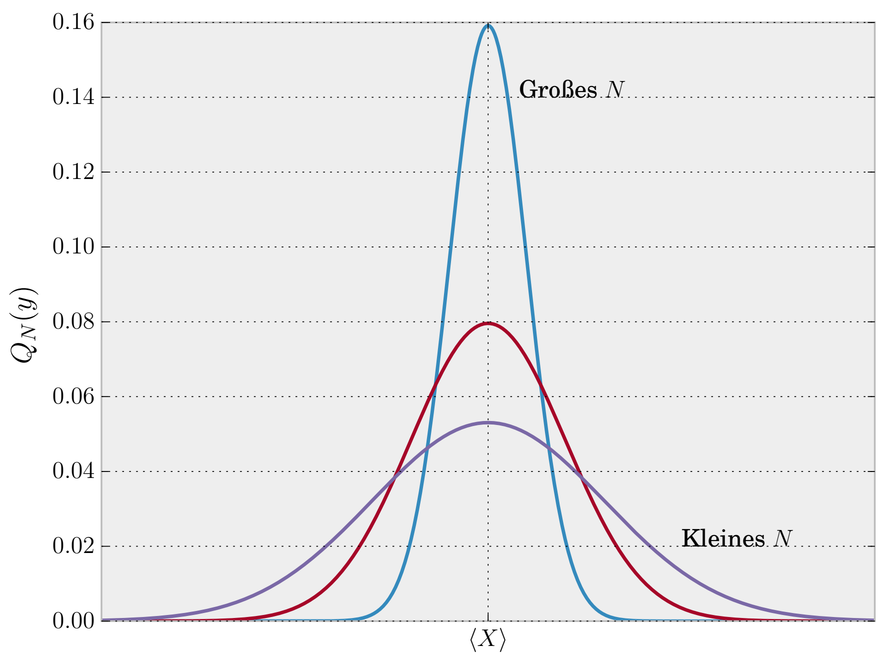


Abbildung 1: Normalverteilung, $Y = \langle X \rangle \pm \frac{\Delta X}{\sqrt{N}}$

# 3 Klassische Physik

**N Teilchen** Mikrozustand $(q, P) \in$ Phasenraum $\simeq \mathbb{R}^{6n}$

**Kanonische Gleichungen**

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j} \quad \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_j}, \quad j = 1, ..., 3N$$

**Anfangsbedingung**

$$(q_0, P_0) = (q_0(t_0), P(t_0)) \implies \text{Bahn } (q(t|q_0, P_0), P(t|q_0 P_0))$$

**Kanonische Transformation**

$$(q(t), P(t)) \iff (q(t'), P(t'))$$

**Ziel**

$$\bar{A} = \int d^{3N}q d^{3N}p A(q, P) P_G(q, P)$$

Gleichgewichtsverteilung $\rho_G(q, P) =?$

**Unscharfe Angangsbedingung**

$$P(q, P, t_0) = \rho_0(q, P)$$

Scharfe Anfangsbedingung: $\rho_0(q, P) = \delta(q - q_0)\delta(P - P_0)$. Differentialgleichung für $P(q, P, t)$: Liouville-Gleichung.

$$P(t) = \rho(q, P, t) d^{3N}q d^{3N}p = P(t') = \rho(q, P, t') d^{3N}q' d^{3N}p'$$

**Liouville-Satz**

$$d^{3N}q d^{3N}p = d^{3N}q' d^{3N}p' \qquad \left[ \text{Jacobi-Matrix } \frac{d^{3N}q' d^{3N}p'}{d^{3N}q d^{3N}p} = 1 \right]$$

$$\implies \rho(q(t), P(t), t) = \rho(q(t'), P(t'), t'), \qquad \text{Erhalungsgroesse } \frac{dP}{dt} = 0$$

**Kettenregel**

$$\frac{d\rho(q(t), P(t), t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{H, P\}$$

**Liouville-Gleichung**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{P, H\}$$

Bedingungen für $\rho_G(q, P)$

- $\{P_G, H\} = 0$
- $P_G \geq 0$
- $\int d^{3N}q d^{3N}p \rho_G(q, P) = 1.$

Superpositionsprinzip: Lösungen $P_1, P_2 \implies \rho = a_1\rho_1 + a_2\rho_2$ mit $a_1, a_2 \geq 0, \quad a_1 + a_2 = 1.$
Makrozustand: $T, V, P, ... \quad \implies \rho_0 oder \rho_g?$

# 4 Quantenmechanik

*Schwabl Kapitel 1.4,1.5.2* $N$ Teilchen, Mikrozustand $|\Psi\rangle \in \mathcal{H} \simeq \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3N})$

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = H|\Psi(t)\rangle$$
$$\text{Anfangsbedingung } |\Psi_0\rangle \to |\Psi(t)\rangle \quad \text{(eindeutig)}$$
$$\text{Erwartungswert } A(t) = \left\langle \Psi(t) \middle| \hat{A} \middle| \Psi(t) \right\rangle = \left\langle \hat{A} \right\rangle$$

Ziel:

$$\text{Statistische Mittelung} \quad \langle A \rangle = \mathrm{Sp}(\hat{A}\hat{\rho}_G), \quad \rho \hat{=} ?$$

**Definition**

Statistische Operator, Dichteoperator, Dichtematrix,...

$$\hat{\rho} : \mathcal{H} \to \mathcal{H}, \text{ linear}$$
$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^+$$
$$\text{positiv-semidefinit } \langle \varphi \,|\, \hat{\rho} \,|\, \varphi \rangle \geq 0 \,\forall\, |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$$

$$\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = 1 \qquad \text{Spektrale Zerlegung} \quad \hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle\langle n| = \int d\lambda\, |\lambda\rangle\langle\lambda|\, w(\lambda)$$

$$\text{Dichteoperator} \implies \begin{matrix} p_n \geq 0 \\ \sum_n p_n = 1 \\ p_n \in \mathbb{R} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} w(\lambda) \geq 0 \\ \int d\lambda w(\lambda) = 1 \\ w(\lambda) \in \mathbb{R} \end{matrix}$$

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \sum_n p_n \left\langle n \middle| \hat{A} \middle| n \right\rangle.$$

**Reiner Zustand** :

$$p_{n_0}, p_n = 0 \,\forall\, n \neq n_0, \quad \hat{\rho} = |n_0\rangle\langle n_0| \implies \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$$

**Gemisch** : $p_n \neq 0$ für 2 oder mehr $n$.

- Verschränkte Zustände
- Statistisches Gemisch

**Spektrale Zerlegung**

$$\hat{A} = \sum_\alpha a_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|$$

$$\langle A \rangle = \sum_n p_n \sum_\alpha a_\alpha |\langle\alpha\rangle|n|^2 = \sum_n \sum_\alpha \underbrace{p_n}_{\text{Stat. Zufall}} \underbrace{|\langle n \,|\, \alpha\rangle|^2}_{\text{Q.M. Zufall}} a_\alpha$$

$$\text{Gemisch: 2 Quellen: } I_1, \theta_1, \quad I_2\theta_2 \implies I' = I_1(\cos\theta_1)^2 + I_2(\cos\theta_2)^2$$
$$p_1 = \frac{I_1}{I_1 + I_2}, \quad p_2 = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$$

## Von Neumann Gleichung

$$i\hbar\frac{d\hat{\rho}}{dt} = [H, \hat{\rho}]$$

- Anfangsbedingung $\hat{\rho}_0 \to \hat{\rho}(t)$
- Gleichgewicht:
$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = 0 \implies [H, \hat{\rho}] = 0$$
- Superpositionsprinzip $\rho = a_1\rho_1 + a_2\rho_2$ mit $a_1, a_2 \geq 0,$ und $a_1 + a_2 = 1$
- Im Gleichgewicht:

$$\hat{\rho}_G = \sum_n p_m \left|E_n\right\rangle \left\langle E_n\right| \text{ mit } H\left|E_n\right\rangle\left\langle E_n\right| = \int dE\, w(E) \left|E\right\rangle \left\langle E\right| \qquad \text{mit } H\left|E\right\rangle = E\left|E\right\rangle$$

$$p_n = \frac{1}{Z_n} \text{ für } E_n = E_0, \quad Z_n = \text{ Entartung des Niveaus } E_0$$

$$p_n = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_n} \text{ mit } \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

## Entropie und Ensemble

**Definition** Entropie (Quantenstatistik)

$$S = -k_B \operatorname{Sp}(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}) \quad k_B = k = \text{ Boltzmann-Konstante } \approx 1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$$

**Eigenschaften**

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n \left|n\right\rangle\left\langle n\right| \qquad p_n \geq 0 \qquad \sum_n p_n = 1$$

$$S(\{p_n\}) = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$$

Hinweise:

$$\operatorname{Sp}\hat{A} = \sum_n \left\langle n \middle| \hat{A} \middle| n \right\rangle \qquad f(\hat{\rho}) = \sum_n f(p_n)\left|n\right\rangle\left\langle n\right|$$

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\hat{A}^n$$

Extrema mit Nebenbedingung $\sum_n p_n = 1$

- Minimum $S = 0$ für einen reinen Zustand ($p_{n_0} = 1, p_n = 0 \quad \forall\, n \neq n_0$)
- Maximum $S = k_B \ln M$ für $p_n = \frac{1}{M} \quad \forall\, 1, ..., M.$

Die entropie ist maximal für Unkenntnis über den Zustand des Systems (Auch maß für Unordnung).

**Extensivität**

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B, \quad \hat{\rho} = \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B$$

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_A &\to \hat{\rho}_A \otimes \hat{I}_B \\ \hat{\rho}_{\hat{B}} &\to \hat{I}_A \otimes \hat{\rho}_B \\ \implies &[\hat{\rho}_A, \hat{\rho}_B] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S &= -k_B \operatorname{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = k_B \operatorname{Sp}[\hat{\rho}_A \hat{\rho_B} (\hat{\rho_A} = \ln \hat{\rho}_B)] \\ &= -k_B \operatorname{Sp}(\hat{\rho}_A \ln \hat{\rho}_A) - k_B \operatorname{Sp}(\hat{\rho}_B \ln \hat{\rho}_B) = S_A + S_B \end{aligned}$$

Nebenbedingung

$$S \leq S_A + S_B$$

(z.B. verschränkte Systeme)

**Beispiel** System von $N$ Spins $S$ $(\vec{S}^2 = S(S+1))$.

Hilbert-Raum für einen Spin $= \mathcal{H}_1 = \mathbb{C}^{2S+1}$. Gesamter Hilbert-Raum

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{i=1}^{N} \mathcal{H}_\infty$$

$$\dim \mathcal{H} = (2S+1)^N = M$$

- Minimum $S = 0$ z.B. für $|\Psi\rangle = |\uparrow, \uparrow, \uparrow, \dots, \uparrow\rangle$.
- Maximum $S = k_B \ln M$ für $\hat{\rho} = \frac{1}{n}\hat{I} = k_B n \ln(2S+1)$

**Gleichgewicht**

$$\begin{aligned} 0 = \frac{d\rho}{dt} \iff [H, \hat{\rho}] = 0 \implies \rho = \sum_m p_n \left|E_n\right\rangle \left\langle E_n\right| \\ \implies E = \left\langle \hat{H} \right\rangle = \operatorname{Sp}(\hat{\rho}\hat{H}) = \sum_n p_n E_n \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho \left|E_n\right\rangle &= p_n \left|E_n\right\rangle \\ H \left|E_n\right\rangle &= E_n \left|E_n\right\rangle \end{aligned}$$

**Definition** Statistisches Ensemble oder Gesamtheit

Sie ist eine Gewichtete Menge der Mikrozustände, die einen Makrozustand entsprechen.

$$\{(\left|N\right\rangle, p_n)\} \equiv \hat{\rho} = \sum_n p_n \left|n\right\rangle \left\langle n\right|$$

### Zentrales Postulat der statistischen Physik

System mit $N(\to \inf)$ Freiheitsgraden im Gleichgewicht.

- $S$ ist maximal für einen gegebenen Makrozustand. Das erlaubt uns eine eindeutige bestimmung des statistischen Operators $\hat{\rho}$.
- Statistische Mittelungen der Observablen erfüllen die Makroskopischen Gesetze der Thermodynamik.

$$S = -k_B \operatorname{Sp} \hat{\rho}_B = -k_B \langle \ln \hat{\rho}_G \rangle$$
$$\left\langle \hat{\mathcal{O}} \right\rangle = \operatorname{Sp}(\hat{\rho}_G \mathcal{O}) \qquad\qquad U = \left\langle \hat{H} \right\rangle$$

**Definition** Entropie (Thermodynamik)
Wir betrachten ein System in einem Bad, mit welchem es Energie austauschen kann. Eine ideelle Situation, in welcher alle Prozesse die wir betrachten reversibel sind.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Zustandsfunktion oder Thermodynaische Variable.

- Extensiv
- monoton steigend $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$
- $\lim_{T\to 0} \frac{S}{N} = 0$.

**Nebenbedingung** Für bestimmte Modelle statistische Entropie nicht gleich der thermodynamischen Entropie, das bedeutet das Modell ist nicht physikalisch. Eigentlich hat man in den letzten 100 Jahren in denen man Forschung betreibt kein Problem gefunden, das man nicht lösen konnte. Es gibt verschiedene Situationen in derr Praxis, in denen man die Makrozustände beschreibt.

### Mikrokanonisches Ensemble

Es beschreibt ein isoliertes System.

**Freie thermodynamische Variablen**

- Teilchenzahl $N$
- Volumen $V$
- Magnetisierung $M$
- Energie $E$

**Zustandsfunktion** Druck $P(N, V, E)$

**Maximierung der Entropie**

$$\hat{\rho} =\subset P_E P_N \dots$$
$$\hat{\rho}\ \delta(\hat{H} - E)\delta(\hat{N} - N)$$

### Kanonisches Ensemble

Beschreibt ein geschlossenes System.

**Freie thermodynamische Variablen** • Temperatur $T$

- $N, V, M$

**Zustandsfunktionen** $E(T, N, V)$

**Maximum der Entropie** Für feste $T, N, V, \ldots$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{z} e^{-\beta \hat{H}} \hat{P}_N \ldots \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

**Zustandsumme**

$$z = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta \hat{H}}$$

### Großkanonisches Ensemble

Beschreibt ein offenes System

**Freie Thermodynamische Variablen** • Chemisches Potential $\mu$

- $T, V, \ldots$

**Zustandsfunktionen** $N(T, \mu, V)$

**Maximum der Entropie** für feste $T, \mu, V$ falls

$$\hat{\rho}_G = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} P$$

**Großkanonische Zustandssumme** $Z_{GK}\, \mathrm{Sp}\, e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$

### Viele weitere Ensembles

Zu jeder intensiven Variable gibt es eine Extensive Variable(Observable).

| | | |
|---|---|---|
| $\underbrace{\text{(äußeres Feld)}}_{\text{Intensive Variable}} <->$ | $\underbrace{\text{Observable}}_{ExtensiveVariable}\ y$ | $x$ |
| $\hat{\rho}_G\ e^{-\beta y \hat{x}}$ | $\hat{\rho}_G\ P_x\ \delta(\hat{x} - x)$ | |
| Beispiele$M$ | $N$ | |
| $P$ | $V$ | |
| $H$ | $M$ | |
| (Magnetfeld) | (Magnetisierung) | |