

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 , ...
- $PV = nk_B T$, $V = RI$

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:

$$\bar{B} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{\Delta t+t} dt \langle \Psi(t) | \hat{B} | \Psi(t) \rangle$$

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

Statistische Mittelung

- Klassische Physik

$$\bar{A} = \int d^3r d^3p A(\vec{r}, \vec{p}), \quad P(\vec{r}, \vec{p}) \text{ Wahrscheinlichkeitsdichte } P$$

- Quantenmechanik:

$$\bar{B} = \text{tr}(\hat{B}\hat{P}) \text{ Dichteoperator } \hat{P}$$

Statistische Physik

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

Reduktionismus

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

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: $x = X_{\text{exakt}} + \text{Messfehler}$

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

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

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

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

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

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

Beziehung mit diskreter Wahrscheinlichkeit:

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

Mittelwert/Erwartungswert

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

Schwankungsquadrat

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

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 $P(x)$.

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

$$Q_N(Y) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(Y-a)^2}{2\sigma^2}\right)$$
$$a = \langle x \rangle, \quad \sigma = \frac{\Delta x}{\sqrt{N}}$$

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

3 Klassische Physik

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

Kanonische Gleichungen

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

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 $\rho_G(q, P) = ?$

Unschärfe Anfangsbedingung

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

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

$$d^{3N}q d^{3N}p = d^{3N}q' d^{3N}p' \quad \left[\text{Jacobi-Matrix } \frac{d^{3N}q' d^{3N}p'}{d^{3N}q d^{3N}p} = 1 \right]$$
$$\implies \rho(q(t), P(t), t) = \rho(q(t'), P(t'), t'), \quad \text{Erhaltungsgroesse } \frac{dP}{dt} = 0$$

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: $T, V, P, \dots \implies \rho_0 \text{ oder } \rho_g?$

4 Quantenmechanik

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle$$

Anfangsbedingung $|\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi(t)\rangle$ (eindeutig)

$$\text{Erwartungswert } A(t) = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle = \langle \hat{A} \rangle$$

Ziel:

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

Definition

Statistische Operator, Dichteoperator, Dichtematrix,...

$$\hat{\rho} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}, \text{ linear}$$

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^+$$

$$\text{positiv-semidefinit } \langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle \geq 0 \quad \forall \quad |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$$

$$\text{tr } \hat{\rho} = 1$$

Spektrale Zerlegung

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \\ &= \int d\lambda |\lambda\rangle \langle \lambda| w(\lambda) \end{aligned}$$

$$\text{Dichteoperator} \implies \begin{aligned} p_n &\geq 0 \\ \sum_n p_n &= 1 \\ p_n &\in \mathbb{R} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w(\lambda) &\geq 0 \\ \int d\lambda w(\lambda) &= 1 \\ w(\lambda) &\in \mathbb{R} \end{aligned}$$

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

Reiner Zustand :

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

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

- Verschränkte Zustände
- Statistisches Gemisch

Spektrale Zerlegung

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

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

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

$$p_1 = \frac{I_1}{I_1 + I_2}, \quad p_2 = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$$

Von Neumann Gleichung

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

- Anfangsbedingung $\hat{\rho}_0 \rightarrow \hat{\rho}(t)$

- 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:

$$\hat{\rho}_G = \sum_n p_n |E_n\rangle \langle E_n| \quad \text{mit} \quad H |E_n\rangle \langle E_n| = \int dE w(E) |E\rangle \langle E| \quad \text{mit} \quad H |E\rangle = E |E\rangle$$

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

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

Entropie und Ensemble

Definition Entropie (Quantenstatistik)

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

Eigenschaften

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

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

Hinweise:

$$\text{tr} \hat{A} = \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle \quad f(\hat{\rho}) = \sum_n f(p_n) |n\rangle \langle n|$$

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

Die Entropie ist also über die Diagonalelemente der Dichtematrix in diagonalisierter Form berechenbar. Dies ist wohldefiniert, da jede Dichtematrix diagonalisiert werden kann.

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 $p_n = \frac{1}{M} \quad \forall 1, \dots, M$.

Die Entropie ist maximal für Unkenntnis über den Zustand des Systems (Auch Maß für Unordnung).

Extensivität

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

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

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

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

$$\mathcal{H} = \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i$$

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

- 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

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

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

Definition Statistisches Ensemble oder Gesamtheit

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

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

Zentrales Postulat der statistischen Physik

System mit $N \rightarrow \infty$ 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.

$$S = -k_B \operatorname{tr} \hat{\rho}_B = -k_B \langle \ln \hat{\rho}_G \rangle$$

$$\langle \hat{\mathcal{O}} \rangle = \operatorname{tr}(\hat{\rho}_G \mathcal{O}) \qquad U = \langle \hat{H} \rangle$$

Definition Entropie (Thermodynamik)

Wir betrachten ein System in einem Bad, mit welchem es Energie austauschen kann. Eine ideale Situation, in welcher alle Prozesse die wir betrachten reversibel sind.

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

Zustandsfunktion oder thermodynamische Variable.

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

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 der 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

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} P_E P_N \dots$$
$$\hat{\rho} \delta(\hat{H} - E) \delta(\hat{N} - N)$$

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, \dots

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \hat{P}_N \dots \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Zustandssumme

$$Z = \text{tr } e^{-\beta \hat{H}}$$

Großkanonisches Ensemble

Beschreibt ein offenes System

Freie Thermodynamische Variablen

- Chemisches Potential μ
- T, V, \dots

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

Maximum der Entropie für feste T, μ, V falls

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

Großkanonische Zustandssumme $Z_{GK} \text{tr } e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$

Viele weitere Ensembles

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

Äußeres Feld Intensive Variable	Observable Extensive Variable
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

Mikrokanonisches Ensemble

Wir betrachten ein isoliertes System. Zum Beispiel ein Gas in einem Behälter welcher isoliert ist. Energie und Teilchenzahl sind fest. Genauso das Volumen. Eine Ähnliche Situation wäre auch ein magnetisches Material. Die Isolation wäre hier ein Material welches keine magnetischen Felder durchlässt. Typisch für das isolierte System ist, dass die Energie eine kontrollierbare Variable ist. Es gibt also eine freie thermodynamische Variable E . Die erlaubten Mikrozustände sind die Eigenzustände des Hamilton-Operators H zur Energie E . Das Ziel ist nun die Mikrozustände zu beschreiben und die makroskopischen Variablen zu berechnen. Man braucht dazu den statistischen Operator.

Diskretes Eigenspektrum

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \quad : \quad \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} \quad p_n = 0 \quad \forall n \text{ mit } E_n \neq E$$

$$\hat{\rho} = \sum_{n=1}^{w(E)} p_n |n\rangle \langle n| \quad w(E) = \text{Entartung der Eigenenergie } E$$

Wir verwenden das Postulat der Maximierung der Entropie:

$$S(E) = -k_B \sum_{n=1}^{w(E)} p_n \ln p_n, \quad \sum_{n=1}^{w(E)} p_n = 1$$

$$0 = \frac{\partial S}{\partial p_n} - \lambda \frac{\partial}{\partial p_n} \left(\sum_{m=1}^{w(E)} p_m - 1 \right)$$

$$= -k_B (\ln p_n + 1) - \lambda \quad \forall 1, \dots, w(E)$$

$$\text{Extrema für } \implies p_n = e^{-\frac{\lambda}{k_B} - 1} \implies p_n = \frac{1}{w(E)}$$

$$\implies S(E) = k_B \ln(w(E)) \text{ ist auch ein Maximum}$$

Dichteoperator im Gleichgewicht

$$\hat{\rho}_G = \sum_{n=1}^{w(E)} \frac{1}{w(E)} |n\rangle \langle n| = \frac{1}{w(E)} P_E = \frac{1}{w(E)} \delta(H - E)$$

$$\text{tr } \hat{\rho}_G = 1$$

$$\text{tr } P_E = w(E)$$

Kontinuierliches Spektrum

$$\hat{\rho} = \int d\lambda |\lambda\rangle \langle \lambda| p(\lambda)$$

$$N(E) = \text{Anzahl der Zustände mit einer Eigenenergie } \leq E$$

Hinweis: Für ein diskretes System von Eigenzuständen für ein kontinuierliches Spektrum kann man die Anzahl der Eigenzustände kleiner als w definieren.

$$w(E) = \frac{dN}{dE} = \text{Zustandsdichte}$$

$$\implies w(E)\Delta E = \text{Anzahl der Eigenzustände in } [E, E + \Delta E]$$

$$S(E) = k_B \ln(w(E)\Delta E)$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{w(E)} \delta(H - E)$$

Thermodynamische Variablen

Man macht eine Statistische Mittelung

$$\langle \hat{\mathcal{O}} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}_G \hat{\mathcal{O}})$$

Beispiele

$$\text{Innere Energie: } U = \langle H \rangle = E$$

$$\text{Magnetisierung: } M_z = \langle S_z \rangle$$

Thermodynamischer Limes ($N \rightarrow \infty$)

Definition Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_x$$

Definition Konjugierte Variablen

Beispiele:

$$x = \left\{ \begin{array}{c} M \longleftrightarrow H \\ N \longleftrightarrow M \\ V \longleftrightarrow P \end{array} \right\} y$$

$$S(E, X) \qquad y = \pm T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_E$$

Statistische Physik

Extensive Observable \hat{x} ,

$$\implies \langle \hat{x} \rangle = x$$

$$[\hat{x}, \hat{H}] \xrightarrow{N \gg 1} N^0, n^{-1}$$

$$S(E, X) = k_B \ln w(E, X)$$

Beispiel: System von nicht-wechselwirkenden Spins

$$N \text{ Spins } s = 1, \quad H = \sum_{i=1}^N H_i = J \sum_{i=1}^N S_{iz}^z \quad (J > 0)$$

Eigenzustände:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Teilchen } & \begin{cases} H_i |m_j\rangle = JS_{jz}^z |m_j\rangle = J\hbar^2 m_j^2 \\ S_{zj} |m_j\rangle = \hbar m_j |m_j\rangle \end{cases} \quad m_j = -1, 0, 1 \\ N \text{ Teilchen } & \begin{cases} \text{Dim } \mathcal{H} = 3^N \\ |\{m_j\}\rangle = |m_j\rangle \otimes |m_j\rangle \otimes \dots \otimes |m_N\rangle \\ E(\{M_j\}) = J \sum_{j=1}^N m_j^2 \\ S_z |\{m_j\}\rangle = \sum_j m_j |\{m_j\}\rangle \\ H |\{m_j\}\rangle = E(\{m_j\}) |\{m_j\}\rangle \end{cases} \quad M = \sum_j m_j |\{m_j\}\rangle \end{aligned}$$

Problem Entartung $w(E, M)$

$$\begin{aligned} N_+ &= \text{Anzahl der Spins mit } m_j = +1 \text{ in } \{m_j\} \\ N_0 &= \text{Anzahl der Spins mit } m_j = +0 \text{ in } \{m_j\} \\ N_- &= \text{Anzahl der Spins mit } m_j = -1 \text{ in } \{m_j\} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E = J(N_+ + N_-) \\ M = N_+ - N_- \\ N = N_+ + N_- + N_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} N_+ = \frac{R+M}{L} = \frac{r+m}{L} N \\ N_- = \frac{R-M}{L} = \frac{r-m}{L} N \\ N_0 = N - R = (1-r)N \end{cases}$$

$$\text{Energie pro Spin ist } r = \frac{R}{N} = \frac{E}{NJ} \in [0, 1]$$

$$\text{Magnetisierung pro Spin } m = \frac{M}{N} \in [-1, 1]$$

Problem: N_+ unterscheidbare Zustände $m_j = +1$ auf N Spins verteilen.

$$\Rightarrow \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} \text{ Möglichkeiten}$$

Danach: N_- unterscheidbare Zustände auf $N - N_+$ Spins mit $m_j = -1$ verteilen.

$$\Rightarrow \binom{N - N_+}{N_-} \text{ Moeglichkeiten}$$

Also insgesamt:

$$\begin{aligned} w(E, M) &= w(N_+, N_-) \\ &= \binom{N}{N_+} \binom{N - N_+}{N_-} \\ &= \frac{N!}{N_+! N_-! N_0!} \end{aligned}$$

Damit folgt die Entropie:

$$\begin{aligned} S(E, M) &= S(N_+, N_-) \\ &= k_B \ln \left(\frac{N!}{N_+! N_-! N_0!} \right) \end{aligned}$$

Annahme: $N, N_+, N_0, N_- \gg 1$ aber

$$\begin{aligned} \frac{N_+}{N}, \frac{N_-}{N}, \frac{N_0}{N} &\text{ fest und endlich} \\ \Leftrightarrow m, n &\text{ fest und endlich} \\ \Leftrightarrow M, E &\text{ sind extensiv } (M, E \propto N) \end{aligned}$$

Stirling Formel

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx N \ln N - N \\ \Rightarrow S(E, M) &= k_B N f(r, m) \\ f(r, m) &= - \left[\frac{r+m}{2} \ln(r+m) + \frac{r-m}{2} \ln \frac{(r-m)}{2} + (1-r) \ln(1-r) \right] \end{aligned}$$

Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_M = \frac{k_B}{J} \ln \left(\frac{2(1-r)}{\sqrt{r^2 - m^2}} \right)$$

Ohne Magnetisierung $M = 0$ genau dann, wenn $m = 0$.

$$S(E) = -kN \left[r \ln \frac{r}{2} + (1-r) \ln(1-r) \right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{J} \ln \left(\frac{2(1-r)}{r} \right) \begin{cases} > 0 & \text{falls } 0 < r < \frac{2}{3} \\ < 0 & \text{falls } \frac{2}{3} < r < 1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow r(T) &= \frac{2}{e^{\beta J} + 2}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \\ E(T) &= NJ \frac{2}{e^{\beta J} + 2} \\ S(T) &= kN \left[\frac{2}{e^{\beta J} + 2} \ln(e^{\beta J} + 2) - \frac{1}{e^{\beta J} + 2} \ln(1 + 2e^{-\beta J}) \right]\end{aligned}$$

Diskussion

Tiefe Temperaturen

$$k_B T \ll J \iff \beta J \longrightarrow \infty \implies \begin{cases} E \longrightarrow 0 \\ S \longrightarrow 0 \end{cases}$$

Nebenbedingung für $J < 0$:

$$\implies \begin{cases} E = NJ \\ S = k_B N \ln(z) \end{cases}$$

Hohe Temperatur $k_B T \gg J$

$$\iff \beta J \longrightarrow 0 \implies \begin{cases} E = \frac{2}{3} NJ \\ S = \frac{1}{3} k_B N \ln(3) \end{cases}$$

Kanonisches Ensemble

Schwabl Kapitel 2.6

Schwabl nimmt an, dass man das gesamte System mikrokanonisch behandeln kann. $\hat{\rho} \propto \delta(\hat{H} - E)$. Das innere Teilsystem 2 ist viel kleiner als das äußere Teilsystem 1. Also ist auch die Änderung der Energie des Systems 1 $\Delta E_1 \gg \Delta E_2$. Man benutzt dann das Prinzip der Maximierung der Entropie S woraus folgt, dass

$$\hat{\rho}_2 = e^{-\hat{H}_2/(k_B T_2)}$$

Quantenmechanik Anmerkung:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \quad \text{Basis } \{|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle\} \text{ von } H$$

$$\text{tr } \hat{A} = \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \langle n_1 n_2 | \hat{A} | n_1 n_2 \rangle$$

$$\begin{aligned}\hat{A}_1 &= \text{tr}_{\mathcal{H}_1} \hat{A} = \sum_{n_2} \langle n_2 | \hat{A} | n_2 \rangle \\ &= \sum_{n_2} \sum_{n_1} \sum_{n'_1} \langle n_1 n_2 | \hat{A} | n'_1 n_2 \rangle |n_1\rangle \langle n'_1|\end{aligned}$$

$$\hat{\rho}_1 = \text{tr}_{\mathcal{H}_1} \hat{\rho} \implies S_1(E_1) = \frac{1}{T_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) = \frac{1}{T}.$$

Wir betrachten ein geschlossenes System im Gleichgewicht mit Wärmebad der Temperatur T . Was ist der statistische Operator $\hat{\rho}$?

Definition Freie Energie (Thermodynamik, makroskopisch)

$$F(T) = U(S(T)) - TS(T)$$

Legendre-Transformation

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_X &\iff T_X = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_X \\ &\implies S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_X \end{aligned}$$

Postulat Im thermischen Gleichgewicht ist die Entropie maximal. Dies gilt genau dann wenn die freie Energie minimal ist.

Definition Funktional der freien Energie In der mikroskopischen statistischen Physik.

$$\begin{aligned} F[\hat{\rho}] &= E[\hat{\rho}] - TS[\hat{\rho}] \\ \text{mit } E[\hat{\rho}] &= \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}}) \end{aligned}$$

Minimierung von $F[\hat{\rho}]$

Variationsrechnung $\delta F = 0 \quad \forall \delta \hat{\rho}$

1.

$$\begin{aligned} \delta F &= F(\hat{\rho} + \delta \hat{\rho}) - F(\hat{\rho}) \\ &= \text{tr}(H \delta \hat{\rho}) + k_B T \text{tr}(\delta \hat{\rho} \ln \hat{\rho}) + k_B T \text{tr} \delta \hat{\rho} \\ &= \text{tr}((H + k_B T \ln \hat{\rho}) \delta \hat{\rho}) \end{aligned}$$

Wir verwenden, dass man kompakte operatoren in der Spur vertauschen kann.

$$\begin{aligned} \text{tr}(\hat{A} \hat{B}) &= \text{tr}(\hat{B} \hat{A}) \\ \text{tr} \hat{\rho} = 1 &\implies \text{tr} \delta \hat{\rho} = 0 \end{aligned}$$

2.

$$\delta F = 0 \quad \forall \delta \hat{\rho} \implies H + k_B \ln \hat{\rho} = c \iff \hat{\rho} = e^{\frac{\hat{H}}{k_B T}} e^{\frac{c}{k_B T}}$$

Die folgenden drei Formeln sollte man sich merken:

$$\implies \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Kanonische Zustandssumme

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}}$$

Minimum von $F[\hat{\rho}] \equiv$ Freie Energie.

$$F = -k_B T \ln Z$$

Bemerkung: $\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}} P_N$

Weitere thermodynamische Variablen

$$x = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{x}) \text{ z.B. } M, N$$

$$\text{Thermodynamik } y = \pm \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_T, \text{ z.B. } P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, B = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T$$

Statistische Bedeutung der Wärme

$$\begin{aligned} dE &= d \text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = \text{tr}(d\hat{\rho}\hat{H}) + \text{tr}(\hat{\rho}d\hat{H}) \\ dS &= -k_B d \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \text{tr}(d\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) - k_B \text{tr} d\hat{\rho} \\ &= \frac{1}{T} \text{tr}(d\hat{\rho}\hat{H}) \\ \hat{\rho} &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \\ \implies dE &= T dS + \text{tr}(\hat{\rho} d\hat{H}). \end{aligned}$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$dV = \delta Q + \delta A$$

- Reversibler Prozess

$$\delta Q = T dS = \text{tr}(d\hat{\rho}\hat{H})$$

$$\delta A = \text{tr}(\hat{\rho} d\hat{H}) \implies \text{Änderung der Wärme} \equiv \text{Änderung der Wahrscheinlichkeit der Mikrozustände}$$

Energiefluktuationen

Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand mit Energie E . Diskretes Spektrum

$$P(E) = \begin{cases} \frac{1}{Z} e^{-\beta E} & \text{Falls Eigenenergie } E \text{ existiert} \\ 0 & \text{Falls Eigenenergie } E \text{ nicht existiert} \end{cases}$$

Kontinuierliches Spektrum

$$P(E) = W(E) \Delta E$$

$$W(E) = w(E) \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

Definition einiger Größen

- Mittelwert

$$\bar{E} = \int dE w(E) E = \langle \hat{H} \rangle = U$$

Nebenbedingung

$$\langle H \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

- Schwankungsquadrat

$$\Delta E^2 = \int dE W(E) (E - \bar{E})^2 = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2$$

Nebenbedingung

$$\Delta E^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \beta}$$

- Wärmekapazität

$$C_x = \left(\frac{dU}{dT} \right)_x = \frac{1}{k_B T^2} \Delta E^2 \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

3. Hauptsatz

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x = 0 \implies \lim_{T \rightarrow 0} \Delta E^2 = 0$$

Relation mit dem mikrokanonischen Ensemble

Experiment: U und C_x sind extensiv. Das bedeutet mathematisch, dass U und C_x proportional zur Teilchenzahl N sind. Das bedeutet auch, dass der Mittelwert \bar{E} und das Schwankungsquadrat ΔE proportional zur Teilchenzahl sind. Das bedeutet für die relative Breite:

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{\text{Thermodynamischer Limes}} 0$$

$$P(\bar{E}) = W(\bar{E}) \Delta E \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1$$

oder $W(E) \rightarrow \delta(E - \bar{E})$

Äquivalenz der mikrokanonischen und kanonischen Ensembles im thermodynamischen Limes ($\frac{\Delta E}{N} \rightarrow 0$).

Beispiel: Spin System

$$\hat{H} = J \sum_{i=1}^N S_{iz}^z - B \sum_{i=1}^N S_{iz} = \sum_{i=1}^N H_i$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \quad [H_j, H_l] = 0 \quad \forall j, l = 1, \dots, N$$

$$Z = \text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta \hat{H}} = \text{tr}_{\mathcal{H}_1} e^{-\beta \hat{H}_1} \text{tr} e^{-\beta \hat{H}_2} \dots \text{tr}_{\mathcal{H}_N} e^{-\beta \hat{H}_N}$$

$$Z_1 = \text{tr}_{\mathcal{H}_1} e^{-\beta \hat{H}_1} = \sum_{m_1=1,0,1} \langle m_1 | e^{-\beta \hat{H}_1} | m_1 \rangle$$

$$\hat{H}_1 |m_1\rangle = (J m_1^2 - \beta m_1) |m_1\rangle$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow Z_1 &= 1 + e^{-\beta(J+B)} + e^{-\beta(J-B)} \\ \Rightarrow Z &= \left(1 + e^{-\beta(J+B)} + e^{-\beta(J-B)}\right)^N = \left(1 + 2e^{-\beta J} \cosh(\beta B)\right)^N\end{aligned}$$

$$Z = \left(1 + Ze^{-\beta J} \cosh(\beta B)\right)^N$$

Freie Energie

$$F(T, X) = -k_B T \ln Z(T, X) \quad X = V, M$$

Freie Enthalpie

$$G(T, Y) = -k_B T \ln Z(T, X) \quad y = P, B$$

Legendre Transformation

$$G(T, B) = F(T, M(T, B)) - M(T, B)B$$

$$B = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T \quad M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T$$

$$\Rightarrow G(T, B) = -k_B T N \ln \left(1 + 2e^{-\beta J} \cosh \beta B\right)$$

Magnetisierung

$$\begin{aligned}M &= \langle S_z \rangle = \frac{1}{Z} \text{tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{S}_z) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \\ &= N \frac{2e^{-\beta J} \sinh(\beta B)}{1 + 2e^{-\beta J} \cosh(\beta B)}\end{aligned}$$

anmerkung:

$$Z = \text{tr } e^{-\beta H} \quad H = J \sum_i \hat{S}_{iz}^z - B \sum_i S_{iz}$$

- Tiefe Temperatur $kT \ll J, |B|$
 - Falls $|B| < J$ so geht $M \rightarrow 0$
 - Falls $|B| > J$ so geht $M \rightarrow \tanh(\beta B) \rightarrow N \text{sign}(B)$ Im Grundzustand $|m_1 = \text{sign } B\rangle$.
- Hohe Temperatur $kT \gg J, |B|$

Curie-Gesetz

$$M = N \frac{2}{3} \frac{B}{k_B T}$$

Großkanonisches Ensemble

Schwabl Kapitel 2.7

Wir haben einen offenen Behälter, in dem sich ein Untersystem befindet. Man kontrolliert nicht die Teilchenzahl und die Energie, sondern nur die Temperatur und das chemische Potential. Es handelt sich also um ein offenes System im Gleichgewicht mit

- Einem Wärmebad bei Temperatur T .
- Einem Teilchenreservoir mit chemischem Potential μ .

Beispiel. *Wasserspiegel*

Definition. *Großkanonisches Potential der Thermodynamik*

$$\Phi(T, \mu) = U(S(T, \mu), N(T, \mu)) - TS(T, \mu) - \mu N(T, \mu)$$

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X, N} & \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{X, T} \\ S &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{X, \mu} & N &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{X, T} \end{aligned}$$

Postulat. *Thermodynamisches Gleichgewicht besteht genau dann, wenn die Entropie S maximal ist. Oder Äquivalent, das großkanonische Potential Φ minimal ist.*

Definition. *Funktional des großkanonischen Potentials (Statistische Physik)*

$$\Phi[\hat{\rho}] = E[\hat{\rho}] - TS[\hat{\rho}] - \mu N[\hat{\rho}]$$

wobei

$$N[\hat{\rho}] = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{N})$$

Wir minimieren nun $\Phi[\hat{\rho}]$ unter $\hat{\rho}$ mit $\text{tr} \hat{\rho} = 1$. Daraus folgt der statistische Operator.

Statistischer Operator	$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$
Zustandsumme	$Z = \text{tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$
Großkanonisches Potential	$\Phi(T, \mu) = -k_B T \ln Z$

Kanonisch und Großkanonisch

- Kanonisch

Hilbert-Raum für N-Teilchen	\mathcal{H}_N .
Hamilton-Operator	$H_N : \mathcal{H}_N \rightarrow \mathcal{H}_N$.
Statistischer Operator	$\hat{\rho}_{K,N} = \frac{1}{Z_K(N)} e^{-\beta \hat{H}_N} : \mathcal{H}_N \rightarrow \mathcal{H}_N$
Zustandsumme	$Z_K(N) = \text{tr}_{\mathcal{H}_N} e^{-\beta \hat{H}_N}$

- Großkanonisch

Hilbert-Raum für beliebige Teilchenzahl	$\mathcal{H} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N$
Projektor	$\hat{P}_N : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}_N$
Hamilton-Operator	$\hat{H} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}, \quad \hat{H}_N = \hat{P}_N \hat{H} \hat{P}_N$
Statistischer-Operator	$\hat{\rho}_{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$
Teilchenzahl-Operator	$\hat{N} = \sum_{N=0}^{\infty} N \hat{P}_N$ oder $\hat{N} \Psi\rangle = N \Psi\rangle \quad \forall \Psi\rangle \in \mathcal{H}_N$
Zustandsumme	$Z_{GK} = \text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_{N,K} &= \hat{P}_N \hat{\rho}_{GK} \hat{P}_N e^{-\beta \mu N} \frac{Z_{GK}}{Z_{K,N}} \\
\hat{\rho}_{GK} &= \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} Z_K(N) \hat{\rho}_{K,N} e^{\beta \mu N} \\
Z_{GK}(\mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_K(N) = \text{tr}_{\mathcal{H}} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \text{tr}_{\mathcal{H}_N} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\text{tr}_{\mathcal{H}} \left(e^{-\beta \hat{H}_N} \right)}_{Z_K(N)} e^{\beta \mu N}
\end{aligned}$$

Fluktuation der Teilchenzahl

Wahrscheinlichkeit dafür, dass das System sich in einem Mikrozustand mit N Teilchen befindet.

$$\begin{aligned}
P(N) &= \langle \hat{P}_N \rangle = \langle \delta(\hat{N} - N) \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \text{tr}_{\mathcal{H}} = \hat{P}_N e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \\
&= \frac{Z_K(N)}{Z_{GK}} e^{\beta \mu N}
\end{aligned}$$

Mittlere Teilchenzahl

$$\bar{N} = \langle \hat{N} \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N P(N)$$

Nebenbedingung

$$\langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \hat{P}}{\partial \mu}$$

Fluktuationen

$$\begin{aligned}\Delta N^2 &= \left\langle \left(\hat{N} - \langle \hat{N} \rangle \right)^2 \right\rangle \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} P(N) (N - \bar{N})^2 \propto \bar{N}\end{aligned}$$

$$P(N) \xrightarrow{N \gg 1} \delta(N - \bar{N})$$

Das bedeutet die Äquivalenz zwischen kanonischem und großkanonischem Ensemble.

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Physikalisches System	isoliert	geschlossen	offen
Thermodynamische Variablen	N, E	T, N	T, μ
Thermodynamische Funktionen	T, μ	E, μ	E, N
Zustandsumme	$w(E, N)$ $\text{tr}_{\mathcal{H}_{E,N}} \hat{I}$ $\text{tr}_{\mathcal{H}} \hat{P}_E \hat{P}_N$	$Z_K(T, N)$ $\text{tr}_{\mathcal{H}_N} e^{-\beta \hat{H}}$ $\text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta \hat{H}} \hat{P}_N$	$Z_{\text{GK}}(T, \mu)$ $\text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$
Statistischer Operator	$\hat{\rho} = \frac{1}{w} \hat{\rho}_E \hat{\rho}_N$	$\hat{\rho}_K$ $\frac{1}{Z_K} e^{-\beta \hat{H}_N}$ $\frac{1}{Z_K} \hat{\rho}_N e^{-\beta H} \hat{\rho}_N$	$\hat{\rho}_{\text{GK}}$ $\frac{1}{Z_{\text{GK}}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$
Thermodynamische Potentiale	$S(E, N)$ $k_B \ln w(E, N)$	$F(T, N)$ $-k_B T \ln Z_K$	Φ $-k_B T \ln Z_{\text{GK}}$

Tabelle 1: Übersicht der Ensembles der statistischen Physik