

Statistische Physik und Thermodynamik

Skript zur Vorlesung

von Prof. Dr. Knorr

Verfasser:

Franz- Josef Schmitt

Statistische Physik und Thermodynamik

1. Konzept der Statistischen Physik

1.1 Aufgabend der stat. Physik

- bisher: klassisch und qm nur ein oder zwei Teilchen betrachtet. Diese Körper waren zudem isoliert von der Umgebung
- in der realen Welt: Vielkörperprobleme mit Wechselwirkung. Makroskopische Systeme

Gase: 10^{23} Teilchen pro Liter , festkörper 10^{26} Teilchen pro Kilogramm

Ziel: Beschreibung von Makroskopischen Systemen

Beschreibung von Systemen, die auch mit der Umgebung wechselwirken können.

Die Zahl der Freiheitsgrade ist zu groß für eine exakte Beschreibung

Alternative:

Angabe von Wahrscheinlichkeiten $\{w_i\}$, mit denen ein Zustand (Ψ_i) angenommen wird, anstatt die Zeitentwicklung aller Einzelheiten zu verfolgen.

Mit $\{w_i\}$ können dann makroskopische Größen berechnet werden, wie Druck, Temperatur etc...

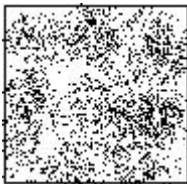
STATISTIK

Ableitung von makroskopischen Saystemgrößen wie Druck, für Vielteilchensysteme (VTS) aus der mikroskopischen Mechanik oder Quantentheorie

Die Behandlung der VTS erfolgt dann statistisch, also auf der Grundlage von Wahrscheinlichkeiten, mit denen verschiedene Zustände eines Systems durchlaufen werden.

Beispiel:

Gas



Exakte Lösung wäre: $\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t)$. Man müsste die Bahnkurve jedes Teilchens kennen (mikroskopische Information).

Im Rahmen der Statistik werden makroskopische Infos gesucht, wie der Druck auf eine Wand ! Im Experiment wird dann der Druck auf eine Wand im Zeitmittel gemessen. Es liegen aber durchaus Fluktuationen vor (hinsichtlich der Zahl der auftreffenden Teilchen).

Zeitmittel der Observable $\bar{F} : \langle \bar{F} \rangle_t$

Theoretischer Ansatz:

$$\langle \bar{F} \rangle_t = \sum_i w_i \bar{F}_i$$

Mit dem sogenannten Ensemblemittel $\sum_i w_i \bar{F}_i$.

Dabei kennzeichnet w_i die Wahrscheinlichkeit einer Momentaufnahme (Also die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Zählrate)

$\sum_i w_i \bar{F}_i$ bildet dann die Summe aller möglichen Momentaufnahmen mit ihrem jeweiligen statistischen Gewicht.

Der Zustand, die Größe der jeweiligen Momentaufnahme i ist $\bar{F}_i$

Es sind 2 Gebiete wichtig:

Gleichgewichtsstatistik:

Wenn man ein VTS sich selbst überläßt, so streben alle makroskopisch messbaren Größen gegen zeitlich konstante Werte. Dies ist der Gleichgewichtszustand. Die makroskopischen Größen heißen Zustandsgrößen.

Nichtgleichgewichtsstatistik!

Thermodynamik: makroskopische Beschreibung der Gleichgewichtseigenschaften mit den Hauptsätzen der Thermodynamik (TD). Die Hauptsätze der Thermodynamik werden aus der statistischen Physik abgeleitet.

Nichtgleichgewichtsstatistik: ein offenes System kann durch zeitabhängige Felder aus dem Gleichgewichtszustand gebracht werden. Wird das System dann sich selbst überlassen, so erfolgt die Relaxation zurück in den Gleichgewichtszustand.

Wichtige Begriffe:

Reiner Zustand:

Zustand entwickelt sich ohne den statistischen Einfluss der Umgebung (näherungsweise). Die Anfangsbedingung ist dabei exakt vorgegeben.

Gemischter Zustand: (statistische Physik):

Der Zustand entwickelt sich unter dem Einfluss der Umgebung. Unter Umständen kann die Wahrscheinlichkeit

$\{w_i\}$ zur Beschreibung genutzt werden.

w_i wird dabei von der Umgebung vorgegeben (z.B. Temperatur).

Auch die Anfangsbedingungen sind nur mit der Wahrscheinlichkeit $\{w_i\}$ bekannt.

Erwartungswerte/ Mittelwerte:

Zeitlicher Mittelwert eines Erwartungswertes:

$$\langle \langle \bar{F} \rangle \rangle_t = \sum_i w_i \langle \Psi_i | \bar{F}_i | \Psi_i \rangle$$

Mit der statistischen Mittelung über Umgebung und Anfangsbedingungen:

$$\sum_i w_i \dots$$

Und der quantenmechanischen Bildung des Erwartungswertes

$$\langle \Psi_i | \bar{F} | \Psi_i \rangle$$

Für eine feste Observable (Anfangswert- und Umgebungsunabhängig):

$$\langle \langle \bar{F} \rangle \rangle = \sum_i w_i \langle \Psi_i | \bar{F} | \Psi_i \rangle$$

Alle w_i sollten nach Möglichkeit zeitunabhängig sein.

Sie sind durch die Umgebung oder die Anfangsbedingungen vorgegeben.

Definition der Wahrscheinlichkeit:

Die Wahrscheinlichkeit w_i eines Ereignisses im Zustand i :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} w_i = \frac{N_i}{N}$$

N : Zahl der Versuche, N_i : Zahl , wie oft das Ereignis aufgetreten ist.

Statistisches Ensemble

Ist die Menge von N gleichartigen Systemen, von denen jeweils N_i im Zustand i sind . Die Prozedur der Mittelung ist das sogenannte Ensemblemittel

Arten der Mittelung

Zeitmittel: Das betrachtete System wird N mal über einen festen Zeitraum untersucht

Ensemblemittel: N Systeme werden zu einem festen Zeitpunkt untersucht.

Beispiel: Gas

Wechselwirkung des VTS , Geschwindigkeitsverteilung eines Teilchens:

Wahrscheinlichkeit w_i , mit der das Teilchen die Energie e_i hat.

Zeitmittel: Man würde in einem Gas N mal hintereinander ein Teilchen beobachten

Ensemblemittel: N Gase nebeneinander zu einem festen Zeitpunkt untersuchen.

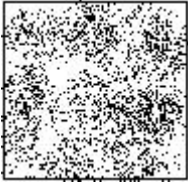
Systeme, in denen das Zeitmittel (experimentell) durch das Ensemblemittel ersetzt werden können, heißen ERGODISCHE Systeme (Ergodenhypothese).

Im Allgemeinen erfüllen wechselwirkende VTS die Ergodenhypothese

Warum statistische Mechanik ?

Die kanonischen Gleichungen von 10^{24} Teilchen sind nicht in endlicher Rechenzeit lösbar.
Diese würden die exakten (klassisch gesehen) Trajektorien im Phasenraum Γ bestimmen.

Über Newton können wir uns ein repräsentatives Ensemble herauspicken:



Die Trajektorien dieser Teilchen bilden dann einen Unterraum des Phasenraumes $\Delta\Gamma_j \subseteq \Gamma$

Dabei befinden sich n_j Teilchen im Ensemble und ihre Trajektorien (Orte und Impulse) sind in $\Delta\Gamma_j$

Für alle N Teilchen kann man sich einen Gesamtvektor definieren, der sich im Phasenraum bewegt und die Trajektorien zeichnet: $\bar{R} := (\bar{x}^1, \bar{x}^2, ..., \bar{x}^N, \bar{p}^1, \bar{p}^2, ..., \bar{p}^N) \in \Gamma$

Jeder Untervektor $(\bar{x}^i, \bar{p}^i) \in \Delta\Gamma_i$ lebt im Phasenraum des jeweiligen Unterensembles.

Damit haben wir N Teilchensystem- Systeme

$$\bar{R} \in \Gamma$$

Für die Phasenraumpunkte gilt $\sum_j n_j = N$ Phasenraumpunkte für das Gesamtsystem

$\bar{R}(t)$ ist durch die kanonischen Gleichungen bestimmt

→ Ergodenhypothese

Die Relative Häufigkeit in $\Delta\Gamma_j$ bestimmt sich gemäß:

$$h_j = \frac{n_j}{N} \quad \text{mit} \quad \sum_j h_j = 1 \quad \text{für} \quad \lim_{N \rightarrow \infty}$$

Die mittlere Dichte in $\Delta\Gamma_j$: $D_j := \frac{n_j}{\Delta\Gamma_j}$

Die mittlere normierte Dichte:

$$\frac{D_j}{N} = \frac{n_j}{N} \frac{1}{\Delta\Gamma_j} = \frac{h_j}{\Delta\Gamma_j} =: r_j$$

$$1 = \sum_j h_j = \sum_j r_j \Delta\Gamma_j$$

$$\sum_j r_j \Delta\Gamma_j \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \int_{\Gamma} r(\bar{R}) d^3r$$

Dies ist zu vergleichen mit der Summe über alle Wahrscheinlichkeiten.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Phasenraumpunkt in $\Delta\Gamma_j$ erhält man durch Integration über diesen Bereich alleine:

$$\int_{\Delta\Gamma_j} r(\bar{R}) d^3r = P(\Delta\Gamma_j)$$

Einander ausschließend/ unabhängig voneinander

Einander ausschließend:

Zwei Mengen haben keinen Schnittbereich, dann sind die Mengen einander ausschließend:

$$A \cap B = \emptyset$$

$$A, B, \dots \subseteq \Delta\Gamma_j$$

Zwei Mengen G und H haben einen Überlapp, sind jedoch unabhängig, so folgt:

$$G \cup H = G \cup (H \cap \bar{G})$$

$$G \cap (H \cap \bar{G}) = \emptyset$$

Volladditivität

$$I) \quad P(G \cup H) = P(G) + P(H \cap \bar{G})$$

$$H = (H \cap G) \cup (H \cap \bar{G})$$

$$(H \cap G) \cap (H \cap \bar{G}) = \emptyset$$

$$II) \quad P(H) = P(H \cap G) + P(H \cap \bar{G})$$

I-II liefert:

$$P(G \cup H) - P(H) = P(G) - P(H \cap G)$$

Somit folgt bei Unabhängigkeit zweier Ereignisse:

$$P(G \cup H) = P(G) + P(H) - P(H \cap G)$$

Falls G und H einander ausschließend sind, so gilt:

$$G \cap H = \emptyset$$

$$P(\emptyset) = 0$$

$$P(G \cup H) = P(G) + P(H)$$

Bedingte Wahrscheinlichkeit

Die Bedingte Wahrscheinlichkeit (A unter der Bedingung, dass B), ergibt sich gemäß

$$P(A/B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$$

Falls A von B unabhängig ist, so gilt:

$$P(A \cap B) = P(A)P(B)$$

$$P(A/B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)} = P(A)$$

Verteilungskenngrößen

Der Mittelwert

$$\bar{F}_S = \langle F_S \rangle = \int_{\Gamma_j} F_S(\bar{R}) r(\bar{R}) d^3 r$$

Im diskreten Fall:

$$\bar{F}_S = \langle F_S \rangle = \sum_i F_i r_i$$

$$r(\bar{R}) = \frac{n_i}{N} =: w_i$$

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i w_i$$

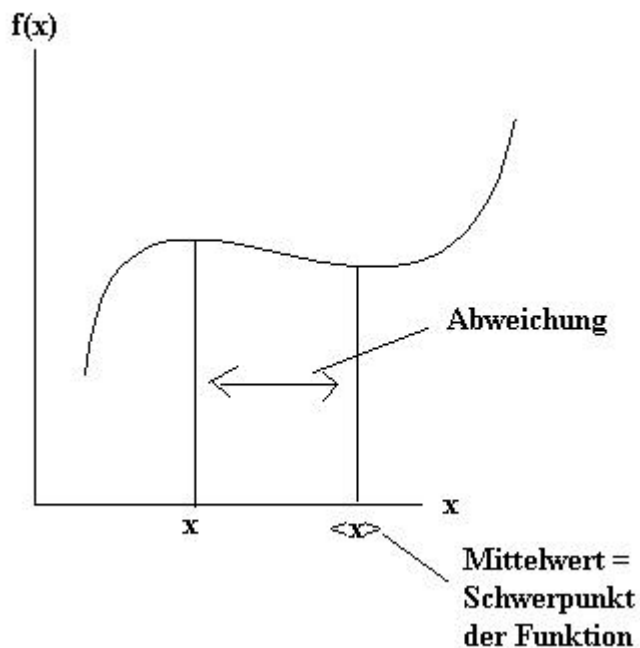
$$\langle f(\bar{x}) \rangle = \sum_i f(\bar{x}_i) w_i$$

Die mittlere Abweichung:

$$\langle x - \langle x \rangle \rangle = \sum_i \langle x_i - \langle x \rangle \rangle w_i = \sum_i x_i w_i - \sum_i w_i \langle x \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0$$

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

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



Ziel:

Wir wollen ein Ensemble konstruieren in der Art, dass die Verteilungsfunktion stark um den Mittelwert konzentriert ist.

Ist die Abweichung unmeßbar, so ist der Mittelwert repräsentativ für alle Ensembles

Beispiel: idealer Würfel.

Merke dabei: Der Mittelwert ist im Allgemeinen kein Messwert !

Würfel:

$$w_i = \frac{1}{6}$$

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i w_i = \frac{1}{6}(1+2+3+4+5+6) = 3,5$$

Vergleich dazu in der QUantenmechanik: Der Erwartungswert ist KEINE Messgröße sondern eine Rechengröße

$$\Delta x = \sqrt{\sum_i w_i x_i^2 - \left(\sum_i w_i x_i \right)^2} = \dots = 1,707$$

Binomialverteilung

Beispiel: Ein Spinsystem von N Teilchen. Dabei sollen

100 p % sei die Wahrscheinlichkeit der Spins nach oben zu zeigen und
 100(1-p) % = 100 q % die WSK für Spin down

$$0 \leq p \leq 1$$

$$1 - p = q$$

$$q + p = 1$$

Wie wahrscheinlich ist eine bestimmte Konfiguration ?

Bei einer ganz bestimmten Reihenfolge ist die Wahrscheinlichkeit für diese Konfiguration, falls innerhalb dieser Reihenfolge n Spins nach oben zeigen:

$$P(n \text{ oben}) = p^n q^{(N-n)} = p^n (1-p)^{N-n}$$

für eine bestimmte Reihenfolge.

Insgesamt gibt es 2^N mögliche Konfigurationen. Für eine feste Zahl n nach oben und N-n nach unten ist die Zahl jedoch die Anzahl der Permutationen aus N Elementen, unter denen n und N-n gleiche sind:

Hier ist die Zahl k der möglichen Konfigurationen:

$$k := P_{n,N-n} = \binom{N}{n} \binom{N-n}{N-n} = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Konfiguration mit n gleichen SPins ohne Interesse für die Reihenfolge ergibt sich demnach zu:

$$P(P_{n,N-n}) = \binom{N}{n} p^n q^{(N-n)} = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{(N-n)}$$

Beispiel: N=10

Magnetische MOmente

Das magnetische Moment eines Spins:

$$m = 1$$

Bei n Spins nach oben:

$$M = n - (N - n) = 2n - N$$

Also:

$$M = 2n - N \Leftrightarrow n \text{ Spins sind nach oben gerichtet}$$

$$n = \frac{M + N}{2}$$

n	$P_{n,10-n}(10)$	$M=2n-N$
10	1	10
9	10	8
8	45	6
7	120	4
6	210	2
5	252	0
4	210	-2
3	120	-4
2	45	-6
1	10	-8
0	1	-10

Eine symmetrische Verteilung um die 5 also. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung ist die Binomialverteilung

Die diskrete Binomialverteilung lautet:

$$P(P_{n,N-n}) := W_n(N) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{(N-n)}$$

$$\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n (1-p)^{(N-n)} = 1 = (p+q)^N$$

Vorlesung 22.10.2003

Summary

$$x_i; i = 1, 2, \dots, i \in N$$

$$\bar{x} \in \mathbb{R}^n$$

$$f(x) \in \mathbb{R}^1$$

$$\int f(x) dx = 1$$

Wahrscheinlichkeiten w_i :

$$\sum_i w_i = 1$$

Wahrscheinlichkeit einer Eigenschaft A / eines Ereignisses A:

$$P(A) = \sum_{i \in A \subseteq N} w_i = \int_{A \in \mathbb{R}^n} f(x) dx = P(A)$$

$$\langle x \rangle := \sum_i x_i w_i = 1 := \int x f(x) dx$$

Mittlere quadratische Abweichung:

$$(\Delta x)^2 := \left\langle [x - \langle x \rangle]^2 \right\rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Satz: Standardabweichung/ Streuung

$$(\Delta x) := \sqrt{\left\langle [x - \langle x \rangle]^2 \right\rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \equiv s_x$$

Relative Standardabweichung:

$$\frac{(\Delta x)}{\langle x \rangle}$$

Additivität der Wahrscheinlichkeiten:

$$P(G \cup H) = P(G) + P(H) - P(H \cap G)$$

Falls G und H einander ausschließend sind, so gilt:

$$G \cap H = 0$$

$$P(0) = 0$$

$$P(G \cup H) = P(G) + P(H)$$

Bedingte Wahrscheinlichkeit

Die Bedingte Wahrscheinlichkeit (A unter der Bedingung, dass B), ergibt sich gemäß

$$P(A/B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$$

Falls A von B unabhängig ist, so gilt:

$$P(A \cap B) = P(A)P(B)$$

$$P(A/B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)} = P(A)$$

Binomialverteilung:

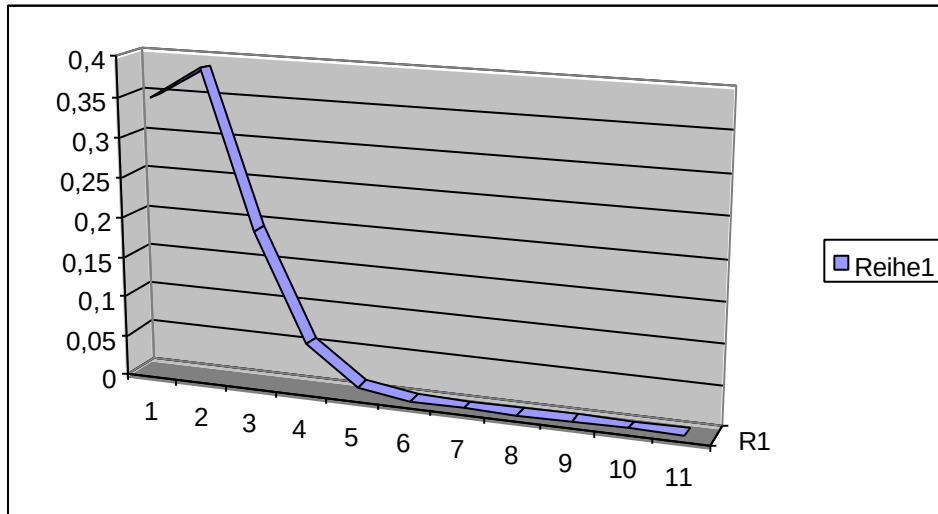
$$P(P_{n,N-n}) = \binom{N}{n} p^n q^{(N-n)} = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{(N-n)} := W_n(N)$$

Spins im Feld: P(DOWN)= 1/10

$$W_n(10) = \binom{10}{n} \left(\frac{1}{10}\right)^n \left(\frac{9}{10}\right)^{(10-n)} = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{(N-n)}$$

0	0,34867844
1	0,38742049
2	0,19371024
3	0,05739563
4	0,01116026
5	0,00148803
6	0,00013778
7	8,748E-06

8	3,645E-07
9	9E-09
10	1E-10



Mittelwert von n

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n W_n(N) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{(N-n)} = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} n p^n q^{(N-n)}$$

$$n p^n = p \frac{\partial}{\partial p} p^n$$

$$F(p, q) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p \frac{\partial}{\partial p} p^n q^{(N-n)} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{(N-n)}$$

$$\sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{(N-n)} = (p+q)^N$$

$$\Rightarrow p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{(N-n)} = p N (p+q)^{N-1}$$

$$\langle n \rangle = F(p, 1-p) = p N 1^{N-1} = pN$$

$$\langle n \rangle = pN$$

Übungsaufgabe:

$$(\Delta n)^2 = \langle [n - \langle n \rangle]^2 \rangle = Np(1-p)$$

Wichtig: Zum Beweis derartiger Relationen muss man zuerst in der p-q-Ebene rechnen. Dann ist es möglich, p = 1-q zu setzen!

Es zeigt sich:

$$s_n \equiv \Delta n = \sqrt{Np(1-p)} \text{ als Standardabweichung}$$

$$\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{Np(1-p)}}{pN} = \sqrt{\frac{1-p}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Relative Standardabweichung in Binomialverteilungen

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{1-p}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}} = 0$$

Beispiel:

$$N = 10^{24}$$

$$p = \frac{1}{2}$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2} 10^{24}$$

$$(\Delta n)^2 = 10^{24} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

$$s_n \equiv \Delta n = \frac{1}{2} 10^{12}$$

$$\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = 10^{-12}$$

Für viele Versuche geht die relative Häufigkeit h_i gegen die Wahrscheinlichkeit w_i .
Die Messwerte folgen der Normalverteilung.

➔ LOKALER GRENZWERTSATZ

Zunächst: Satz:

Für $N \rightarrow \infty$ wird aus

$$W_n(N) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{(N-n)} \quad \text{die Normalverteilung}$$

Das passiert interessanterweise fast für jede Verteilung für $N \rightarrow \infty$

Die Normalverteilung:

$$N(n; \langle n \rangle, \Delta n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi s^2}} e^{-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2s^2}}$$

$$\Delta n := s^2$$

Wir wollen das allgemeiner beweisen:

Sind $S_1, S_2, \dots, S_N$ voneinander UNABHÄNGIGE Zufallsvariablen mit gleicher beschränkter Dichteverteilung $w(s)$

Das heißt: Alle Zufallsvariablen sind voneinander unabhängig, haben jedoch die gleiche beschränkte Dichteverteilung, also

$$w_i(S) \rightarrow w(S)$$

Und existiert $N \langle S_j \rangle$ (Mittelwert) aller Messwerte und existiert $N (\Delta S_j)^2 \quad \forall j$ (Streuung),

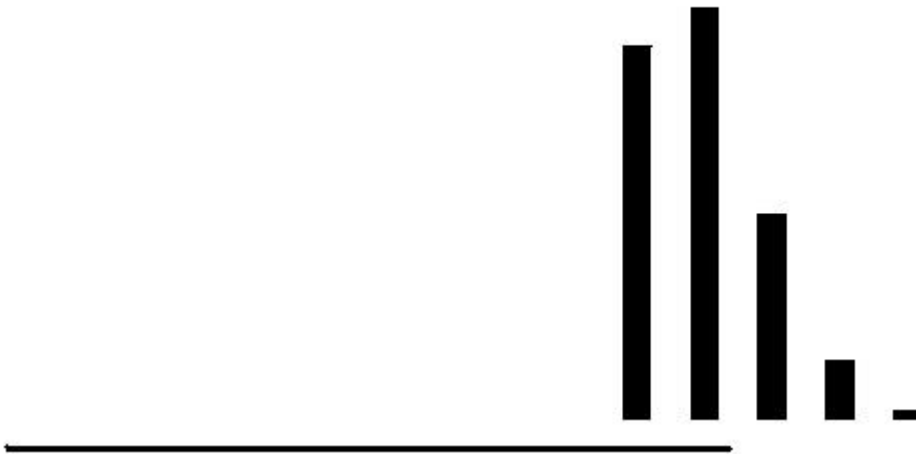
so ist die Summe der Zufallsveränderlichen, also $x = \sum_{j=1}^N S_j$ mit $N(x; N\langle s \rangle, N(\Delta s)^2)$ normalverteilt.

Beispiel:

Messung der Länge eines Stabes.

Bei Messung der Stablänge kann das Ergebnis einer beliebigen Verteilungsfunktion folgend verteilt sein.

Beispiel:



Dies gilt jedoch nur für die einzelnen Messwerte.

Die Mittelwerte aller messungen sind dann selbst wieder als Verteilung aufzutragen und folgen selbst einer (meist deutlich schmaleren) Verteilungsfunktion um die Wahre Stablänge. Diese Verteilungsfunktion ist im Allgemeinen die Normalverteilung:



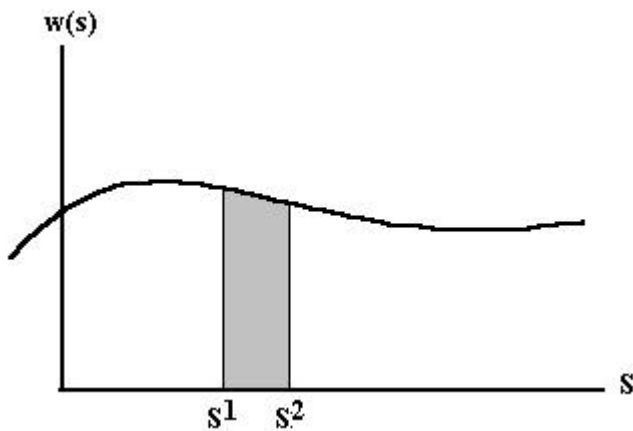
Merke:

$f(x)$ ist eine sogenannte DICHTEVERTEILUNG

$\Rightarrow \int_{A \subseteq \mathbb{R}^n} f(x) dx$ ist VERTEILUNGSFUNKTION !

Beweis des Gleichverteilungssatzes

Formalismus: Mit obenstehenden Indices wird charakterisiert, dass es sich nicht um EINZELMESSUNGEN handelt sondern um einen abgesteckten Bereich !:



$$P(S^1, S^2) = \int_{S^1}^{S^2} w(s) ds \geq 0$$

$$w(s) \geq 0$$

$$P(-\infty, +\infty) = 1$$

Für einen infinitesimal kleinen Bereich gilt:

$$P(s, s + ds) = \int_s^{s+ds} w(x) dx = w(s) ds$$

eine kleine Stufe, mit infinitesimaler Breite !

Nun: Wir machen Messungen, also Messungen UNABHÄNGIGER Zufallsvariablen !

In der Quantenmechanik ist das NICHT möglich ! Eine jede Messung beeinflusst das Ergebnis der nächsten Messung !

Die Wahrscheinlichkeit für eine SPEZIELLE Folge voneinander unabhängiger messungen ergibt sich gemäß:

j. Messung:

$$S_j \dots S_j + dS_j$$

$$w(S_j) dS_j$$

bei insgesamt N Messungen also als WSK:

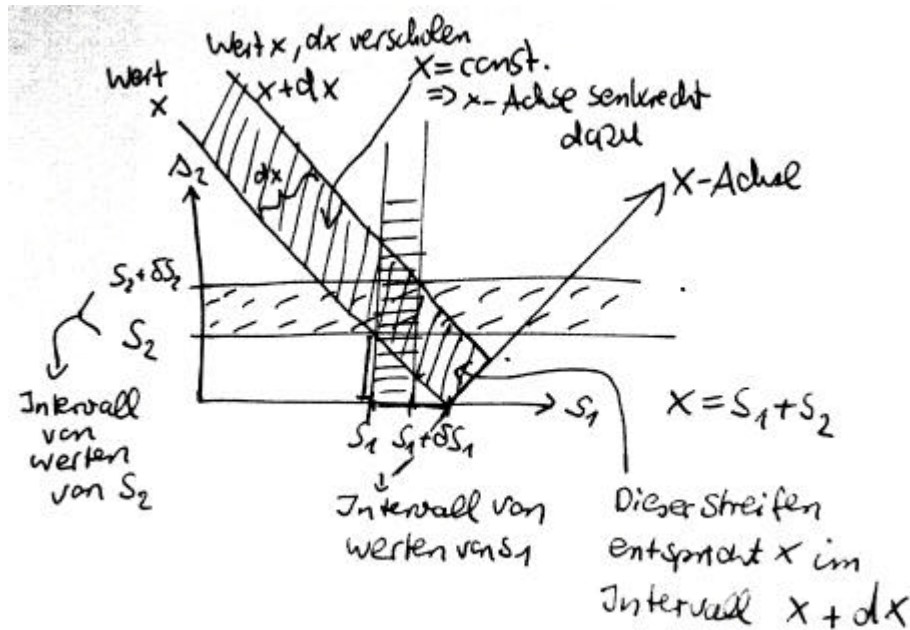
$$\prod_{j=1}^N w(S_j) dS_j$$

$$x = \sum_{j=1}^N S_j$$

Gesamtverschiebung in $x \dots x + dx$

Also: Die WSK für $x \dots x + dx$ ist also wegen der Unabhängigkeit $\prod_{j=1}^N w(S_j) dS_j$

Bsp: $N=2$, 2 Messungen:



$$x = S_1 + S_2$$

$$S_1 + S_2 = x = \text{const.}$$

Merke: Dies geht, wie bereits erwähnt, nur, wenn w , also die WSK-Verteilung beschränkt ist. Demnach versagt der Satz bei Delta-Verteilungen

Es schwanken S_1 um dS_1
 S_2 um $dS_2 \rightarrow x$ schwankt um $x + dx$

WSK für ein x in $x+dx$

$$\begin{aligned} P(x)dx &= \int_{\text{Streifen}} \int_{\text{Streifen}} w(S_1)w(S_2)dS_1dS_2 \\ &= \iint_{\text{Streifen}} w^2(S)dS_1dS_2 \end{aligned}$$

$\rightarrow$ zwar haben beide Zufallsvariablen die gleiche WSK-Verteilung (beschränkt), jedoch können die einzelnen Messungen unterschiedliche Streubreiten haben !!
 Deshalb $dS_1, dS_2, \dots$

N Messungen

Für N Messungen folgt:

$$\begin{aligned} P(x)dx &= \int_{x \leq \sum_{j=1}^N S_j \leq x+dx} \prod_{j=1}^N w(S_j)dS_j \\ P(x)dx &= \int_{x \leq \sum_{j=1}^N S_j \leq x+dx} w^N(S)dS_1dS_2dS_3\dots dS_N \end{aligned}$$

Nun suchen wir eine Funktion, die überall Null ist und lediglich auf dem Streifen 1.
 Wir führen die Variable x ein:

Außerdem wählen wir eine Folge vom delta- Typ:

$$d_{dx}(x) = \begin{cases} \frac{1}{dx}, & 0 \leq x \leq dx \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Dies ist eine Distribution von im Sinne der Heavyside- Funktion.

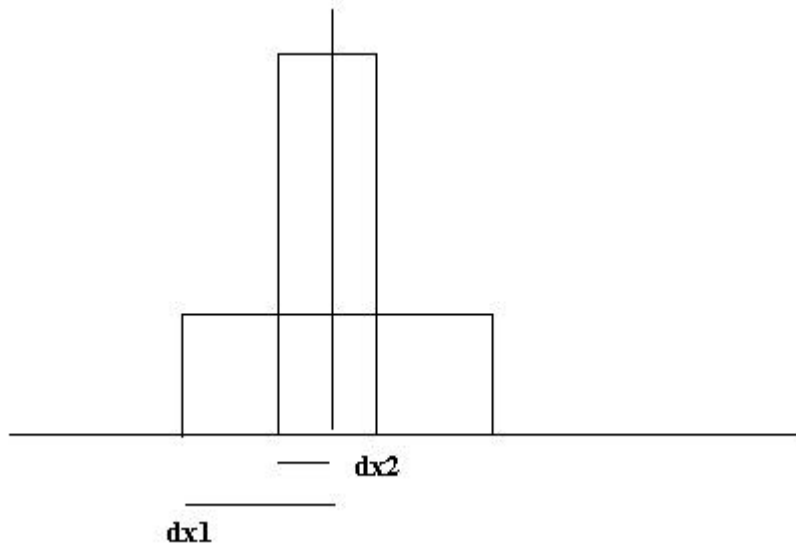
Also eine Folge von steiler werdenden Stufenfunktionen !

Für infinitesimales dx bleibt eine Funktion, die nur noch an der Null von Null verschieden ist. Das Integral über die gesamte Funktion ist dagegen eins !

Ganz am Ende kann man in einer definierten Folge von Distributionen dann den Limes für infinitesimale Situation bilden, also verschwindende Breite der Stufenfunktion (Distributionstheorie)

Die Delta- Funktion und insbesondere das Integral über sie ist weder im Riemannschen Sinne noch in der Lebesque- Theorie erfßt.

Die Theorie dazu ist neu. Die Deltafunktion wurde der Mathematik schließlich erst über Distributionstheorie zugänglich !



Für den Streifen gilt:

$$0 \leq \sum_{j=1}^N S_j - x \leq dx$$

Dies kann abgebildet werden auf:

$$d_{dx} \left(\sum_{j=1}^N S_j - x \right)$$

Egal wie klein dx gewählt wird:

$$d_{dx} \left(\sum_{j=1}^N S_j - x \right) \text{ liefert immer einen Beitrag für } \sum_{j=1}^N S_j - x \leq dx \text{ also wenigstens an der NULL!}$$

Es gilt:

$$d_{dx} \left(\sum_{j=1}^N S_j - x \right) dx = 1$$

$$P(x)dx = \int \prod_{j=1}^N w(S_j) d_{dx} \left(\sum_{j=1}^N S_j - x \right) dx dS_1 dS_2 \dots dS_N$$

An das Integral wird dabei keine Einschränkung mehr gemacht.

Nun gilt:

$$\lim_{dx \rightarrow 0} P(x)dx = \lim_{dx \rightarrow 0} \int \prod_{j=1}^N w(S_j) d_{dx} \left(\sum_{j=1}^N S_j - x \right) dx dS_1 dS_2 \dots dS_N$$

$$\Rightarrow P(x) = \int \prod_{j=1}^N w(S_j) d \left(\sum_{j=1}^N S_j - x \right) dS_1 dS_2 \dots dS_N$$

Integraldarstellung der Deltafunktion:

Es gilt:

$$\frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx-g|x|} dk = \frac{1}{p} \frac{g}{x^2 + g^2}$$

$$\lim_{g \rightarrow 0, x \rightarrow 0} \frac{1}{p} \frac{g}{x^2 + g^2} = d_g(x)$$

$$\lim_{g \rightarrow 0} d_g(x) = d(x) = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk$$

$$\Rightarrow P(x) = \int \prod_{j=1}^N w(S_j) \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik \left(\sum_{j=1}^N S_j - x \right)} dk dS_1 dS_2 \dots dS_N$$

k und S sind völlig verschiedene Variablen, also vertauschbar:

$$\Rightarrow P(x) = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} \prod_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dS_j w(S_j) e^{ikS_j}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dS_j e^{ikS_j} =: Q(k)$$

letztes Integral unabhängig von j

Also:

$$\prod_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dS_j w(S_j) e^{ikS_j} =: Q^N(k)$$

Die S_j genügen der selben verteilung ! $w(S_j)$

Also: Für alle S_j hängt das Integral selbst nicht mehr von j ab !

VORLESUNG 24.10.2002

$$\Rightarrow P(x) = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} Q^N(k) e^{-ikx} dk$$

Bleibt:

$Q^N(k)$ ermitteln für $N \rightarrow \infty$!

Näherungsweise: Behauptung:

$$w(s) = p d(s-l) + (1-p) d(s+l)$$

→ es folgt die Binomialverteilung:

$$W_n(N) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{(N-n)}$$

$$n = 0, 1, 2, \dots, N$$

Wichtige Beziehungen:

Es gilt:

$$1) \quad (b-a)_{\max} \left| \frac{dw}{ds} \right| \geq |w(b) - w(a)| \quad s > a$$

Also: $a \leq s \leq b$

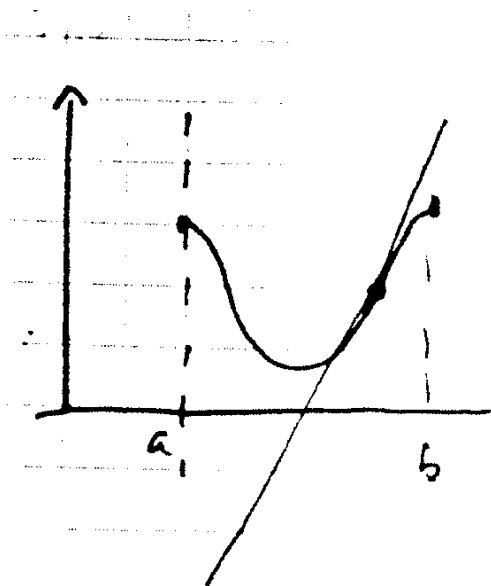
2) Greife ein Intervall $[a, b]$. Möglich ist:

$$1 \gg (b-a)_{\max} \left| \frac{dw}{ds} \right|$$

$$\rightarrow a \leq s \leq b$$

möglich.

Grafisch:



3) Wähle ein k :

$$(b-a)_{\max} |k| \gg 1 \geq (b-a)_{\max} \left| \frac{dw}{ds} \right| \gg |w(b) - w(a)|$$

$$(b-a)_{\max} |k| \gg 1 \geq (b-a)_{\max} \left| \frac{dw}{ds} \right| \quad \text{wg. 1}$$

$$(b-a)_{\max} \left| \frac{dw}{ds} \right| \gg |w(b) - w(a)| \quad \text{wg. 2}$$

Betrachte: KEIN Mittelwertsatz !

Hier $|k|$ groß !

$$\int_c^b w(s) e^{iks} ds \approx w(x) \int_c^b e^{iks} ds$$

$$\int_c^b e^{iks} ds \approx \frac{1}{ik} e^{iks} \Big|_a^b$$

$$a \leq x \leq b$$

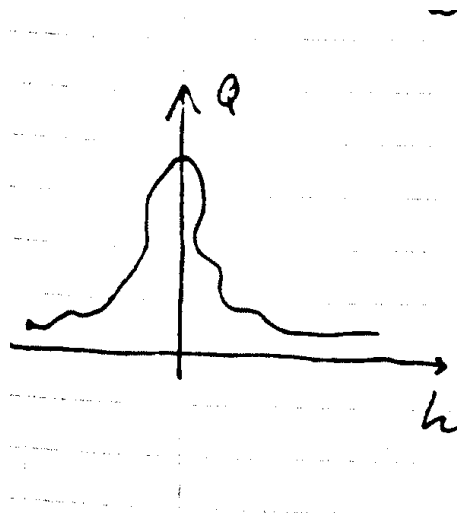
$$\frac{1}{ik} e^{iks} \Big|_a^b \approx 0$$

$|k|$ groß !

$$\int_{-\infty}^{\infty} = \int_{-\infty}^a + \int_a^b + \int_b^{\infty}$$

nicht strikt

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(s) e^{iks} ds = Q(k) \approx 0$$



Taylorentwicklung

$$Q(k) = \int_{-\infty}^{\infty} w(s) \left[1 + iks - \frac{1}{2} k^2 s^2 + \dots \right] ds$$

$$\langle s^n \rangle := \int_{-\infty}^{\infty} w(s) s^n ds$$

Als Moment n-ter Ordnung

Somit:

$$Q(k) = 1 + ik \langle s \rangle - \frac{1}{2} k^2 \langle s^2 \rangle + \dots$$

WSK- Charakterisierung durch die Momente der WSK- Verteilung !

$$\ln[Q^N(k)] = N \ln[Q(k)] \approx N \ln \left[1 + ik \langle s \rangle - \frac{1}{2} k^2 \langle s^2 \rangle + \dots \right]$$

für $y \ll 1$

$$\ln(1+y) \approx y - \frac{1}{2} y^2 + \dots$$

$$N \ln \left[1 + ik \langle s \rangle - \frac{1}{2} k^2 \langle s^2 \rangle + \dots \right] \approx N \left(ik \langle s \rangle - \frac{1}{2} k^2 \langle s^2 \rangle + \frac{1}{2} k^2 \langle s \rangle^2 \right)$$

mit kleinem k

->

Alle Terme mit

$k^3, k^4, \dots$ wurden vernachlässigt !

Mit:

$$\langle s^2 \rangle - \langle s \rangle^2 := (\Delta s)^2$$

$\Rightarrow$

$$\ln Q^N(k) \approx N \left(ik \langle s \rangle - \frac{1}{2} k^2 (\Delta s)^2 \right)$$

$$Q^N(k) = e^{N \left(ik \langle s \rangle - \frac{1}{2} k^2 (\Delta s)^2 \right)} = e^{iNk \langle s \rangle - \frac{1}{2} Nk^2 (\Delta s)^2}$$

exakt für

$N \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow P(x) = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iNk \langle s \rangle - \frac{1}{2} Nk^2 (\Delta s)^2} e^{-ikx} dk = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \{N \langle s \rangle - x\} k - \frac{1}{2} Nk^2 (\Delta s)^2} dk$$

Dies ist ein Integral der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2 + bx} dx = \sqrt{\frac{p}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}}$$

$a > 0$

$$P(x) = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{p}{\frac{1}{2} (\Delta s)^2 N}} e^{-\frac{(N \langle s \rangle - x)^2}{2 (\Delta s)^2 N}}$$

Wobei zur Integration quadratisch ergänzt wurde:

Setze:

$$m := N \langle s \rangle$$

$$s^2 := N (\Delta s)^2 \geq 0$$

$$\Rightarrow P(x) = \sqrt{\frac{1}{2p s^2}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2 s^2}}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist damit vollständig durch die ersten beiden Momente charakterisiert !

das erste Moment ist der Erwartungswert (das Maximum der WASKI- Verteilung), das zweite Moment dagegen die Varianz !

Einwurf: Gaußsche Zustände / Charakterisierung über Momente von WSK- Verteilungen!

Klassische Gaußverteilungen

Inhalt

1. Klassische Gaußverteilungen

1.1 Zufallsvariable und Wahrscheinlichkeitsdichte

1.2 Charakteristische Funktion und Kumulanten

1.3 Verallgemeinerung auf mehrere Zufallsvariablen

1.4 Gaußverteilungen

1.5 Fazit

1.6 Roulette als Zufallsgenerator

Referent:

Franz- Josef Schmitt

1. Klassische Gaußverteilungen

1.1 Zufallsvariable und Wahrscheinlichkeitsdichte

- Gemäß einer bestimmten Vorschrift gewinnen wir eine Zahl x :
 - Münzwurf
 - Würfeln
 - Roulette
 - Zeitdauer zwischen zwei Kernzerfällen in Sekunden
- x ist Zufallsvariable genau dann, wenn x nicht vorhersagbar ist. In den ersten drei Fällen liegt dies offensichtlich am Fehlen der Randbedingungen oder in Unwissenheit begründet.¹

¹ Die Realisierung klassischer Zufallsgeneratoren stellt physikalisch oft nicht unerhebliche Probleme dar: Vergleiche dazu Kapitel 1.5, S. 13, f.

- Bei N Experimenten ergeben sich N Zahlen (Vektorkomponenten von Orten, Impulsen,)

$$x_1, x_2, \dots, x_N$$

- Wahrscheinlichkeitstheoretisch ununterscheidbar: N Systeme, wobei an jedem das Experiment einmal durchgeführt wird.
- Nach den Definitionen sind $x_1, x_2, \dots, x_N$ nicht vorhersehbar, jedoch die relative Häufigkeit kann für unendlich viele Versuche gemäß obiger Ideationen¹ approximiert werden:
- einfachst denkbarer Erwartungswert für ein mittleres x ist das arithmetische Mittel:

$$\langle x \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

- Eine Verallgemeinerung wäre:

$$\langle f(x) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$

f ist dabei eine beliebige Funktion.

Wahrscheinlichkeitsdichte (Bronstein, S. 749 ff.)

Die Verteilung einer Zufallsveränderlichen x wird durch die Verteilungsfunktion beschrieben:

$$F(x) = P(x \leq x) \quad \text{für } -\infty < x < \infty$$

Eigenschaften der Verteilungsfunktion sind:

1. $F(-\infty) = 0, F(\infty) = 1$
2. $F(x)$ monoton steigend in x
3. $F(x)$ ist rechtsseitig stetig

$F(x) = P(x \leq x)$ für $-\infty < x < \infty$ ist Definition nach DIN- Vorschrift. Oft findet man abweichende Definitionen, die jedoch für den kontinuierlichen Fall mit $P(x = x) = 0$ ineinander übergehen.

Sei $f(x) = q(x - x)$

$$\rightarrow F(x) = P(x \leq x) = \langle q(x - x) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\sum_{i=1}^N \frac{q(x - x_i)}{N} \right] = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M}{N}$$

Dabei ist M die Zahl Experimente, mit dem Ergebnis $x \leq x$. Im Limit für unendlich große N spricht man von der Wahrscheinlichkeit $P(x \leq x)$.

Als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (von x) definiert man nun die Ableitung von P nach x:

$$W_x(x) = \frac{d}{dx} P(x \leq x) = \frac{d}{dx} \langle q(x - x) \rangle = \left\langle \frac{d}{dx} q(x - x) \right\rangle = \langle d(x - x) \rangle$$

Die Wahrscheinlichkeit dP, die kontinuierliche statistische Variable x im Intervall

$x \leq x \leq x + dx$ anzutreffen, ergibt sich bei Differenzierbarkeit der Verteilungsfunktion zu:

$$dP(x \leq x) = P(x \leq x + dx) - P(x \leq x) = \frac{d}{dx} P(x \leq x) dx = W_x(x) dx$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $W_X(x)$ ist bei kontinuierlichen Verteilungsfunktionen glatt. Bei diskreten Werten springt die Verteilungsfunktion $F(x) = P(x \leq x)$ an den diskreten Werten x_n und die Wahrscheinlichkeitsdichte $W_X(x)$ besteht aus einer Summe von Diracschen Delta-Funktionen:

$$W_X(x) = \sum_n p_n \delta(x - x_n)$$

Dabei ist p_n die Wahrscheinlichkeit, den diskreten Wert x_n zu finden. Erlaubt man in der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion Singularitäten der Delta-Funktion, so sind der diskrete und der kontinuierliche Fall im selben Formalismus beschreibbar.

Mathematisch ist P die Verteilungsfunktion und $W_X(x)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte. In der physikalischen Literatur findet man jedoch oft $W_X(x)$ als "Verteilungsfunktion".

Es genügt jedoch, alleine $W_X(x)$ zu betrachten. Deshalb kann der Ausdruck Verteilungsfunktion für $W_X(x)$ reserviert werden.

Die statistischen Eigenschaften der Zufallsvariable x sind durch die Wahrscheinlichkeitsdichte vollständig bestimmt. Durch Integration von $W_X(x)$, kann jeder Erwartungswert $\langle f(x) \rangle = \langle \int f(x) W_X(x) dx \rangle$ bestimmt werden.

Dies ist sehr einfach rekapitulierbar:

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x) d(x-x) dx = \int f(x) d(x-x) dx = \int f(x) W_X(x) dx$$

Normierbarkeit mit $\int W_X(x) dx = 1$:

$$\int W_X(x) dx = 1$$

Bei einer kontinuierlichen Zufallsgröße ist die Wahrscheinlichkeit, dass x genau einen bestimmten Wert x_n annimmt gleich 0. Deshalb betrachtet man die Wahrscheinlichkeit, dass x in einem endlichen Intervall $[a, b]$ liegt. Dies lässt sich mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte $W_X(t)$ darstellen:

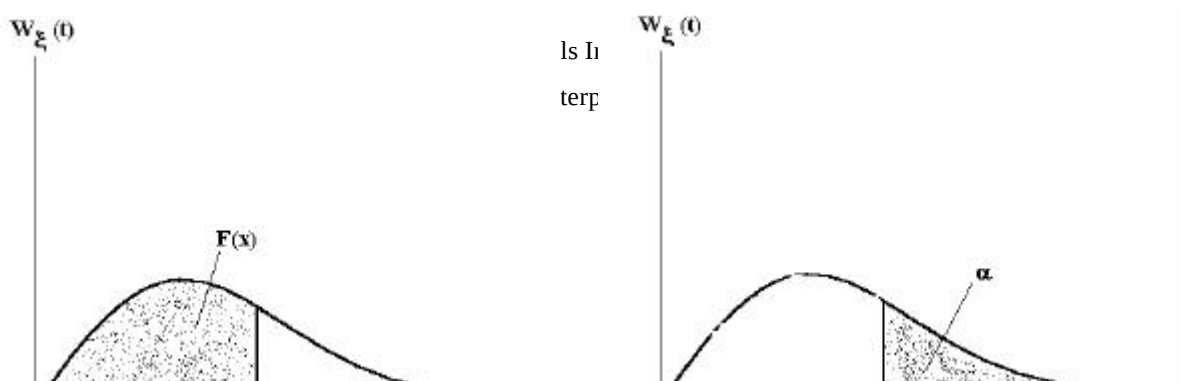
$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b W_X(t) dt$$

In diesem Fall spricht man von einer stetigen Verteilungsfunktion

$$F(x) = P(x \leq x) = \int_{-\infty}^x W_X(t) dt$$

Auch die Zufallsgröße ist stetig.

Flächeninterpretation:



Wird eine bestimmte WSK a vorgegeben, so nennt man die zugehörige Abszisse $x = x_a$ das Quantil oder auch Fraktile der Verteilung, wenn gilt: $P(x > x) = a$

1.2 Charakteristische Funktion und Kumulanten

Die charakteristische Funktion $C_x(u)$ ist definiert als:

$$C_x(u) = \langle e^{iux} \rangle = \int e^{iux} W_x(x) dx$$

Die charakteristische Funktion ist die Fouriertransformierte der Wahrscheinlichkeitsverteilung und damit Erzeugende der Wahrscheinlichkeitsmomente. Aus der charakteristischen Funktion erhält man nämlich die Wahrscheinlichkeitsmomente gemäß

$$M_n = \langle x^n \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{d^n C_x(u)}{(du)^n} \Big|_{u=0}$$

Demnach ergibt sich die Taylorentwicklung der charakteristischen Funktion gemäß

$$C_x(u) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (iu)^n \frac{M_n}{n!}$$

Die charakteristische Funktion ist genau dann die Fouriertransformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte $W_x(x)$, wenn x von minus bis plus unendlich läuft. Dann erhält man die Wahrscheinlichkeitsdichte als inverse Fouriertransformierte der charakteristischen Funktion $C_x(u)$:

$$W_x(x) = \frac{1}{2\pi} \int C_x(u) e^{-iux} du$$

Alle Wahrscheinlichkeitsdichten sind verständlicherweise positiv: $W_x(x) \geq 0$. Die Fouriertransformierte einer Funktion $f(x)$ ist genau dann positiv, wenn $f(x)$ positiv definit ist und $f(0)=1$.

Das heißt, $C_x(u)$ muss positiv definit sein.

$C_x(u)$ muss dazu für alle $n \geq 1$ folgende Relation erfüllen:

$$\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n C_x(u_k - u_j) a_k^* a_j \geq 0$$

Dabei ist $u_1 \dots u_n$ eine beliebige Menge reeller Zahlen und $a_1 \dots a_n$ eine beliebige Menge komplexer Zahlen.

Aus der Definition (Normierbarkeit) folgt: $C_x(0) = 1$.

Kumulanten

Die Kumulanten K_n sind definiert gemäß:

$$C_x(u) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(iu)^n}{n!} M_n = \exp \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(iu)^n}{n!} K_n \right)$$

$$\ln(C_x(u)) = \ln\left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(iu)^n}{n!} M_n\right) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(iu)^n}{n!} K_n\right)$$

schreibt man die Zusammenhänge zwischen Kumulanten und Momenten aus, so ergibt sich bis n=4:

$$K_1 = M_1$$

$$K_2 = M_2 - M_1^2$$

$$K_3 = M_3 - 3M_1M_2 + 2M_1^3$$

$$K_4 = M_4 - 3M_2^2 - 4M_1M_3 + 12M_1^2M_2 - 6M_1^4$$

Der Zusammenhang zwischen K_n und M_n läßt sich in Form der Determinante einer n x n Matrix schreiben:

$$K_n = (-1)^{n-1} \begin{vmatrix} M_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ M_2 & M_1 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ M_3 & M_2 & \binom{2}{1} M_1 & 1 & 0 & \dots \\ M_4 & M_3 & \binom{3}{1} M_2 & \binom{3}{2} M_1 & 1 & \dots \\ M_5 & M_4 & \binom{4}{1} M_3 & \binom{4}{2} M_2 & \binom{4}{3} M_1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}_n$$

$$M_n = \begin{vmatrix} K_1 & -1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ K_2 & K_1 & -1 & 0 & 0 & \dots \\ K_3 & \binom{2}{1} K_2 & K_1 & -1 & 0 & \dots \\ K_4 & \binom{3}{1} K_3 & \binom{3}{2} K_2 & K_1 & -1 & \dots \\ K_5 & \binom{4}{1} K_4 & \binom{4}{2} K_3 & \binom{4}{3} K_2 & K_1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}_n$$

Man sieht also, dass der erste Kumulant gleich dem ersten Moment ist. Der zweite Kumulant ist gleich der mittleren quadratischen Abweichung vom Erwartungswert:

$$K_1 = M_1$$

$$K_2 = M_2 - M_1^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

$$K_2 \geq 0$$

Für $M_1 \neq 0, M_2 = M_3 = \dots = 0$ ist $K_2 \geq 0$ verletzt. Es ist keine positive Wahrscheinlichkeitsdichte möglich. Eine solche WSK- Dichte und damit Verteilungsfunktion macht also keinen Sinn. Dies steht exemplarisch für das Problem, sich mit WSK- Dichten auseinanderzusetzen, deren erste Momente verschwinden. Interessante Ergebnisse liefert jedoch eine Betrachtung der WSK- Dichten, bei denen eine gewisse Zahl von Kumulanten verschwindet:

$$K_2 = K_3 = \dots = 0$$

$$C_x(u) = \exp(iuK_1)$$

$$W_x(x) = \delta(x - K_1)$$

$$K_2 \neq 0, K_3 = K_4 = \dots = 0$$

$$C_x(u) = \exp(iuK_1 - \frac{1}{2}u^2K_2)$$

$$W_x(x) = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-iux + iuK_1 - \frac{1}{2}u^2K_2) du$$

$$W_x(x) = \frac{1}{\sqrt{2p K_2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x - K_1)^2}{K_2}\right)$$

Im ersten Fall erhalten wir also einen Delta- Peak bei K_1 , im zweiten Fall dagegen eine Gaußverteilung um K_1 mit der Varianz K_2

Es kann gezeigt werden, dass in allen Fällen, bei denen die Kumulanten erst ab höheren Ordnungen verschwinden, die Wahrscheinlichkeitsdichten nicht mehr positiv sind.

1.3 Verallgemeinerung auf mehrere Zufallsvariablen

Im Allgemeinen seien r Zufallsvariablen $x_1, x_2, \dots, x_r$ gegeben.

Bei N Messungen erhalten wir für jede Zufallsvariable x_i N Zahlen $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}$

Wie im eindimensionalen Fall erhalten wir den Erwartungswert einer beliebigen Funktion

$$\langle f(x_1, x_2, \dots, x_r) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ri})$$

Ebenso führen wir eine r-dimensionale Wahrscheinlichkeitsfunktion ein:

$$W_{x_1, x_2, \dots, x_r}(x_1, x_2, \dots, x_r) = W_r(x_1, x_2, \dots, x_r) = < d(x_1 - x_1) d(x_2 - x_2) \dots d(x_r - x_r) >$$

Ganz analog ergeben sich die Erwartungswerte durch Integration:

$$< f(x_1, x_2, \dots, x_r) > = \int \int \dots \int f(x_1, x_2, \dots, x_r) W_r(x_1, x_2, \dots, x_r) dx_1 dx_2 \dots dx_r$$

Zur Berechnung bedingter Wahrscheinlichkeiten erhält man eine Wahrscheinlichkeitsdichte für $i < r$ Variablen durch Ausführung der Integration über die bedingten Variablen:

$$W_i(x_1, x_2, \dots, x_i) = \int \int \dots \int W_r(x_1, x_2, \dots, x_i, x_{i+1}, \dots, x_r) dx_{i+1} dx_{i+2} \dots dx_r$$

Ebenso wird auch die charakteristische Funktion bestimmt:

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = < \exp(iu_1 x_1 + \dots + iu_r x_r) >$$

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \int \int \dots \int \exp(iu_1 x_1 + \dots + iu_r x_r) W_r(x_1, \dots, x_r) dx_1 dx_2 \dots dx_r$$

Die Momente ergeben sich ebenfalls durch Differentiation und können für beliebige Kombinationen bestimmt werden:

$$M_{n_1, \dots, n_r} = < x_1^{n_1} \dots x_r^{n_r} > = \left(\frac{\partial}{\partial iu_1} \right)^{n_1} \dots \left(\frac{\partial}{\partial iu_r} \right)^{n_r} C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) \Big|_{u_1 = \dots = u_r = 0}$$

Diese Momente sind Entwicklungskoeffizienten der charakteristischen Funktion:

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_r} M_{n_1, \dots, n_r} \frac{(iu_1)^{n_1}}{n_1!} \dots \frac{(iu_r)^{n_r}}{n_r!}$$

mit $M_{0, \dots, 0} = 1$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist die inverse Fouriertransformierte der charakteristischen Funktion:

$$W_r(x_1, \dots, x_r) = \frac{1}{(2\pi)^r} \int \int \dots \int \exp(-iu_1 x_1 - \dots - iu_r x_r) C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) du_1 du_2 \dots du_r$$

Der Zusammenhang zwischen charakteristischer Funktion und den Kumulanten läßt sich schreiben als:

$$K_{n_1, \dots, n_r} = \left(\frac{\partial}{\partial iu_1} \right)^{n_1} \dots \left(\frac{\partial}{\partial iu_r} \right)^{n_r} \ln [C_r(u_1, u_2, \dots, u_r)] \Big|_{u_1 = \dots = u_r = 0}$$

Also läßt sich die charakteristische Funktion durch die Kumulanten folgendermaßen ausdrücken:

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \exp \left[\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_r} K_{n_1, \dots, n_r} \frac{(iu_1)^{n_1}}{n_1!} \dots \frac{(iu_r)^{n_r}}{n_r!} \right]$$

Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte

Wir betrachten nun nur die Realisierungen der Zufallsvariablen $x_1, x_2, \dots, x_r$, wobei lediglich x_1 im Experiment bestimmt wird. Wir suchen also eine bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x_1 | x_2, \dots, x_r)$ für x_1 mit $x_2 = x_2, \dots, x_r = x_r$

Für die bedingte Wahrscheinlichkeit gilt:

$$P(x_1 | x_2, \dots, x_r) = \frac{W_r(x_1, \dots, x_r)}{W_{r-1}(x_2, \dots, x_r)} = \frac{W_r(x_1, \dots, x_r)}{\int W_r(x_1, \dots, x_r) dx_1}$$

Für den Spezialfall zweier Zufallsvariablen erhalten wir:

$$P(x_1 | x_2) = \frac{W_2(x_1, x_2)}{\int W_2(x_1, x_2) dx_1}$$

Korrelationen

Falls die bedingte Wahrscheinlichkeit $P(x_1 | x_2)$ nicht von der Zufallsvariable x_2 abhängt, spricht man von unkorrelierten Zufallsvariablen x_1 und x_2 . Dann gilt:

$$W_2(x_1, x_2) = P(x_1) \cdot \int W_2(x_1, x_2) dx_1 = W_1^{(1)}(x_1) \cdot W_1^{(2)}(x_2)$$

Die zweidimensionale Wahrscheinlichkeitsdichte zerfällt in ein Produkt zweier eindimensionaler Wahrscheinlichkeitsdichten.

Im anderen Extrem, falls $x_1 = f(x_2)$, ist die Zufallsvariable x_1 komplett durch x_2 festgelegt. Die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte hat dann den scharfen Wert:

$$P(x_1 | x_2) = \delta(x_1 - f(x_2))$$

Das heißt, für $x_1 = f(x_2)$ ist die bedingte Wahrscheinlichkeit $P(x_1 | x_2)$ genau eins, das heißt, mit x_2 tritt automatisch x_1 auf, anderenfalls, falls $x_1 \neq f(x_2)$ aber gar nicht. Die bedingte WSK ist dann Null.

Die gekoppelte Wahrscheinlichkeit ist dann:

$$W_2(x_1, x_2) = \delta(x_1 - f(x_2)) W_1(x_2)$$

Zwischen diesen beiden Extremen gibt es zahlreiche Fälle, in denen die Variablen teilweise korreliert sind. Der sogenannte Cross-Correlation-Coefficient

$k(x_1, x_2) = \langle x_1 x_2 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle$ ist exakt Null, falls die gekoppelte Wahrscheinlichkeit faktorisiert (Unabhängigkeit).

Das Maß der Korrelation wird durch den Korrelationskoeffizienten

$$R(x_1, x_2) = \frac{\langle x_1 x_2 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle}{\sqrt{\langle x_1^2 \rangle - \langle x_1 \rangle^2} \sqrt{\langle x_2^2 \rangle - \langle x_2 \rangle^2}}$$

Dabei ist $|R| \leq 1$. Für $R = \pm 1$ sind die Zufallsvariablen linear abhängig.

Das bedeutet:

$$x_1 = ax_2 + b$$

Falls die gekoppelte Wahrscheinlichkeitsdichte faktorisiert ist R genau 0, Aus $R=0$ kann jedoch keine Unabhängigkeit der beiden Zufallsvariablen gefolgert werden. So gibt es Beispiele mit

$$P(x_1|x_2) = d(x_1 - f(x_2)) \text{ und } R=0.$$

Kumulanten

Bei zwei Variablen mit $n_1 = n_2 = 1$ ist der Kumulant gleich dem Cross Correlation Coefficient.

Im Allgemeinen Fall mit $n_1 = \dots = n_r = 1$ gilt:

$$k(x_1, x_2, \dots, x_r) = K_{1, \dots, 1} = \frac{\partial^r \ln C_r(u_1, \dots, u_r)}{\partial(iu_1) \dots \partial(iu_r)} \bigg|_{u_1=\dots=u_r=0}$$

Der Koeffizient k verschwindet, so bald zwei Variablen unabhängig sind, besser ausgedrückt: Sobald eine Variable unabhängig von den anderen ist, also dann, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichte faktorisiert gemäß

$$W_r(x_1, \dots, x_r) = W_1^{(1)}(x_1) W_{r-1}(x_2, \dots, x_r)$$

Dies liegt daran, dass in diesem Fall auch die charakteristische Funktion faktorisiert:

$$C_r(u_1, \dots, u_r) = C_1^{(1)}(u_1) C_{r-1}(u_2, \dots, u_r)$$

$$k(x_1, x_2, \dots, x_r) = K_{1, \dots, 1} = \frac{\partial^r \ln C_r(u_1, \dots, u_r)}{\partial(iu_1) \dots \partial(iu_r)} \bigg|_{u_1=\dots=u_r=0} \quad \text{verschwindet damit für } r \geq 2$$

Falls nun alle Kumulanten für $n_1 \geq 1, n_2 \geq 1, \dots, n_r \geq 1$ verschwinden, so faktorisieren die charakteristische Funktion $C_r(u_1, \dots, u_r)$ und damit auch die Wahrscheinlichkeitsdichte $W_r(x_1, \dots, x_r)$.

1.4 Gaußverteilungen

Nun betrachten wir alle Wahrscheinlichkeitsdichten, bei denen alle Kumulanten gemäß

$$K_{n_1, \dots, n_r} = \left(\frac{\partial}{\partial iu_1} \right)^{n_1} \dots \left(\frac{\partial}{\partial iu_r} \right)^{n_r} \ln[C_r(u_1, u_2, \dots, u_r)] \bigg|_{u_1=\dots=u_r=0} \quad \text{verschwinden}$$

außer diejenigen mit

$$n_1 + n_2 + \dots + n_r \leq 2$$

$$\text{Aus } C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \exp \left[\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_r} K_{n_1, \dots, n_r} \frac{(iu_1)^{n_1}}{n_1!} \dots \frac{(iu_r)^{n_r}}{n_r!} \right] \text{ folgt dann}$$

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \exp \left(\sum_{j=1}^r K_{0, \dots, 0, n_j=1, 0, \dots, 0} iu_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^r K_{0, \dots, 0, n_j=1, 0, \dots, 0, n_k=1, 0, \dots, 0} iu_j iu_k \right)$$

Mit Hilfe von

$$M_{n_1, \dots, n_r} = \langle x_1^{n_1} \dots x_r^{n_r} \rangle = \left(\frac{\partial}{\partial iu_1} \right)^{n_1} \dots \left(\frac{\partial}{\partial iu_r} \right)^{n_r} C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) \bigg|_{u_1=\dots=u_r=0} \quad \text{und über den}$$

Zusammenhang zwischen Momenten und Kumulanten sieht man, dass sich die charakteristische Funktion schreiben läßt als:

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \exp \left(\sum_{j=1}^r a_j i u_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^r s_{jk} i u_j i u_k \right)$$

mit

$$\langle x_j \rangle = a_j$$

$$\langle x_j x_k \rangle = s_{jk} + a_j a_k$$

s_{jk} ist dabei eine Matrix, die Varianz ($j=k$) und Kovarianz ($j \neq k$) beschreibt.

s_{jk} heißt Kovarianzmatrix.

Es gilt: $s_{jk} = \langle (x_j - \langle x_j \rangle)(x_k - \langle x_k \rangle) \rangle$

Somit finden sich auf der Diagonalen von s_{jk} die Varianzen $s_{jj} = \langle (x_j - \langle x_j \rangle)^2 \rangle$ und auf der Außerdiagonalen die Kovarianzen $s_{jk} = \langle (x_j - \langle x_j \rangle)(x_k - \langle x_k \rangle) \rangle$ mit $j \neq k$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist wieder die inverse Fouriertransformierte der charakteristischen Funktion:

$$W_r(x_1, x_2, \dots, x_r) = \frac{1}{(2\pi)^r} \int \dots \int \exp \left(\sum_{j=1}^r -i u_j x_j \right) C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) du_1 \dots du_r$$

$$W_r(x_1, x_2, \dots, x_r) = \frac{1}{(2\pi)^r} \int \dots \int \exp \left(\sum_{j=1}^r (a_j - x_j) i u_j - \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^r s_{jk} u_j u_k \right) du_1 \dots du_r$$

Die Matrix s_{jk} ist symmetrisch und positiv definit.

Somit existiert eine symmetrische Inverse dieser Matrix. Auch die Wurzel dieser Matrix existiert und ist invertierbar. Dabei wird die Wurzel eindeutig definiert, indem die Eigenwerte der Wurzelmatrix positiv gewählt werden.

Zur Vereinfachung wird die folgende Integrationsvariable definiert:

$$a_j = \sum_k \left[\left(s^{1/2} \right)_{jk} u_k + i \left(s^{-1/2} \right)_{jk} (x_k - a_k) \right]$$

Somit ergibt sich

$$\left(\sum_{j=1}^r (a_j - x_j) i u_j - \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^r s_{jk} u_j u_k \right) = \left(-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^r a_j a_j - \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^r \left(s^{-1} \right)_{jk} (x_j - a_j)(x_k - a_k) \right)$$

Mit Hilfe der Jakobideterminante

$$\frac{du_1 \dots du_r}{da_1 \dots da_r} = \left(\frac{da_1 \dots da_r}{du_1 \dots du_r} \right)^{-1} = \left[\text{Det} \left(s^{1/2} \right)_{jk} \right]^{-1} = \left(\text{Det} s_{jk} \right)^{-1/2}$$

und dem Gaußintegral

$$\int \dots \int \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{j=1}^r a_j a_j \right) da_1 \dots da_r = \left(\int e^{\left(\frac{-a^2}{2} \right)} da \right)^r = (2\pi)^{r/2}$$

ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte als verallgemeinerte Gaußverteilung

$$W_r(x_1, x_2, \dots, x_r) = \frac{1}{(2p)^{r/2}} (\text{Det } s_{jk})^{-1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^r (s^{-1})_{jk} (x_j - a_j)(x_k - a_k) \right)$$

Variablentransformationen

Es soll noch bemerkt werden, dass lineare Transformationen in den statistischen Variablen, der Art:

$$x_i' = \sum_j a_{ij} x_j + b_i$$

wieder auf eine Gaußverteilung für die WSK-Dichte in den transformierten Variablen führt.

1.5 Fazit

Wahrscheinlichkeitsverteilungen über mehreren Zufallsvariablen $x_1, \dots, x_r$ ergeben nur dann positive Wahrscheinlichkeitsdichten, wenn alle Kumulanten

$$K_{n_1, \dots, n_r} = \left(\frac{\partial}{\partial i u_1} \right)^{n_1} \dots \left(\frac{\partial}{\partial i u_r} \right)^{n_r} \ln [C_r(u_1, u_2, \dots, u_r)] \bigg|_{u_1 = \dots = u_r = 0} \quad \text{verschwinden, für die gilt:}$$

$$n_1 + n_2 + \dots + n_r > 2.$$

Die charakteristische Funktion ist definiert gemäß

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \langle \exp(iu_1 x_1 + \dots + iu_r x_r) \rangle$$

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \int \dots \int \exp(iu_1 x_1 + \dots + iu_r x_r) W_r(x_1, \dots, x_r) dx_1 dx_2 \dots dx_r$$

Wahrscheinlichkeitsdichten, die dieser Einschränkung genügen, ergeben dann Gaußverteilungen, die über die ersten WSK-Momente $M_{n_1, \dots, n_r} = \langle x_1^{n_1} \dots x_r^{n_r} \rangle$ mit $n_1 + n_2 + \dots + n_r \leq 2$ bestimmt sind.

Diese Momente wiederum sind bestimmt durch

$$\langle x_j \rangle = a_j$$

$$\langle x_j x_k \rangle = s_{jk} + a_j a_k$$

Dabei ist a_j der Erwartungswert von x_j und s_{jk} eine Matrix, die Varianz ($j=k$) und Kovarianz ($j \neq k$)

beschreibt. Es gilt: $s_{jk} = \langle (x_j - \langle x_j \rangle)(x_k - \langle x_k \rangle) \rangle$

s_{jk} heißt Kovarianzmatrix der Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Die WSK-Dichte schreibt sich explizit gemäß

$$W_r(x_1, x_2, \dots, x_r) = \frac{1}{(2p)^{r/2}} (\text{Det } s_{jk})^{-1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^r (s^{-1})_{jk} (x_j - a_j)(x_k - a_k) \right)$$

Dabei können abweichende Definitionen in der Literatur auftreten. Beispielsweise

$$s_{jk} = 2 \langle (x_j - \langle x_j \rangle)(x_k - \langle x_k \rangle) \rangle$$

was zu Folge hat, dass:

$$C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \exp \left(\sum_{j=1}^r a_j i u_j + \frac{1}{4} \sum_{j,k=1}^r s_{jk} i u_j i u_k \right)$$

$$\rightarrow C_r(u_1, u_2, \dots, u_r) = \exp \left(\sum_{j=1}^r a_j i u_j - \frac{1}{4} \sum_{j,k=1}^r s_{jk} u_j u_k \right)$$

$$\rightarrow W_r(x_1, x_2, \dots, x_r) = \frac{1}{(2p)^{r/2}} (\text{Det } s_{jk})^{-1/2} \exp \left(-\frac{1}{4} \sum_{j,k=1}^r (s^{-1})_{jk} (x_j - a_j)(x_k - a_k) \right)$$

1.6 Roulette als Zufallsgenerator

Zufälligkeit des Ereignisses

„Ein Gerät heiße ein „Zufallsgenerator“, wenn es den folgenden Forderungen genügt:

- (1) Eindeutigkeit: Jede Benutzung des Gerätes (jeder „ Versuch“) ergibt als Resultat genau eine von endlich vielen Aussageformen $E_1, \dots, E_m$ („ Elementarereignisse“)
- (2) Ununterscheidbarkeit: Mit keinem Kausalwissen läßt sich ein Grund angeben, der eines der Resultate $E_1, \dots, E_m$ vor einem anderen auszeichnet.
- (3) Wiederholbarkeit: Nach jedem Versuch ist das Gerät wieder im selben Zustand wie vor dem Versuch“ (Lorenzen: S. 245)

Als Beispiel sei das Roulette als ein „guter“ Realisierer dieser Forderungen zu untersuchen -> 100%-iges Erfüllen ist aufgrund der Ideation der Begriffe nicht denkbar.

➔ Erfüllung der Normen ist eine Problematik der Konstruktion des Roulettes.

Annahmen (Ideationen) :

- Rad dreht sich mit hinreichend großer Geschwindigkeit und hinreichende Laufzeit der Kugel:
 - ➔ Maß an Prognostizierbarkeit sinkt,
 - ➔ durch „Gegenrotation“ der Kugel ist der Verlauf selbst bei kleiner Kreisfrequenz des Rades kaum prognostizierbar ($w_{ges.}$ im System der Kugel: $w_{ges.} = w_{Kugel} + w_{Rad}$)
 - ➔ Grund: minimale Unterschiede im Impuls der Kugel führen zu stark unterschiedlichen Laufzeiten
- völliges Gleichgewicht (keine Unwucht)
- die Felder auf dem Rad sollten gleich groß sein
 - sonst: Forderung 2 verletzt, Abweichung von Gleichverteilung
 - Notwendigkeit der technischen Realisierung ➔ Schwäche des Roulette ?
- die Felder müssen klar getrennt sein, dürfen aber keinen Rand haben, auf dem die Kugel zur Ruhe kommen könnte:
 - sonst: Forderung 1 nicht erfüllt (Kugel liegt auf Rand)

- Notwendigkeit der technischen Realisierung der „Randlosigkeit“: $p(\text{Kugel auf Rand}) = 0$

Gleichwahrscheinlichkeit der Einzelereignisse: exemplarisch am europäischen Roulette

Gleichwahrscheinlichkeit der Einzelereignisse →

- $p(x) = 1/37$
- → Erfüllung von Bernoulli's Gesetz der großen ganzen Zahlen: $h(x) \rightarrow 1/37$ für hinreichend langes Spielen:
- $\lim_{L \rightarrow \infty} \left[p \left(\left| h(x) - \frac{1}{37} \right| < \epsilon \right) \right] = 1$ für alle $\epsilon > 0$ mit $L =$ Länge des Spielens

Wahrscheinlichkeitsfelder im Roulette (vergl. Lorenzen, Kolmogorow)

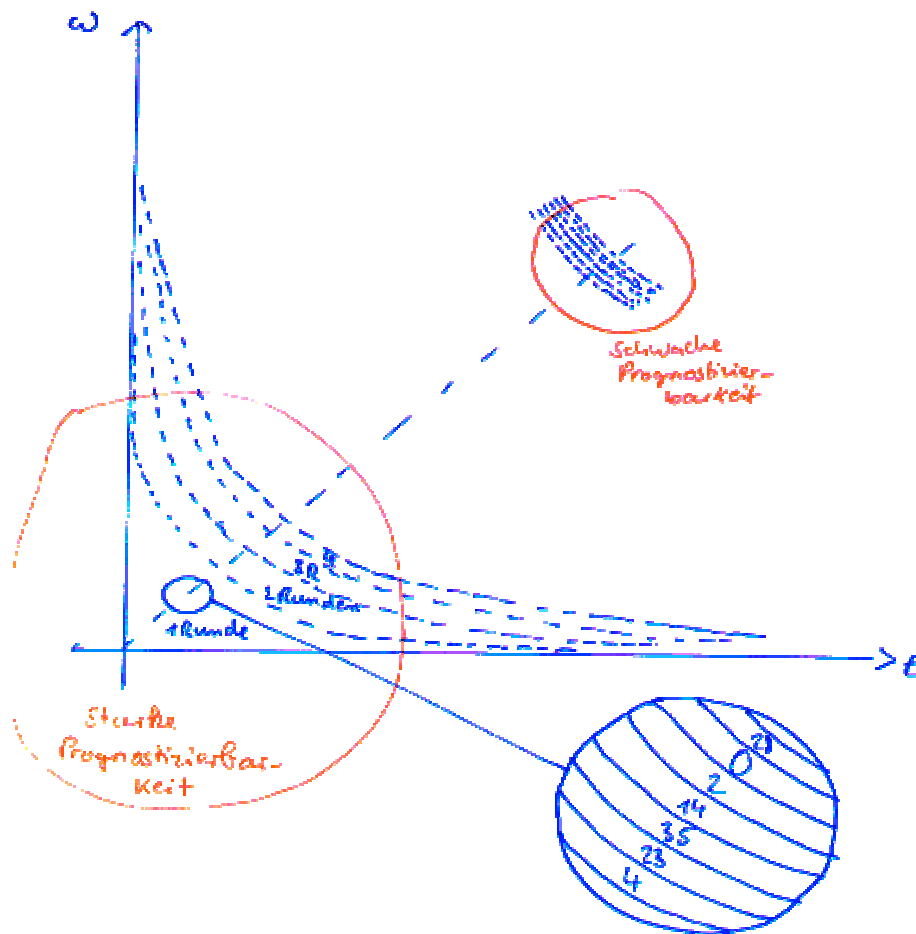
- geometrische Zufallsgeneratoren (Glücksräder) haben keine Elementarereignisse
- Def. Kreis $\Leftrightarrow$ es existiert kein ausgezeichnete Punkt auf der Kreislinie (R ist konstant)
 - Realisierung: Konstruktion des Rades als „perfekte“ Kreisscheibe
 - Aufhängung exakt im Schwerpunkt = Mittelpunkt
 - Hinreichend kleine Abweichungen tolerierbar für W groß, t hinreichend
 - Signifikante Abweichungen führen aber zu Bruch mit Forderung 2) → keine Gleichverteilung
- aus $p(A) + p(B) = p(A \vee B)$ folgt Volladditivität
- → (Kolmogorow 1933) → Wahrscheinlichkeitsfelder.
- Bei der Kreisscheibe sind diese Wahrscheinlichkeitsfelder kontinuierlich (Lebesguesche Wahrscheinlichkeitsfelder)
- Abgrenzung der Kreisscheibe in 37 exakt gleich große, eindeutige und randlose Felder → diskrete Wahrscheinlichkeitsfelder, mangelhafte technische Realisierung führt ebenfalls zur Abweichung von Gleichverteilung
- Beim Setzen erhält man die Gewinnchancen nach dem Prinzip der Volladditivität
- Bei kombiniertem Setzen evtl. noch Prinzip der Produktfelder:
 - Zufallsaggregate
 - Beispiel: $p(\text{beide Chips gewinnen})$ bei Setzen auf Rot und obere Hälfte = $\frac{1}{2} * \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

Bedeutung der Kugel

- notwendig: L (Spieldauer) hinreichend groß, ansonsten ist die Form irrelevant → keine Notwendigkeit einer exakten Kugelform

schwache Prognostizierbarkeit verbleibt:

- W (Kreisfrequenz) große genug
- L groß genug (ergibt sich weitgehend aus W, aber auch aus dem Verhältnis der Kugelform zur Form der „Fächer“ (bzw. aus Größenverhältnis) → die Kugel sollte nicht sofort liegen bleiben)
- Darstellung im Diagramm ähnlich wie Würfel : W gegen L (hier t= Spieldauer) auftragen:



- chaotisches Verhalten im Bereich der schwachen Prognostizierbarkeit: keine Gültigkeit der starken Kausalität (geringe Abweichungen der Anfangsbedingungen führen zu ähnlichen Ergebnissen).
- starke Kausalität im Bereich der starken Prognostizierbarkeit (Nahe beim Ursprung) gültig.
(D.h. langsames Drehen des Rades und schnelles „Werfen“ der Kugel direkt auf die Roulettescheibe)

Mikro- und makrozustände

Mechanik:

$$\bar{R} = (p_k, q_k) \in \Gamma$$

Als Vektor im Phasenraum

Bestimmt durch die makroskopischen Anfangsbedingungen E und A_i ergibt sich als zugänglicher Teil des Phasenraums:

$$\Delta\Gamma = \{ \bar{R} \mid H(\bar{R}) = E, A^i(\bar{R}) = A_i \}$$

Quantenmechanisch:

$$\Psi = \Psi(q_k) \in H' \subset H$$

$$\Psi = \sum_j a_j j_k^j$$

$$H j_k^j = E_k j_k^j$$

$$[A^i, H] = 0$$

$$A^i j_k^j = A_k^i j_k^j$$

$$[A^i, A^j] = 0$$

Beschreibung des Mikrozustands:

$$\bar{R} \in \Delta\Gamma \quad \text{feinste Möglichkeit der Beschreibung}$$

$$\Psi \in H'$$

beschreibung des makrozustands:

$$(E, A_i)$$

$$(E_k, A_k^i)$$

Beispiel: Spinsystem:

N Spinteilchen m (Folge von Spin UP/ Down)

1. **Mikrozustand:** Wie viele Spins sind up gerichtet?: n gegen $N-n$
2. **Mikrozustand:** Welcher Spin konkret ist up: $n = 1, 3, 6, 7, \dots$, $N-n = 2, 4, 5, \dots$

Makrozustand:

$$\text{Magnetisierung } M = nm - (N - n)m = nm - Nm + nm = 2nm - Nm = (2n - N)m$$

Der Makrozustand ist dem ersten Mikrozustand verwandter als dem zweiten $\rightarrow$ ununterscheidbare Teilchen !

Phasenraum

Betrachten wir den zugänglichen Teil im Phasenraum, so ergeben sich dort die Teilchentrajektorien ! Diese Punkte im zugänglichen Teil des Phasenraums genügen den Anfangsbedingungen !

Bei einem abgeschlossenen Gleichgewichtssystem -> wir erhalten eine konstante Verteilung auf dem zugänglichen Teil des Γ - Raums

POSTULAT der Statistischen Physik abgeschlossener Gleichgewichtssysteme:

$$H(p_k, q_k) = E$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Diese Kriterien charakterisieren vollständig eine mikrokanonische Gesamtheit !

Beispiel: N Wechselwirkungsfreie Oszillatoren:

$$\Psi_n = \frac{e^{-\frac{x^2}{2}}}{\sqrt{x_0}} H_n(x)$$

$$x = \frac{x}{x_0}$$

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Mit der Quantenzahl des k-ten Oszillators n_k :

$$n_1 = 6$$

$$n_2 = 3$$

$$n_3 = 27 \dots$$

Zusammenfassung

Die statistische Physik umgeht die praktisch unmögliche Bestimmung der zeitlichen Entwicklung des Mikrozustandes eines makroskopischen Systems geschickt durch das Konzept der statistischen Ensembles.

- Der Makrozustand wird durch $\{w_r\}$ charakterisiert, wenn wir die Wahrscheinlichkeit w_r des Auftretens eines Mikrozustandes r gegeben haben.
- Im Gleichgewicht gelten
 - Ergodenhypothese
 - **Gleichwahrscheinlichkeit der Mikrozustände**
- Definition von Wahrscheinlichkeiten mit entsprechenden Rechenregeln ist notwendig !
- Gesetz der großen Zahlen gilt: Die relative Streuung einer Observable sinkt mit $1/\sqrt{N}$ -> geht gegen Null !

Quantenstatistik

II) Grundlagen der Quantenstatistik

der statistische Operator eines Gemisches

Die QUAntentheorie ist die angemessene Beschreibung eines mikroskopischen Zustands von Materie

Später: Kann der klassische Limes gebildet werden !

Beschreibungen gelten für Photonengase, man gewinnt das Plancksche Strahlungsgesetz,
Die Beschreibungen gelten auch für klassische Ensembles -> Man kann den Verlauf der Wärmekapazitäten erklären !

Bisher: Die Schrödingergleichung wurde immer für einen reinen Zustand betrachtet !

Jetzt: versuch, ohne einen festen Zustand zu definieren will man Statistik treiben !

Bisher also:

$$H(p_k, q_k) = E$$

$$i\hbar \partial_t \Psi = \hat{H} \Psi + AB = E \Psi$$

AB:

als Anfangsbedingungen !

Die Anfangsbedingungen seien exakt bestimmt !

Jetzt aber sind die Anfangsbedingungen gar nicht bekannt !

- der statistische Einfluss der Umgebung muss noch berücksichtigt werden, was noch nicht in die Theorie eingegangen ist !

Jetzt also:

Quantenstatistik aufgrund der mangelnden Informationen über den Einfluss der Umgebung und damit wegen der Unmöglichkeit, die Anfangsbedingungen exakt anzugeben !

Aufgrund der mangelnden Information ist das System statistisch zu betrachten !

Würfel:

Anfangsbedingungen klar !: $1 \rightarrow p(1)=1, p(2-6)=0$

Anfangsbedingungen unklar: 1,2,3,4,...

mit jeweils $p(1), p(2), p(3), \dots$

Es kommt entsprechend in der Quantenstatistik eine Klasse von Wellenfunktionen in Frage (als Lösung), die jeweils mit bestimmter Wahrscheinlichkeit auftreten !

Also als Lösung: Bestimmte Klasse von Wellenfunktionen Ψ_a möglich, die jeweils mit bestimmter WSK

w_a

auftreten !

$$\sum w_a = 1$$

$$0 \leq w_a \leq 1$$

Der Erwartungswert einer Observable

ergibt sich also:

exakt in der Quantenstatistik:

$$\langle \Psi_a | \hat{O} | \Psi_a \rangle = \langle \hat{O} \rangle$$

Jetzt aber als Überlagerung zweier Statistiken, weil der Zustand selbst nur über Wahrscheinlichkeiten angegeben werden kann:

$$\sum_a w_a \langle \Psi_a | \hat{O} | \Psi_a \rangle := \langle \langle \hat{O} \rangle \rangle$$

$$\sum w_a = 1$$

$$0 \leq w_a \leq 1$$

Erwartungswert in der Quantenstatistik:

$$\sum_a w_a \langle \Psi_a | \hat{O} | \Psi_a \rangle := \langle \langle \hat{O} \rangle \rangle$$

$$\sum_a w_a = 1$$

$$0 \leq w_a \leq 1$$

$$\langle \Psi_a | \hat{O} | \Psi_a \rangle$$

als QM- Erwartungswert und

$$\sum_a w_a \langle \Psi_a | \hat{O} | \Psi_a \rangle$$

Als Mittelung über das statistische Gemisch !



Ableitung des statistischen Operators:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_j \sum_a w_a \langle \Psi_a | \hat{O} | j \rangle \langle j | \Psi_a \rangle$$

$$\{ | j \rangle \}$$

vollständiges System !

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_j \langle j | \sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a| \hat{O} | j \rangle := \sum_j \langle j | \hat{r} \hat{O} | j \rangle$$

$$\sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a| := \hat{r}$$

$$\sum_j \langle j | \hat{r} \hat{O} | j \rangle$$

entspricht der Summe über ein vollständiges System, also der Spurbildung !

Der statistische Operator:

$$\sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a| := \hat{r}$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_j \langle j | \hat{r} \hat{O} | j \rangle = \text{tr}(\hat{r} \hat{O})$$

$$\text{tr}(\cdot) := \sum_j \langle j | \cdot | j \rangle$$

Dabei kann

$$\{|j\rangle\}$$

ein beliebiges vollständiges System sein. Die Spur selbst hängt vom System NICHT AB !

Der statistische Operator = Dichteoperator

Der Erwartungswert eines Operators im reinen Zustand ergibt sich bekanntlich aus:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$$

Hier dagegen, in einem gemischten Zustand:

$$\sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a| := \hat{r}$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{tr}(\hat{r} \hat{O})$$

Die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$

wurde bisher aus der Schrödingergleichung mit bekannten Anfangsbedingungen gewonnen.

Nun brauchen wir zur Charakterisierung (wir wissen nicht in welchem Zustand wir uns befinden, nur mit welcher Wahrscheinlichkeit wir uns in welchem Zustand befinden), den statistischen Operator !

Eigenschaften des statistischen Operators

$\hat{r}$ ist hermitesch (Vergl. Übung)

$$\langle 1 \rangle = \text{tr}(\hat{r}) = 1$$

$$\text{tr}(\hat{r}^2) \leq 1$$

(Vergl. Übung)

$$\text{tr}(\hat{r}) = \sum_i \langle i | \sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a | i \rangle$$

$$\langle \Psi_a | i \rangle$$

Als Matrixelemente für die Spurbildung (also reine Zahlen)

Auch die Wahrscheinlichkeiten w_a sind reine Zahlen.

Also:

$$\text{tr}(\hat{r}) = \sum_i \langle i | \sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a| i \rangle = \sum_{i,a} \langle i | \Psi_a \rangle \langle \Psi_a | i \rangle w_a = \sum_{i,a} \langle \Psi_a | i \rangle \langle i | \Psi_a \rangle w_a$$

$$= \sum_a \langle \Psi_a | \Psi_a \rangle w_a$$

$$\langle \Psi_a | \Psi_a \rangle = 1$$

$$\sum_a \langle \Psi_a | \Psi_a \rangle w_a = \sum_a w_a = 1$$

$$\Rightarrow \text{tr}(\hat{r}) = 1$$

Eigenwertgleichung des statistischen Operators:

$$\hat{r}|r\rangle = r|r\rangle$$

mit beliebigem Eigenwert r

Dies führt auf Eigenwerte mit

$$\sum_{\{r\}} r = 1$$

$$0 \leq r \leq 1$$

Beweis:

$$\sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a | r \rangle = \hat{r} |r\rangle = r |r\rangle$$

$$\sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a | = \hat{r}$$

$$\langle r | \sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a | r \rangle = r = \sum_a w_a |\langle r | \Psi_a \rangle|^2$$

$$r = \sum_a w_a |\langle r | \Psi_a \rangle|^2$$

$$|\langle r | \Psi_a \rangle|^2 \leq 1 \Rightarrow r \leq 1$$

Weiter:

$$|\Psi\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i | \Psi \rangle$$

$$r = \sum_a w_a |\langle r | \Psi_a \rangle|^2 = r = \sum_a w_a |\langle \Psi_a | r \rangle|^2$$

$$\Rightarrow \sum_r \sum_a w_a |\langle \Psi_a | r \rangle|^2 = \sum_r \sum_a w_a \langle \Psi_a | r \rangle \langle r | \Psi_a \rangle = \sum_a w_a \langle \Psi_a | \Psi_a \rangle = \sum_a w_a = 1$$

$$\Rightarrow 1 = \sum_r \sum_a w_a |\langle \Psi_a | r \rangle|^2 = \sum_r r$$

Behauptung/ Axiom:

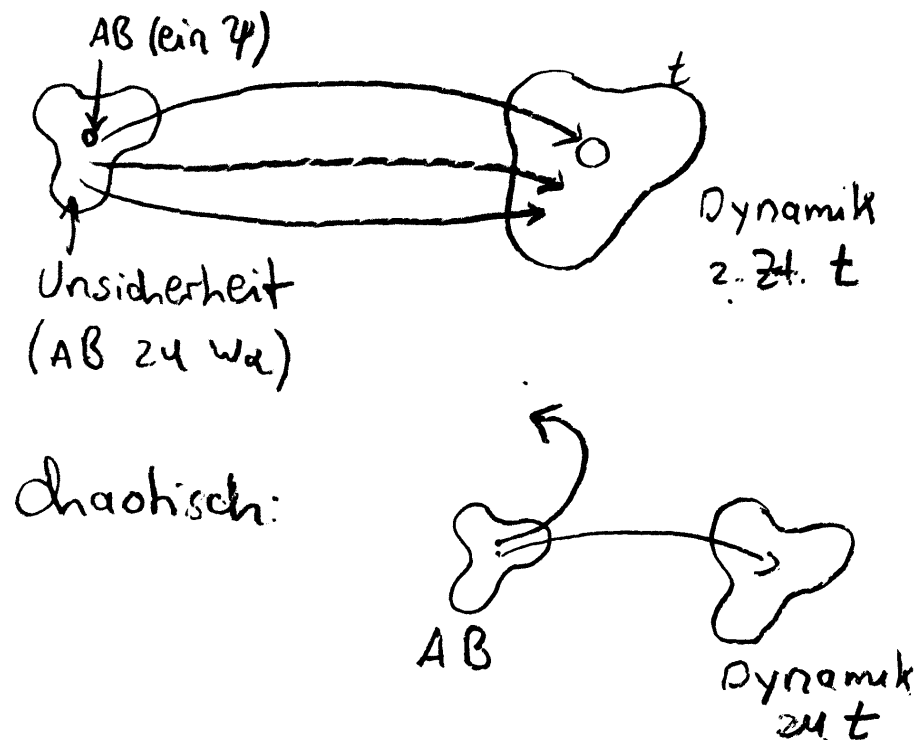
So lange keine Messung gemacht wird, ändert sich die Information über das System nicht !

Also:

$$w_a = \text{const.}$$

$$\frac{d}{dt} w_a = 0$$

Beispiel: w_a seien durch die Anfangsbedingungen vorgegeben !



Beispiel Wetter: -> Lorentzgleichung als 3 gekoppelte DGLs -> Chaos !

Lasergleichung beim 2- Niveau- System !

Am Lichtfeld gekoppelt: -> Chaos !

Reiner Zustand: $|\Psi\rangle$ bestimmbar -> $|\Psi\rangle$ bestimmen

Gemischter Zustand: $\hat{r}$ bestimmen !

Bewegungsgleichung für $\hat{r}$

$$i\hbar \dot{|\Psi_a\rangle} = \hat{H} |\Psi_a\rangle$$

$$-i\hbar \langle \dot{\Psi}_a | = \langle \hat{H} \Psi_a | = \langle \Psi_a | \hat{H}^+$$

$$w_a = \text{const.}$$

Dabei ist $\frac{d}{dt} w_a = 0$

Also:

$$i\hbar \dot{|\Psi_a\rangle} \langle \Psi_a |_{w_a} = \hat{H} |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a |_{w_a}$$

$$-i\hbar w_a |\Psi_a\rangle \langle \dot{\Psi}_a | = w_a |\Psi_a\rangle \langle \hat{H} \Psi_a | = w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a | \hat{H}^+$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a |) = \hat{H} |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a |_{w_a} - |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a | \hat{H} w_a$$

$$\Rightarrow i\hbar \sum_a \frac{\partial}{\partial t} (w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a |) = \sum_a (\hat{H} |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a |_{w_a} - |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a | \hat{H} w_a)$$

Somit folgt im Schrödingerbild (Voraussetzung für Gültigkeit der Schrödingergleichung im obigen Sinn für alle Kets):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{r} = [\hat{H}, \hat{r}]$$

Die Liouville von Neumann Gleichung für den Statistischen Operator !

Heisenbergsche Bewegungsgleichung

Sieht aus wie die obige, unterscheidet sich lediglich durch ein Vorzeichen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{r} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{r}]$$

Für einen beliebigen Operator !

Dies ist eine Bewegungsgleichung für Operatoren im heisenbergbild.

Die obige Gleichung dagegen ist die Liouville- Von Neumann Gleichung im Schrödingerbild !

Diese Bewegungsgleichung ist zentral für Betrachtungen der Quantenstatistik, da

$$\sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a | := \hat{r}$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{tr}(\hat{r} \hat{O})$$

Wie gewinnt man den statistischen Operator ?

Informationstheoretische festlegung des statistischen Operators !

- Keine Näherung für Gleichgewichtsstatistik > noch keine Gleichgewichtsstatistik !

Bisher: Volles zeitabhängiges Nichtgleichgewicht !

Quantenstatistik für dynamische Prozesse !

2.1 Das Unschärfemaß von $\sum_a w_a |\Psi_a\rangle\langle\Psi_a| := \hat{r}$

Wir suchen ein Maß dafür, wie weit $\sum_a w_a |\Psi_a\rangle\langle\Psi_a| := \hat{r}$ davon entfernt ist, einen reinen Zustand zu charakterisieren !

$$\sum_a w_a |\Psi_a\rangle\langle\Psi_a| := \hat{r}$$

$$w_i = 1$$

$$w_i = 0 \quad i \neq j$$

Das Unschärfemaß

$h(\hat{r})$ soll um so größer sein, je weiter wir vom reinen Zustand entfernt sind !

Definition:

$$h(\hat{r}) = -k \text{tr}(\hat{r} \ln \hat{r})$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$$

Die Boltzmannkonstante sichert hier die übliche Temperaturdefinition !

Eigenschaften des Unschärfemaßes:

$$h(\hat{r}) \geq 0$$

Verwende dazu

$$\hat{r} |r_m\rangle = r_m |r_m\rangle$$

als Eigenwertgleichung !

$$h(\hat{r}) = -k \text{tr}(\hat{r} \ln \hat{r})$$

Es gilt:

$$\hat{O} |EZ\rangle = E |EZ\rangle$$

$$f(\hat{O}) |EZ\rangle = f(E) |EZ\rangle$$

Für beliebige Operatoren und vernünftige Funktionen

SPurbildung über ein Eigensystem des statistischen Operators:

$$h(\hat{r}) = -k \text{tr}(\hat{r} \ln \hat{r}) = -k \sum_m \langle r_m | \hat{r} \ln \hat{r} | r_m \rangle = -k \sum_m r_m \ln r_m$$

$$1 \geq r_m \geq 0$$

$$\Rightarrow \ln r_m \leq 0$$

$$\Rightarrow h(\hat{r}) \geq 0$$

Speziell: reiner Zustand:

in

$$|\Psi_{a0}\rangle \text{ rein}$$

$$\Rightarrow h(\hat{r}) = 0$$

$$\Rightarrow w_{a0} = 1$$

$$w_{ai} = 1, i \neq 0$$

Das bedeutet:

$$(\hat{r}) = \sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a| = |\Psi_{a0}\rangle \langle \Psi_{a0}|$$

$$|\Psi_{a0}\rangle \langle \Psi_{a0}| r |r\rangle = r |r\rangle$$

Als Eigenwertproblem des statistischen Operators in einem reinen Zustand !

$$r = 1$$

$$|r\rangle = |\Psi_{a0}\rangle$$

Es existiert nur ein Eigenwert $\rightarrow$ auch nur ein Eigenzustand !

$\rightarrow |r\rangle = |\Psi_{a0}\rangle$ muss der einzige Eigenzustand sein !

$$h(\hat{r}_0) = -k \text{tr}(\hat{r}_0 \ln \hat{r}_0) = -k \langle r | \hat{r}_0 \ln \hat{r}_0 | r \rangle = r \ln r$$

$$r = 1$$

$$\Rightarrow r \ln r = 0$$

$$\Rightarrow h(\hat{r}_0) = 0$$

Umgekehrt : Völlige Gleichverteilung

Das Unschärfemaß wird maximal !

Wichtig:

Die Quantenstatistik stülpt über die QM- Statistik noch die klassische Statistik der w_a als Verteilung der Anfangsbedingungen (WSK- verteilung) der Anfangsbedingungen als Effekt der unbekannten Wechselwirkung mit der Umgebung !

Aber: Die WW mit der Umgebung selbst ist statistisch und zeitlich abhängig.

deshalb: Dynamik über Von Neumann- Gleichung !

Die Von Neumann- Gleichung kann als Definitionsgleichung für den statistischen Operator verstanden werden !

Vorlesung 31.10.2003

$$|\Psi_a\rangle : H|\Psi\rangle = e|\Psi\rangle$$

Schrödinger:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$$

$$i\hbar |\dot{\Psi}\rangle = H|\Psi\rangle$$

Quantenstatistik:

$$i\hbar \dot{\hat{r}} = [\hat{H}, \hat{r}]$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{tr}(\hat{r} \hat{O})$$

Eigenschaften des Unschärfemaßes:

$$h(\hat{r}) = -k \text{tr}(\hat{r} \ln \hat{r}) = -k \sum_m \langle r_m | \hat{r} \ln \hat{r} | r_m \rangle = -k \sum_m r_m \ln r_m$$

$$1 \geq r_m \geq 0$$

$$\Rightarrow \ln r_m \leq 0$$

$$\Rightarrow h(\hat{r}) \geq 0$$

$$h(\hat{r}_0) = 0$$

für einen reinen Zustand !

Reiner Zustand:

$$\hat{r}_0 = |\Psi_{a0}\rangle \langle \Psi_{a0}|$$

$$w_{a0} = 1$$

Völlige Unbestimmtheit

Ist gegeben mit $\hat{r}_n = \frac{1}{n} = \sum_a \frac{1}{n} |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a|$ wobei n die Dimension des Hilbertraumes angibt !

Denn :

$$\text{tr}(\hat{O} \hat{r}) = \sum_{i=1}^n \langle i | \frac{1}{n} \hat{O} | i \rangle = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \langle i | \hat{O} | i \rangle = \sum_{i=1}^n w_i \langle i | \hat{O} | i \rangle$$

Somit sind in diesem Fall alle w_i identisch, also sind die Zustände alle gleichverteilt !

➔ Das ist völlige Unbestimmtheit !

Das Unschärfemaß bei Gleichverteilung

$$h(\hat{r}_n) = -k \sum_{i=1}^n \langle i | \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} | i \rangle = -k \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle i | \ln \frac{1}{n} | i \rangle = k \frac{1}{n} \ln n \sum_{i=1}^n \langle i | i \rangle$$

$$\sum_{i=1}^n \langle i | i \rangle = n$$

$$\Rightarrow h(\hat{r}_n) = k \ln n$$

Andere Operatoren

Jeder andere Operator hat ein kleineres Unschärfemaß als $\hat{r}_n$:

$$h(\hat{r}) \leq h(\hat{r}_n) = k \ln n$$

Als:

$$also : h(\hat{r}) \leq k \ln n$$

Nun:

$$h(\hat{r}) = -k \text{tr}(\hat{r} \ln \hat{r}) = -k \sum_{m=1}^n \langle r_m | \hat{r} \ln \hat{r} | r_m \rangle$$

$$\hat{r} | r_m \rangle = r_m | r_m \rangle$$

$$\Rightarrow h(\hat{r}) = -k \sum_{m=1}^n r_m \ln r_m = k \sum_{m=1}^n r_m \ln \frac{1}{r_m} = k \sum_{m=1}^n r_m \ln \frac{n}{nr_m} = k \left(\sum_{m=1}^n r_m \ln n + r_m \ln \frac{1}{nr_m} \right)$$

$$\sum_{m=1}^n r_m = 1$$

$$\ln x \leq x - 1$$

$$\Rightarrow k \left(\sum_{m=1}^n r_m \ln \frac{1}{nr_m} \right) \leq k \sum_{m=1}^n r_m \left(\frac{1}{nr_m} - 1 \right) = k \left(\sum_{m=1}^n \frac{1}{n} - \sum_{m=1}^n r_m \right)$$

$$\sum_{m=1}^n r_m = 1$$

$$\sum_{m=1}^n \frac{1}{n} = 1 \Rightarrow k \left(\sum_{m=1}^n \frac{1}{n} - \sum_{m=1}^n r_m \right) = k(1 - 1) = 0 \Rightarrow k \left(\sum_{m=1}^n r_m \ln \frac{1}{nr_m} \right) \leq 0$$

$$\Rightarrow h(\hat{r}) \leq k \sum_{m=1}^n r_m \ln n$$

$$\sum_{m=1}^n r_m = 1 \Rightarrow h(\hat{r}) \leq k \ln n$$

All diese Eigenschaften erfüllen alle Forderungen, die wir an ein Unschärfemaß stellen.

Somit: $h(\hat{r})$ ist sinnvolles Unschärfemaß !

3. Der Generalisierte Kanonische Statistische Operator

3. Der Generalisierte Kanonische Statistische Operator

Bisher: bestimme $h(\hat{r})$ aus $\hat{r}$

Jetzt:

Mit Hilfe von $h(\hat{r})$ wollen wir $\hat{r}$ bestimmen.

Das Ziel ist $tr(\hat{O}\hat{r})$ als Erwartungswert einer Observablen

Statistische Physik:

Gewinnung makroskopischer Information, also Messergebnissen makroskopischer Observablen.

Dazu müssen jedoch einige makroskopische Observablen festgelegt werden:

Beispiel: $\hat{H}, \hat{P}, \hat{M}$

als Operatoren für Energie, Magnetisierung, Polarisation ...

Damit kann ein Satz von Observablen gewonnen werden, um das System vollständig zu charakterisieren !

Dieser Satz von Observablen heißt Beobachtungsebene $\{\bar{G}_n\}$

Beispiel:

$$\{\hat{H}, \hat{P}, \hat{M}\}$$

Natürlich sind die $\{\bar{G}_n\}$ nur ein kleiner Teil der möglichen Observablen und unterliegen ebenso statistischen Schwankungen ! (als makroskopische Größen)

Forderungen

Zur Bestimmung von $\hat{r}$ unter Berücksichtigung der Beobachtungsebene $\{\bar{G}_n\}$:

Erstens:

$$\langle \bar{G}_0 \rangle = tr\{\hat{r}\bar{G}_0\}$$

$$tr\{\hat{r}\} = 1$$

Dies reicht jedoch nicht aus, um den statistischen Operator zu bestimmen !

Wir verwenden noch als vorurteilsfreies Kriterium zur Bestimmung von $\hat{r}$:

$$h(\hat{r}) \text{ maximal bei Gleichverteilung unter der gleichzeitigen Bedingung } \begin{cases} \langle \bar{G}_0 \rangle = tr\{\hat{r}\bar{G}_0\} \\ tr\{\hat{r}\} = 1 \end{cases}$$

Mit einer anderen Wahl als $h(\hat{r})$ maximal würde man mehr Information verlangen, als durch die Festlegung der Beobachtungsebene entsteht.

Also:

Nach Wahl der Beobachtungsebene bleibt uns nichts anderes als die Gestattung, dass die Unschärfe maximal wird. Wir müssen von Gleichverteilung ausgehen, um nicht mehr Information zu fordern als tatsächlich entsteht !

(Youngsches Prinzip der maximalen Unschärfe)

Der Operator

$$\hat{r} := \hat{R},$$

der folgende Bedingungen erfüllt:

$$\langle \bar{G}_0 \rangle = tr\{\hat{r}\bar{G}_0\}$$

$$tr\{\hat{r}\} = 1$$

$$h(\hat{r}) \text{ maximal}$$

ist der GENERALISIERTE KANONISCHE STATISTISCHE OPERATOR
GKSO

Es gilt für den GKSO:

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = \frac{e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)}$$

Dies ist verallgemeinert und gilt auch für zeitabhängige Phänomene und im Nichtgleichgewicht !

Die l_n sind Lagrangemultiplikatoren !.

Diese sind noch zu bestimmen !

Sie werden dann über physikalische Argumente bestimmt !

Ein typisches Beispiel ist die Temperatur !

Wir Nennen den Nenner des GKSO

also

$$Z = \text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right) \text{ die generalisierte Zustandssumme } Z$$

es gilt:

$$\langle \bar{G}_n \rangle = \text{tr} \left(\frac{e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)} \bar{G}_n \right) = \frac{1}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)} \text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \bar{G}_n \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial l_n} = -\frac{\partial}{\partial l_n} \ln(Z)$$

Also: Die Zustandssumme bestimmt die makroskopische Observable !

Beweis für die Richtigkeit von

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = \frac{e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)}$$

Über die erfüllten Eigenschaften

$$\langle \bar{G}_0 \rangle = \text{tr} \{ \hat{r} \bar{G}_0 \}$$

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

$$h(\hat{r}) \text{ maximal}$$

Das Unschärfemaß

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = \frac{e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n}$$

$$\ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = -\sum_n l_n \bar{G}_n - \ln Z$$

$$\text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) = \text{tr} \left(-\sum_n l_n \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \bar{G}_n - \ln Z \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right)$$

$$= -\sum_n l_n \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \bar{G}_n \right) - \ln Z \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right)$$

$$\text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) := 1$$

$$\Rightarrow \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) = -\sum_n l_n \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \bar{G}_n \right) - \ln Z$$

Betrachte einen anderen statistischen Operator:

$$\text{tr} \left(\hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) = \text{tr} \left(-\sum_n l_n \hat{r} \bar{G}_n - \ln Z \hat{r} \right)$$

$$= -\sum_n l_n \text{tr} \left(\hat{r} \bar{G}_n \right) - \ln Z \text{tr} \left(\hat{r} \right)$$

$$\text{tr} \left(\hat{r} \right) := 1$$

$$\Rightarrow \text{tr} \left(\hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) = -\sum_n l_n \text{tr} \left(\hat{r} \bar{G}_n \right) - \ln Z$$

$$\text{tr} \left(\hat{r} \bar{G}_n \right) = \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \bar{G}_n \right) = \langle \bar{G}_n \rangle$$

$$\Rightarrow \text{tr} \left(\hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) = \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right)$$

$$\Rightarrow \text{tr} \left(\hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) - \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) = 0$$

Zu zeigen:

$$\text{tr} \left(\hat{r} \ln \hat{r} \right) - \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) \geq 0$$

$$\text{tr} \left(\hat{r} \ln \hat{r} \right) - \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right) = \text{tr} \left(\hat{r} \ln \hat{r} \right) - \text{tr} \left(\hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \right)$$

Verwende:

$$\hat{r}|r_m\rangle = r_m|r_m\rangle$$

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}|s_m\rangle = s_m|s_m\rangle$$

$$tr(\hat{r} \ln \hat{r}) - tr(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) = tr(\hat{r} \ln \hat{r}) - tr(\hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}})$$

$$\Rightarrow tr(\hat{r} \ln \hat{r}) - tr(\hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) = \sum_m \langle r_m | \hat{r} \ln \hat{r} | r_m \rangle - \sum_m \langle r_m | \hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} | r_m \rangle$$

$$= \sum_m r_m \ln r_m - \sum_m r_m \langle r_m | \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} | r_m \rangle$$

$$\sum_n |s_n\rangle\langle s_n| = 1$$

$$\Rightarrow \sum_m r_m \ln r_m - \sum_m r_m \langle r_m | \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} | r_m \rangle = \sum_{m,n} \left[\langle r_m \| s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle r_m \ln r_m - r_m \langle r_m | \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} | s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle \right] =$$

$$= \sum_{m,n} \left[\langle r_m \| s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle r_m \ln r_m - r_m \langle r_m | \ln s_n | s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle \right]$$

$$= \sum_{m,n} \left[\langle r_m \| s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle r_m \ln r_m - r_m \ln s_n \langle r_m \| s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle \right] = \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 r_m (\ln r_m - \ln s_n) \right]$$

Nun:

$$\sum_{m,n} \left[\langle r_m \| s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle r_m \ln r_m - r_m \ln s_n \langle r_m \| s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle \right] = \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 r_m (\ln r_m - \ln s_n) \right]$$

$$= - \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 r_m \left(\ln \frac{s_n}{r_m} \right) \right]$$

$$\ln x \leq x - 1$$

$$- \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 r_m \left(\ln \frac{s_n}{r_m} \right) \right] \geq - \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 r_m \left(\frac{s_n}{r_m} - 1 \right) \right] = - \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 (s_n - r_m) \right]$$

$$= - \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 (s_n - r_m) \right]$$

$$Da \left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 = \langle r_m \| s_n \rangle \langle s_n \| r_m \rangle = \langle s_n \| r_m \rangle \langle r_m \| s_n \rangle \Rightarrow \sum_{m,n} \left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 = 1$$

$$- \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 r_m \left(\ln \frac{s_n}{r_m} \right) \right] \geq - \sum_{m,n} [(s_n - r_m)] = - \left(\sum_n s_n - \sum_m r_m \right) = 1 - 1 = 0$$

$$\Rightarrow - \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m \| s_n \rangle \right|^2 r_m \left(\ln \frac{s_n}{r_m} \right) \right] \geq 0$$

Also:

$$\begin{aligned}
tr(\hat{r} \ln \hat{r}) - tr(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) &= tr(\hat{r} \ln \hat{r}) - tr(\hat{r} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) = - \sum_{m,n} \left[\left| \langle r_m | s_n \rangle \right|^2 r_m \left(\ln \frac{s_n}{r_m} \right) \right] \geq 0 \\
\Rightarrow -ktr(\hat{r} \ln \hat{r}) + ktr(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) &\leq 0 \\
\Rightarrow -ktr(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) &\geq -ktr(\hat{r} \ln \hat{r}) \\
\Rightarrow h(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) &\geq h(\hat{r})
\end{aligned}$$

Also:

$$h(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}})$$

Nimmt für einen statistischen Operator $\hat{r} = \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}$ ein Maximum an unter der Nebenbedingung

$$\begin{aligned}
\langle \bar{G}_n \rangle &= tr(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \bar{G}_n) = tr(\hat{r} \bar{G}_n) \\
tr(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) &= 1
\end{aligned}$$

Der GKSO war generalisiert als Operator, der die Dynamik auf die Dynamik mikroskopischer Größen beschränkt.

Die Relation $h(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) \geq h(\hat{r})$ drückt den Informationsverlust bei Reduktion der Dynamik auf makroskopische Größen $\{\bar{G}_n\}$ aus.

Wann ist eine solche Beobachtungsebene repräsentativ ?
behauptung:

$$(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}})$$

ist mit $\{\bar{G}_n\}$ ebenfalls festgelegt, wenn auch noch $tr(\hat{F} \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) \hat{F} \neq \bar{G}_n$
hinreichend genau bestimmt werden kann:

$$tr(\hat{F} \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) \approx tr(\hat{F} \hat{r})$$

Vorlesung 5.11.2002

4. Projektoren als Beobachtungsebene

4.1 Wahrscheinlichkeitsverteilung, GKSO, Zustandssumme

Werden von einer Observablen $\hat{F}$ die Wahrscheinlichkeiten $w_{\hat{F}}$ aller Eigenwerte von F zur Charakterisierung des Systems gewählt:

$$\hat{F} |u_{Fm}\rangle = F |u_{Fm}\rangle$$

mit dem Entartungsgrad dF $\rightarrow \mu$. ter Eigenvektor im Eigenraum von F

Wählt man also diese Wahrscheinlichkeiten als Systemcharakteristik, so sind die Projektoren

$$|F\rangle\langle F| = \sum_m |u_{Fm}\rangle\langle u_{Fm}| \text{ eine Beobachtungsebene}$$

Es existieren bei Entartung mehrere Zustände zu einem Eigenwert. Das heißt:
Die Messung selbst legt den Zustand gar nicht fest !

Beispiel:

$$\hat{F} = H :$$

Mit beliebiger Wahrscheinlichkeitsverteilung w_E , mit w_E als Wahrscheinlichkeit, die Energie E zu messen !

Also:

$H|u\rangle = E|u\rangle$ (Hier ohne Rücksicht auf Entartung wie im Wasserstoff)

Sei nun also eine Beobachtungsebene gewählt, nämlich die Ebene: WSK des Auftretens von messungen.
So können wir Projektoren als Beobachtungsebene wählen !

Sei $w_{\hat{F}}$ die WSK des Auftretens von F als Messwert:

$$F = \langle \hat{F} \rangle = \text{tr}(\hat{r}|F\rangle\langle F|)$$

Mit

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = \frac{e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)}$$

folgt:

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \frac{e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|} \right)} = \frac{e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|}}{Z}$$

MERKE:

Beim rechnen mit Operatoren sind alle Funktionen der Operatoren als Potenzreihe auszudrücken. → Reduktion des problems von Funktionen von Operatoren auf das mehrfache Anwenden dieser Operatoren !

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \frac{e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|}}{Z} = \frac{1}{Z} \left(1 - \sum_F l_F |F\rangle\langle F| + \frac{1}{2} \left(\sum_F l_F |F\rangle\langle F| \right)^2 + \dots \right)$$

$$\left(\sum_F l_F |F\rangle\langle F| \right)^2 = \sum_F l_F |F\rangle\langle F| \sum_{F'} l_{F'} |F'\rangle\langle F'|$$

$$|F\rangle\langle F| |F'\rangle\langle F'| = d_{FF'} |F\rangle\langle F|$$

Mit Entartung:

$$|F\rangle\langle F| |F'\rangle\langle F'| = \sum_{m,m'} |u_{Fm}\rangle\langle u_{Fm}| |u_{F'm'}\rangle\langle u_{F'm'}| = d_{mm'} d_{FF'} \sum_m |u_{Fm}\rangle\langle u_{Fm}|$$

$$= |F\rangle\langle F| d_{FF'}$$

$$\Rightarrow \left(\sum_F l_F |F\rangle\langle F| \right)^2 = \sum_F l_F^2 |F\rangle\langle F|$$

Somit folgt für einen GKSO, der über Wahrscheinlichkeiten von messergebnissen charakterisiert ist und damit projektoren als beobachtungsebene wählt:

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \frac{e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|}}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_F \left(1 - l_F + \frac{1}{2} (l_F)^2 + \dots \right) |F\rangle\langle F| = \frac{1}{Z} \sum_F e^{-l_F} |F\rangle\langle F|$$

Mit der Zustandssumme Z und den Lagrangemultiplikatoren

$$l_F.$$

Beide jedoch sind noch unbestimmt !

Bestimmung von Z:

$$\begin{aligned}
 Z &= \text{tr} \left(e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|} \right) = \text{tr} \left(\sum_F e^{-l_F} |F\rangle\langle F| \right) = \sum_F e^{-l_F} \text{tr}(|F\rangle\langle F|) \\
 \text{tr}(|F\rangle\langle F|) &= \sum_{F',m'} \langle u_{F'm'} | \sum_m |u_{Fm}\rangle\langle u_{Fm}| |u_{F'm'}\rangle \\
 \sum_m |u_{Fm}\rangle\langle u_{Fm}| &= |F\rangle\langle F| \\
 \sum_{F',m'} \langle u_{F'm'} | \sum_m |u_{Fm}\rangle\langle u_{Fm}| |u_{F'm'}\rangle &= d_{mm'} d_{FF'} \sum_{F',m'} \langle u_{F'm'} | \sum_m |u_{Fm}\rangle = \sum_m 1 = d_F
 \end{aligned}$$

Es bleibt nur noch die Summe über die Entartungen übrig !

Diese ist aber gleich dem Entartungsgrad !

Also:

$$Z = \sum_F e^{-l_F} \text{tr}(|F\rangle\langle F|) = d_F \sum_F e^{-l_F}$$

Die Spur eines Projektors auf einen Eigenzustand einer Observablen ist gleich der Dimension des Eigenraums der Observablen zu diesem Zustand !

Also

$$\begin{aligned}
 \hat{R}_{|F\rangle\langle F|} &= \frac{e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|}}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_F e^{-l_F} |F\rangle\langle F| \\
 \Rightarrow \text{tr}(\hat{R}_{|F\rangle\langle F|}) &= \text{tr} \left(\frac{e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|} \right)} \right) = \frac{\text{tr} \left(e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|} \right)}{\text{tr} \left(e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|} \right)} = 1
 \end{aligned}$$

ergibt sich trivial !

Bestimmung der Lagrangeparameter

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \frac{e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|}}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_F e^{-l_F} |F\rangle\langle F|$$

$$Z = d_F \sum_F e^{-l_F}$$

$$\Rightarrow w_F = \frac{1}{Z} \text{tr} \left(e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|} |F\rangle\langle F| \right) = \text{tr} \left(\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} |F\rangle\langle F| \right) = \langle F | \hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} | F \rangle$$

$$\text{tr} \left(e^{-\sum_F l_F |F\rangle\langle F|} |F\rangle\langle F| \right) = e^{-l_F} d_F$$

$$\Rightarrow w_F = \frac{1}{Z} e^{-l_F} d_F$$

$$\Rightarrow l_F = -\ln \frac{Z \cdot w_F}{d_F}$$

Also folgt für die Bestimmung des GKSO

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \frac{1}{Z} \sum_F \frac{Z \cdot w_F}{d_F} |F\rangle\langle F| = \sum_F \frac{w_F}{d_F} |F\rangle\langle F|$$

Ende:

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \sum_F \frac{w_F}{d_F} |F\rangle\langle F|$$

der generalisierte Kanonische Statistische Operator für den Fall der projektoren $\{|F\rangle\langle F|\}$

Problem: Bei mehr als einem Eigenzustand braucht man den Entartungsgrad d_F und die Wahrscheinlichkeit für einen Projektor $|F\rangle\langle F|$, nämlich w_F

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \frac{1}{Z} \sum_F e^{-l_F} |F\rangle\langle F| = \sum_F \frac{w_F}{d_F} |F\rangle\langle F|$$

Der Ausdruck

$$\sum_F \frac{w_F}{d_F} |F\rangle\langle F|$$

entspricht einer statistischen Überlagerung von Projektoren, die auf entartete Zustände projizieren (d_F) und die auf gemischte Zustände projizieren (w_F).

w_F charakterisiert die WSK des Auftretens eines bestimmten messwertes in einem gemischten Zustand

d_F charakterisiert die Entartung des Zustandes, das heißt wie viele weitere Projektoren es gäbe auf Zustände, die das gleiche Messergebnis geliefert hätten !

Bemerkungen

A) Der reine Zustand:

$$w_{F0} = 1$$

$$\hat{R}_{|F\rangle\langle F|} = \frac{|F_0\rangle\langle F_0|}{d_{F_0}}$$

Dabei ist d_{F_0} der Entartungsgrad des Eigenwertes F_0 (nicht notwendigerweise 1!)

Remember:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \langle \hat{O} \rangle$$

$$\hat{O} := |F\rangle\langle F|$$

$$\Rightarrow \langle \hat{O} \rangle = \langle |F\rangle\langle F| \rangle = w_F = \langle \Psi | F \rangle \langle F | \Psi \rangle = |\langle F | \Psi \rangle|^2$$

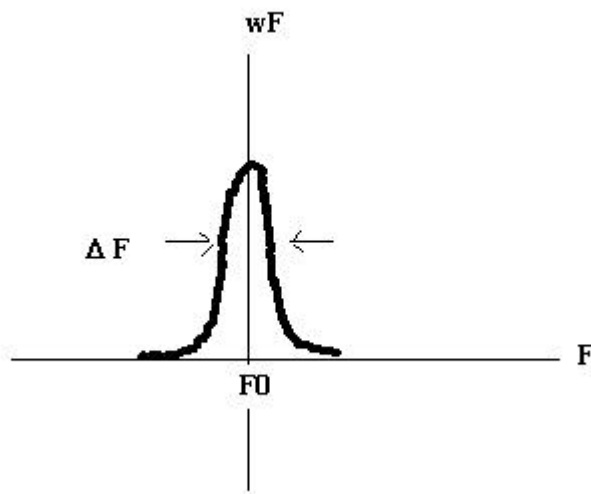
Die Erwartungswerte von Projektoren sind gleich den Wahrscheinlichkeiten, diesen Zustand zu finden !

$|\langle \Psi | F_0 \rangle|^2$ ist die WSK für Ψ in F_0 ohne Aussage über die Entartung !

$$\hat{R}_{|F\rangle\langle F|} = \frac{|F_0\rangle\langle F_0|}{d_{F_0}} = \frac{1}{d_{F_0}} \sum_{m=1}^{d_{F_0}} |u_{F_0 m}\rangle\langle u_{F_0 m}|$$

B) Gemischter Zustand in einem makroskopischen System:

In makroskopischen Systemen gilt



$\Delta F \ll F_0$ (Grenzwertsatz).

Das heißt, die Messwerte von F liegen in einem kleinen Intervall ΔF um F_0 .

C) Extraktion von Information über w_F .

$$w_F = \frac{d_F}{\sum_{F' \text{ in } \Delta F} d_{F'}}$$

Dies ist unsere bekannte Wahrscheinlichkeitsdefinition falls F in ΔF liegt,

Nun:

$\sum_{F' \in \Delta F} d_{F'}$ ist die Zahl der durchgeführten messungen !

d_F ist die Zahl der Treffer von F

ansonsten gilt: $w_F = 0$.

Der AU Ausdruck $w_F = \frac{d_F}{\sum_{F' \in \Delta F} d_{F'}}$ ist hier zu verstehen als Anzahl der möglichen Zustände im Erwartungswert F

geteilt durch die Summe aller möglichen Zustände.

Dies entspricht exakt der Wahrscheinlichkeit, wenn die Verteilung w_F rechteckig ist.

w_F wurde also durch ein rechteck approximiert !

Dies ist zulässig, da bereits gezeigt wurde, dass eine Folge von Rechteckfunktionen für $N \rightarrow$ unendlich genauso wie eine Folge von Normalverteilungen etc... für $N \rightarrow$ unendlich gegen die Deltafunktion läuft $\rightarrow$ im Unendlichen keine Einschränkung ,mehr.

Gute Näherung für große N.

FÜR $w_F = \frac{d_F}{\sum_{F' \in \Delta F} d_{F'}}$, falls F in ΔF , 0 sonst

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \frac{\sum_{F'} |F'\rangle\langle F'|}{\sum_{F'} d_{F'}}$$

$$Z = \sum_{F'} d_{F'}$$

ist die Zustandssumme

Das bedeutet unter der Annahme FÜR $w_F = \frac{d_F}{\sum_{F' \in \Delta F} d_{F'}}$, falls F in ΔF , 0 sonst

sind $\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}}$ und Z spezialisiert auf die gegebene Darstellung.

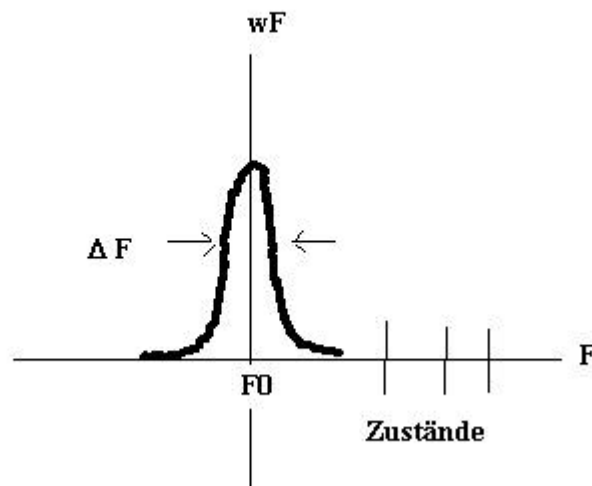
$$\hat{R}_{\{\Delta F\}} = \frac{\sum_{F'} |F'\rangle\langle F'|}{\sum_{F'} d_{F'}}$$

Man schreibt deshalb

$$Z_{\Delta F} = \sum_{F'} d_{F'}$$

Die Zustandssumme ist tatsächlich die Summe der Zustände, die im Intervall ΔF liegen.

Natürlich existieren auch Zustände außerhalb der verteilung:



Aber:

Wir haben makroskopische Randbedingungen !

d) Warum ist die Zustandssumme richtig ?

Z ist zentrale Größe bei der Bestimmung von makroskopischen Gesetzen, beispielsweise beim idealen Gas !

Schema der statistischen Physik:

- Nimm das mikroskopische System
- -> zähle die Zustände -> kreierte die Zustandssumme
- -> Leite von der Zustandssumme Z die thermodynamischen Potenziale ab (Berechnung oder Definition)
- -> Differenziere die thermodynamischen Potenziale
- -> bestimme darüber die kalorische/ thermische Zustandsgleichung !
- -> Bestimme makroskopische Gesetze !

➔ Dies ist das Schema der stationären Thermodynamik !

Mit der Von- Neumann Gleichung kann schließlich auch der zeitabhängige Fall einbezogen werden (zeitabhängige Felder)

Hier: Mikrokanonische Verteilung:

$$\hat{R}_{\{|F\rangle\langle F|\}} = \sum_F w_F \frac{|F\rangle\langle F|}{d_F}$$

$$w_F = \frac{d_F}{\sum_{F' \text{ in } \Delta F} d_{F'}}$$

$$\hat{R}_{\{\Delta F\}} = \frac{\sum_{F'} |F'\rangle\langle F'|}{\sum_{F'} d_{F'}}$$

$$Z_{\Delta F} = \sum_{F'} d_{F'}$$

Also: Wir sehen: In der mikrokanonischen Verteilung fehlt in der Zustandssumme die Exponentialfunktion !
Ausgehend von der mikrokkanonischen Betrachtung konnten wir uns Projektoren wählen, die auf die Zustände projizieren, deren Wahrscheinlichkeiten der Eigenwerte als Messwert wir kennen.

Geht man davon aus, so kann man die Exponentialfunktion als Reihe entwickeln und dann zwischen Zustandssumme und $\exp(\text{projektoren})$ kürzen.

Dadurch verschwindet die Exponentialfunktion !

Wählen wir $\hat{F} = \hat{H}$, so nennt man w_E die MIKROKANONISCHE VERTEILUNG

$$w_E = \frac{d_E}{\sum_{E'} d_{E'}}$$

Falls die Energie E in einem kleinen Intervall ΔE um $\langle \hat{H} \rangle$ liegt !

Falls die Energie nicht in ΔE um $\langle \hat{H} \rangle$ liegt !, so ist $w_E = 0$

Bemerkung

w_E ist Ausdruck des grundlegenden Postulats der Gleichgewichtsstatistik
in mikroskopischen Systemen ist nur eine schwache Abhängigkeit von ΔE zu finden (in Z)
man gibt sich üblicherweise die Energie fest vor (abgeschlossenes System).

Bei anderen Ensembles kann man sich auch die Temperatur vorgeben. Dann wird manches einfacher. Die Zustandssumme besteht wieder aus den Exponentialfaktoren mit den Lagrangeparametern !

Also:

Ein Mikrokanonisches System ist ein System, bei dem man sich die Energie fest vorgibt ! Die Abhängigkeit von ΔE ist schwach !

Es gibt die verschiedensten Theorien der Statistik.

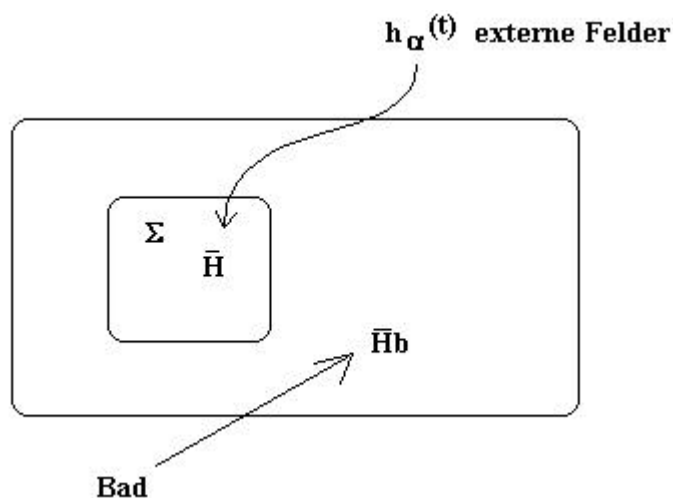
Von Neumann- Gleichung

→ Mastergleichungen

→ Ratengleichungen der Laserphysik

5. Hierarchie der Beschreibungen der statistischen Physik

5.1 Allgemeine Beschreibung / Dichtematrixtheorie



Ein System Σ (SIGMA) befindet sich unter der Wechselwirkung mit externen Feldern h_a und mit der Umgebung !

$$\hat{H}_{ges} = \hat{H} + \hat{H}_b + \hat{H}_{SB}$$

$$\hat{H} = \hat{H}(h_a(t))$$

Dabei beschreiben

$\hat{H}_b$ den Hamiltonian des Bades und $\hat{H}_{SB}$ die Wechselwirkung zwischen Bad und System !

Uns interessiert natürlich nur die Veränderung von Σ .

Wir haben an Wellenfunktionen:

Für das System.

$$|n\rangle$$

Für das Bad:

$$|b\rangle$$

Seien jeweils vollständige Systeme !

→ Jede beliebige Wellenfunktion kann als Linearkombination der produktzustände zwischen Hilbertraum des Systems und des Bades ausgedrückt werden:

jede beliebige: w_F :

$$|c\rangle = \sum_{n,b} c_{nb}(t) |n\rangle \otimes |b\rangle$$

Wie sieht $\langle \hat{O} \rangle = \langle c | \hat{O} | c \rangle$ aus ?

Nun: Es steckt ja auch der Zustand der Umgebung im Zustand, in dem hier gemittelt wird.

Man kann also $\langle \hat{O} \rangle = \langle c | \hat{O} | c \rangle$ nur ausrechnen, wenn man die Wellenfunktion des gesamten Universums kennen würde !

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{n,n',b,b'} c_{n'b'}^*(t) c_{nb}(t) \langle n' | \otimes \langle b' | \hat{O} | b \rangle \otimes |n\rangle$$

Vorteil: nehmen wir an: $\hat{O}$ wirkt nur im System und nicht im Bad:

Bsp: $\hat{O}$ ist der Polarisationsoperator. Daneben sei ein Bad gegeben, das Kristallschwingungen anmacht !

Aber: Uns interessiert nur die Polarisation im System !

Wir interessieren uns alleine für Systemobservablen !

$$\Rightarrow \langle \hat{O} \rangle = \sum_{n,n'} \sum_b c_{n'b}^*(t) c_{nb}(t) \langle n' | \hat{O} | n \rangle$$

$$\sum_b c_{n'b}^*(t) c_{nb}(t) := r_{nn'}$$

$$\Rightarrow \langle \hat{O} \rangle = \sum_{n,n'} r_{nn'} \langle n' | \hat{O} | n \rangle$$

Das heißt: Die Umgebung entspricht Außerdiagonalelementen der Dichtematrix. Die Umgebung steckt aber alleine nur noch in der Dichtematrix. Nicht mehr im Erwartungswert !

Also: Die Dichtematrix liefert uns Info über die Umgebung !

Bleibt zu zeigen:

$$r_{nn'} = \langle n' | \hat{r} | n \rangle$$

Sprich: sind die Entwicklungskoeffizienten wirklich die Außerdiagonalelemente des statistischen Operators ?

Kann man den Einfluss der Umgebung gänzlich in der Dichtematrix finden ?

Das würde bedeuten: Mit der Dichtematrix ist die Physik vollständig bestimmt !

Wichtig:

Von den generalisierten kanonischen statistischen Observablen (Projektoren der Beobachtungsebene) kommen wir zu Wahrscheinlichkeiten für Auftreten der Observablen, die nicht vorgegeben sind! (Die WSK)

Dann:

Als Grenzfall mikrokanonische Verteilung!

→ statistische Gleichgewichtsverteilung mit Vorgabe einer festen Größe, nämlich der Energie!!

Vorlesung 7.11.2002

$$w_F = \frac{d_F}{\sum_{F' \in \Delta F} d_{F'}} = \frac{e^{-l_F}}{\sum_{F' \in \Delta F} d_{F'}}$$

$$\hat{R}_{\{\Delta F\}} = \frac{\sum_{F'} |F'\rangle \langle F'|}{\sum_{F''} d_{F''}}$$

$$Z_{\Delta F} = \sum_{F''} d_{F''}$$

$$Z = \sum_{F'} d_{F'}$$

Somit kann man den Formalismus der Beobachtungsebene auffassen als $e^{-l_F} = 1$

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \langle c | \hat{O} | c \rangle = \sum_{n, n', b, b'} c_{n'b}^*(t) c_{nb}(t) \langle n' | \otimes \langle b' | \hat{O} | b \rangle \otimes | n \rangle \rangle \\ &= \sum_{n, n'} \sum_b c_{n'b}^*(t) c_{nb}(t) \langle n' | \hat{O} | n \rangle \\ &= \sum_{n, n'} r_{nn'} \langle n' | \hat{O} | n \rangle = \sum_{n, n'} \langle n | \hat{r} | n' \rangle \langle n' | \hat{O} | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{r} \hat{O} | n \rangle = \text{tr}(\hat{r} \hat{O}) \end{aligned}$$

Also fordern wir aus Konsistenzgründen:

$$\sum_b c_{n'b}^*(t) c_{nb}(t) = r_{nn'} = \langle n | \hat{r} | n' \rangle$$

Also:

Wenn $r_{nn'}$ bekannt, so können die quantenstatistischen Erwartungswerte berechnet werden!

Wir wissen:

$$\sum_b c_{n'b}^*(t) c_{nb}(t) = r_{nn'} = \langle n | \hat{r} | n' \rangle$$

$$\hat{r} = \sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a|$$

Aber:

$$\sum_b c_{n'b}^*(t) c_{nb}(t) = r_{nn'} = \langle n | \hat{r} | n' \rangle$$

ist hermitesch

Satz

Operatoren, denen hermitesche Matrizen zugeordnet werden können, sind immer diagonalisierbar !

Aber:

$$\hat{r} = \sum_a w_a |\Psi_a\rangle \langle \Psi_a|$$

fordert nichts anderes als die Existenz einer spektralen Darstellung, für die Diagonalisierbarkeit bereits hinreichend ist !

Dabei sind w_a gerade die Eigenwerte des statistischen Operators !

Nur:

$|\Psi_a\rangle$ sind noch unklar !

Diese Funktionen müssen jedoch Funktionen alleine des Systems sein, da ja über die Umgebung absummiert wurde:

$$\sum_b \Rightarrow i\hbar |\dot{\Psi}_a\rangle = \hat{H} |\Psi_a\rangle$$

$$\hat{H} = \hat{H}_\Sigma$$

Also ist $|\Psi_a\rangle$ ein reiner Zustand des Systems ! w_a sind dagegen im Wesentlichen durch die Umgebung vorgegeben !

Wie bekommt man w_a ?

Bemerkung

$$\text{Aus } i\hbar |\dot{\Psi}_a\rangle = \hat{H} |\Psi_a\rangle \Rightarrow i\hbar \hat{r} = [\hat{H}, \hat{r}]$$

➔ Die Von-Neumann-Gleichung ist die Verallgemeinerung der Schrödingergleichung für ein System, das von seiner Umgebung beeinflusst wird !

a) Beispiel: Für $|\Psi_a\rangle, \hat{r}$:

Annahme:

$$\hat{H} |n\rangle = e_n |n\rangle$$

$$h_a(t) = 0$$

Seien 2 Zustände gegeben:

$$|n_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|n_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

2-atomige Zustände

oder: Polarisations-eigenschaft von Licht !

$$|\Psi_a\rangle = a |n_1\rangle + b |n_2\rangle$$

ist ein allgemeiner reiner Zustand !

Für den statistischen Operator gilt dann:

$$\hat{r} = \sum_a w_a |\Psi_a\rangle\langle\Psi_a| = |\Psi_a\rangle\langle\Psi_a|$$

für reinen Zustand !

$$\hat{r}_{rein} = |\Psi_a\rangle\langle\Psi_a| = (a|n_1\rangle + b|n_2\rangle)(a^*\langle n_1| + b^*\langle n_2|) = a^*a|n_1\rangle\langle n_1| + b^*b|n_2\rangle\langle n_2|$$

Mit der Normierungsbedingung $a^2+b^2=1$

Die statistische Physik legt in gemischten Zuständen dann Wahrscheinlichkeiten über a und b

Spezielle reine Zustände wären

$$a = 1$$

$$b = 0 \Rightarrow \hat{r}_{rein} = |n_1\rangle\langle n_1|$$

Basiszustand !

Aber auch:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow \hat{r}_{rein} = \frac{1}{2}|n_1\rangle\langle n_1| + \frac{1}{2}|n_2\rangle\langle n_2|$$

Aber auch alle anderen Kombinationen sind reine Zustände.

Dagegen gewinnen wir als statistischen Operator in gemischten Zuständen:

$$\hat{r} = \sum_a w_a |\Psi_a\rangle\langle\Psi_a| = w_1|n_1\rangle\langle n_1| + w_2|n_2\rangle\langle n_2|$$

Die Überlagerung der möglichen Kombinationen von a und b (die nun nicht mehr bekannt ist) steckt nun in den Wahrscheinlichkeiten w_1/w_2

Das heißt:

Es sind alle möglichen Linearkombinationen von a_1 und a_2 mit der jeweils gewichteten WSK vertreten .

Natürlich:

$$\sum_{a=1}^2 w_a = 1$$

$$w_1 = \frac{1}{2} = w_2$$

Als ein mögliches Beispiel !

Die w_a müssen von der statistischen Physik geklärt werden !

Gemischter Zustand, wie "gemischtes Licht" heißt: Die Polarisation ist statistisch. Es ist keine Aussage über den Polarisationszustand einzelner Photonen möglich !

Die statistische Physik sucht die w_a !

b) Gleichgewicht

$$\text{WSK, das System in einem Eigenzustand } |n\rangle \Rightarrow \hat{H}|n\rangle = e_n|n\rangle$$

$$h_a(t) = 0$$

zu finden. Wieder sollen keine externen Felder wirken !

$$w_n = \text{tr}(\hat{r}|n\rangle\langle n|) = \text{const}$$

Also:

$w_n \neq w_n(t)$, so ist das Gleichgewicht definiert !

Somit:

$$\hat{r} = 0$$

$$i\hbar \hat{r} = [\hat{H}, \hat{r}] = 0$$

Das heißt jedoch, dass die Energie_- Eigenfunktionen auch Eigenfunktionen des statistischen Operators sind !

$$\hat{r}|n\rangle = w_n|n\rangle$$

Auch die Nichtexistenz der externen Felder gehört mit zur Definition des Gleichgewichts !

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{system}}$$

$$\hat{r} \sum_n w_n |n\rangle \langle n|$$

als statistischer Operator im Gleichgewicht !

Die Wahrscheinlichkeiten w_n müssen auch hier festgelegt werden !

Z.B. über das mikrokanonische Ensemble (Wie im Gleichgewicht gefunden).

$$w_F = \frac{d_{E(n)}}{\sum_{E' \text{ in } \Delta E} d_{E'}}$$

$$\Delta E \Rightarrow E \pm \Delta E$$

$$E = \langle \hat{H} \rangle \pm \Delta E$$

Die Art des Ensembles und damit die w_n müssen günstig gewählt werden !

c) Nichtgleichgewicht:

Offene Quantensysteme:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

$$\hat{H}_0|n\rangle = e_n|n\rangle$$

$$h_a(t) \neq 0$$

$$w_n(t) = \text{tr}(\hat{r}|n\rangle \langle n|) = \sum_{n'} (\langle n'|\hat{r}|n\rangle \langle n||n'\rangle) = \langle n|\hat{r}|n\rangle$$

$$\langle n||n'\rangle = d_{nn'}$$

Nun:

$\hat{r}_{nn'}$ ist zeitabhängig ! $\hat{r}_{nn'}$ wird benötigt, um

$\text{tr}(\hat{r}\hat{O})$ auszurechnen !

Bewegungsgleichung der Dichtematrix

$$w_n(t) = \text{tr}(\hat{r}|n\rangle \langle n|) = \sum_{n'} (\langle n'|\hat{r}|n\rangle \langle n||n'\rangle) = \langle n|\hat{r}|n\rangle = \hat{r}_{nn}$$

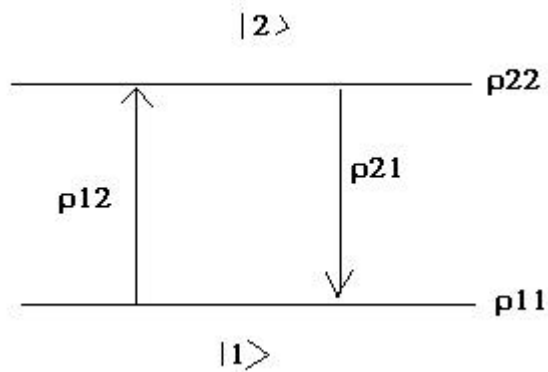
Die Diagonalelemente der Dichtematrix beschreiben die Wahrscheinlichkeiten !

$$w_{nn'}(t) = \text{tr}(\hat{r}|n\rangle\langle n'|) = \sum_{n'} (\langle n'|\hat{r}|n\rangle\langle n||n'\rangle) = \hat{r}_{nn'}$$

Die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix entsprechen den Übergangswahrscheinlichkeitsamplituden:

$$w_{12} = |\hat{r}_{12}|^2$$

Beispielsweise für den Übergang im 2- Niveau- System !



Ableitung der Dichtematrixgleichung

$$i\hbar \dot{\hat{r}} = [\hat{H}, \hat{r}]$$

$$\Rightarrow i\hbar \partial_t \hat{r}_{nm} = \langle n | [\hat{H}, \hat{r}] | n \rangle = \langle n | \hat{H} \hat{r} | n \rangle - \langle n | \hat{r} \hat{H} | n \rangle = \sum_m (\langle n | \hat{H} | m \rangle \langle m | \hat{r} | n \rangle - \langle n | \hat{r} | m \rangle \langle m | \hat{H} | n \rangle)$$

Also:

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \hat{r}_{nm} &= \sum_m (\langle n | \hat{H} | m \rangle \langle m | \hat{r} | n \rangle - \langle n | \hat{r} | m \rangle \langle m | \hat{H} | n \rangle) \\ &= \sum_m \hat{H}_{nm} \hat{r}_{mn} - \hat{r}_{nm} \hat{H}_{mn} \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist eine unschöne Kopplung zwischen Diagonal- und Nichtdiagonalelementen !

Für die Außerdiagonalelemente erhält man genauso einfach durch Einschieben eines Satzes von Basisfunktionen:

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \hat{r}_{mn} &= \sum_i (\langle m | \hat{H} | i \rangle \langle i | \hat{r} | n \rangle - \langle m | \hat{r} | i \rangle \langle i | \hat{H} | n \rangle) \\ &= \sum_i \hat{H}_{mi} \hat{r}_{in} - \hat{r}_{mi} \hat{H}_{in} \end{aligned}$$

Damit haben wir einen Satz von Gleichungen zur Bestimmung der Dichtematrixelemente, die dann später zur Berechnung von quantenstatistischen Erwartungswerten benötigt werden !

Typischerweise:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

$$\hat{H}_0 |n\rangle = e_n |n\rangle$$

$$h_a(t) \neq 0$$

Zwei Möglichkeiten für dieses Problem:

$$\hat{V}(t) \text{ getrieben durch } h_a(t)$$

oder

$$\hat{V}(t) = V \text{ beschreibt eine zeitlich konstante "innere" Wechselwirkung !}$$

Beispiel: wechselwirkendes Gas !

Natürlich kann auch:

$$\hat{V}(t) = h_a(t) + V_{WW}$$

äußere Felder + innere Wechselwirkung

Anschließend setzen wir

$$\begin{aligned} i\hbar \partial_t \hat{r}_{mn} &= \sum_i \left(\langle m | \hat{H} | i \rangle \langle i | \hat{r} | n \rangle - \langle m | \hat{r} | i \rangle \langle i | \hat{H} | n \rangle \right) \\ &= \sum_i \hat{H}_{mi} \hat{r}_{in} - \hat{r}_{mi} \hat{H}_{in} \end{aligned}$$

den Hamiltonoperator ein:

$$i\hbar \partial_t \hat{r}_{mn} = \sum_i \hat{H}_{mi} \hat{r}_{in} - \hat{r}_{mi} \hat{H}_{in} = e_m \hat{r}_{mn} + \sum_i \hat{V}_{mi} \hat{r}_{in} - e_n \hat{r}_{mn} - \sum_i \hat{V}_{in} \hat{r}_{mi}$$

➔ Dies entspricht einem Satz von DGLs, die Anfangsbedingungen werden vorgegeben !

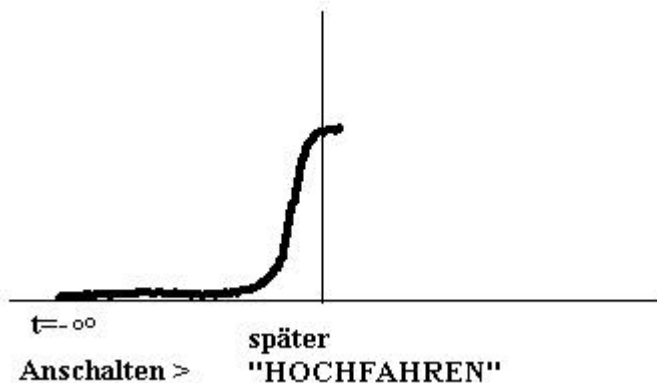
Anfangsbedingung:

$\hat{r}_{mn}(t = t_0)$ wird vom Gleichgewicht vorgegeben !

(Mikrokanonisches Ensemble)

Dann:

- 1) Feld anschalten: $t \geq t_0$
- 2) Wechselwirkung "adiabatisch" anschalten (also ohne Energieaustausch)



Nach Beginn der Dynamik werden Übergänge $\hat{r}_{mn}(m \neq n) \neq 0$ angeregt.
Diese beschreiben Übergänge zwischen den Mikrozuständen des Systems !

5.3 Hierarchie der Bewegungsgleichungen

- Dichtematrixgleichungen sind exakt !
- Probleme: Oft kann man in $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ die Eigenzustände nicht behandeln !
- Volle Nichtgleichgewichtstheorie mit Wechselwirkung führt dann auf die "Dichtematrixgleichungen"
- also:

$$i\hbar \partial_t \hat{r}_{mn} = \sum_i \hat{H}_{mi} \hat{r}_{in} - \hat{r}_{mi} \hat{H}_{in} = e_m \hat{r}_{mn} + \sum_i \hat{V}_{mi} \hat{r}_{in} - e_n \hat{r}_{mn} - \sum_i \hat{V}_{in} \hat{r}_{mi}$$

für $m \neq n$

Vereinfachend könnte man Nichtdiagonalelemente vernachlässigen (Mastergleichungen/ Ratengleichungen)

Unter Anwendung des lokalen Gleichgewichtssatzes kommt man schließlich auf Navier- Stokes (Hydrodynamik) oder Thermostatik.

- Übergang zum Makroskopischen !

12.11.2002

5.4 Ableitung der Mastergleichung

$$i\hbar \partial_t \hat{r}_{mn} = \sum_i \hat{H}_{mi} \hat{r}_{in} - \hat{r}_{mi} \hat{H}_{in} = e_m \hat{r}_{mn} + \sum_i \hat{V}_{mi} \hat{r}_{in} - e_n \hat{r}_{mn} - \sum_i \hat{V}_{in} \hat{r}_{mi}$$

für $m \neq n$

Sind die Bestimmungsgleichungen für die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude
Mit

$\hat{r}_{nn}(t)$ hat man dagegen die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das System im Zustand $|n\rangle$ zu finden !

Kann man eine Theorie formulieren, die nur mit $\hat{r}_{nn}(t)$ arbeitet ?

- Oft kann man nur Aussagen über Näherungen und/ oder für Spezialfälle machen !

Start: Volle Dichtematrix- Gleichungen, Versuch, die Nichtdiagonalmatrixelemente zu eliminieren :

$$i\hbar \partial_t \hat{r}_{nn} = \sum_i (\hat{V}_{ni} \hat{r}_{in} - \hat{V}_{in} \hat{r}_{ni})$$
$$i\hbar \partial_t \hat{r}_{mn} = (e_m - e_n) \hat{r}_{mn} + \sum_i (\hat{V}_{mi} \hat{r}_{in} - \hat{V}_{in} \hat{r}_{mi})$$

Dabei sollen die $\hat{r}_{mn}$ aus der Theorie gänzlich eliminiert werden !

Homogene Lösung:

$$\hat{r}_{mn}(t) = e^{\frac{i(e_m - e_n)t}{\hbar}} \quad (\text{oszillierend})$$

Fazit:

Wir haben eine riesige Summe über reine Phasenterme der Außerdiagonalelemente (bis auf Konstanten).
Aus der Optik jedoch wissen wir, dass sich außer den Diagonalelementen alles weginterferiert !

- Summe über phasenabhängige Terme -> Hoffnung: Nur die Diagonalelemente "überleben" als Inhomogenität der DGL

Beispiel:

$$|\Psi(t)|^2 \sim c_n^* c_m$$

Praktisch wäre

$$|\Psi(t)|^2 \sim c_n^* c_n = w_n$$

$$\partial_t \hat{r}_{mn} = -i(w_m - w_n) \hat{r}_{mn} - iQ(t)$$

$$Q(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_i (\hat{V}_{mi} \hat{r}_{in} - \hat{V}_{in} \hat{r}_{mi})$$

Also: Q(t) ist der bereits angesprochene Phasenterm

Mit der besprochenen Argumentation nehmen wir an, dass von dieser gesamten Phasensumme nur die Diagonalelemente überleben:

$$\hat{r}_{in} := d_{in} \hat{r}_{nn}$$

$$Q(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_i (\hat{V}_{mi} \hat{r}_{in} - \hat{V}_{in} \hat{r}_{mi}) \approx \frac{1}{\hbar} (\hat{V}_{mn} \hat{r}_{nn} - \hat{V}_{nn} \hat{r}_{mm})$$

Damit kann die Gleichung formal integriert werden:

$$\hat{r}_{mn} = \int_{-\infty}^t dt' Q(t') e^{-i(w_m - w_n)(t - t')}$$

ist die formale Lösung der DGL für die $\hat{r}_{mn}(t)$

Setze: $x = t - t'$

$$t = t' \Rightarrow x = 0$$

$$\Rightarrow \hat{r}_{mn} = \int_0^{\infty} dx Q(t-x) e^{-i(w_m - w_n)x}$$

Nun gilt: w_m oszilliert sehr stark. $Q(t-x)$ ist dazu dagegen eine in t sehr langsam veränderliche Größe

Also:

$$Q(t-x) \approx Q(t)$$

$$\Rightarrow \hat{r}_{mn} = \int_0^{\infty} dx Q(t) e^{-i(w_m - w_n)x} = Q(t) \int_0^{\infty} dx e^{-i(w_m - w_n)x}$$

Dies ist die sogenannte Markow- Näherung !

Während wir vorher über alle Zeiten integriert haben, so haben wir jetzt die Phasenterme der Diagonalelemente aus dem Integral rausgezogen !

Im Integral $\int_{-\infty}^t dt' Q(t')$ steckte jedoch das Gedächtnis der Ereignisse bis zum Zeitpunkt t !

Dies fällt jetzt weg (Vernachlässigung von Gedächtnis- Effekten).

Also: Die QM- gedächtniseffekte werden aufgegeben zu Gunsten des Übergangs in die klassische Welt !

➔ Also: Auch Weglassen der Außerdiagonalelemente, die sich in der Vergangenheit ereignet haben.

Außerdem:

Zur Integration wird ein konvergenzerzeugender Faktor eingeführt:

Das heißt: Die Dämpfung der interferierenden Oszillatoren wird pauschal durch eine Konstante g erfasst

Derartige Dämpfungen tauchen in der Natur ebenfalls grundsätzlich auf !

Schon die Wechselwirkung mit dem Vakuum führt (wie erst Recht WW mit einem Photonenfeld) zur Dämpfung !

→ Spontanemission kann nicht vollständig unterdrückt werden !

Setze

$$\Rightarrow \hat{r}_{mn}(t) = Q(t) \int_0^{\infty} dx e^{-i(\omega_m - \omega_n)x} e^{-xg}$$

Merke:

Ohne e^{-xg} muss man das Integral mit Hilfe des Residuensatzes lösen !

$$\Rightarrow \hat{r}_{mn}(t) = Q(t) \int_0^{\infty} dx e^{-i(\omega_m - \omega_n)x} e^{-xg} \text{ ausrechnen !}$$

Es folgt dann durch einsetzen in die DGL der Diagonalelemente:

$$i\hbar \partial_t \hat{r}_{nn} = -\frac{i}{\hbar} \sum_i (\hat{V}_{ni} \hat{r}_{in} - \hat{V}_{in} \hat{r}_{ni}) = -\sum_m p_{mn} \hat{r}_{nn}(t) + \sum_m p_{nm} \hat{r}_{mm}(t)$$

$$p_{nm} = \frac{2p}{\hbar^2} |V_{nm}|^2 d_g(\omega_n - \omega_m)$$

$$d_g = \frac{g}{g^2 + (\omega_n - \omega_m)^2} \frac{1}{p}$$

Als Quanten/ Mastergleichung = "Ratengleichung "

Bemerkung

Die Ratengleichung ist charakterisiert durch die Raten p_{nm} (Einheit : 1/s)

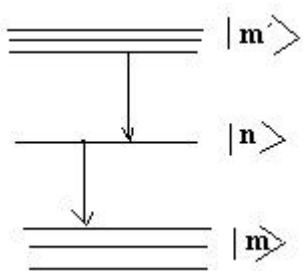
für $\hat{r}_{nn}(t)$.

Dabei existieren Einstreuprozesse, die die Besetzung des n. Zustands erhöhen:

$$+ \sum_m p_{nm} \hat{r}_{mm}(t)$$

aber auch Ausstreuprozesse, die die WSK erniedrigen: $-\sum_m p_{mn} \hat{r}_{nn}(t)$

Wir haben viele Zustände, die einstreuen oder in die ausgestreut wird. Dies sind unsere m- Zustände:



Allerdings: Das Ergebnis fußt auf einer sehr klassischen Vorstellung.

Durch die Markow- Näherung ist die gesamte QM eigentlich verschwunden

Bemerkungen:

$p_{nm} = p_{mn}$ sind Raten

b) Das Ganze ist eigentlich einfacher in der DIRACSCHEN Störungstheorie nach Fermis goldener Regel:

Sei eine Störung V gegeben:

$$p_{nm} = \langle \Psi_n | V | \Psi_m \rangle$$

Dabei ist die Störung V beispielsweise eine einfallende Welle !

Beispiel Phononenstreuung:

$$t_{if} \sim \sum_a a_a \langle \Psi_f | e^{ikr} | \Psi_i \rangle$$

$p_{nm} \sim$ Zustandsdichte $D(e)$ des untersuchten Systems

d) Die Mastergleichung kreiert schon einen Zeitpfeil.

- Es wird die Richtung der Zeit ausgezeichnet !
- Dies kommt aus der Markow-Näherung !
- -> Nahe der Markow-Näherung ist das Verhalten eines Systems "irreversibel" !

Ursache ist die Beseitigung der Energie-zeit-Unschärfe !

Experimente mit ultrakurzen Lichtpulsen zeigen:

- Elektronen können stoßen (Aus Valenz- und Leitungsband)
- Durch Beschuss mit einem starken Laser kann dann jedoch der Elektronenstoß rückgängig gemacht werden
- Es kann erreicht werden, dass die Elektronen nie gestoßen haben, obwohl sie gestoßen haben
- EREIGNISKOMPENSATOR

e) die Mastergleichung beschreibt den Weg eines Systems ins Gleichgewicht !

$$\partial_t \hat{r}_{mn} = 0 \Leftrightarrow \text{Gleichgewicht}$$

$$0 = - \sum_m p_{mn} (\hat{r}_{mm}(t) - \hat{r}_{nn}(t))$$

$$p_{nm} = \frac{2p}{\hbar^2} |V_{nm}|^2 d_g (w_n - w_m)$$

$$d_g = \frac{g}{g^2 + (w_n - w_m)^2} \frac{1}{p}$$

Merke: abgeschlossenes System hier ! V war die interne Wechselwirkung

Unter der Nebenbedingung: $e_n - e_m \leq \Delta E$

$$\hat{r}_{nn}(t) = \frac{dE_n}{\sum_{E_n'} dE_{n'}} \quad \hat{r}_{mm}(t) = \frac{dE_m}{\sum_{E_m'} dE_{m'}}$$

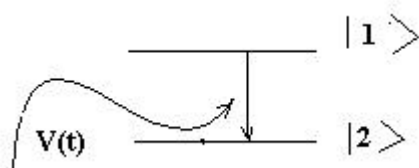
löst dann die Mastergleichung im Gleichgewicht !

$$e_n - e_m \leq \Delta E$$

Der stationäre Zustand: ist eine mikrokanonische Gleichgewichtsverteilung

Der ausgelenkte Zustand wird sich selbst überlassen und kriecht dann in die mikrokanonische Verteilung

Übungsaufgabe:



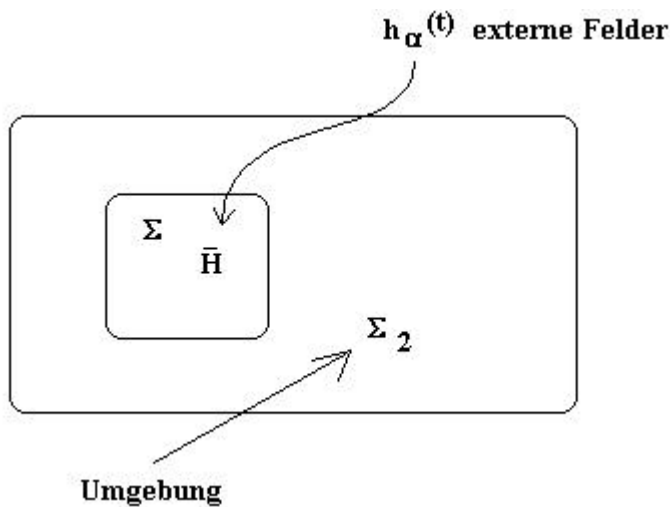
als offenes System ! Die Störung V kann eine Wechselwirkung mit dem Lichtfeld sein !

Bei uns dagegen: abgeschlossenes System ! V war die interne Wechselwirkung!

6. Energiebegriff der statistischen Physik/ Thermodynamik

6.1 1. Hauptsatz

Gilt auch für Nichtgleichgewichtssysteme als Funktion der Zeit:



Das System sei Σ , beispielsweise ein Atom im Festkörper !
Oder: ein Molekül in einem makromolekularen Gas

Das Ganze sitze noch in einem Kryostaten der Temperatur T
→ Die Temperatur des Systems werde auf T gehalten !

$$\hat{H} = \hat{H}_{\Sigma} + \hat{H}_{\Sigma_2} + \hat{H}_{WW}$$

Wichtig:

$$[\hat{H}_{\Sigma}, \hat{H}_{\Sigma_2}] = 0$$

Die beiden leben in völlig verschiedenen Hilberträumen

1. Hauptsatz:

Wie ist die Energieänderung des Systems Σ ?

Heisenberg- Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{H}_{\Sigma} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{H}_{\Sigma}] \rangle + \langle \partial_t \hat{H}_{\Sigma} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}_{WW}, \hat{H}_{\Sigma}] \rangle + \langle (\partial_t \hat{H}_{\Sigma})_{ext.} \rangle$$

Die partielle Ableitung ist die sogenannte externe Zeitableitung, falls $\hat{H}_{\Sigma}$ explizit zeitabhängig sein sollte.

Dabei beschreibt

$$\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}_{WW}, \hat{H}_{\Sigma}] \rangle \text{ den Energieaustausch mit der Umgebung (als "Wärme")}$$

$\langle (\partial_t \hat{H}_{\Sigma})_{ext.} \rangle$ dagegen die explizite Zeitabhängigkeit, also die Entwicklung der externen Felder oder die Änderung äußerer Parameter, wie z.B. Volumenänderung durch Kraftaufwand !

Die Quantifikation der ausgetauschten Wärmemenge erfolgt durch Zeitintegration:

$$\langle \hat{H}_{\Sigma}(t) \rangle - \langle \hat{H}_{\Sigma}(t_0) \rangle = \Delta A_{\Sigma}(t, t_0) + \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$$

Mit

$$\langle \hat{H}_{\Sigma}(t) \rangle \text{ am Ende}$$

$$\langle \hat{H}_{\Sigma}(t_0) \rangle \text{ am Anfang}$$

Die Differenz ist gerade die Änderung der inneren Energie:

$$\Delta U = \langle \hat{H}_{\Sigma}(t) \rangle - \langle \hat{H}_{\Sigma}(t_0) \rangle = \Delta A_{\Sigma}(t, t_0) + \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$$

Weiter beschreibt

$\Delta A_{\Sigma}(t, t_0)$ die Änderung der Arbeit -> am System verrichtete Arbeit

$\Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$ Änderung der Wärme (-> dem System zugeführte Wärme)

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\Delta U = \Delta A_{\Sigma}(t, t_0) + \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$$

bezogen auf ein endliches Zeitintervall t-t0

Es gilt

Arbeit:

$$\Delta A_{\Sigma}(t, t_0) = \int_{t_0}^t dt' \left\langle \frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t')}{\partial t'} \right\rangle = \Delta U, \text{ falls } \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0) = 0$$

Die Äquivalenz zur Änderung der inneren Energie gilt, falls das System thermisch isoliert ist, also keine WW mit der unmittelbaren Umgebung zeigt!

Beispiel:

$$\text{E-Dynamik: } E_{WW} = \bar{E} \cdot \bar{p} \sim H$$

Mit der Dipoldichte p und dem elektrischen Feld E

$\bar{E}$ als externes elektrisches Feld ist äußerer Parameter

$\bar{p}$ ist die Dipoldichte!, zu verstehen als verallgemeinerte Kraft a :

Es gilt:

$$\frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t)}{\partial t} = \sum_a \frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t)}{\partial h_a} \frac{\partial h_a(t)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t)}{\partial h_a} = -M_a$$

Als verallgemeinerte Kraft $h_a(t)$ sind verschiedene externe Felder!

$$\frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t)}{\partial h_a} = -M_a \text{ ist die verallgemeinerte Kraft zum externen Faktor } h_a(t)$$

Beispiele:

Parameter/ Felder von außen vorgebar:

- Teilchenzahl N -> chemisches Potenzial μ
- Volumen V -> Druck p
- Elektrisches Feld E -> Dipoldichte/ Polarisation P
- magnetische Felder B -> Magnetisierung M
- Parameter $h_a(t)$ (N, V, E, B) -> Verallgemeinerten Kraft M_a (μ, p, P, M)

Physikalische Deutung

$$\frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t)}{\partial N} = m = \frac{\Delta \hat{H}_{\Sigma}(t)}{\Delta N}$$

für $\Delta N = 1 \Rightarrow m = \Delta \hat{H}_\Sigma(t)$

Also: Das chemische Potenzial ist die Energie, die gebraucht wird, um dem System ein Teilchen zuzuführen !

Hierarchie von Gleichungssystemen

- Dichtematrixgleichung
- Mastergleichung
- Gedächtnisvernachlässigung führt dann zu Gleichungen, die lokal in der Zeit sind !
- Ableitung der Hauptsätze
- Formulierung des Energiebegriffs der statistischen Physik !

Vorlesung 14.11.2002

Interpretation verallgemeinerter Kräfte:

$$\frac{\partial \langle \hat{H}_\Sigma(t) \rangle}{\partial N} = m = \frac{\Delta \hat{H}_\Sigma(t)}{\Delta N}$$

- 1) Energie, die benötigt wird, um dem System ein Teilchen hinzuzufügen (bei thermischer Isolierung).

$$\text{Chemisch Arbeit: } m = \frac{\Delta U}{\Delta N}$$

$$2) \quad p = - \frac{\partial \langle \hat{H}_\Sigma(t) \rangle}{\partial V}$$

Energieänderung pro Volumenänderung, die man erhält, wenn das System komprimiert bzw. entspannt wird.

$$3) \quad p_i = - \frac{\partial \langle \hat{H}_\Sigma(t) \rangle}{\partial E_i} \quad (\text{kartesische Komponente der Dipoldichte})$$

→ Energieänderung des Systems pro Änderung des externen E- bzw. B- Feldes (Polarisierungsarbeit (e- magnetische Arbeit) oder "Magnetisierungsarbeit".

Allgemein:

$$\frac{\partial \hat{H}_\Sigma(t)}{\partial h_a} = -M_a$$

$$h_a = N, V, \bar{E}, \bar{B}$$

$$\langle M_a \rangle = m, p, \bar{P}, \bar{M}$$

Wärme

$$\Delta Q_\Sigma(t, t_0) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \left\langle \left[\hat{H}_{WW}, \hat{H}_\Sigma \right] \right\rangle \Big|_{h_a = \text{const.}} = \Delta U$$

Voraussetzung: externe Felder konstant.

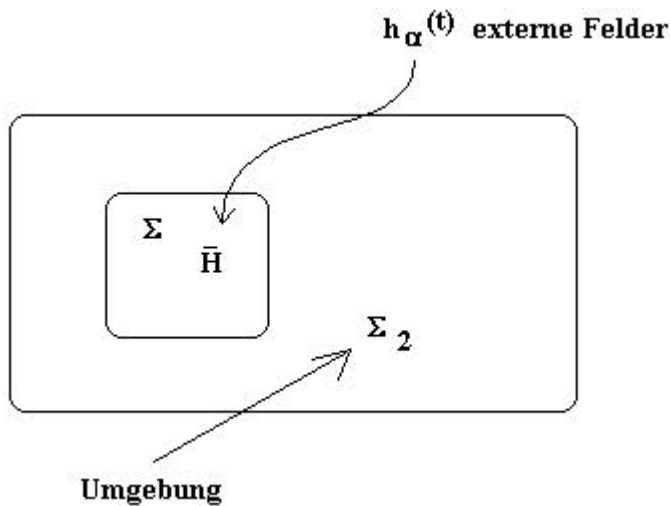
Dies ist der Wärmeübertrag durch Kopplung des Systems an die Umgebung

$$\hat{H}_\Sigma \rightarrow \hat{H}_{WW}$$

Beispiel

Konkrete Systeme müssen im Allgemeinen diskutiert werden:

Beispiel: Festkörper:



Das System sei Σ , beispielsweise ein Elektron !

Das Ganze sitze noch in einem Kryostaten der Temperatur T

→ Die Temperatur des Systems werde auf T gehalten !

$$\hat{H} = \hat{H}_\Sigma + \hat{H}_{\Sigma_2} + \hat{H}_{WW}$$

$\hat{H}_{\Sigma_2}$ beschreibt damit z.B. das Ionengitter und andere Elektronen !

In diesem Fall: $\hat{H}_{WW}$ als Kopplung eines Satzes von harmonischen Oszillatoren (Phononen), Ionengitter.

Mit einem harmonischen Oszillator (Elektron).

$$\hat{H} \sim (b^+ + b)a^+a$$

Mit

$(b^+ + b)$ als Phononen -> Auslenkung des Oszillators (Wellenzahl k)

a^+a : Elektronen / "Übergang" Wellenzahl q

→ Formalismus: Phononenerzeuger und Phononenvernichter $(b^+ + b)$

→ a^+a als Elektronenübergang zwischen verschiedenen Elektronen- Impulszuständen.

Das Elektron wechselwirkt mit dem Ionengitter und kann demnach Phononen abgeben oder aufnehmen.

6.2 Differenzielle Form des 1. Hauptsatz

- betrachten wir eine infinitesimale Änderung von U
- Bisher war die Formulierung nicht infinitesimal !

Analogie zur Mechanik:

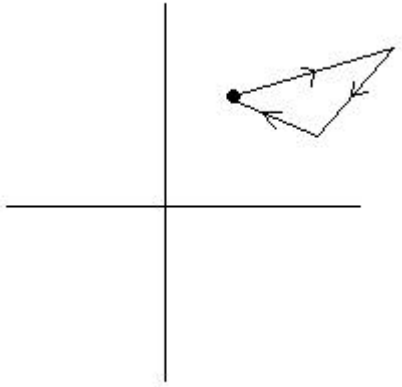
Totales Differenzial macht Sinn, wenn es sich um eine ZUSTANDSGRÖßE handelt, also

$$\oint dU = 0$$

Zustandsgrößen sind spezifisch für jeden Zustand und $\oint$ endet immer am selben Zustand wie begonnen ->

gleiche innere Energie

Derartige Prozesse heißen auch reversibel !



Die Energie eines Systems ist eine Zustandsgröße, die nur mit der Zustandsvariablen festgelegt werden kann, aber nicht davon abhängt, wie man zum Zustand gekommen ist.

Dies trifft für $\Delta A_{\Sigma}(t, t_0), \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$ nicht zu.

$\Delta A_{\Sigma}(t, t_0), \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$ sind nämlich keine Zustandsgrößen sondern Prozessgrößen, die vom Weg des Systems im Zustandsraum abhängen !

Es müssen erst alle $\Delta A_{\Sigma}(t, t_0), \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$ aufsummiert werden.

Man schreibt:

$$dU = dA_{\Sigma}(t, t_0) + dQ_{\Sigma}(t, t_0)$$

Dabei ist

d nicht als vollständiges Differenzial zu verstehen sondern als sogenannte Pfaffsche Differenzialform

6.3 Statistische Deutung des ersten Hauptsatzes

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \text{tr}(\hat{r} \hat{H})$$

prinzipiell läuft die Spur noch über den Raum

$$\Sigma_1 \otimes \Sigma_2$$

Definiere sogenannten RELEVANTEN STATISTISCHEN Operator:

$$\hat{r}_{\Sigma} = \text{tr}_{\Sigma_2}(\hat{r})$$

→ Spur des statistischen Operators über die Umgebung -> Alle Einträge im Hilbertraum der Umgebung werden ausgespart ! (Parzielle Spurbildung)

Es folgt:

$$\Delta A_{\Sigma}(t, t_0) = \int_{t_0}^t dt' \text{tr}_{\Sigma} \left(\hat{r}_{\Sigma}(t') \frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t')}{\partial t'} \right)$$

$$\Delta Q_{\Sigma}(t, t_0) = \int_{t_0}^t dt' \text{tr}_{\Sigma} (\dot{\hat{r}}_{\Sigma}(t') \hat{H}_{\Sigma}(t'))$$

$$\Delta U = \langle \hat{H}_{\Sigma}(t) \rangle - \langle \hat{H}_{\Sigma}(t_0) \rangle = \Delta A_{\Sigma}(t, t_0) + \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$$

Interpretation

1) Gas:

$$\frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t)}{\partial h_a} = -M_a$$

$$h_a = N, V$$

Felder seien konstant !

$$\Delta U = \langle \hat{H}_{\Sigma}(t) \rangle - \langle \hat{H}_{\Sigma}(t_0) \rangle = +\Delta Q_{\Sigma}(t, t_0)$$

$$\Delta A_{\Sigma}(t, t_0) = 0$$

Was passiert?

$t_0 - t$ Nichtgleichgewicht $\rightarrow$ Wärmeleitung

Zeiten $t' > t \rightarrow$ Gleichgewicht erreicht !

$\rightarrow$ Relaxation ins Gleichgewicht nur über Wärmeaustausch

$$\begin{aligned} \Delta U = \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0) &= \int_{t_0}^t dt' \text{tr}_{\Sigma} \left(\dot{\hat{r}}_{\Sigma}(t') \hat{H}_{\Sigma}(t') \right) = \int_{t_0}^t dt' \sum_n \langle n | \left(\dot{\hat{r}}_{\Sigma}(t') \hat{H}_{\Sigma}(t') \right) | n \rangle \\ &= \int_{t_0}^t dt' \sum_{n, n'} \langle n | \dot{\hat{r}}_{\Sigma}(t') | n' \rangle \langle n' | \hat{H}_{\Sigma}(t') | n \rangle \end{aligned}$$

Dabei gilt:

$$\langle n | \dot{\hat{r}}_{\Sigma}(t') | n' \rangle \text{ als zeitabhängige } \hat{r}_{nn'} = \hat{r}_{nn'}(t)$$

$$\langle n' | \hat{H}_{\Sigma}(t') | n \rangle = \langle n' | \hat{H}_{\Sigma} | n \rangle \text{ nicht zeitabhängig, entspricht } \langle n' | V | n \rangle, \text{ also WW-Matrixelementen mit}$$

$$h_a = \text{constant} !$$

Die Zufuhr von Wärme bedeutet Umbesetzung:

$$\rightarrow \hat{r}_{nn'}(t') \neq 0 \text{ (Übergänge zwischen Mikrozuständen)}$$

Wärmezufuhr $\rightarrow$ führt dazu, dass höhere Energieniveau stärker besetzt werden !

2) Gas:

$$\frac{\partial \hat{H}_{\Sigma}(t)}{\partial h_a} = -M_a$$

$$h_a = h_a(t)$$

Felder seien konstant !

$$\Delta U = \langle \hat{H}_{\Sigma}(t) \rangle - \langle \hat{H}_{\Sigma}(t_0) \rangle = +\Delta Q_{\Sigma}(t, t_0) + \Delta A_{\Sigma}(t, t_0)$$

thermische Isolierung:

$$\Delta U = \langle \hat{H}_{\Sigma}(t) \rangle - \langle \hat{H}_{\Sigma}(t_0) \rangle = +\Delta A_{\Sigma}(t, t_0)$$

$$+ \Delta Q_{\Sigma}(t, t_0) = 0$$

$$\Delta A_{\Sigma}(t, t_0) = \int_{t_0}^t dt' \text{tr}_{\Sigma}(\hat{r}_{\Sigma}(t') \partial_{t'} \hat{H}_{\Sigma}(t')) = \int_{t_0}^t dt' \sum_n \langle n | (\hat{r}_{\Sigma}(t') \partial_{t'} \hat{H}_{\Sigma}(t')) | n \rangle$$

$$= \int_{t_0}^t dt' \sum_{n, n'} \langle n | \hat{r}_{\Sigma}(t') | n' \rangle \langle n' | \partial_{t'} \hat{H}_{\Sigma}(t') | n \rangle$$

Dabei gilt:

$\langle n | \hat{r}_{\Sigma}(t') | n' \rangle$ als zeitabhängige $\hat{r}_{nn'} = \hat{r}_{nn'}(t)$

$\langle n' | \partial_{t'} \hat{H}_{\Sigma}(t') | n \rangle$ zeitabhängig, also WW- Matricelementen mit

$h_a = h_a(t)$. Dies bedeutet, die Energieniveaus werden zeitabhängig verschoben !

Auch hier:

→ $\hat{r}_{nn'}(t') \neq 0$ (Übergänge zwischen Mikrozuständen), also wieder Umbesetzungen !

Wärmezufuhr -> führt dazu, dass höhere Energieniveau stärker besetzt werden !

7. Entropie als maximales Unschärfemaß

7.1 Einführung der Entropie

Das zu einer Beobachtungsebene gehörende maximale Unschärfemaß

$$h_{\max.} = S = -k \text{tr}(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \ln \hat{R}_{\{\bar{G}_n\}})$$

wird als Entropie bezeichnet !

Es gilt:

$$h(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}}) \geq h(\hat{r})$$

Zurück:

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_n \bar{G}_n l_n}$$

War der statistische Operator für eine bestimmte Beobachtungsebene.

das bedeutet, die $\{\bar{G}_n\}$ wurden zur Beschreibung des makroskopischen systems (frei) ausgewählt.

Die Entropie S erfüllt alle Eigenschaften, die von einem Unschärfemaß gefordert wurden:

- Sie ist maximal im Gleichgewicht !
- Sie stellt ein Maß für das Nichtwissen/ für die Unschärfe und damit auch für die "Unordnung" dar !

$$h_{\max.} = S = -k \text{tr} \left(\frac{1}{Z} e^{-\sum_n \bar{G}_n l_n} \left(-\sum_n \bar{G}_n l_n - \ln Z \right) \right) = k \sum_n l_n \langle \bar{G}_n \rangle + k \ln Z$$

$$S = k \sum_n l_n \langle \bar{G}_n \rangle + k \ln Z$$

Die generalisierte kanonische Entropie :

Auch hier: Die Lagrangeparameter müssen aus physikalischen Überlegungen gewonnen werden ! (hängen natürlich von der Beobachtungsebene ab -> sind Null für die Beobachtungsebene der Projektoren, wenn das ganze System nur über Wahrscheinlichkeiten von Messwerten charakterisiert wird !)

Beispiel:

Energiebetrachtung:

$$l_n = \frac{1}{T}$$

$$\begin{aligned}
S &= -k \text{tr} \left(\frac{1}{Z} e^{-\sum_n \bar{G}_n l_n} \left(-\sum_n \bar{G}_n l_n - \ln Z \right) \right) = k \text{tr} \left(\frac{1}{Z} e^{-\sum_n \bar{G}_n l_n} \left(\sum_n \bar{G}_n l_n + \ln Z \right) \right) \\
&\text{tr} \left(\frac{1}{Z} e^{-\sum_n \bar{G}_n l_n} \left(\sum_n \bar{G}_n l_n \right) \right) = \sum_n l_n \text{tr} \left(\frac{1}{Z} e^{-\sum_n \bar{G}_n l_n} (\bar{G}_n) \right) = \sum_n l_n \text{tr} (\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} (\bar{G}_n)) = \sum_n l_n \langle (\bar{G}_n) \rangle \\
\Rightarrow S &= k \sum_n l_n \langle (\bar{G}_n) \rangle + k \ln Z
\end{aligned}$$

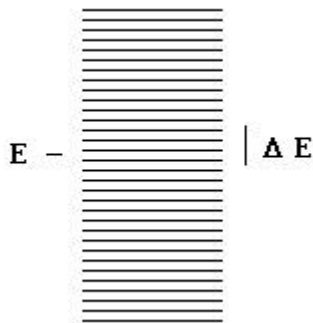
7.2 Mikrokanonische Entropie

Abgeschlossenes System mit Energie E:

$$\begin{aligned}
\hat{R} &= \sum_{E'} w_{E'} \frac{|E'\rangle\langle E'|}{d_{E'}} \\
w_E &= \frac{d_E}{\sum_{E' \in \Delta E} d_{E'}}
\end{aligned}$$

Mit d_E = ANzahl der Zustände bei E (Entartungsgrad) und

$\sum_{E' \in \Delta E} d_{E'}$ als ANzahl der Zustände innerhalb des Energieintervalls ΔE :



$$\begin{aligned}
S &= -k \text{tr} (\hat{R} \ln \hat{R}) = -k \sum_{m \in E} \langle Em | \hat{R} \ln \hat{R} | Em \rangle \\
\hat{R} | Em \rangle &= \sum_{E'} w_{E'} \frac{|E'\rangle\langle E'|}{d_{E'}} | Em \rangle = w_E \frac{|Em\rangle}{d_E}
\end{aligned}$$

Hier:

$$|E'\rangle\langle E'| = |E'm'\rangle\langle E'm'|$$

$$S = -k \sum_{mE} \frac{w_E}{d_E} \ln \frac{w_E}{d_E}$$

$$\sum_m 1 = d_E$$

$$S = -k \sum_E \frac{w_E}{d_E} \ln \frac{w_E}{d_E} d_E = -k \sum_E w_E \ln \frac{w_E}{d_E}$$

$$w_E = \frac{d_E}{\sum_{E'} d_{E'}}$$

$$\Rightarrow S = k \sum_E w_E \ln \left(\sum_{E'} d_{E'} \right)$$

$$\sum_E w_E = 1$$

$$S = k \ln \left(\sum_{E'} d_{E'} \right) = k \ln Z$$

$$S = k \ln Z := k \ln \Omega$$

Im mikrokanonischen Fall! (Projektoren als Beobachtungsebene, Energie fest)

Mit

$\Omega = Z$ = mikrokanonische Zustandssumme !

$\Omega = Z$ ist die Anzahl der bei vorgegebener Energie $E + \Delta E$ vom System erreichbaren Zustände (Zustandssumme)

Später werden wir zeigen:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \text{ im Gleichgewicht.}$$

Bemerkenswert: S kann mikroskopisch berechnet werden und T ist makroskopische Größe !

Merke: bei vorgegebener Energie

müssen wir nur die Zustände zählen (dies entspricht einem Phasenraumbvolumen/ Elementarvolumina !)

Dann folgt: $S = k \ln Z := k \ln \Omega$

$$\Delta \Gamma = \frac{1}{\Omega}$$

Dann: ableiten nach der vorgegebenen Energie -> Temperatur kommt raus !

Egal welches System -> uantengas -> Quantenzustände

- wechselwirkendes System -> Wechselwirkungszustände

2 Größen

1. Energie : Aus den mikroskopischen Zuständen ->

+ $\Delta Q_{\Sigma}(t, t_0), \Delta A_{\Sigma}(t, t_0)$ bestimmbar !

2. Entropie als Unschärfemaß bestimmen -> mikrokanonische Größe

3. -> macht dann makroskopische Größen wie Temperatur !

Vorlesung 19.11.2002 2 Größen braucht der Statistiker:

- zentraler Hauptsatz:
- 1. Hauptsatz: Energie: dU nötig
- 2. : Entropie -> Gibbsche Fundamentalgleichung !

7.3 der zweite Hauptsatz.

Wir zeigen:

$$\frac{d}{dt} h(\hat{r}(t)) \geq 0$$

Also: Die Unschärfe nimmt in der Zeit stetig zu !

Es geht ein: Markow- Näherung

Unschärfe kann im Verlauf der Zeit nur zunehmen (2. Hauptsatz)

$$h(\hat{r}(t)) = -k \text{tr}(\hat{r} \ln \hat{r}) = -k \sum_{n,n'} \langle n | \hat{r} | n' \rangle \langle n' | \ln \hat{r} | n \rangle$$

$$\langle n | \hat{r} | n' \rangle = d_{nn'} \hat{r}_{nn}$$

→ quantenmechanische Kohärenzen vernachlässigen → Konsistenz mit der Mastergleichung !

→ Grenzfall der DIAGONALEN Approximation !

Weiter gilt:

$$\hat{H}_0 |n\rangle = e_n |n\rangle$$

Operatorfunktionen sind nur definiert über Reihenentwicklungen:

$$\langle n' | \ln \hat{r} | n \rangle = \langle n' | \sum_m c_m \hat{r}^m | n \rangle$$

Dies liefert Terme der folgenden Art (z.B. in 2. Ordnung):

$$\langle n' | c_2 \hat{r}^2 | n \rangle = \sum_m c_2 \langle n' | \hat{r} | m \rangle \langle m | \hat{r} | n \rangle$$

→ Dabei werden wir jedes mal die diagonale Approximation durchführen !

Also ergibt sich insgesamt

$$\langle n' | \ln \hat{r} | n \rangle = d_{nn'} \hat{r}_{nn}$$

Fazit: Unter Vernachlässigung aller Kohärenzen:

$$h(\hat{r}(t)) = -k \text{tr}(\hat{r} \ln \hat{r}) = -k \sum_{n,n'} \langle n | \hat{r} | n' \rangle \langle n' | \ln \hat{r} | n \rangle$$

$$\approx -k \sum_n \hat{r}_{nn} \ln \hat{r}_{nn}$$

$$\hat{r}_{nn} \doteq \hat{r}_n$$

Interpretation:

$$\hat{r}_n = \hat{r}_n(t)$$

$$|n\rangle$$

als Besetzungswahrscheinlichkeit des n. Zustands

Beweis: H/ e - Theorem / Boltzmann:

$$\hat{H}(t) = \sum_n \hat{r}_n(t) \ln \hat{r}_n(t)$$

Dies hat NICHTS mit einem Hamiltonian zu tun !

H- Theorem:

$$\frac{d\hat{H}(t)}{dt} \leq 0$$

Merke: Erst die Markow- Näherung macht die Entropie monoton ansteigend (wie auch in der amkroskopischen Welt).

Die quantenmechanischen Kohärenzen verhindern, dass die Entropie monoton steigt -> Entropie als oszillierende Funktion für QM- Systeme innerhalb der Kohärenzzeit !

Mastergleichung:

$$\frac{d}{dt} \hat{H}(t) = \sum_n \left(\dot{\hat{r}}_n(t) \ln \hat{r}_n(t) + \frac{\hat{r}_n(t)}{\hat{r}_n(t)} \dot{\hat{r}}_n(t) \right)$$

Mastergleichung für $\dot{\hat{r}}_n(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{H}(t) &= \sum_n \ln \hat{r}_n(t) \left(- \sum_m p_{nm} \hat{r}_n(t) + \sum_m p_{nm} \hat{r}_m(t) \right) + \frac{d}{dt} \sum_n \hat{r}_n(t) \\ \sum_n \hat{r}_n(t) &= 1 \\ + \frac{d}{dt} \sum_n \hat{r}_n(t) &= 0 \end{aligned}$$

Mit dem Ausstreuterm $-\sum_m p_{nm} \hat{r}_n(t)$ und dem Einstreuterm $\sum_m p_{nm} \hat{r}_m(t)$

Also:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{H}(t) &= \sum_n \ln \hat{r}_n(t) \left(- \sum_m p_{nm} \hat{r}_n(t) + \sum_m p_{nm} \hat{r}_m(t) \right) = \\ &= \sum_{n,m} \ln \hat{r}_n(t) p_{nm} (\hat{r}_m(t) - \hat{r}_n(t)) \\ \hat{H}(t) &= \sum_{n,m} \ln \hat{r}_m(t) p_{mn} (\hat{r}_n(t) - \hat{r}_m(t)) \end{aligned}$$

$$p_{mn} = p_{nm}$$

er letzte Schritt ist eine Indexumbenennung ! $n \leftrightarrow m$

Also kann man addieren:

$$\begin{aligned} 2\dot{\hat{H}}(t) &= - \sum_{n,m} p_{mn} (\hat{r}_n(t) - \hat{r}_m(t)) (\ln \hat{r}_n(t) - \ln \hat{r}_m(t)) \\ (x - y) (\ln x - \ln y) &\geq 0 \\ \Rightarrow \dot{\hat{H}}(t) &\leq 0 \\ \Rightarrow \dot{h} &\geq 0 \end{aligned}$$

Diese Rechnung gilt

$$\forall h, \forall \hat{r}$$

Remember: Die Entropie war als Unschärfemaß des generalisierten kanonischen statistischen Operators definiert !

Übertrage also diese Aussage auf die Entropie (als spezielles Unschärfemaß)

→ Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

Entropie in einem abgeschlossenen System kann im Laufe der Zeit nur zunehmen !

→ Auszeichnung einer Zeitrichtung !

Voraussetzungen

- Mastergleichung gilt
- System abgeschlossen
- Völlige Vernachlässigung der quantenmechanischen Kohärenzen (Markow- Näherung)
- Weglassen der Gedächtniseffekte

Im Gleichgewicht sind alle makroskopischen Größen konstant !

Also:

$$dS = 0$$

, der Weg vom Nichtgleichgewicht ins Gleichgewicht ist immer mit Entropiezunahme verbunden !

Bemerkung:

Allgemeinster Fall:

In voller ALölgemeinheit (mit Kohärenzeffekten) gilt:

$$\frac{d}{dt} h = 0$$

$$\frac{d}{dt} S = 0$$

Interpretation

Wenn man sich auf einen Satz von Observablen festlegt, so muss man die Außerdiagonalelemente rauswerfen.

Dadurch schränkt man die Matrix jedoch ein.

Dies ist ein Informationsverlust, wodurch die Entropie steigt !

Dieser Informationsverlust läßt sich jedoch nicht verhindern!

Beim H- Theorem beschränkt man sich aber gerade auf eine bestimmte Beobachtungsebene.

Auf dieser (vernachlässigung der Außerdiagonalelemente) verliert man unweigerlich Information.

Man beobachtet auf der gewählten beobachtungsebene eine Zunahme der Entropie (Informationsverlust) bis ins Gleichgewicht.

Arbeitet man nach der Mastergleichung voll quantenmechanisch (keine Näherungen, der statistische Operator, den wir wählten, war noch voll korrekt), so wird keine Zeitrichtung ausgezeichnet.

Merke:

Äquivalent sind:

Informationsverlust <-> Entropiezunahme <-> Zunahme der Unschärfe

Behauptung:

$$\frac{d}{dt} h = 0$$

ist exakt

$$\frac{d}{dt} S = 0$$

Beweis:

$$\frac{d}{dt}h(\hat{r}(t)) = 0$$

$$i\hbar \dot{\hat{r}}(t) = [\hat{H}, \hat{r}(t)]$$

Mit dem vollen Hamiltonian, also

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V$$

$$\hat{H}|i\rangle = e_i|i\rangle$$

Angenommen, diese Energie sei konstant,
aber: Diese Info ist nicht ganz zu kriegen !!

herleitung einer neuen Dichtematrixgleichung:

$$\dot{\hat{r}}(t)_{nn'} = \dots$$

usw... sehr kompliziert !

Vollste Allgemeinheit:

1. Hauptsatz gilt !
2. Entropieänderung bestimmt immer gültige Gibbsche Fundamentalgleichung

7.4 Entropieänderung und Gibbsche Fundamentalgleichung

$$\Delta U = \Delta A_\Sigma(t, t_0) + \Delta Q_\Sigma(t, t_0)$$

$$dU = dA_\Sigma(t, t_0) + dQ_\Sigma(t, t_0)$$

Als erster Hauptsatz.

Nun soll eine Bilanzgleichung für S abgeleitet werden !

Eine verallgemeinerte Gibbsche Fundamentalgleichung !

Aus dieser Gleichung kann dann eine Zustandsgleichung für das System Σ abgeleitet werden !

$$S = h(\hat{R}) = S(l_n, \bar{G}_n, Z)$$

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = \frac{e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n(h_a(t))}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n(h_a(t))}$$

Wir bilden das totale Differenzial:

$$dS = \frac{\partial S(l_n, \bar{G}_n, Z)}{\partial l_n} dl_n + \frac{\partial S(l_n, \bar{G}_n, Z)}{\partial \bar{G}_n} d\bar{G}_n + \frac{\partial S(l_n, \bar{G}_n, Z)}{\partial Z} dZ$$

$$S = k \sum_n l_n \langle \bar{G}_n \rangle + k \ln Z$$

$$\langle \bar{G}_n \rangle := \bar{G}_n$$

$$dS = k \sum_n (\bar{G}_n dl_n + l_n d\bar{G}_n) + k \frac{dZ}{Z}$$

$$\bar{G}_n = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial l_n}$$

$$Z = \text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right) = Z(l_n, \bar{G}_n(h_a(t)))$$

$$\bar{G}_n = -\frac{\partial Z}{\partial l_n} \frac{1}{Z}$$

$$\Rightarrow dS = k \sum_n \left(-\frac{\partial Z}{\partial l_n} \frac{1}{Z} dl_n + l_n d\bar{G}_n \right) + k \frac{1}{Z} \left(\sum_n \frac{\partial Z}{\partial l_n} dl_n + \sum_a \frac{\partial Z}{\partial h_a(t)} dh_a(t) \right)$$

$$= k \sum_n (l_n d\bar{G}_n) + k \frac{1}{Z} \sum_a \frac{\partial Z}{\partial h_a(t)} dh_a(t)$$

$$\frac{1}{Z} \sum_a \frac{\partial Z}{\partial h_a(t)} dh_a(t) = \sum_a dh_a(t) \frac{1}{Z} \text{tr} \left(\frac{\partial}{\partial h_a(t)} e^{-\sum_m l_m \bar{G}_m(h_a(t))} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Z} \sum_a \frac{\partial Z}{\partial h_a(t)} dh_a(t) = -\sum_n l_n \sum_a dh_a(t) \text{tr} \left(\frac{e^{-\sum_m l_m \bar{G}_m(h_a(t))}}{Z} \frac{\partial}{\partial h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \right)$$

$$= -\sum_n l_n \sum_a dh_a(t) \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \frac{\partial}{\partial h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \right)$$

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = \frac{e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n(h_a(t))}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n(h_a(t))}$$

$$\Rightarrow dS = k \sum_n (l_n d\bar{G}_n) - k \sum_n l_n \sum_a dh_a(t) \text{tr} \left(\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} \frac{\partial}{\partial h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \right)$$

$$dS = k \sum_n l_n \left(d\bar{G}_n - \sum_a dh_a(t) \left\langle \frac{\partial}{\partial h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \right\rangle \right)$$

$$dS = k \sum_n l_n \left(d\bar{G}_n - \sum_a \langle \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

Dies ist als Ausdruck für das Differenzial der Entropie die

verallgemeinerte Gibbsche Fundamentalrelation

Dabei sind wir allerdings von der mikrokanonischen Entropiedefinition ausgegangen. Also gilt diese Gibbsche Fundamentalrelation für den Fall:

$$\{\bar{G}_n\}: \hat{H}_\Sigma, \hat{N}_\Sigma$$

Energie und Teilchenzahl als Beobachtungsebene !

Zentrale Bedeutung

Wir haben nun eine funktionale Abhängigkeit der Entropie S festgelegt:

$$S = h(\hat{R}) = S(h_a, \bar{G}_n)$$

$$h_a, \bar{G}_n$$

sind die sogenannten natürlichen Variablen der Entropie.

Man sagt:

$$h_a, \bar{G}_n \text{ bilden einen vollständigen Satz von Variablen !}$$

Durch Bildung des vollständigen Differenzials

$$dS = \sum_a \frac{\partial S(h_a(t), \bar{G}_n)}{\partial h_a(t)} dh_a(t) + \sum_n \frac{\partial S(h_a(t), \bar{G}_n)}{\partial \bar{G}_n} d\bar{G}_n$$

$$S = k \sum_n l_n \langle \bar{G}_n \rangle + k \ln Z$$

können dann die bisher unbekannten

$$l_n \text{ bestimmt werden !}$$

Damit sind dann die Zustandsgleichungen anzugeben !

Beispiel:

Kanonisches Ensemble

$$\bar{G}_n = \hat{H} \text{ als beobachtungsebene}$$

$$l_n = b$$

$$\langle \hat{H} \rangle = E$$

$$S = S(E, h_a(t))$$

$$dS = \frac{\partial S(h_a(t), E)}{\partial E} dE + \sum_a \frac{\partial S(h_a(t), E)}{\partial h_a(t)} dh_a(t)$$

Vergleichen wir mit der Gibbs- Fundamentalrelation:

$$dS = k \sum_n l_n \left(d \langle \bar{G}_n \rangle - \sum_a \langle \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

Woraus folgt:

$$dS = kb dE - \left(\sum_a \langle \partial_{h_a(t)} E(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

Merke:

Wir brauchen nur

$$dS = \sum_a \frac{\partial S(h_a(t), \bar{G}_n)}{\partial h_a(t)} dh_a(t) + \sum_n \frac{\partial S(h_a(t), \bar{G}_n)}{\partial \bar{G}_n} d\bar{G}_n$$

$$S = k \sum_n l_n \langle \bar{G}_n \rangle + k \ln Z$$

und die Gibbsche Fundamentalrelation:

$$dS = k \sum_n l_n \left(d\bar{G}_n - \sum_a \langle \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

und können durch Vergleich Zustandsgleichungen ermitteln und Lagrangeparameter bestimmen.

Hier:

$$dS = kb dE - \left(\sum_a \langle \partial_{h_a(t)} E(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

$$\Rightarrow kb = \frac{\partial S(E, h_a(t))}{\partial E} \equiv \frac{1}{T}$$

(Letzteres war ja gerade die Definition der Temperatur)

$$b = \frac{1}{k} \frac{\partial S(E, h_a(t))}{\partial E} \equiv \frac{1}{kT}$$

$$dS = kb dE - \left(\sum_a \langle \partial_{h_a(t)} E(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, h_a(t))}{\partial E}$$

$$\Rightarrow T = T(E, h_a(t))$$

Rasch abhen wir durch den Vergleich zwischen Entropiedefinition und Gibbsscher Fundamentalgleichung die kalorische Zustandsgleichung gefunden, die lautet:

$$T = T(E, h_a(t))$$

$$S = k \sum_n l_n \langle \bar{G}_n \rangle + k \ln Z = kbE + k \ln Z$$

Alles festgelegt durch $\bar{G}_n$, die Beobachtungsebene und $h_a(t)$, die äußeren Parameter !

Zusammenfassung

- Quantenstatistik bezieht die Umgebung/ Anfangsbedingungen in die Beschreibung eines Systems mit ein.
- Dies ist nötig, da Anfangsbedingungen und Umgebung nur im statistischen Sinn bekannt sind.
- Die Dynamik der Operatoren und Observablen des Systems wird durch Erwartungswertbildung über Ausspuren des Produkts mit dem statistischen Operator gebildet.
- Der statistische Operator genügt der Von-Neumann-Gleichung
- Die Berechnung des Erwartungswertes von Observablen führt dann auf die Dichtematrixgleichungen, nach denen die Dichtematrixelemente berechnet werden können
- In diesen Gleichungen sind die Anfangsbedingungen bereits enthalten

Beispiel: Im Gleichgewicht: mikrokanonisches Ensemble $\rho_n(t_0)$

Grenzfälle der Dichtematrixgleichung sind die Mastergleichung und die Hydrodynamik !

Für Konkrete Situationen muss man eine Beobachtungsebene einführen, also beispielsweise $\{\bar{G}_n\}: \hat{H}_\Sigma, \hat{N}_\Sigma$.

Durch die Maximierung des Unschärfemaßes kann man dann den GKSO konstruieren.

Dabei darf die Beobachtungsebene jedoch nicht verlassen werden.

Ob die Beobachtungsebene repräsentativ ist oder nicht steckt in dieser Theorie noch nicht drin.

Für unseren Fall z.B.:

$$\hat{R}_{\{\bar{G}_n\}} = \frac{e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n(h_a(t))}}{\text{tr} \left(e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n} \right)} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_n l_n \bar{G}_n(h_a(t))} = \frac{1}{Z} e^{-b\bar{H}}$$

Zentrale Fragen sind die nach dem S/ E- Austausch

Bilanzen werden über den ersten Hauptsatz gezogen:

$$dU = dA_\Sigma(t, t_0) + dQ_\Sigma(t, t_0) = dE$$

und ebenso über die Gibbs- Fundamentalrelation:

$$dS = k \sum_n l_n \left(d\langle \bar{G}_n \rangle - \sum_a \langle \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

Außerdem:

2. Hauptsatz:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

Die Kombination von 1. Hauptsatz und Gibbsscher Fundamentalrelation erlaubt schließlich die Formulierung von Zustandsgleichungen für Systeme, deren Zustandsgleichungen berechnet werden sollen.

Also:

Z,S -> Zustandsgleichungen

Gleichgewichtstheorie und statistische Ensembles:

Definition des GGW:

$$\partial_t \langle \bar{G}_n \rangle = 0 = \partial_t \text{tr}(\hat{r} \bar{G}_n)$$

Mit der makroskopischen Observablen $\bar{G}_n$ (Beobachtungsebene)

Die Gleichgewichtsbestimmung ist wichtig für die Bestimmung der Anfangsbedingungen für die Dichtematrixgleichung.

Was sind die Diagonalelemente ?

Grundsätzliche Betrachtungen

Gleichgewichtsbedingungen liefern Gleichungen:

$$\partial_t \langle \bar{G}_n \rangle = 0$$

Zu zeigen:

$$[\hat{r}, \hat{H}] = 0$$

$$\hat{H} = \hat{H}_\Sigma$$

Wegen heisenberg- bewegungsgleichung:

$$\partial_t \langle \bar{G}_n \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \bar{G}_n] \rangle + \left\langle \left(\frac{\partial \bar{G}_n}{\partial t} \right) \right\rangle_{ext.} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_n}{\partial t} \right)_{ext.} = 0, da \quad h_e = const.$$

$$\frac{d}{dt} \hat{r}(t) = 0$$

$$\hat{H} = \hat{H}_\Sigma$$

Ableitung des stat. Operators ist dann Null im Heisenbergbild

Also:

$$\partial_t \langle \bar{G}_n \rangle = \frac{i}{\hbar} \text{tr}(\hat{r} [\hat{H}, \bar{G}_n]) = 0$$

$$\Rightarrow 0 = \text{tr}(\hat{r} [\hat{H}, \bar{G}_n]) = \text{tr}(\hat{r} \hat{H} \bar{G}_n) - \text{tr}(\hat{r} \bar{G}_n \hat{H})$$

Merke: Unter Spurbildung sind Produkte beliebiger Operatoren zyklisch vertauschbar !

$$\Rightarrow 0 = \text{tr}(\hat{r} [\hat{H}, \bar{G}_n]) = \text{tr}(\hat{r} \hat{H} \bar{G}_n) - \text{tr}(\hat{H} \hat{r} \bar{G}_n) = \text{tr}([\hat{H}, \hat{r}] \bar{G}_n)$$

Also:

Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn Hamiltonian und statistischer Operator vertauschen, also ein gemeinsames System von Eigenfunktionen haben !

➔ Dies ist u.U. einfacher. Häufig tauchen derartige Probleme in der QM auf.

3. Quasistatische Prozesse:

Während Wärme und Arbeitszufuhr befindet sich das System im Allgemeinen in Nichtgleichgewichtszuständen !

Nach Abschalten der WW relaxiert Σ dann ins Gleichgewicht.

Typische Zeitskalen: 100 ps

Annahme: Für die typischen Zeitskalen der Zufuhr von Wärme und / oder Arbeit gilt:

$$t_{exp.} \gg t_{relax}$$

Somit ist die Gleichgewichtsbildung instantan.

Derartige Prozesse können als Folge von Gleichgewichtszuständen beschrieben werden

➔ sogenannter quasistatischer prozess !

Für quasistatische Prozesse gilt:

1. hauptsatz:

$$dE = d \text{tr}(\hat{r} H_\Sigma) = d \sum_{n,n'} \hat{r}_{nn'} H_{n'n}$$

$$H_{n'n} = d_{nn'} e_n \Rightarrow dE = d \sum_n \hat{r}_{nn} e_n$$

$$dE = \sum_n d\hat{r}_n e_n + \sum_n \hat{r}_n de_n$$

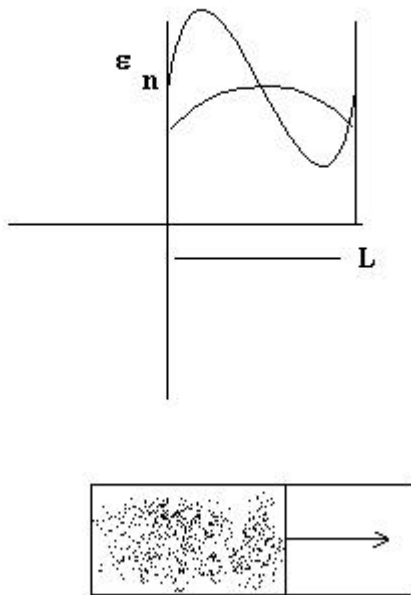
$$dU = dA_\Sigma(t, t_0) + dQ_\Sigma(t, t_0)$$

$$\Rightarrow \sum_n \hat{r}_n de_n = dA_\Sigma(t, t_0)$$

$$\sum_n d\hat{r}_n e_n = dQ_\Sigma(t, t_0)$$

(wird später plausibel)

Beispiel: Teilchen in Kiste:



Es gilt:

$$e_n \sim \frac{\hbar^2}{L^2}$$

$$j_n = \frac{1}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{nxp}{L}\right)$$

$$\hat{r}(T, H)$$

Äußere Parameter für uns:

$$h_a(t) = V$$

bzw.

$$h_a(t) = L$$

Jetzt werde $h_a(t)$ langsam also quasistatisch verändert.

$$e_n \sim \frac{\hbar^2}{L^2}$$

Somit verschieben sich die

$$j_n = \frac{1}{\sqrt{L}} \cos\left(\frac{nxp}{L}\right)$$

Die sich den äußeren parametern anpassen:

$$\sum_n \hat{r}_n de_n = dA_\Sigma(t, t_0)$$

Wenn wir gleichzeitig Wärme zuführen:

$$\sum_n d\hat{r}_n e_n = dQ_\Sigma(t, t_0)$$

→ über $d\hat{r}_n$ wird die Temperatur geändert !

3. Überblick über generalisierte kanonische statistische Operatoren

entsprechend der Beobachtungsebene unterscheidet man:

mikrokanonischer Operator:

Beobachtungsebene sind die Projektoren $|E\rangle\langle E|$

$$\hat{R}_{mik.} = \frac{1}{Z} \sum_E |E\rangle\langle E|$$

$$Z = \sum_{E'} d_{E'}$$

in festem ΔE um E =fest (abgeschlossenes System)

→ beschreibt abgeschlossenes System

Kanonischer Operator:

Beobachtungsebene: $\{\hat{H}\}$

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH}$$

$$Z_k = \text{tr}(e^{-bH})$$

Das System befindet sich im Wärmebad !

→ Die Temperatur T ist fest, E kann jedoch schwanken !

Makrokanonischer Operator / Großkanonisch

Beobachtungsebene: $\{\hat{H}, \hat{N}\}$

$$\hat{R}_{mak.} = \frac{1}{Z_{mk}} e^{-b(H-mN)}$$

$$Z_{mk} = \text{tr}(e^{-b(H-mN)})$$

Mit dem chemischen Potenzial μ

das System befindet sich im Wärmebad und in einem Teilchenreservoir.

T und μ sind fest.

Dagegen können E und N schwanken !

Bezeichnungen:

$$Z_{mik} = \sum_{E'} d_{E'} = \Omega$$

$$Z_k = \text{tr}(e^{-bH}) = Z$$

$$Z_{mk} = \text{tr}(e^{-b(H-mN)}) = Y$$

Variablen:

$$Z_{mik} = \sum_{E'} d_{E'} = \Omega(E, N, V)$$

$$Z_k = \text{tr}(e^{-bH}) = Z(T, N, V)$$

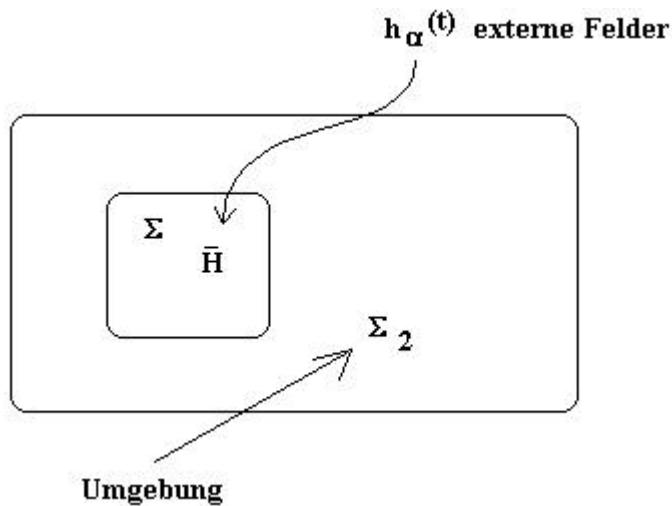
$$Z_{mk} = \text{tr}(e^{-b(H-mN)}) = Y(T, \mu, V)$$

Dabei können T, μ , N, E im Experiment festgelegt werden ! da die Schwankungen in T, V, S klein sind geben alle drei Zugänge dasselbe resultat !

Also: R kann man immer so wählen, wie man am besten rechnen kann !

Am besten: physikalischer Situation anpassen !

Kanonisches Ensemble



Die Umgebung ist mit einem Wärmereservoir verbunden, also : $T = \text{const.}$

$$\hat{R}_k = \frac{e^{-bH}}{\text{tr}(e^{-bH})} = Z$$

$$S_k = k(bE + \ln Z)$$

Bemerkung

a) $S_k = k(bE + \ln Z) = S_k(E, h_a)$ Gibbsche Fundamentalrelation !

b) Definition der Temperatur:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S_k}{\partial E} \right)_{h_a = \text{const}}$$

$$b = \frac{1}{kT}$$

kT = thermische Energie

c) Temperaturbegriff: Nullter Hauptsatz:

Seien 2 Systeme im Gleichgewicht:



$$E = E_1 + E_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

Gesamtsystem abgeschlossen:

$$E = \text{const.}$$

$$h_a = \text{const}$$

$$dE = 0 = dE_1 + dE_2 \Rightarrow dE_1 = -dE_2$$

$$dS = 0 = dS_1 + dS_2 \Rightarrow dS_1 = -dS_2$$

Da S makroskopische Größe im Gleichgewicht:

$$-dS_1 = dS_2$$

Also können wir ansetzen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 &= \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_2 &= 0 \quad \forall dE_2 \\ \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} &= \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \\ \Rightarrow T_1 &= T_2\end{aligned}$$

Fazit:

Zwei Systeme in Kontakt sind im Gleichgewicht auf der selben Temperatur T

NULLTER HAUPTSATZ

Es existiert eine Größe T(Temperatur). Im Gleichgewicht haben 2 Systeme in thermischem Kontakt die gleiche Temperatur

Wärmefluss im Nichtgleichgewicht/ Entropieänderung

Nichtgleichgewichtssituation, Temperatur sei t_1, t_2



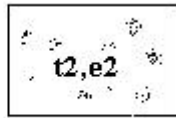
➔ Zusammenbringen der beiden reservoirs-> Wärmeausgleich, Übergang ins Gleichgewicht:



Als abgeschlossenes System kann man das System 1 und 2 in der Summe betrachten !

Wärmefluss im Nichtgleichgewicht/ Entropieänderung

Nichtgleichgewichtssituation, Temperatur sei t_1, t_2



→ Zusammenbringen der beiden reservoirs → Wärmeausgleich, Übergang ins Gleichgewicht:



Als abgeschlossenes System kann man das System 1 und 2 in der Summe betrachten !

Entropieänderung bei diesem Vorgang:

$$\Delta S = S_{nach} - S_{vor} = S_1(E_1) + S_2(E_2) - S_1(e_1) - S_2(e_2)$$

Betrachte: Kleine Abweichungen vom Gleichgewicht:

$$\Delta S = S_{nach} - S_{vor} = S_1(E_1) + S_2(E_2) - S_1(e_1) - S_2(e_2)$$

$$S_1(e_1) = S_1(E_1 + e_1 - E_1)$$

$$S_2(e_2) = S_2(E - e_1) = S_2(E - E_1 - e_1 + E_1)$$

Da das System abgeschlossen ist, gilt:

$$E = e_1 + e_2 = E_1 + E_2$$

$e_1 - E_1$ soll klein sein, also: Taylorreihe:

$$\Delta S = S_1(E_1) - \left(S_1(E_1) + \frac{\partial S_1(e_1)}{\partial e_1} (e_1 - E_1) \right) + S_2(E_2) - \left(S_2(E - E_1) + \frac{\partial S_2(E - e_1)}{\partial (E - e_1)} (E_1 - e_1) \right)$$

$$E - E_1 = E_2$$

$$E - e_1 = e_2$$

$$\Rightarrow \Delta S = \left(+ \frac{\partial S_1(e_1)}{\partial e_1} - \frac{\partial S_2(E - e_1)}{\partial (E - e_1)} \right) (E_1 - e_1) = \left(+ \frac{\partial S_1(e_1)}{\partial e_1} - \frac{\partial S_2(e_2)}{\partial (e_2)} \right) (E_1 - e_1) = \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right) (E_1 - e_1) \geq 0$$

Letzteres als Forderung des 2. Hauptsatz

Fallunterscheidung

1)

$$\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right) \geq 0 \Rightarrow t_2 \geq t_1$$

$$(E_1 - e_1) \geq 0 \Rightarrow E_1 \geq e_1$$

Es fließt Wärme vom Wärmeren zum Kälteren System → sinnvolle Temperaturdefinition

Fall 2) → beides dreht rum → wieder fließt die Wärme vom Wärmeren zum kälteren System !

Kanonische Besetzung als Funktion der Temperatur

$$\hat{R} = \frac{1}{Z} e^{-b\bar{H}} \text{ in Eigenzuständen: Verwende: } \bar{H}|n\rangle = e_n|n\rangle$$

Weiter:

$$[\hat{R}, \hat{H}] = 0$$

$$\langle n|\hat{R}|n\rangle = \langle n|\frac{1}{Z}e^{-b\bar{H}}|n\rangle = \frac{1}{Z}e^{-be_n}$$

$$\Rightarrow R_{nn} = \hat{r}_n = \frac{1}{Z}e^{-be_n}$$

Kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$\hat{r}_n = \frac{1}{Z}e^{-be_n} \text{ als Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand } |n\rangle \text{ zu finden ! (Besetzungswahrscheinlichkeit)}$$

Sehr hohe Temperatur:

$$\hat{r}_n \approx \frac{1}{Z}$$

Völlige Gleichverteilung

Sehr kleine Temperatur:

$$\hat{r}_n \approx \frac{1}{Z} \approx 0$$

$$\frac{\hat{r}_0}{\hat{r}_n} = \frac{e^{-\frac{e_0}{kT}}}{e^{-\frac{e_n}{kT}}} = e^{\frac{(e_0 - e_n)}{kT}} = e^{\frac{(e_n - e_0)}{kT}} \rightarrow \infty$$

für $kT \rightarrow 0$

Also: Bei sehr kleinen Temperaturen T besteht die Tendenz alleine den Grundzustand zu besetzen (noch nicht verarbeitet: Pauliverbot)

Verhalten der Entropie für $T \rightarrow 0$

$$S = -k \text{tr}(\hat{R} \ln \hat{R}) = -k \sum_n \langle n|\hat{R} \ln \hat{R}|n\rangle$$

$$\langle n|\hat{R}|n\rangle = r_n = R_{nn}$$

(R und H haben das selbe System von Eigenfunktionen)

$$S = -k \text{tr}(\hat{R} \ln \hat{R}) = -k \sum_n r_n \ln r_n$$

$$\langle n|\hat{R}|n\rangle = r_n = R_{nn}$$

Im Gleichgewicht wird die Entropie durch die besetzung bestimmt !

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = -k \text{tr}(\hat{R} \ln \hat{R}) = -k r_0 \ln r_0$$

$$r_0 = 1$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} S = -k r_0 \ln r_0 = 0$$

Die Gleichgewichtsentropie S verschwindet beim absoluten Nullpunkt !

3. Hauptsatz

Die Entropie eines Systems verschwindet beim absoluten Nullpunkt !

Auswertung des ersten Hauptsatzes und der Gibbschen Fundamentalrelation

$$\begin{aligned}
dS &= k \sum_n l_n \left(d \langle \bar{G}_n \rangle - \sum_a \langle \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right) \\
dS &= k \sum_n l_n \left(d \left(\text{tr}(\hat{R} \bar{G}_n) \right) - \sum_a \left(\text{tr}(\hat{R} \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t))) \right) dh_a(t) \right) \\
\sum_a \left(\text{tr}(\hat{R} \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t))) \right) dh_a(t) &= \left(\text{tr}(\hat{R} d \bar{G}_n) \right) \\
dS &= k \sum_n l_n \left(\text{tr}(d \hat{R} \bar{G}_n) + \text{tr}(\hat{R} d \bar{G}_n) - \text{tr}(\hat{R} d \bar{G}_n) \right) = k \sum_n l_n \text{tr}(d \hat{R} \bar{G}_n) \\
\text{kanonisch: } l &= b \quad \bar{G}_n = H \\
dS &= kb \text{tr}(d \hat{R} H)
\end{aligned}$$

Anwendung des ersten Hauptsatzes:

$$\begin{aligned}
dE &= d \text{tr}(\hat{R} H) = \text{tr}(d \hat{R} H) + \text{tr}(\hat{R} dH) \\
\text{tr}(d \hat{R} H) &= \delta Q \\
\text{tr}(\hat{R} dH) &= \delta A
\end{aligned}$$

Benennung der Terme:

$$H = H(h_a)$$

$$dH = dh_a$$

$$h_a$$

als Volumenarbeit / hemische Arbeit,

dH, dh_a beschreibt Arbeitsverrichtung -> sinnvoll !

Damit aber kann der erste Term nur dQ sein ;-)

Vergleich

von erstem Hauptsatz und Gibbscher Fundamentalrelation liefert:

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

Die Entropieänderung des Systems ist durch Wärmeübertrag (im Gleichgewicht) gegeben !
damit kann man den Energiesatz in folgender Form schreiben:

$$dE = \delta Q + \delta A = T dS + \text{tr}(\hat{R} dH) = T dS + \sum_a \left(\text{tr}(\hat{R} \partial_{h_a(t)} H) \right) dh_a(t)$$

$$\text{tr}(d \hat{R} H) = \delta Q$$

$$\text{tr}(\hat{R} dH) = \delta A$$

Thermische und kalorische Zustandsgleichung

Aus dieser Formulierung können dann die Zustandsgleichungen herausgelesen werden:

$$h_a(t) \rightarrow V, N$$

1) Kalorische Zustandsgleichung

$$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{1}{T} \sum_a \left(\text{tr}(\hat{R} \partial_{h_a(t)} H) \right) dh_a(t)$$

$$S = S(E, N, V) = k \ln \Omega(E, N, V)$$

$$\Rightarrow dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial N} dN + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

$$T = T(E, N, V)$$

Als kalorische Zustandsgleichung.

Kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

Die thermische Zustandsgleichung

$$\frac{\partial S}{\partial h_a} = -\frac{1}{T} \sum_a \left(\text{tr}(\hat{R} \partial_{h_a(t)} H) \right)$$

$$h_a = N, V$$

$$\left(\text{tr}(\hat{R} \partial_{h_a(t)} H) \right) = \sum_n r_n \partial_{h_a(t)} e_n$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial h_a} = -\frac{1}{T} \sum_a \sum_n r_n \partial_{h_a(t)} e_n$$

$$\frac{\partial S}{\partial h_a} = -\frac{1}{T} \sum_a \left(\text{tr}(\hat{R} \partial_{h_a(t)} H) \right)$$

beispiele:

$$p = -\text{tr}(\hat{R} \partial_V H)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,T} = -p$$

$$E = E(N, V, T)$$

$$p = p(T, N, V)$$

thermische Zustandsgleichung für den Druck.

Beispiel ideales Gas:

$$pV = NkT$$

oder:

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$S(E, N, V), E(T, N, V) \Rightarrow p(T, N, V)$$

Wir betrachten

Ω als Zustandssumme im mikrokanonischen Ensemble -> auch die Entropie S kann als thermodynamisches Potenzial in einem mikrokanonischen Ensemble aufgefasst werden !

5. Zustandssumme und Zustandsgleichung des idealen klassischen Gases im mikrokanonischen Ensemble

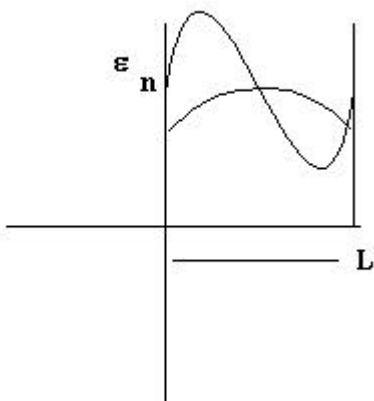
ideales Gas:

- freie Teilchen (keine WW untereinander)
- einatomige Teilchen (keine innere Struktur)
- Potenzialtopf mit unendlich hohen Wänden

Hamiltonian:

$$\bar{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(\vec{r}_i) \right]$$

eindimensionaler Kasten:



$$e_n = \frac{\hbar^2 p^2 n^2}{2mL^2}$$

als Energiezustände EINES Teilchens

Also insgesamt:

e als Summe über die drei Raumdimensionen und die Menge aller Teilchen !

$$e = \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 p^2 n_{ij}^2}{2mL_j^2} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar^2 p^2 n_i^2}{2mL^2} = e(V, N)$$

$$V = L^3$$

Dabei: Gleichverteilungssatz angewendet ! für Würfelpotenzialtopf !

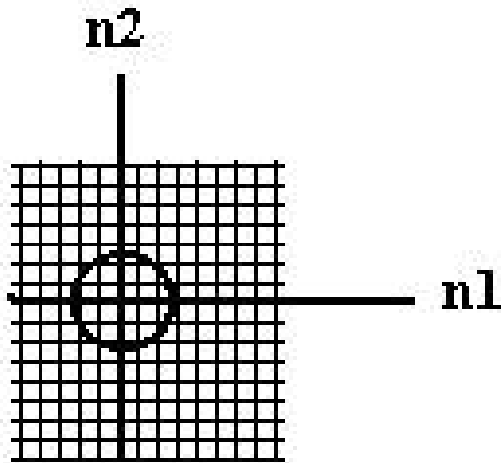
Wie sieht Ω aus ?

$$\Omega(E, N, V) = \sum_{\substack{\text{Zustände} \\ e \leq E}} - \sum_{\substack{\text{Zustände} \\ e \leq E - dE}}$$

$$\Omega = \Omega(E, N, V)$$

immer nur im mikrokanonischen Ensemble !

Bereits angedroht: Wir müssen Zustände zählen !



Für den radius des Kreises gilt:

$$R \sim \sqrt{E}$$

$$E \sim n_1^2 + n_2^2$$

Prinzipiell müssen wir die Zustände in der zugehörigen Kugelschale zählen (einer 3N- dimensionalen Kugel !)

$$\Phi(E, N, V) = \sum_{\substack{\text{Zustände} \\ e \leq E}} = \sum_{\substack{\text{Zustände} \\ \text{in Kugel } R}}$$

$$R \sim \sqrt{E}$$

$$\text{Zustände} : \{n_i\}$$

$$\Phi(E, N, V) = \sum_{\substack{\text{Zustände} \\ e \leq E}} = \sum_{\{n_i\}}$$

Approximation um klassisch ideale Gase zu beschreiben:

$$\text{Quantisierte } e_n = \frac{\hbar^2 p^2 n^2}{2mL^2} \rightarrow \text{Übergang zu kontinuierlicher Energie}$$

$$\Phi(E, N, V) = \sum_{\substack{\text{Zustände} \\ e \leq E}} = \sum_{\{n_i\}} \rightarrow \int dn_i$$

Wir führen in Analogie zur Klassik eine kontinuierliche Variable n ein:

$$\frac{\hbar^2 p^2 n^2}{2mL^2} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\Rightarrow 2n dn \frac{\hbar^2 p^2}{2mL^2} = 2p dp \frac{1}{2m}$$

Also:

$$\frac{\hbar^2 p^2 n^2}{2mL^2} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\Rightarrow dp = dn \frac{n \hbar^2 p^2}{p L^2}$$

$$\frac{n}{p} = \frac{L}{\hbar p} \Rightarrow dp = dn \frac{\hbar p}{L}$$

Ab jetzt kann statt der Summation eine Integration über die kontinuierliche Impulsvariable durchgeführt werden. Die Integration über -unendlich bis + unendlich führt dann noch zu einem Faktor 1/2

$$\Phi(E, N, V) = \sum_{\{n_i\}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_{3N}} \rightarrow \int_0^\infty dn_1 \int_0^\infty dn_2 \dots \int_0^\infty dn_{3N}$$

$$= \left(\frac{1}{2} \frac{L}{\hbar p} \right)^{3N} \int_{-\infty}^\infty dp_1 \int_{-\infty}^\infty dp_2 \dots \int_{-\infty}^\infty dp_{3N}$$

Integriert wird über das Gebiet

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

➔ Begrenzung der 3N- dimensionalen Kugel !, 3N- dimensionaler Pythagoras zur Berechnung des Radius

➔ Dann wird integriert über alle p_i mit der Eigenschaft

$$\rightarrow E \geq \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

Weiterhin

- berücksichtigung der quantenmechanischen Ununterscheidbarkeit !
- quantenmechanisch sind alle identischen Teilchen völlig ununterscheidbar !
- Zustände, die sich durch Permutationen der Teilchen ergeben sind ebenso ununterscheidbar !
- Demnach muss die Zustandssumme durch die Zahl der möglichen Permutationen dividiert werden, die Integrale lassen sich jedoch zusammenfassen:

$$\Phi(E, N, V) = \sum_{\{n_i\}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_{3N}} \rightarrow \int_0^\infty dn_1 \int_0^\infty dn_2 \dots \int_0^\infty dn_{3N}$$

$$\Phi(E, N, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{2} \frac{L}{\hbar p} \right)^{3N} \int_{-\infty}^\infty d^{3N} p$$

über die Kugel mit

$$2mE = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = R^2$$

Für das Kugelvolumen im 3N- dimensionalen Raum gilt:

$$V_{3N}^{Kugel} = \frac{\left(\frac{1}{2} \frac{L}{\hbar p} R \right)^{3N}}{\left(\frac{3}{2} N \right)!}$$

$$\left(\frac{3}{2} N \right)! = \Gamma\left(\frac{3}{2} N + 1 \right)$$

$$\Rightarrow \Phi(E, N, V) = \frac{V^N}{(2\hbar p)^{3N} N!} \frac{(2mp)^{\frac{3}{2}N}}{\left(\frac{3}{2} N \right)!} E^{\frac{3}{2}N}$$

Mit dem Ausgeführten Integral über das Kugelvolumen einer Kugel mit

$$\sqrt{2mE} = R$$

Volumen:

$$V_{Kugel} = \frac{(2mp)^{\frac{3}{2}N}}{\left(\frac{3}{2}N\right)!} E^{\frac{3}{2}N}$$

Zur endgültigen Berechnung der Zustandssumme:

$$\Omega(E, N, V) = \sum_{\substack{\text{Zustände} \\ e \leq E}} - \sum_{\substack{\text{Zustände} \\ e \leq E-dE}} = \Phi(E) - \Phi(E-dE)$$

$$\Omega = \Omega(E, N, V)$$

$$\Phi(E) \gg \Phi(E-dE)$$

$$\Rightarrow \Omega(E, N, V) \approx \Phi(E)$$

Also ist das Ergebnis unabhängig von dE

Beweis:

$$\frac{\Phi(E)}{\Phi(E-dE)} = \frac{E^{\frac{3N}{2}}}{(E-dE)^{\frac{3N}{2}}} = \left(\frac{1}{1 - \frac{dE}{E}} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

$$dE \ll E$$

$$\frac{dE}{E} \approx 10^{-10}$$

$$\Rightarrow \frac{\Phi(E)}{\Phi(E-dE)} = \frac{E^{\frac{3N}{2}}}{(E-dE)^{\frac{3N}{2}}} = \left(\frac{1}{1 - 10^{-10}} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

Was selbst bei dieser geringen Abweichung für

$$N \gg 10^{10}$$

$$N \approx 10^{23}$$

explodiert !

Berechnung der Entropie

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Phi = kN \ln \left[V \left(\frac{mE}{2p\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - k \ln N! - k \ln \left[\left(\frac{3N}{2} \right)! \right]$$

Verwende Stirling- Formel:

$$\ln(N!) \approx N \ln N - N$$

also:

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Phi = kN \left(\frac{3}{2} \ln \left(\frac{mE}{3p\hbar^2 N} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right)$$

Kalorische Zustandsgleichung

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{E}$$

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

Thermische Zustandsgleichung

$$p = T \frac{\partial S}{\partial V} = NkT \frac{1}{V} \Rightarrow pV = NkT$$

chemisches Potenzial

$$m = -T \frac{\partial S}{\partial N} = -f(T) - \ln\left(\frac{V}{N}\right) kT$$

$f(T)$ ist hier noch irgendeine nicht näher spezifizierte Funktion von T

6. Freie Energie und kanonisches Ensemble

$$S = S(E, N, V)$$

als thermodynamisches Potenzial im mikrokanonischen Ensemble

es ist sehr aufwendig Ω zu berechnen um $S = S(E, N, V) = k \ln \Omega$ zu erhalten !

besser: Übergang ins kanonische Ensemble

Kanonischer Operator:

Beobachtungsebene: $\{\hat{H}\}$

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH}$$

$$Z_k = \text{tr}(e^{-bH})$$

$$Z_k = Z(T, V, N)$$

Das System befindet sich im Wärmebad !

➔ Die Temperatur T ist fest, E kann jedoch schwanken !

Zustandssumme ist nicht mehr Funktion der Energie !

Sinnvolles Potenzial im kanonischen Ensemble

Suche ein Potenzial $\sim \ln Z$

Analog zu $S = S(E, N, V) = k \ln \Omega$ im mikrokanonischen Fall !

Finde:

$$S = S_k = k \ln Z + \frac{1}{T} E$$

Definition der Freien Energie

$$F \equiv E - TS$$

$$F = -kT \ln Z(T, V, N)$$

$$kT := \frac{1}{b}$$

Idee:

Zustandsgleichungen im mikrokanonischen Ensemble folgte aus der Gibbschen Fundamentalrelation

$$dS = k \sum_n \ln \left(d \langle \bar{G}_n \rangle - \sum_a \langle \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

Mit

$$dS = \sum_a \frac{\partial S(h_a(t), \bar{G}_n)}{\partial h_a(t)} dh_a(t) + \sum_n \frac{\partial S(h_a(t), \bar{G}_n)}{\partial \bar{G}_n} d\bar{G}_n$$

$$S = k \sum_n \ln \langle \bar{G}_n \rangle + k \ln Z$$

Wir finden als Differenzial der freien Energie eine Neue Fundamentalrelation:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial b} db + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN$$

mittels

$$F = -kT \ln Z(T, V, N) = -kT \ln \left(\text{tr} \left(e^{-b\bar{H}} \right) \right)$$

Neues Schema:

Z -> F

➔ Zustandsgleichungen im kanonischen Fall !

Summary

Mikrokanonischer Fall: Zustandssumme

Ω zu berechnen um $S = S(E, N, V) = k \ln \Omega$ zu erhalten !

Zustandsgleichungen aus Gibbscher Fundamentalrelation

Kanonischer Fall

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH}$$

$$Z_k = \text{tr} \left(e^{-bH} \right)$$

$$Z_k = Z(T, V, N)$$

Berechnung von

$$F = -kT \ln Z(T, V, N) = -kT \ln \left(\text{tr} \left(e^{-b\bar{H}} \right) \right)$$

➔ Zustandsgleichungen

Vorlesung 3.12.2002

Vorlesung 3.12.2002

Idee für kanonische Ensembles:

Zustandsgleichungen im mikrokanonischen Ensemble folgte aus der Gibbschen Fundamentalrelation

$$dS = k \sum_n \ln \left(d \langle \bar{G}_n \rangle - \sum_a \langle \partial_{h_a(t)} \bar{G}_n(h_a(t)) \rangle dh_a(t) \right)$$

Mit

$$dS = \sum_a \frac{\partial S(h_a(t), \bar{G}_n)}{\partial h_a(t)} dh_a(t) + \sum_n \frac{\partial S(h_a(t), \bar{G}_n)}{\partial \bar{G}_n} d\bar{G}_n$$

$$S = k \sum_n \ln \langle \bar{G}_n \rangle + k \ln Z$$

Wir finden als Differenzial der freien Energie eine Neue Fundamentalrelation:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial b} db + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN$$

mittels

$$F = -kT \ln Z(T, V, N) = -kT \ln \left(\text{tr} \left(e^{-b\bar{H}} \right) \right)$$

Neues Schema:

Z -> F

➔ Zustandsgleichungen im kanonischen Fall !

Summary

Mikrokanonischer Fall: Zustandssumme

Ω zu berechnen um $S = S(E, N, V) = k \ln \Omega$ zu erhalten !

Zustandsgleichungen aus Gibbscher Fundamentalrelation

Kanonischer Fall

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH}$$

$$Z_k = \text{tr} \left(e^{-bH} \right)$$

$$Z_k = Z(T, V, N)$$

Berechnung von

$$F = -kT \ln Z(T, V, N) = -kT \ln \left(\text{tr} \left(e^{-b\bar{H}} \right) \right)$$

➔ Zustandsgleichungen

$$dF = \frac{\partial F}{\partial b} db + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN$$

$$\frac{\partial F}{\partial b} db = \frac{\partial F}{\partial T} dT$$

1) Volumenterm

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = -kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\text{tr} \left(e^{-bH} \right) \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = -kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\text{tr} \left(e^{-bH} \right) \right)$$

$$-kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\text{tr} \left(e^{-bH} \right) \right) = -kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\sum_n \langle n | e^{-bH} | n \rangle \right) = -kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\sum_n e^{-be_n} \right)$$

$$\sum_n e^{-be_n} = Z$$

$$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{kT}{Z} \sum_n e^{-be_n} b \frac{\partial e_n}{\partial V} = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-be_n} \frac{\partial e_n}{\partial V}$$

$$\frac{e^{-be_n}}{Z} = \hat{r}_n$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \sum_n \hat{r}_n \frac{\partial e_n}{\partial V} \stackrel{!}{=} -p$$

Entsprechend der Druckdefinition:

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = p$$

Also:

$$p = - \sum_n \hat{r}_n \frac{\partial e_n(V, N)}{\partial V}$$

Für ein Teilchen im Kasten gilt: $V=L^3$

Dies ist konsistent mit der Identifikation von p als verallgemeinerte Kraft um Potenzial V

$$p = - \frac{\partial H}{\partial V}$$

$$p = \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = - \text{tr} \left(\hat{r} \frac{\partial H}{\partial V} \right)$$

Mit

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH}$$

$$Z_k = \text{tr} \left(e^{-bH} \right)$$

$$Z_k = Z(T, V, N)$$

$$p = - \frac{\partial H}{\partial V}$$

$$p = \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = - \text{tr} \left(\hat{R}_k \frac{\partial H}{\partial V} \right) = - \sum_n \langle n | \hat{R}_k \frac{\partial H}{\partial V} | n \rangle = - \sum_{n, n'} \langle n | \hat{R}_k | n' \rangle \langle n' | \frac{\partial H}{\partial V} | n \rangle$$

$$\langle n | \hat{R}_k | n' \rangle = r_n d_{nn'}$$

$$\langle \hat{p} \rangle = - \sum_n r_n \langle n | \frac{\partial H}{\partial V} | n \rangle = - \sum_n r_n \frac{\partial e_n}{\partial V}$$

Jedenfalls lautet die thermische Zustandsgleichung im kanonischen Ensemble $-\frac{\partial F}{\partial V} = p$

Ableitung nach der Teilchenzahl

$$\frac{\partial F}{\partial N} = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln Z = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \left(\text{tr} \left(e^{-bH} \right) \right)$$

$$-kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \left(\text{tr} \left(e^{-bH} \right) \right) = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \left(\sum_n \langle n | e^{-bH} | n \rangle \right) = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \left(\sum_n e^{-be_n} \right)$$

$$\sum_n e^{-be_n} = Z$$

$$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{kT}{Z} \sum_n e^{-be_n} b \frac{\partial e_n}{\partial N} = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-be_n} \frac{\partial e_n}{\partial N}$$

$$\frac{e^{-be_n}}{Z} = \hat{r}_n$$

$$\frac{\partial F}{\partial N} = \sum_n \hat{r}_n \frac{\partial e_n}{\partial N} \stackrel{!}{=} m$$

Entsprechend der Definition des chemischen Potentials

$$\frac{\partial F}{\partial N} = m$$

Also:

$$m = \sum_n \hat{r}_n \frac{\partial e_n(V, N)}{\partial N}$$

Für ein Teilchen im Kasten gilt: $V=L^3$

Mit

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH}$$

$$Z_k = \text{tr} \left(e^{-bH} \right)$$

$$Z_k = Z(T, V, N)$$

$$\frac{\partial F}{\partial N} = m = \sum_n r_n \frac{\partial e_n}{\partial V} = \text{tr} \left(\hat{R}_k \frac{\partial H}{\partial N} \right) = - \sum_n \langle n | \hat{R}_k \frac{\partial H}{\partial N} | n \rangle = - \sum_{n, n'} \langle n | \hat{R}_k | n' \rangle \langle n' | \frac{\partial H}{\partial N} | n \rangle$$

$$\langle n | \hat{R}_k | n' \rangle = r_n d_{nn'}$$

$$m = \sum_n r_n \langle n | \frac{\partial H}{\partial N} | n \rangle = \sum_n r_n \frac{\partial e_n}{\partial N}$$

$$h_a = N$$

$$M_a = m$$

Ableitung nach der Temperatur

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial b} &= -\frac{\partial}{\partial b}(kT) \ln Z - kT \frac{\partial}{\partial b} \ln Z \\
&= -\frac{\partial}{\partial b}(kT) \ln \left(\text{tr} \left(e^{-bH} \right) \right) - kT \frac{\partial}{\partial b} \ln \left(\text{tr} \left(e^{-bH} \right) \right) \\
&= b^{-2} \ln Z - kT \sum_n \frac{\partial}{\partial b} \frac{e^{-be_n}}{Z} \\
&= b^{-2} \ln Z + kT \sum_n e_n \frac{e^{-be_n}}{Z} \\
\frac{e^{-be_n}}{Z} &= \hat{r}_n \\
\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial b} &= b^{-2} \ln Z + kT \sum_n e_n \hat{r}_n
\end{aligned}$$

$$\sum_n e_n \hat{r}_n = \langle E \rangle$$

$$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial b} = b^{-2} \ln Z + b^{-1} E$$

Beweis:

$$\sum_n e_n \hat{r}_n = \langle E \rangle$$

$$\langle E \rangle = \text{tr}(\hat{R}_k \bar{H}) = \sum_n \langle n | \hat{R}_k \bar{H} | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{R}_k | n \rangle e_n = \sum_n e_n \hat{r}_n$$

Also:

$$\frac{\partial F}{\partial b} = b^{-2} \ln Z + b^{-1} E$$

$$\frac{\partial F}{\partial b} = -kT(-kT \ln Z - E) = -kT(-TS)$$

$$F = E - TS$$

Die Gleichungen 1) - 3) geben die Gibbschen Fundamentalgleichungen für F

Also:

$$dF = kT^2 S db + mdN - pdV$$

$$db = -\frac{1}{kT^2} dT$$

$$\Rightarrow dF = -SdT + mdN - pdV$$

Die Gibbsche Fundamentalgleichung für die Freie Energie lautet

$$dF = -SdT + mdN - pdV$$

Für $F(T, V, N)$

Die Zustandsgleichungen können aus

$$dF = \frac{\partial F}{\partial b} db + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN$$

$$\frac{\partial F}{\partial b} db = \frac{\partial F}{\partial T} dT$$

abgelesen werden !

Thermische Zustandsgleichung

$$p = p(T, V, N)$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z(T, N, V)$$

Kalorische Zustandsgleichung

$$E = E(T, V, N) = \sum_n r_n e_n = \sum_n \frac{e^{-be_n}}{Z} e_n$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial b} \ln Z(T, N, V) = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial b} \sum_n e^{-be_n} \right) = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial b} Z \right)$$

Schema der kanonischen Ensembles

1. Schritt: Besorge Z

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH}$$

$$Z_k = \text{tr}(e^{-bH})$$

$$Z_k = Z(T, V, N)$$

2. Schritt : Bestimmung der Zustandsgleichung

$$E = -\frac{\partial}{\partial b} \ln Z(T, N, V) = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial b} \sum_n e^{-be_n} \right) = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial b} Z \right)$$

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z(T, N, V)$$

3. Schritt

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \text{ in Variablen } N, T, V$$

$$m = \frac{\partial F}{\partial N}$$

mit

$$F = -kT \ln Z(T, N, V)$$

7. Kanonische Zustandssumme/ Klassischer grenzfall

Ziel:

$$\sum_n e^{-be_n} = Z$$

Wir brauchen

$$e_n : H|n\rangle = e_n|n\rangle$$

Die Summe läuft über alle möglichen Energiezustände e_n .

b ist vorgegeben durch die Umgebung (Temperatur T)

$$e_n = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \text{ Summe über die kinetische Energie der einzelnen Teilchen ! Bei N Teilchen}$$

$$\sum_n e^{-be_n} = Z = \sum_n e^{-b \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}$$

Nun: der Index n steht für alle möglichen 2-Tupel

$$\{r_i, p_i\}$$

$$Z = \sum_n e^{-b \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} = \sum_{r_1, p_1} e^{-b \frac{p_1^2}{2m}} \sum_{r_2, p_2} e^{-b \frac{p_2^2}{2m}} \sum_{r_3, p_3} e^{-b \frac{p_3^2}{2m}} \dots \sum_{r_N, p_N} e^{-b \frac{p_N^2}{2m}}$$

$$\text{Wir haben also } \sum_n e^{-be_n} = Z = \sum_n e^{-b \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \text{ als Summe über alle Zustände und } e_n = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \text{ als}$$

Summe über alle Teilchen ! Also alle möglichen Energien !

Somit:

$$Z = \sum_{r_1, p_1} e^{-b \frac{p_1^2}{2m}} \sum_{r_2, p_2} e^{-b \frac{p_2^2}{2m}} \sum_{r_3, p_3} e^{-b \frac{p_3^2}{2m}} \dots \sum_{r_N, p_N} e^{-b \frac{p_N^2}{2m}} = \sum_{r_1, p_1} \sum_{r_2, p_2} \dots \sum_{r_N, p_N} e^{-b \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots + \frac{p_N^2}{2m} \right)}$$

Im Klassischen Fall gehen wir über zu kontinuierlichen Energien. Die Summation wird durch Integration ersetzt:

$$\sum_n = \sum_{\{r_i, p_i\}} \rightarrow \int dn = \left(\frac{L}{2p\hbar} \right)^3 \int d^3 p_i$$

$$\int dn = \left(\frac{L}{2p\hbar} \right)^3 \int d^3 p_i \cong \sum_{r_i, p_i}$$

$$\left(\frac{L}{2p\hbar} \right)^3 \int d^3 p_i = \left(\frac{1}{2p\hbar} \right)^3 \int d^3 p_i \int d^3 r_i$$

$$\int d^3 r_i = L^3$$

Übergang vom quantenmechanisch diskreten Fall auf den klassischen Fall mit kontinuierlichen Energien !

Interpretation der Normierungskorrektur durch Phasenraumvolumina

$$\sum_{r_i, p_i} = \sum_{r_i, p_i} \frac{\Delta^3 r_i}{\Delta^3 r_i} \frac{\Delta^3 p_i}{\Delta^3 p_i} \rightarrow \frac{1}{\Delta^3 r_i \Delta^3 p_i} \int d^3 p_i \int d^3 r_i$$

$$\frac{1}{\Delta^3 r_i \Delta^3 p_i} = \frac{1}{(2p\hbar)^3}$$

Der Phasenraum ist ein 2f- dimensionaler Raum bei f Freiheitsgraden.

$\Delta r_i \Delta p_i = (2p\hbar)$ entspricht dem Diskretisierungsvolumen im Phasenraum. Dies ist prinzipiell konsistent zur Heisenbergschen Unschärfe:

$$\Delta r_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$$

Also: Wir diskretisieren mit der heisenbergschen Unschärfe. rechnen prinzipiell klassisch, schauen aber nie genauer hin als bis auf ein Heisenberg- Volumen

Merke

Bei der Zustandssumme

- Phasenraumvolumen berücksichtigen
- Faktor 1/N! wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen !

Beispiel: Ideales Gas

$$\sum_{r_i, p_i} \rightarrow \frac{1}{(2p\hbar)^3} \int d^3 p_i \int d^3 r_i$$

Also:

$$Z = \sum_{r_1, p_1} e^{-b \frac{p_1^2}{2m}} \sum_{r_2, p_2} e^{-b \frac{p_2^2}{2m}} \sum_{r_3, p_3} e^{-b \frac{p_3^2}{2m}} \dots \sum_{r_N, p_N} e^{-b \frac{p_N^2}{2m}} = \sum_{r_1, p_1} \sum_{r_2, p_2} \dots \sum_{r_N, p_N} e^{-b \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots + \frac{p_N^2}{2m} \right)}$$

$$= \frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p e^{-b \frac{p^2}{2m}} \right)^N = Z$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3 p e^{-b \frac{p^2}{2m}} = (2pmkT)^{\frac{3}{2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r = V$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} (2pmkT)^{\frac{3}{2}N} V^N = \frac{1}{N!} \frac{(mkT)^{\frac{3}{2}N}}{(2p\hbar^2)^{\frac{3}{2}N}} V^N$$

$$\frac{(mkT)^{\frac{3}{2}}}{(2p\hbar^2)^{\frac{3}{2}}} := \frac{1}{l} \Rightarrow Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{l^{3N}}$$

Merke:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{l^{3N}}$$

mit

$$l^3 = \frac{(2p\hbar)^3}{(2pmkT)^{\frac{3}{2}}}$$

Die thermische Wellenlänge.

Sie bestimmt, wann klassisch gerechnet werden muss und wann quantenmechanisch gerechnet werden kann.

Falls $\frac{1}{l^3} \gg n$, so kann man klassisch rechnen.

Berechnung von F

$$F = -kT \ln Z$$

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{l^{3N}} = Z(T, V, N) \Rightarrow F(T, V, N)$$

$\Rightarrow$

Z einsetzen liefert dann über die Fundamentelrelation alle denkbaren Zustandsgleichungen.

Z ist hier wesentlich einfacher als der Entropiefall im mikrokanonischen Ensemble

$$F = -kT \ln Z$$

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{l^{3N}} = Z(T, V, N) \Rightarrow F(T, V, N)$$

$$\Rightarrow F = -kT \left(\ln \frac{1}{N!} + N \ln \left(\frac{V}{l^3} \right) \right)$$

N sehr groß $\rightarrow$ Stirlingformel:

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$F = -kT \left(N - N \ln N + N \ln \left(\frac{V}{l^3} \right) \right) = -kT \left(N + N \ln \left(\frac{V}{N l^3} \right) \right)$$

thermische Zustandsgleichung

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = kTN \frac{1}{V}$$

Kalorische Zustandsgleichung

$$E = -\frac{1}{Z} \partial_b Z$$

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{(mkT)^{\frac{3}{2}N}}{(2p\hbar^2)^{\frac{3}{2}N}} V^N$$

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT$$

Chemisches Potenzial

$$m = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} \left(-kT \left(N + N \ln \left(\frac{V}{Nl^3} \right) \right) \right) = -kT \left(1 + \ln \left(\frac{V}{Nl^3} \right) + N \frac{Nl^3}{V} \left(\frac{-V}{N^2 l^3} \right) \right)$$

$$m = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \left(\ln \left(\frac{V}{Nl^3} \right) \right) = -kT \left(\ln \left(\frac{1}{nl^3} \right) \right)$$

Fazit: Ist das chemische Potenzial kleiner als Null (negativ), so kann man klassisch rechnen. Im quantenmechanischen Fall dagegen wird das chemische Potenzial positiv !

Das chemische Potenzial ist proportional zu $\ln V$,

also ein Maß für die Verdünnung des Systems !

Zusammenfassung

$F(T,N,V)$ im kanonischen Ensemble richtiges thermodynamisches Potenzial

Daraus können über die Fundamentalrelation die Zustandsgleichungen hergelitten werden !

Anschließend: Summe über Energien bildet EINEN Zustand !

➔ dies ist beim idealen Gas einfach, es gibt keine Wechselwirkungen

Sehr kompliziert, falls Fermi / Bose / Coulomb- Wechselwirkung !

Denn: Die Summe im Exponenten ist dann nicht mehr faktorisiert, da vom relativen Abstand

$|r_i - r_j|$ abhängig !

Ergebnis: Komplexe Formeln, wie Van- der Waals- Gleichung !

Anwendungen:

Barometrische Höhenformel / Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung/ Bose- Einstein- Kondensation !

Barometrische Höhenformel:

$$Z = \frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3r \int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-bH} \right)^N$$

$$= \frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3r \int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)} \right)^N$$

Interpretation:

$\frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!}$ aus der Quantenmechanik: Heisenberg und Ununterscheidbarkeit

Gewonnen aus der Ableitung der kanonischen Zustandssumme im Übergang von Summation auf Integration als Auswertung der Randbedingungen eines Teilchens im Kastenpotenzial. (Siehe oben)

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3r \int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)}$$

als Einteilchen- Zustandsintegral

H: Einteilchenhamiltonian

Barometrische Höhenformel: gesucht: Verlauf der teilchendichte als Funktion von T und z:

Darstellung der Teilchendichte

$$n(\vec{r}) = \sum_i d(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

analog zur Elektrodynamik:

$$\vec{r}(\vec{r}) = \sum_i q_i d(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Statistisches Mittel:

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \sum_n r_n n(\vec{r}) = \sum_n r_n \sum_j d(\vec{r} - \vec{r}_j) = \sum_n \frac{e^{-b e_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})}}{Z} \sum_j d(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Übergang von Summation -> Integration

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \sum_n r_n n(\vec{r}) = \sum_n r_n \sum_j d(\vec{r} - \vec{r}_j) = \sum_n \frac{e^{-b e_n(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})}}{Z} \sum_j d(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^N \frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_1 \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p_1 e^{-b \left(\frac{p_1^2}{2m} + mgz_1 \right)} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_2 \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p_2 e^{-b \left(\frac{p_2^2}{2m} + mgz_2 \right)} \right) \\ &= \frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_1 \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p_1 e^{-b \left(\frac{p_1^2}{2m} + mgz_1 \right)} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_2 \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p_2 e^{-b \left(\frac{p_2^2}{2m} + mgz_2 \right)} \right) \dots \\ & \quad \dots \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_j \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p_j e^{-b \left(\frac{p_j^2}{2m} + mgz_j \right)} d(\vec{r} - \vec{r}_j) \right) \dots \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p_N e^{-b \left(\frac{p_N^2}{2m} + mgz_N \right)} \right) \\ & \quad \dots \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p_N e^{-b \left(\frac{p_N^2}{2m} + mgz_N \right)} \right) \end{aligned}$$

Wichtig: Nun wird von der Deltafunktion das Integral $\int d^3 r_j$ gekillt.

Somit folgt unter Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit der Teilchen (-> Zusammenfassung der Integrale) und unter großzügigem Kürzen:

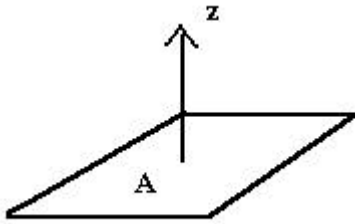
$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \frac{\sum_{j=1}^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)} \right)^{(N-1)} \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)}}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)} \right)^N}$$

$$\sum_{j=1}^N = N$$

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \frac{N \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)}}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r \int_{-\infty}^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)} \right)}$$

Wir haben nur eine Abhängigkeit in z- Richtung, wodurch das Ortsintegral zerlegt werden kann:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3 r = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy = A \int_{-\infty}^{\infty} dz$$



Also:

Vorsicht: Übergang von Minus unendlich auf 0 ! Etwas inkonsistent. Möglicher fehler: Faktor 2

$$\begin{aligned} \langle n(\vec{r}) \rangle &= \frac{N \int_0^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)}}{\left(\int_0^{\infty} d^3 r \int_0^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)} \right)} = \frac{N \int_0^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)}}{A \left(\int_0^{\infty} dz \int_0^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right)} \right)} \\ &= \frac{N e^{-bmgz} \int_0^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} \right)}}{A \left(\int_0^{\infty} dz e^{-bmgz} \int_0^{\infty} d^3 p e^{-b \left(\frac{p^2}{2m} \right)} \right)} = \frac{N e^{-bmgz}}{A \int_0^{\infty} dz e^{-bmgz}} \\ &= \int_0^{\infty} dz e^{-bmgz} = \frac{1}{bmg} \\ \Rightarrow \langle n(\vec{r}) \rangle &= \frac{N e^{-bmgz}}{A \int_0^{\infty} dz e^{-bmgz}} = \frac{N b m g e^{-bmgz}}{A} \end{aligned}$$

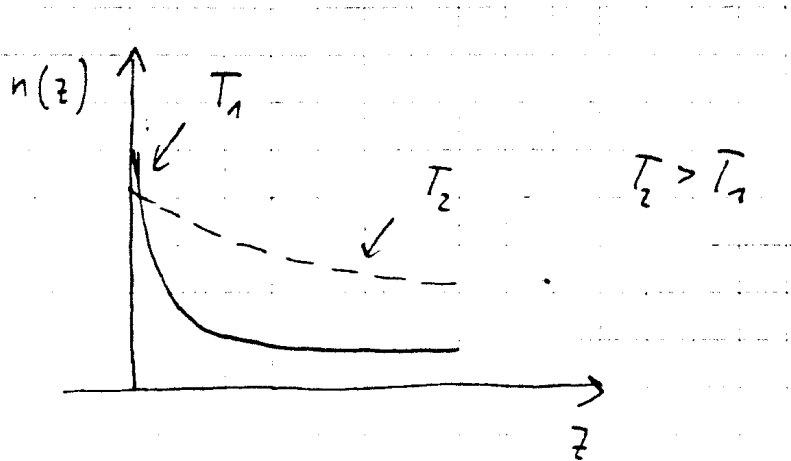
Die Barometrische Höhenformel für die mittlere Teilchendichte im Schwerfeld ist also gefunden, nämlich:

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \frac{Nbmge^{-bmgz}}{A}$$

Man sieht:

Die Verteilung wird für niedrigere Temperaturen steiler.

Es hält sich die Waage zwischen Schwereenergie und thermischer Energie !



Je größer die Temperatur ist, desto geringer ist der Einfluss des Schwerfeldes
Außerdem muss natürlich die Teilchenzahl erhalten bleiben.

Forderung:

$$\int d^3r n(z) = \int d^3r \frac{Nbmge^{-bmgz}}{A} = \int dz Nbmge^{-bmgz} = N$$

Beispiel: Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

Mit welcher Wahrscheinlichkeit findet man ein Teilchen mit der Geschwindigkeit v ?

Gegeben:

$$r_n = \frac{e^{-be_n}}{Z}$$

$$e_n = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} = e_n(\{p_i\})$$

$$r_n = r_n(\{p_i\})$$

Die Information über alle N Teilchen ist enthalten !

Also:

$r_n = r_n(\{p_i\})$ ist die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand n , also mit den Werten $\{p_i\} = p_1, p_2, \dots$ zu finden !

Analog:

$r_n(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\})$ Wahrscheinlichkeit, System im Zustand n , also mit den Werten $\vec{p}_i, \vec{r}_i$ $i=1, \dots, N$ zu finden !

- Einteilchengrößen, also $w(\vec{p}, \vec{r})$ bekommt man mittels Summation und Integration über die anderen Teilchenkoordinaten !

$$w(\{\bar{p}_i\}) = \sum_{\{\bar{r}_i\}} \frac{e^{-b \sum_i \frac{p_i^2}{2m}}}{Z} = \frac{e^{-b \sum_i \frac{p_i^2}{2m}}}{Z} \left(\frac{\int d^3 r}{\Delta^3 r} \right)^N \frac{1}{N!} =$$

Impulsverteilung

$$\left(\frac{\int d^3 r}{\Delta^3 r} \right)^N \frac{1}{N!} = \sum_{\{\bar{r}_i\}}$$

Die Zustandssumme Z setzen wir wieder vom idealen Gas ein:

$$\Delta r_i \Delta p_i = (2p\hbar)$$

Somit:

$$w(\{\bar{p}_i\}) = \frac{e^{-b \sum_i \frac{p_i^2}{2m}}}{Z} \left(\frac{\int d^3 r}{\Delta^3 r} \right)^N \frac{1}{N!} = \frac{e^{-b \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \frac{1}{N!} \frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} V^N (\Delta^3 p)^N}{\frac{1}{N!} \frac{1}{(2p\hbar)^{3N}} V^N (2pmkT)^{\frac{3}{2}N}}$$

$$\Rightarrow w(\{\bar{p}_i\}) = \frac{e^{-b \sum_i \frac{p_i^2}{2m}}}{(2pmkT)^{\frac{3}{2}N}} (\Delta^3 p)^N$$

Impulsverteilung für ein Teilchen

$$w(p_1) = \sum_{\{p_{i \neq 1}\}} w(\{\bar{p}_i\}) = \frac{e^{-b \frac{p_1^2}{2m}} \int d^3 p_2 \int d^3 p_3 \dots e^{-b \left(\frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m} + \dots \right)}}{(\Delta^3 p)^{N-1} (2pmkT)^{\frac{3}{2}N}} (\Delta^3 p)^N$$

$$\frac{1}{(\Delta^3 p)^{N-1}} w g \cdot \sum_{\{\bar{p}_i\}} \rightarrow \left(\frac{\int d^3 p}{\Delta^3 p} \right)^N$$

$$w(p) = \sum_{\{p_{i \neq 1}\}} w(\{\bar{p}_i\}) = \frac{e^{-b \frac{p^2}{2m}} (2pmkT)^{\frac{3}{2}(N-1)}}{(2pmkT)^{\frac{3}{2}N}} (\Delta^3 p) = \frac{e^{-b \frac{p^2}{2m}}}{(2pmkT)^{\frac{3}{2}}} (\Delta^3 p)$$

Übergang in Kugelkoordinaten.

Betrachte

$$\Delta^3 p \rightarrow d^3 p = p^2 dp \sin \theta d\theta d\phi$$

Somit:

$$w(p) = \frac{e^{-b \frac{p^2}{2m}}}{(2pmkT)^{\frac{3}{2}}} p^2 dp \sin \theta d\theta d\phi$$

Bei Integration über alle Raumrichtungen gilt (Richtungsunabhängigkeit des Impulses):

$$w(p) = 4p \frac{e^{-b \frac{p^2}{2m}}}{(2pmkT)^{\frac{3}{2}}} p^2 dp$$

$$p = mv, dp = m dv$$

$$w(p) = 4p \frac{e^{-b \frac{p^2}{2m}}}{(2pmkT)^{\frac{3}{2}}} p^2 dp =$$

$$\Rightarrow w(v) = 4p e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(\frac{m}{(2pkT)} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 dv$$

Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung für ein ideales Gas !

Gleichverteilungssatz für abstraktes klassisches System !

Gleichverteilungssatz für abstraktes klassisches System !

Mit $H = H(\{q_i\}, \{p_i\})$, beliebigen Lagekoordinaten $\{q_i\}$ und Impulskoordinaten $\{p_i\}$
 $i=1\dots f$ (Freiheitsgrade)

Zur Herleitung 2 Größen :

$$\langle x \rangle = \sum_{q_i, p_i} r_n x$$

Dann gilt:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \frac{1}{N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_f \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_f \right) \left(p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) e^{-bH}$$

Jetzt:

Partielle Integration:

$$\left(p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) e^{-bH} \rightarrow - \frac{\partial p_i}{\partial p_i} \frac{e^{-bH}}{-b} = \frac{e^{-bH}}{b}$$

Somit: (Inklusive der Randterme):

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \frac{kT}{N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_f \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_f \right) e^{-bH(\{q_i\}, \{p_i\})} + \text{Randterme}(p_i = \pm\infty)$$

Randterme verschwinden im unendlichen:

$$\lim_{p_i \rightarrow \pm\infty} \text{Randterme} = 0$$

was natürlich im Speziellen geprüft werden muss !

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = kT \frac{Z}{Z} = kT$$

$$\text{ebenso: } \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = kT$$

Beispiel: harmonischer Oszillator

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = p_i \frac{\partial T}{\partial p_i} = p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \sum_j \frac{p_j^2}{2m} = p_i^2$$

$$q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \sum_j \frac{1}{2} m \omega_j^2 q_j^2 = m \omega_j^2 q_i^2$$

Also:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{m} \right\rangle$$

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle m \omega^2 q_i^2 \right\rangle$$

$$\frac{1}{2} kT = \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle$$

kinetische Energie des i-ten Teilchens

$$\frac{1}{2} kT = \left\langle \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right\rangle$$

potenzielle Energie des i-ten Teilchens

Gleichverteilungssatz:

Jede Variable, die quadratisch in H eingeht, liefert einen Beitrag von $\frac{1}{2} kT$ zur Gesamtenergie.

Beispiel:

ideales Gas: $f=3N$

$$H = H(\{p_i^2\})$$

$$E = \frac{1}{2} kT \cdot 3N$$

thermische Zustandsgleichung

Beispiel: zweiatomiges Gas:

3 Variablen für Translation

2 Winkel für Drehungen (um 2 Achsen)

2 Koordinaten für Schwingungen !

$$E = \frac{1}{2} kT \cdot 7N$$

8. Kanonische Zustandssumme quantenmechanisch

8.1 Allgemeine Betrachtungen für qm Vielteilchensysteme

identische Teilchen $\leftrightarrow$ Ununterscheidbarkeitsprinzip

zwei-Teilchen-Wellenfunktion

$$\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2)$$

$$\bar{x}_1 = (\vec{r}_1, m_{1s})$$

$$\bar{x} = (\vec{r}, m_s)$$

Mit der Spinquantenzahl: $\bar{x}$ enthält Ort und Spin !

Wichtig:

$$|\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2)|^2 = |\Psi(\bar{x}_2, \bar{x}_1)|^2$$

Ansonsten wären die Teilchen unterscheidbar !

Führe ein: Permutationsoperator:

$$\hat{P}_{ij} \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_j, \dots) := \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_j, \dots, \bar{x}_i, \dots)$$

Ununterscheidbarkeit verlangt:

$$\hat{P}_{ij} \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_j, \dots) := \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_j, \dots, \bar{x}_i, \dots) = e^{in} \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_j, \dots)$$

$$\hat{P}_{ij}^2 = \overline{1}$$

Somit ist die Vielteilchenwellenfunktion entweder symmetrisch (Eigenwert 1) oder antisymmetrisch (Eigenwert -1) bei Teilchenvertauschung !

$$\Rightarrow \hat{P}_{ij} \Psi = \pm \Psi$$

Spin- Statistik- Theorem (Quantenfeldtheorie)

Fermionen: 1/2- zahliger Spin -> antisymmetrische Wellenfunktion

Bosonen: (ganzzahliger Spin) -> symmetrische Wellenfunktion

Einteilchen- Wellenfunktion charakterisiert über Quantenzahlen:

$$j_a(\bar{x})$$

$$H_1 j_a(\bar{x}) = e_a j_a(\bar{x})$$

$$H_1 = \frac{p^2}{2m}$$

2 Teilchen:

Anwenden des 2- Teilchen Hamiltonians auf den 2- Teilchen Zustand:

$$(H_1 + H_2) \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = e \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2)$$

mit der 2- Teilchen- Wellenfunktion $\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2)$

Produktansatz:

$$\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = j_a(\bar{x}_1) j_b(\bar{x}_2)$$

Problem: Symmetrien werden eingeschränkt !

Um die Forderung $\Rightarrow \hat{P}_{ij} \Psi = \pm \Psi$ nicht zu verletzen, die sich alleine aus der Projekteigenschaft des

Permutationsoperators und aus der Forderung der konstanten Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ergibt, konstruieren wir symmetrisierte/ antisymmetrisierte Zustände !

Vollständig symmetrisch: Bosonen

Vollständig antisymmetrisch: fermionen

Setze:

$$\Psi_{\pm}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) := \frac{1}{\sqrt{2}} (j_a(\bar{x}_1) j_b(\bar{x}_2) \pm j_a(\bar{x}_2) j_b(\bar{x}_1))$$

+: Symmetrisch

-: antisymmetrisch

Fermionen

Für Fermionen folgt

$$|\Psi_{-}(\bar{x}_1, \bar{x}_1)|^2 = \frac{1}{2} |(j_a(\bar{x}_1) j_b(\bar{x}_1) - j_a(\bar{x}_1) j_b(\bar{x}_1))|^2 = 0$$

$$|\Psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2} \int \int dx_1 dx_2 \Psi_{\pm}^* \Psi_{\pm}$$

gesucht: fermi- Druck ausrechnen-> verhindert, dass bei hohe Dichte Teilchen in den gleichen Zustand gedrängt werden.

QM- Prinzipien bedingen ganze Statistik

→ einfache Ableitungen genügen zur Berechnung der entsprechenden Zustandsgrößen !

$$\rightarrow |\Psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2} \int \int dx_1 dx_2 (j_a(\bar{x}_1)j_b(\bar{x}_2) - j_a(\bar{x}_2)j_b(\bar{x}_1))^* (j_a(\bar{x}_1)j_b(\bar{x}_2) - j_a(\bar{x}_2)j_b(\bar{x}_1))$$

Folgerungen für die Statistik:

Mikrozustand:

$$r = (n_a, n_b, \dots)$$

wird durch Besetzungszahlen gekennzeichnet.

n_a : Anzahl der Teilchen im Zustand a (Einteilchenzustand)

Fermionen:

$$n_a \in \{0,1\}$$

Bosonen:

$$n_a \in \{0,1,2,3,\dots\}$$

→ Davon auszugehen ist besser, da die Numerierung ,mit x1,x2, usw... Fehler macht !

8.2 Einteilung der Quantengase

Klass. Grenzfall

- Kann im Experiment die teilchenzahl N vorgegeben werden ?

a) Photonen, Phononen: NEIN !!

Strahlungsfeld: Energie unabhängig von Photonenzahl: Es kostet keine Energie, in Photon zu erzeugen !

b) Elektronen, ATome: Ja !

Fall a: Teilchenproduktion kostet nichts:

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial N} \right\rangle = \mu = 0$$

$$\Rightarrow Z = Y$$

$$e = e(V)$$

b) teilchenproduktion kostet: $\left\langle \frac{\partial H}{\partial N} \right\rangle = \mu \neq 0$

$$e = e(V, N)$$

$$Y = \text{tr} \left\{ e^{-\frac{H - \mu N}{kT}} \right\}$$

oft ist die großkanonische Zustandssumme Y einfacher zu brechnen als Z
Teilchenzahl variabel:

$$\langle \hat{N} \rangle = N$$

Beispiel: 2 identische Teilchen in 2 Niveaus:

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH}$$

$$Z_k = \text{tr}(e^{-bH})$$

$$Z_k = e^{-\sum_n b e_n}$$

Fermionen:

ohne Entartung: Nur ein möglicher Mikrozustand:



A horizontal line representing an energy level with a single dot on it. To the right, it is labeled $\epsilon_a = \epsilon$.



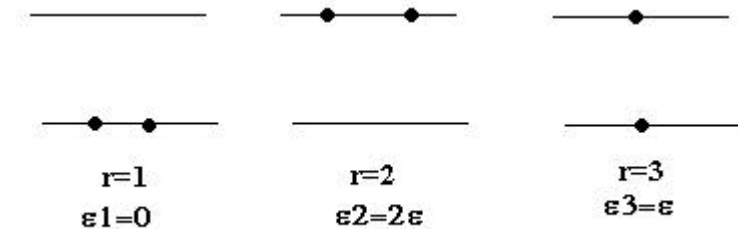
A horizontal line representing an energy level with a single dot on it. To the right, it is labeled $\epsilon_b = 0$.

$$n_a = n_b = 1$$

$$Z_k = e^{-\sum_n b e_n} = e^{-b(e_a n_a + e_b n_b)} = e^{-be}$$

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH} = \frac{e^{-bH}}{e^{-be}}$$

Bosonen:



$$Z_k = \sum_{r=1}^3 e^{-\sum_n b e_{r,n}} = e^{-b(0)} + e^{-be} + e^{-2be} = 1 + e^{-be} + e^{-2be}$$

$$\hat{R}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-bH} = \frac{e^{-bH}}{1 + e^{-be} + e^{-2be}}$$

Also: Zustandssumme:

Es wird im Exponenten jeweils die Spur des hamiltonoperators gebildet.

Demnach steht im Exponenten die Summe über alle auftretenden Energien bei den Teilchen, also die Summe über die Energie aller Teilchen.

Allerdings muss dann noch über die möglichen Zustände summiert werden !

Die Zustandssumme ist also eine Summe aller möglichen Boltzmannfaktoren , die von einem System realisiert werden können.

Ein Boltzmannfaktor entspricht einem Zustand und die Energie des Boltzmannfaktors ist die Gesamtenergie des jeweiligen Zustands.

Klassischer grenzfall - Wann sind QM- Effekte wichtig ?

Gleichverteilungssatz - alle Freiheitsgrade sind gleich angeregt:

$$\frac{1}{2} kT = \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle$$

Mittels Betragsquadrat des Impulses:

$$\sqrt{\left\langle p_i^2 \right\rangle} = \sqrt{mkT}$$

Weitern gilt De Broglie:

$$\sqrt{\left\langle p_i^2 \right\rangle} = \sqrt{mkT} = |\vec{k}| \hbar = \frac{2p\hbar}{l_B}$$

Wellenlänge l_B einer entsprechenden Wellenfunktion

Wellenlänge klein $\rightarrow$ Impulse groß $\rightarrow$ QM-rechnung egal

$$l_B = \frac{2p\hbar}{\sqrt{mkT}}$$

$$l_{th} = \frac{2p\hbar}{\sqrt{2pmkT}}$$

Mit der thermischen Wellenlänge aus der Statistik !

Beispiel: N freie Teilchen im Volumen V (vergleiche oben):

$$Z = \frac{V^N}{N! l_{th}^{3N}}$$

$$l_B = \frac{2p\hbar}{\sqrt{mkT}} \approx l_{th} = \frac{2p\hbar}{\sqrt{2pmkT}}$$

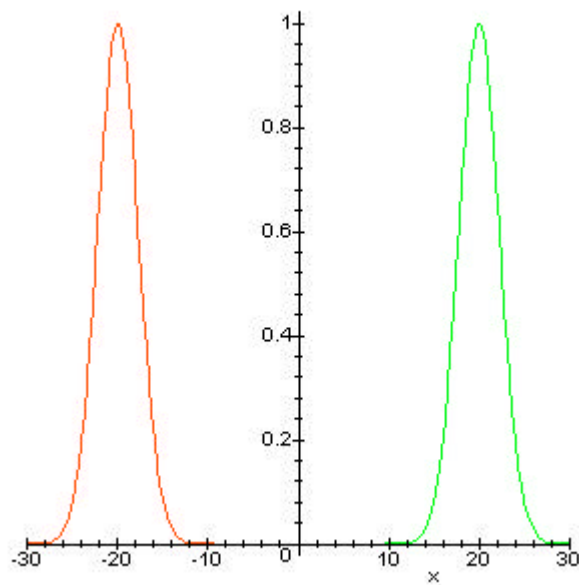
Also: Bei Beobachtung auf der Wellenlängenskala dieser Wellenlängen macht quantenmechanische Betrachtung nötig !

Für den mittleren Teilchenabstand gilt etwa

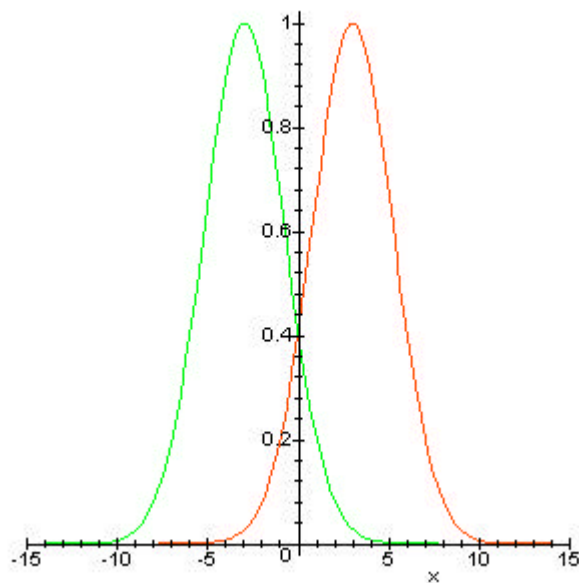
$$l := \left(\frac{V}{N} \right)$$

Die thermische Wellenlänge dagegen steht für die Halbwertsbreite der Zustände !

für geringe Teilchendichte und/ oder hohe Temperaturen ist die thermische Wellenlänge VIEL kleiner als der mittlere Teilchenabstand:



Dagegen wird bei höheren Dichten irgendwann der Abstand in die Größenordnung dieser Wellenlänge rücken. Dann muss man quantenmechanisch rechnen !!



Bosonen und ihre Zustandsgleichungen: $\mu=0$

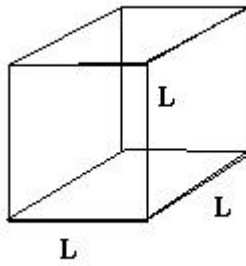
Photonen sind quantisierte Schwingungsmoden im elektromagnetischen Feld (Spin 1)

$$\mu=0$$

$$m_0=0$$

8.3 Photonengas

Betrachten wir einen kubischen Resonator:



Es gilt: $V = L^3$

Die Strahlung sei im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung T .

Typisch für ein solches Kastenmodell:

Periodische Randbedingungen:

Wellen $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ mit diskretem Wellenvektor:

$$\begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} = \frac{p}{L} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix}$$

$$m_0 \in \mathbb{N}$$

Für den Übergang $L \rightarrow \infty$

$$\Delta k_x = \frac{p}{L} \rightarrow 0$$

$$\Delta k_x \sum_{m_x=1}^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty} dk_x = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x$$

$$\sum_{m_x, m_y, m_z}^{\infty} \rightarrow \int_{\mathbb{R}^3} d^3k \left(\frac{2p}{L} \right)^3$$

Schwingungsmodus ist eine Schwingung mit einem bestimmten Wellenvektor $\vec{k}$.

Zusätzlich: Polarisationszustand m (2 Möglichkeiten)

➔ zusätzliche Quantenzahl !

Energie einer Mode ergibt sich als:

$$E_{k,m} = \hbar \omega(\vec{k}) \left(n_{\vec{k}}^m + \frac{1}{2} \right)$$

Dabei charakterisiert n die Teilchenzahl in der Mode, m charakterisiert den Polarisationszustand und der Faktor $1/2$ entspricht der Addition der Grundzustandsenergie !

Die Grundzustandsenergie macht im Übrigen die Divergenzprobleme der Quantenfeldtheorie:

$$E_{k,m} = \frac{\hbar \omega(\vec{k})}{2}$$

als Ruheenergie kann hier auch vernachlässigt werden !

Resonator im Vakuum

- keine Dispersion:

$$\omega(\vec{k}) = c|\vec{k}|$$

Für die Zahl der Photonen ist möglich:
 $\{0,1,2,3,\dots\}$

Dabei gilt:

$n_k^m = \{0,1,2,\dots\}$ für die Photonenzahl !

Großkanonischer Zugang: Keine Beschränkung der Teilchenzahl:

Macht Sinn für $\mu=0$

$$Z_{mak} = Y = \sum_{n_{k1}^{m1}=0}^{\infty} \sum_{n_{k1}^{m2}=0}^{\infty} \sum_{n_{k2}^{m1}=0}^{\infty} \dots e^{-b \sum_{m=m1}^{m2} \sum_k e_{k,m}}$$

- Summe der Zustände:
- Summation über alle Moden aber auch über alle Polarisationszustände !
- Exponential: Alle Teilchen erwischen -> Summe über alle Wellenvektoren und Spins ! -> All diese Teilchen leben in den ganzen Moden innerhalb eines Zustands !

Schreibe:

$$Z_{mak} = Y = \sum_{\{n_k^m\}=0}^{\infty} e^{-b \sum_{m=m1}^{m2} \sum_k e_{k,m}}$$

Großkanonischer Zugang: Keine Beschränkung der Teilchenzahl:

Macht Sinn für $\mu=0$

$$Z_{mak} = Y = \sum_{n_{k1}^{m1}=0}^{\infty} \sum_{n_{k1}^{m2}=0}^{\infty} \sum_{n_{k2}^{m1}=0}^{\infty} \dots e^{-b \sum_{m=1}^{m2} \sum_{\vec{k}} e_{\vec{k},m}}$$

- Summe der Zustände:
- Summation über alle Moden aber auch über alle Polarisationszustände !
- Exponential: Alle Teilchen erwischen -> Summe über alle Wellenvektoren und Spins ! -> All diese Teilchen leben in den ganzen Moden innerhalb eines Zustands !

Schreibe:

$$\begin{aligned} Z_{mak} = Y &= \sum_{\{n_{\vec{k}}^m\}=0}^{\infty} e^{-b \sum_{m=1}^{m2} \sum_{\vec{k}} e_{\vec{k},m}} = \sum_{\{n_{\vec{k}}^m\}=0}^{\infty} e^{-b E_{\vec{k}1,m1}} e^{-b E_{\vec{k}1,m2}} \dots \\ &= \left(\sum_{n_{k1}^{m1}=0}^{\infty} e^{-b E_{k1,m1}} \right) \left(\sum_{n_{k1}^{m2}=0}^{\infty} e^{-b E_{k1,m2}} \right) \dots \\ &= \prod_m \prod_k \sum_{\{n_{\vec{k}}^m\}=0}^{\infty} e^{-b E_{\vec{k},m}} \end{aligned}$$

Dabei hat jede Mode die Energie

$$e_{mk} = \hbar \omega(k) \left(n_k^m + \frac{1}{2} \right)$$

Aus der Quantenmechanik bekannt !

Die Zahl n_k^m ist die Zahl der Photonen in der Mode (m,k)

Setzen wir die Energien in die Zustandssumme des Photonengases ein, so folgt:

$$\begin{aligned} Z_{mak} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-b e_n} \\ e_k &= \sum_{m,k} \hbar \omega(k) \left(n_k^m + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Die möglichen Energien des Photonengases !

Also:

$$Z_{mak} = \sum_{n_{k1}^1, n_{k1}^2, n_{k2}^1, n_{k2}^2=0}^{\infty} e^{-b [\hbar \omega(k_1) n_{k1}^1 + \hbar \omega(k_1) n_{k1}^2 + \hbar \omega(k_2) n_{k2}^1 + \dots]}$$

Merke:

$$\sum_{n_{k1}^1, n_{k1}^2, n_{k2}^1, n_{k2}^2=0}^{\infty} : \text{Zustände werden durch Besetzungszahlen charakterisiert !}$$

m steht für den Polarisationsmode !!

Faktor 1/2: Nullpunktsenergie ! (Ableitungen werden benutzt, um die Zustandssumme auszurechnen -> später fällt dieser Faktor weg ! -> kann auch gleich weggelassen werden !

Also:

$$Z_{mak} = \sum_{n_{k1}^1=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_1)n_{k1}^1]} \sum_{n_{k1}^2=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_1)n_{k1}^2]} \sum_{n_{k2}^1=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_2)n_{k2}^1]} \dots$$

Jeder Faktor für sich entspricht einer geometrischen Reihe:

$$\sum_{n_{k1}^1=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_1)n_{k1}^1]} = \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_1)}} \right)$$

$$\sum_{n_{k1}^2=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_1)n_{k1}^2]} = \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_1)}} \right)$$

$$\sum_{n_{k2}^1=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_2)n_{k2}^1]} = \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_2)}} \right) \dots$$

$$\Rightarrow Z_{mak} = \sum_{n_{k1}^1=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_1)n_{k1}^1]} \sum_{n_{k1}^2=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_1)n_{k1}^2]} \sum_{n_{k2}^1=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_2)n_{k2}^1]} \dots$$

$$= \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_1)}} \right)^2 \sum_{n_{k2}^1=0}^{\infty} e^{-b[\hbar w(k_2)n_{k2}^1]} \dots = \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_1)}} \right)^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_2)}} \right)^2 \dots$$

Also:

$$\Rightarrow Z_{mak} = \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_1)}} \right)^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_2)}} \right)^2 \dots = \prod_{k_i} \left(\frac{1}{1 - e^{-b\hbar w(k_i)}} \right)^2$$

Nun: $\ln Z$ berechnen, denn die thermische und kalorische Zustandsgleichung sind Ableitungen von $\ln Z$:

$$\ln Z_{mak} = -2 \sum_{k_i} \ln(1 - e^{-b\hbar w(k_i)})$$

beim elektromagnetischen Feld:

$$w(k) = ck$$

die möglichen k 's im Resonator wurden bereits bestimmt !

Annahme: Sehr viele Moden , große Systeme

→ kontinuierliche Verteilung der Moden:

→ $k_i \rightarrow k$

→ Summe -> Integral

$$\Rightarrow \ln Z_{mak} = -2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \ln(1 - e^{-b\hbar ck}) = -\frac{8pV}{(2\pi)^3} \int dk k^2 \ln(1 - e^{-b\hbar ck})$$

$$\Rightarrow \ln Z_{mak} = \frac{p^2 V}{45(b\hbar c)^3}$$

Ableitung der kalorischen / thermischen Zustandsgleichung

dies geschieht nun leicht:

kalorische Zustandsgleichung:

$$E = -\frac{\partial}{\partial b} \ln Z_{mak} = \frac{p^2 V}{15(\hbar c)^3} (kT)^4$$

Gesetz von Stefan- Boltzmann (Energie des Strahlungsfeldes)

Thermische Zustandsgleichung

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{mak} = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \sim T^4$$

Strahlungsdruck -> von der Sonne kommen hier $10^{-6} \frac{N}{m^2}$ an !

Plancksches Strahlungsgesetz

Spektrale Energiedichte als Funktion der Temperatur

$$E = - \frac{\partial}{\partial b} \ln Z_{mak} = \frac{\partial}{\partial b} \frac{V}{p^2} \int_0^\infty dk k^2 \ln(1 - e^{-b\hbar ck})$$

$$k \rightarrow \omega$$

$$E = \frac{\partial}{\partial b} \frac{V}{p^2} \int_0^\infty dk k^2 \ln(1 - e^{-b\hbar \omega(k)})$$

$$\Rightarrow \frac{E}{V} = \int_0^\infty d\omega \omega^3 \frac{\hbar}{p^2 c^3 (1 - e^{-b\hbar \omega(k)})} = \int_0^\infty d\omega u(\omega)$$

mit der spektralen Energiedichte

$$u(\omega) = \omega^3 \frac{\hbar}{p^2 c^3 (1 - e^{-b\hbar \omega(k)})}$$

(Plancksches Strahlungsgesetz (Energiedichte pro Spektraleinheit !))

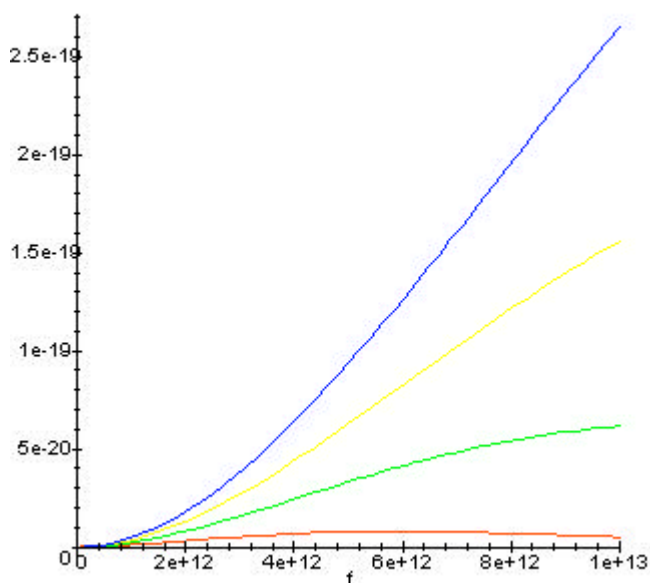
Maximum der spektralen Energiedichte für

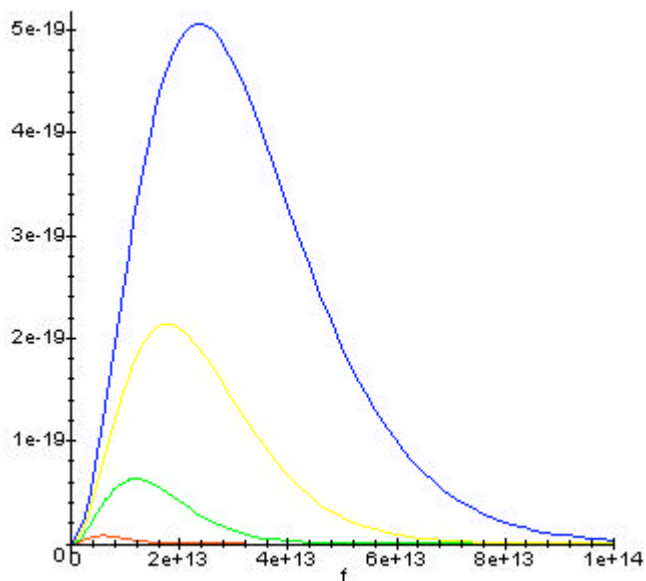
$$\hbar \omega \gg kT$$

$$\frac{\partial u(\omega, T)}{\partial \omega} \Rightarrow \frac{2,8kT}{\hbar} = \omega_{\max}.$$

Wiensches Verschiebungsgesetz

Hier sieht man den verlauf für T=100, 200, 300, 400 K:





Klassischer Grenzfall:

Prinzipiell:

$$\hbar \rightarrow 0$$

$$b\hbar\omega(k) \rightarrow 0$$

$$u(\omega) = \omega^3 \frac{\hbar}{p^2 c^3 (1 + b\hbar\omega(k) - 1)} = \omega^2 \frac{kT}{p^2 c^3}$$

Rayleigh- Jeans- Gesetz

$$\text{Da dann aber } \frac{E}{V} = \int d\omega u(\omega) = \int d\omega \omega^2 \frac{kT}{p^2 c^3}$$

nicht konvergiert, ist der klassische Grenzfall für hohe Energien definitiv falsch !

Anwendung:

Temperaturbestimmung von Objekten -> u messen, T ausrechnen !

Temperatur an der Oberfläche der Sonne: 6000 K

kosmische Hintergrundstrahlung 2,73 K (kann perfekt mit der Planck- Formel angefitet werden !!!)

Kalorische Zustandsgleichung:

$$E \sim V(kT)^4$$

Nach dem Big Bang von der Materie abgekoppeltes Elektromagnetisches Feld -> wird bei wachsendem Volumen kälter ! (bei Energieerhaltung !)

Großkanonisches Ensemble

Betrachtungsebene:

$$\bar{N}, \bar{H}$$

Lagrangemultiplikatoren

b, m

Statistischer Operator GKSO:

$$\bar{R} = \frac{1}{Y} e^{-b(\bar{H} - m\bar{N})}$$

$$Y = Y(m, T, V)$$

Außerdem verwenden wir den Teilchenzahloperator $\bar{N}$

System:

Ein System Σ wird von außen im Volumen variiert $\rightarrow$ Volumenarbeit

- sitzt außerdem in einem Wärmebad $\rightarrow T, b$ festgelegt !
- und sitzt in einem Teilchenreservoir: m festgelegt !

Also:

$$bN = \frac{\partial}{\partial m} \ln Y$$

$$-E - mN = \partial_b \ln Y$$

$$N = \langle \bar{N} \rangle$$

$$E = \langle \bar{H} \rangle$$

$$\langle \cdot \rangle = \text{tr}(\bar{R} \cdot)$$

Also:

$$bN = \frac{\partial}{\partial m} \ln Y \quad \text{liefert uns die kalorische Zustandsgleichung im großkanonischen Ensemble:}$$

$$E = E(T, N, V)$$

m kann isoliert werden !

Großkanonisches Potenzial

$$J = -kT \ln Y(T, m, V)$$

Gibbsche Fundamentalgleichung

$$dJ = -SdT - pdV - Ndm$$

Thermische Zustandsgleichung

$$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$$

Großkanonische Zustandssumme : homogene Systeme:

homogene Systeme sind räumlich an jedem Punkt identisch !

extensive Größen: wachsen mit der Teilchenzahl an !

inhomogene Systeme: Dichte einführen !!

Dann:

Energiedichte: $e = E/N$

Volumendichte: $v = V/N$

Entropiedichte: $s = S/N$

Potenzialdichte: $j = J/N$

Gibbsche Fundamentalgleichung für homogene Systeme:

$$dJ = -SdT - pdV - Ndm$$

$$d((Nj)) = -sNdT - pd(Nv) - Ndm$$

$$jdN + Ndj = -sNdT - pdNv - bNdv - Ndm$$

Alle Variablen können dabei weder unabhängig voneinander variiert werden !!

Unabhängige Variation von dN liefert

$$j = -pv$$

$$\Rightarrow J = -pV$$

thermische Zustandsgleichung !!!!

Für P (T,V,N)

→ hier musste gar nicht differenziert werden

→ -> praktisch:

$$\rightarrow dj = -sdT - pdv - dm$$

als Gibbsche Fundamentalrelation für die Potenzialdichte !

Überblick über Ensembles und Zustandsgleichungen

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Umgebung/System	abgeschlossen E=const., N = const.	System im Wärmebad, T,N vorgegeben	System im Wärme/ Teilchenbad, T, m vorgegeben
<u>Realisierung einer Box</u>	starre Wände / Isolierkanne	<u>starre Wände</u> , teilchendurchlässig, jedoch nicht mehr isolierend	Sieb, der Volumen abgrenzt, aber auch Teilchen durchläßt
<u>Zustandssumme</u>	$\Omega(\bar{E}, N, V)$ mittlere E vorgegeben	$Z(\bar{T}, V, \bar{N})$	$Y(\bar{T}, V, \bar{m})$
<u>Potenzial</u>	$S = k \ln \Omega(\bar{E}, N, V)$	$F = -kT \ln Z(\bar{T}, V, \bar{N})$	$J = -kT \ln Y(\bar{T}, V, \bar{m})$
kalorische Zustandsgleichung für E= 3/2 NkT ideales Gas -> von T,N,V abhängig !	$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$	$E = -\partial_b \ln Z(\bar{T}, V, \bar{N})$	$E = -\partial_b \ln Y + mN$
<u>thermische Zustandsgleichung (p)</u>	$p = T \frac{\partial S}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$	$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$

Bestimmung der Zustandssumme

$\Omega(\bar{E}, N, V)$: Zustände zählen

$$Z(\bar{T}, V, \bar{N}) = \sum_N e^{-b\epsilon N}$$

$$Y(\bar{T}, V, \bar{m}) = \sum_N e^{-b\epsilon N - mN}$$

Dabei bekommt man die Energie immer durch Ausspüren des Hamiltonian !

Anschließend über obige Relationen von $\Omega(\bar{E}, N, V)$

$$Z(\bar{T}, V, \bar{N}) = \sum_N e^{-\beta E_N}$$

$$Y(\bar{T}, V, \bar{m}) = \sum_N e^{-\beta E_N - \alpha N}$$

dann auf die jeweiligen thermischen / kalorischen Zustandsgleichungen für p und E

beliebige Systeme können dann aus dem Hamiltonoperator bestimmt werden !

großkanonische Zustandssumme , Fermi-/ Bosegas

Unterscheidung der Quantengase nach der Bedingung, ob N (mittlere Teilchenzahl) vorgegeben werden kann !

Elektronen: abzählen

Photonen: kann man nicht zählen !

Quantengase werden im Allgemeinen in Oszillatorarstellung diskutiert:

Energie des Quantengases:

$$E = \sum_k n_k \epsilon_k$$

$$n_k, \epsilon_k$$

Teilchenzahl und Teilchenenergie einer Mode !

$$N = \sum_k n_k \quad \text{Teilchenzahl im Zustand n}$$

2 Arten von Systemen

a) Teilchenzahl steht im Hamiltonoperator:

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

$$m = \left\langle \frac{\partial \bar{H}}{\partial N} \right\rangle \neq 0$$

Im Allgemeinen existiert in diesem Fall auch ein chemisches Potenzial !

→ die n_k können nicht unabhängig voneinander werden, denn:

$$\rightarrow N = \sum_k n_k \text{ ist Nebenbedingung !}$$

b) Teilchenzahl steht nicht im Hamiltonian, wie bei Photonen !

$$m = \left\langle \frac{\partial \bar{H}}{\partial N} \right\rangle = 0$$

→ keine einschränkende Nebenbedingung existiert !

→ Also: N im Hamiltonian: chemisches Potenzial existiert, N nicht im Ham -> kein μ !

technisch

in a) muss die Nebenbedingung N mit verwendet werden ! in b) dagegen nicht !

Also:

$$Z = \sum_{\{n_k\}} e^{-b \sum_k n_k e_k}$$

bei einem Gas -> komplizierte Summen, kein N kommt vor !

Z für ein Gas mit den Nebenbedingungen zu berechnen ist schwer !!

b) ohne Nebenbedingungen ist das einfach ausführbar !

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} \text{ wurde für alle } i \text{ unabhängig ausgeführt !}$$

→ Fall a) -> einfach immer nur bis N summieren, dann abbrechen !

Falls aber $m = \left\langle \frac{\partial \bar{H}}{\partial N} \right\rangle \neq 0$ reicht das nicht ! Dann ist es sinnvoll, das kanonische Ensemble zu vermeiden und zum großkanonischen Ensemble zu wechseln !

-> es ist noch nie gemacht worden, dass die Quantengase für $m = \left\langle \frac{\partial \bar{H}}{\partial N} \right\rangle \neq 0$ kanonisch ausgerechnet wurden

Generell: Für die Quantenstatistik ist $Z(N, T, V)$ sehr kompliziert !

Daher berechnet man lieber $Y(\bar{T}, V, \bar{m})$

12.1 Zustandssumme für Quantengase

Im Gleichgewicht haben $\hat{r}$ und $\hat{H}$ gemeinsame Eigenfunktionen !

Auch $\hat{N}$ besitzt diese Eigenfunktionen:

$$[H, \hat{N}] = 0$$

$$H = \sum_k e_k a_k^+ a_k$$

im Auf- und Absteiger- Formalismus.

Dabei erzeugt a_k^+ ein Quant in Mode k, entsprechend vernichtet der andere ein Quant in dieser mode !

$$H = \sum_k e_k a_k^+ a_k \text{ ist dabei abstraktes Modell des Hamiltonian in Quantengasen !}$$

→ freier Hamiltonian in Besetzungszahldarstellung !

Teilchenzahloperator:

$$\hat{N} = \sum_k a_k^+ a_k$$

Teilchenzahl als Summe über alle Moden !

Vorgehen

$H \rightarrow Y \rightarrow J$ -> Ermittlung der Zustandsgleichungen

$$Y = \text{tr} \left(e^{-b(\bar{H} - m\bar{N})} \right) = \sum_n \langle n | \left(e^{-b(\bar{H} - m\bar{N})} \right) | n \rangle$$

$$H|n\rangle = e_n |n\rangle$$

$$\hat{N}|n\rangle = N_n |n\rangle$$

$\Rightarrow$

$$Y = \sum_n e^{-b(e_n - mN_n)}$$

Was ist e_n , was ist N_n ?

Zustände $|n\rangle$ sind Vielteilchenzustände des Quantengases, ein Vielteilchenzustand kann aus Einteilchenzuständen gebildet werden !

Vielteilchenzustände -> Slater- Determinante wichtig !!!

$$|n\rangle = |n_{k1}, n_{k2}, \dots, n_{kn}\rangle$$

Mit den jeweiligen Zahlen der Photonen in jeder Mode !, $k_1, k_2, \dots$
Photon: Wellenzahl

Also:

e^{ikr} - als freie Zustände !

Elektron: Quantenzahl k

Die nötige Quantenzahl ist k !! -> n gibt an, mit wie vielen Photonen der Quantenzahl k man es zu tun hat !

Veranschaulichung:

z.B. Elektronen:

$$\langle r | k_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$

Teilchenzahl = 1

Vielteilchenzustand:

$$e_n = \sum_{k_i} n_{ki} e_{ki}$$

Als Energie des Vielteilchenzustands und

$$N_n = \sum_{k_i} n_{ki} \text{ als Teilchenzahl !}$$

Vielteilchenzustand

Gibt die Zahl der jeweiligen Photonen pro Mode vor:

$$|n_{k1}, n_{k2}, \dots\rangle$$

Jede mode mit k

➔ Viele k_i s existieren in jedem Zustand (viele Moden in jedem Zustand)

➔ -> in jeder mode wiederum n_{ki} Teilchen

Vielteilchenzustand

➔ es wird nur festgehalten, wie viele Teilchen in der entsprechenden Mode leben -> diese werden aufsummiert !

Einschränkungen an die Teilchenzahl:

Fermionen:

$$n_{ki} = 0,1$$

Bosonen

$$n_{ki} = 0,1,2,3,4\dots$$

n_{ki} ist also je nach Statistik eingeschränkt !

Spin

steckt in der Theorie gar nicht drin -> der Spin muss experimentell bestimmt werden:

$$Y = \sum_n e^{-b[e_n - mN_n]} = \sum_{\{n_{ki}\}} e^{-b\left[\sum_{ki} n_{ki} e_{ki} - m \sum_{ki} n_{ki}\right]}$$

Auch hier charakterisiert

$\sum_{\{n_{ki}\}}$ die Summe über alle möglichen Zustände (und zwar als Kombination aller möglichen denkbaren

Verteilungen der n_{ki} in den einzelnen Moden !

und

$-b\left[\sum_{ki} n_{ki} e_{ki} - m \sum_{ki} n_{ki}\right]$ im Exponenten ist die Aufsummation aller Teilchen bei einem erst einmal angenommenen Zustand

$$|n_{k1}, n_{k2}, \dots, n_{kn}\rangle$$

Also:

$$Y = \sum_n e^{-b[e_n - mN_n]} = \sum_{\{n_{ki}\}} e^{-b\left[\sum_{ki} n_{ki} e_{ki} - m \sum_{ki} n_{ki}\right]}$$

$$Y = \sum_{n_{k1}^{s1}} \sum_{n_{k2}^{s2}} \dots e^{-b \sum_{s1} (n_{k1}^{s1} e_{k1}^{s1} - m n_{k1}^{s1})} e^{-b \sum_{s2} (n_{k2}^{s2} e_{k2}^{s2} - m n_{k2}^{s2})} \dots$$

Spin ist eigentlich noch versteckt in den n_{ki} .

Dabei bezeichnet ki die Quantenzahl mit Spin- und Ortsquantenzahl !

$$k_i \rightarrow k_i, s_i$$

$$\sum_{k_i} \rightarrow \sum_{k_i} \sum_{s_i}$$

mit beispielsweise

$$\sum_{s_i=1}^2$$

$$Y = \sum_{n_{k1}^{s1}} e^{-b \sum_{s1} (n_{k1}^{s1} e_{k1} - m n_{k1}^{s1})} \sum_{n_{k2}^{s2}} e^{-b \sum_{s2} (n_{k2}^{s2} e_{k2} - m n_{k2}^{s2})} \dots$$

$$\sum_{n_{k1}^{s1}} e^{-b \sum_{s1} (n_{k1}^{s1} e_{k1} - m n_{k1}^{s1})}$$

jede dieser Summen gibt einen Potenzfaktor: Hoch die Anzahl der Moden
Dabei ist

$$\sum_{n_{k1}^{s1}} e^{-b \sum_{s1} (n_{k1}^{s1} e_{k1} - m n_{k1}^{s1})} \quad \text{stark abhängig von der möglichen } \sum_{n_{k1}^{s1}}, \text{ je nach Bosonen / fermionen !}$$

Fermionen:

2 Spinzustände: Elektron up / down- Spinzustand , hier: rechts- / linkszirkular !

$$\begin{aligned} \sum_{n_{k1}^{s1}} e^{-b \sum_{s1} (n_{k1}^{s1} e_{k1} - m n_{k1}^{s1})} &= \sum_{n_{k1}^{\uparrow}} \sum_{n_{k1}^{\downarrow}} e^{-b(e_{k1}-m)n_{k1}^{\uparrow}} e^{-b(e_{k1}-m)n_{k1}^{\downarrow}} \\ &= \left(\sum_{n_{k1}^{\uparrow}} e^{-b(e_{k1}-m)n_{k1}^{\uparrow}} \right) \left(\sum_{n_{k1}^{\downarrow}} e^{-b(e_{k1}-m)n_{k1}^{\downarrow}} \right) \end{aligned}$$

und da nun gilt: für festen Spin:

$$n_k^s = 0,1$$

$$\begin{aligned} \sum_{n_{k1}^{s1}} e^{-b \sum_{s1} (n_{k1}^{s1} e_{k1} - m n_{k1}^{s1})} &= \left(\sum_{n_{k1}^{\uparrow}=0}^1 e^{-b(e_{k1}-m)n_{k1}^{\uparrow}} \right) \left(\sum_{n_{k1}^{\downarrow}=0}^1 e^{-b(e_{k1}-m)n_{k1}^{\downarrow}} \right) = \\ Y &= \sum_{n_{k1}^{s1}} e^{-b \sum_{s1} (n_{k1}^{s1} e_{k1} - m n_{k1}^{s1})} \sum_{n_{k2}^{s2}} e^{-b \sum_{s2} (n_{k2}^{s2} e_{k2} - m n_{k2}^{s2})} \dots = \\ &= \left(\sum_{n_{k1}^{\uparrow}=0}^1 e^{-b(e_{k1}-m)n_{k1}^{\uparrow}} \right) \left(\sum_{n_{k1}^{\downarrow}=0}^1 e^{-b(e_{k1}-m)n_{k1}^{\downarrow}} \right) \left(\sum_{n_{k2}^{\uparrow}=0}^1 e^{-b(e_{k2}-m)n_{k2}^{\uparrow}} \right) \left(\sum_{n_{k2}^{\downarrow}=0}^1 e^{-b(e_{k2}-m)n_{k2}^{\downarrow}} \right) \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Y &= \sum_{n_{k1}^{s1}} e^{-b \sum_{s1} (n_{k1}^{s1} e_{k1} - m n_{k1}^{s1})} \sum_{n_{k2}^{s2}} e^{-b \sum_{s2} (n_{k2}^{s2} e_{k2} - m n_{k2}^{s2})} \dots = \\ &= \left(1 + e^{-b(e_{k1}-m)}\right)^2 \left(1 + e^{-b(e_{k2}-m)}\right)^2 \dots \end{aligned}$$

Wobei die Zusammenfassung der Spinkombinationen zu einem Quadrat natürlich nur bei spinentarteten Zuständen möglich ist ! (hier seien die Energien spinentartet !)

➔ bei aufgehobener Entartung muss auch das Magnetfeld noch in H mit eingebaut werden !!!

Also folgt für Fermionen:

$$\Rightarrow Y_F = \prod_k \left(1 + e^{-b(e_k - m)}\right)^2$$

Bosonen

Boson mit festem Spin ->

$$\sum_{n_{k1}^s} e^{-b(n_{k1}^s e_{k1} - m n_{k1}^s)} = \sum_{n_{k1}^s=0}^{\infty} e^{-b(n_{k1}^s e_{k1} - m n_{k1}^s)}$$

Also eine geometrische Reihe !

$$\Rightarrow \sum_{n_{k1}^s=0}^{\infty} e^{-b(n_{k1}^s e_{k1} - m n_{k1}^s)} = \frac{1}{1 - e^{-b(e_{k1} - m)}}$$

Also folgt fuer die Zustandssumme

$$Y_B = \prod_{k_i} \frac{1}{1 - e^{-b(e_{k_i} - m)}}$$

➔ Bei Bosonen bekommen wir ein Minus in der Zustandssumme !, bei Fermionen ein Plus !

Weiter:

Für

$$e_{k1} = m$$

bekommen wir eine Singularität, was gar nicht auftreten sollte.

Aber:

$$e_{ki} > 0$$

$$\Rightarrow m < 0$$

für den Fall

$m = 0$ kommen wir dann zur Bose- Einstein- Kondensation !

Dies gilt natürlich nicht für Fermionen !

mittlere Bestetzungszahl einer Mode als Fermi- Besetzung

12.2 Mittlere Besetzung in Quantengasen

Frage: Was ist der Mittelwert der Besetzungszahl n_k , also der Zahl der Quanten in einer Mode k ?

- > WSK dafür, dass eine bestimmte Mode ein bestimmtes Teilchen trägt !

Es gilt:

$$bN_{F/B} = \frac{\partial}{\partial m} \ln Y_{F/B}$$

Fermionen:

$$bN = \frac{\partial}{\partial m} \ln Y_F = \sum_k 2 \frac{\partial}{\partial m} \left(\ln \left(1 + e^{-b(e_k - m)} \right) \right) = \sum_k 2 \left(1 + e^{b(e_k - m)} \right)^{-1}$$

$$= \sum_k \sum_s n_{k_s}^s$$

Also die Summe über die mittlere Zahl der Besetzung in den Moden k

Also:

$$n_k^s = \frac{1}{(1 + e^{b(e_k - m)})}$$

Bosonen

$$bN = \frac{\partial}{\partial m} \ln Y_B = \sum_k - \frac{\partial}{\partial m} (\ln(1 - e^{-b(e_k - m)})) = \sum_k (e^{b(e_k - m)} - 1)^{-1}$$

$$= \sum_k n_k^s$$

$$n_k^s = \frac{1}{(e^{b(e_k - m)} - 1)}$$

Die gegebenen Besetzungswahrscheinlichkeiten sind die Verteilungsfunktionen. Es handelt sich um die mittlere Zahl der Quanten / Teilchen in einer Mode k

Erfolge: Fermi/ Dirac: Festkörperwärmekapazität

Bose- / Einstein: Kondensation: Nobelpreis 1998 !

13. verdünnte Gase mit Wechselwirkung

13.1 Virialentwicklung

Gegeben: Hamiltonian:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} W(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

Als Zusatzterm haben wir hier also ein WW- Potenzial (2- er WW)

Wechselwirkungspotenzial ist das Lennard- Jones- Potenzial:

$$W(|\vec{r}|) = 4e \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$$

Dabei :

$$r_0 \sim \text{einige } \text{\AA}$$

Genaue Form des WW- Potenzials: vergleiche QM- Rechnung

Nun:

Zustandssumme

$$Y = \sum_k e^{-b(e_n(V,N) - mN_n)}$$

$$n = (n', N')$$

$$\sum_n \rightarrow \sum_{n'} \sum_{N'=0}^{\infty}$$

Also:

$$Y = \sum_{N'=0}^{\infty} \sum_{n'} e^{-b(e_n(V,N') - mN')}$$

dabei entspricht dann der Anteil

$$\sum_{n'} e^{-b(e_n(V,N'))} = Z(T, V, N')$$

$$Y = \sum_{N'=0}^{\infty} e^{bmN'} Z(T, V, N')$$

einer "N- Teilchen- Zustandssumme" -> mögliche Zustände, wenn die Teilchenzahl festgehalten wird !

$e^{bmN'}$ ist ein sogenanntes "Virial" !

Beispiel: Klassisches Gas

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{1!} \frac{1}{(2p\hbar)^{3 \cdot 1}} \int d^3 r_1 \int d^3 p_1 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \frac{V}{l^3}$$

$$Z(T, V, 2) = \frac{1}{2!} \frac{1}{(2p\hbar)^{3 \cdot 2}} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2mkT} - \frac{W(r_{12})}{kT}}$$

$$= \frac{1}{2!} \frac{V}{l^6} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 e^{-\frac{W(r_{12})}{kT}}$$

Hauptsächliche Näherung ist derzeit die völlige Vernachlässigung von 3- er Wechselwirkungen -> nur 2- er WW berücksichtigt !

Weiter:

$$Z_{id} = \frac{1}{N!} (Z(T, V, 1))^N$$

$$p = -\frac{\partial J}{\partial V}$$

$$J = -kT \ln Y(T, V, N)$$

$$bp = \frac{\partial J}{\partial V} \ln Y(T, V, N)$$

$$Y(T, V, N) = \sum_{l, N'} e^{-b(e_l - mN)} = \sum_{N'} \sum_l e^{-be_l} (e^{bm})^{N'} = \sum_{N'} Z(T, V, N') Z^{N'}$$

Also Zerlegung der Zustandssumme in unterschiedliche Teile !

Dabei ist

$$\left(e^{bm}\right)^{N'} = Z^{N'}$$

$$\Rightarrow e^{bm} = Z$$

ein "Virial"

Reihenentwicklung

$$Y(T, V, N) \approx Z_0 + Z_1 Z + Z_2 Z^2 + \dots$$

Dabei sind die

Z_i i - Teilchen- Zustandssummen !

Also : $N'=0=1$ (entspricht 0 Teilchen)

$N'=1$ entspricht 1 Teilchen (ideales Gas)

$N'=2 \rightarrow$ 2 Teilchen mit innerer 2- er- Wechselwirkung $\rightarrow$ hier: Van der Waals- Gas !

$$Z_1 = Z(T, V, 1)$$

$$Z_2 = Z(T, V, 2)$$

$$bpV = \ln Y(T, V, N) = \ln \left(Z_0 + Z_1 Z + Z_2 Z^2 \right) \approx Z_1 Z + \left(Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right) Z^2 \approx \ln Y$$

$$Z_0 = 1!$$

$$N = \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial m} \ln Y \approx \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial m} \left(Z_1 Z + \left(Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right) Z^2 \right) \approx \frac{1}{b} \left(Z_1 \frac{\partial}{\partial m} e^{bm} + \left(Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right) \frac{\partial}{\partial m} e^{2bm} \right)$$

Mit

$$\left(Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right) := Z'$$

$$\Rightarrow N \approx Z_1 Z + 2Z' Z^2$$

$$Z = \frac{\bar{N}}{Z_1}$$

Letzteres als Approximation: mittlere Teilchenzahl / Einteilchenzustandssumme als einfachste Form der Approximation von Z !

$$\Rightarrow N \approx Z_1 Z + 2Z' Z^2$$

$$Z = \frac{\bar{N}}{Z_1}$$

$$\Rightarrow N \approx Z_1 Z + 2Z' \left(\frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^2$$

$$Z_1 Z = N - 2Z' \left(\frac{\bar{N}}{Z_1} \right)^2$$

Also:

$$bpV = N - 2 \frac{Z'}{Z_1^2} \bar{N}^2 + Z' \frac{\bar{N}^2}{Z_1^2} = N - \frac{Z'}{Z_1^2} \bar{N}^2$$

$$r := \frac{\bar{N}}{V}$$

$$\Rightarrow p = kT \left(r - \frac{\left(Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right)}{Z_1^2} r^2 V \right)$$

$$p = kTr(1 + B_2 r)$$

$$B_2 := -V \left(\frac{Z_2}{Z_1^2} - \frac{1}{2} \right)$$

Dies also als Korrektur Z_1, Z_2 für den Fall einer nur 2- Teilchen- Wechselwirkung.

Allgemein gilt für die Virialentwicklung:

$$p = kT \left(r + B_2 r^2 + B_3 r^3 + \dots \right)$$

bei stark verdünnten Gasen ist jedoch Abbruch möglich (bei guten Ergebnissen !)

Theoretisch geht die Reihe bis Unendlich !

Bsp.: Van- der Waals- Gas

$$p = kT \left(r + B_2 r^2 + B_3 r^3 \right) = rkT \left(1 + br - \frac{a}{kT} r \right) \approx rkT \left(\frac{1}{1-br} \right) - ar^2$$

Für das Lennard- Jones Potenzial gilt:

$$B_2 = \frac{2}{3} pr_0^3 - \frac{1}{kT}$$

$$\frac{2}{3} pr_0^3 \equiv b$$

mit $r \equiv n$:

$$(p + an^2)(1 - bn) = nkT$$

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN) = NkT$$

Van- der - Waals- Gleichung !!

Beschreibe: Gase mit Wechselwirkung

Beschränke auf 2- Teilchen- Wechselwirkung !

➔ Versuch, die Zustandssumme in Ein / Zwei / Drei- Teilchen- Wechselwirkungen zu entwickeln (Virialentwicklung!)

Wiederholung

Die mittleren Besetzungszahlen

$$n_k^s = \frac{1}{\left(e^{b(e_k - m)} \pm 1 \right)}$$

charakterisieren die mittleren Teilchenzahlen mit charakteristischer Wellenzahl k (also die mittlere Zahl der Teilchen im Zustand k).

Mit der Energie:

$$e_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ in einem Vielteilchensystem, welches aus identischen Teilchen (Fermionen oder Bosonen) aufgebaut ist .}$$

Diskussion der mittleren Besetzung des Zustands k .

a) klassischer Grenzfall:

$$e^{-\frac{m}{kT}} \rightarrow \infty$$

mit

$$m_{\text{klassisch}} = kT \ln(n l^3)$$

$$l := \frac{2p\hbar}{(2pmkT)^{\frac{1}{2}}}$$

$$e^{-bm} = e^{-\ln(n l^3)} = \frac{1}{n l^3} \rightarrow \begin{matrix} \rightarrow \\ n \rightarrow 0 \\ T \rightarrow 0 \end{matrix} \rightarrow \infty$$

$$n_k^{F/B} = \frac{1}{\left(e^{b(e_k - m)} \pm 1 \right)} \approx e^{-b(e_k - m)}$$

wobei der Faktor

e^{mb} sehr klein ist

mit

$$e_k = \frac{p^2}{2m}$$

$$n_k^{F/B} = \frac{1}{\left(e^{b(e_k - m)} \pm 1 \right)} \approx e^{-b(e_k - m)}$$

folgt für das Quantengas die Boltzmannverteilung für das klassische ideale Gas !

Das heißt: Quantengase verhalten sich unter bestimmten Bedingungen wie klassische Gase !

Entweder:

$n_k \ll 1 \rightarrow$ der Unterschied zwischen fermionen und Bosonen spielt keine Rolle, da Mehrfachbesetzungen sowieso statistisch unwahrscheinlich sind !

- T sehr groß $\rightarrow$ mehr Teilchen wandern durch die hohe Temperatur in höhere Zustände. Das heißt: Mehrfachbesetzung wird ebenfalls unwahrscheinlich !

Auswertung für die Besetzungen

T, N werden vorgegeben im Experiment

$\rightarrow m$ berechnen !

$$N = \sum_k n_k = \sum_k \frac{1}{e^{b(e_k - \mu)} \pm 1}$$

ist vorgegeben ! Ebenso vorgegeben ist

$$b = \frac{1}{kT}$$

auch die Energie e_k ist bekannt $\rightarrow$ also kann

μ
festgelegt werden:

c) konkrete Berechnung von μ im thermodynamischen Limes:

$$N \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty$$

$$\frac{N}{V} = n, \text{ fest, vorgegeben}$$

in diesem Fall liegen die Quantisierungen wieder sehr dicht (Teilchen im Kasten)

$$\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int d^3k$$

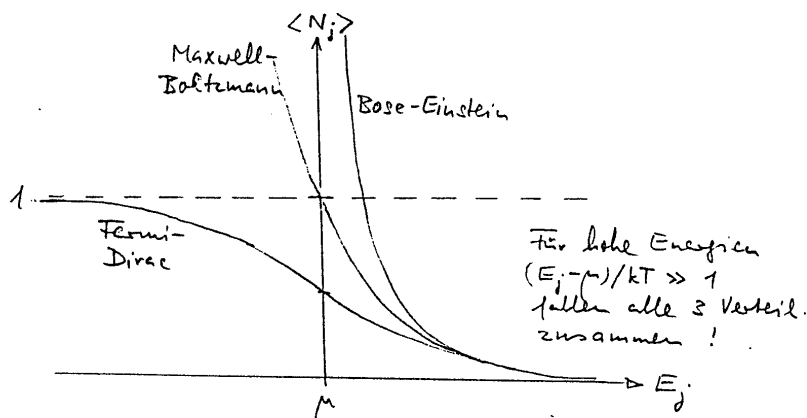
$$L^3 = V$$

$$N = \sum_k n_k = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d^3k n_k$$

$$n = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \int d^3k n_k$$

Das Integral ist also nur noch von der Dichte n abhängig !

Erste Interpretation der Verteilungs/ Besetzungsfunktion



Vergleich aller drei Verteilungen:

$$\langle N_j \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{(E_j - \mu)}{kT}\right) - k} \begin{cases} k = 1 \\ k = 0 \\ k = -1 \end{cases}$$

mit $k=-1 \rightarrow$ Fermi - Dirac- Statistik
 $k=0 \rightarrow$ Maxwell- Boltzmann
 $k= +1 \rightarrow$ Bose - Einstein !

Wobei:

$$b_F = b_B$$

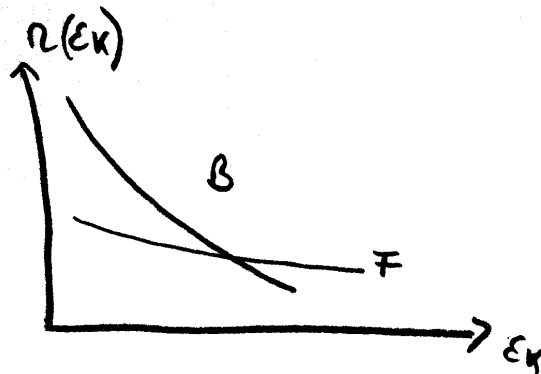
$$m_F = m_B$$

für beide Quantengase identisch !

Wesentlich:

- Fermiverteilung ist stets < 1 (Pauli- Prinzip !)
- Boseverteilung hat Polstelle bei $\epsilon_k = m$
- $N_B > N_F$, da durch das Fehlen des Pauli- Prinzips mehr Teilchen bei Boseverteilung in $n_B > n_F$ niederenergetische Zustände gebracht werden können !

Bei gleicher Temperatur und Dichte gibt es genau aus diesem Grund im Bosegas mehr Teilchen bei kleinerer Energie als im Fermi- Gas !



Diskussion der Quanteneffekte

Zustandsgleichung

kalorische Zustandsgleichung

$$E = E(T, V, N)$$

thermische Zustandsgleichung

$$bp = \frac{\partial}{\partial V} \ln Y(T, V, m)$$

$$E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y(T, V, m)$$

Fermi- Verteilung:

$$\ln Y = 2 \sum_k \ln(1 + e^{-b(e_k - m)})$$

$$e_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

$$k_i = \frac{p}{L} n_i$$

Randbedingung im Kasten !

Also:

$$k^2 \sim \frac{1}{L^2} \sim \frac{1}{V^{\frac{2}{3}}}$$

Setze:

$$e_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

$$\frac{\partial e_k}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{k^2 \hbar^2}{2m} \right) = \sum_i \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{k_i^2 \hbar^2}{2m} \right) = \sum_i \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{n_i^2 p^2 \hbar^2}{V^{\frac{2}{3}} 2m} \right)$$

$$= -\frac{2}{3} \sum_i \left(\frac{n_i^2 p^2 \hbar^2}{V^{\frac{5}{3}} 2m} \right) = -\frac{2}{3} \frac{e_k}{V}$$

Somit für die thermische Zustandsgleichung

$$bp = \frac{\partial}{\partial V} \ln Y(T, V, m) = 2 \sum_k \left(1 + e^{-b(e_k - m)} \right)^{-1} e^{-b(e_k - m)} \partial V e_k$$

$$= 2 \sum_k n_k^F \frac{2}{3} \frac{e_k}{V}$$

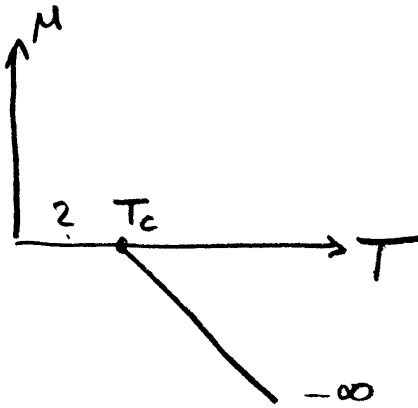
Bosonen

werden analog gerechnet -> Faktor - statt +

Setze

$$n_k^B = \frac{1}{e^{b(e_k - m)} - 1}$$

Verlauf des chemischen Potenzials



→ μ geht gegen Null für Annäherung an die kritische Temperatur T_c , was passiert jedoch für

→ $T < T_c$?

Grenzfall:

$$m \rightarrow 0$$

$$e_k \rightarrow 0$$

$$n_k^B = \frac{1}{e^{b(e_k - m)} - 1} \approx \frac{1}{b(e_k - m)} \rightarrow \infty$$

offensichtlich wird also der niedrigste Energiezustand

$$e_k \rightarrow 0$$

mit einer großen Zahl Teilchen besetzt !

Wie wird dieser Zustand bei der Berechnung von

$$N = \sum_k n_k \rightarrow \int d^3k n_k^B \text{ behandelt ?}$$

Thermodynamischer Limes -> Dichte Teilchenzustände !

es folgt:

$$dn_k^B = 4\pi dk k^2 n_k^B$$

$$4\pi dk k^2 = d^3k$$

Als differenzielle Zahl der Teilchen im Intervall

$$\bar{k} + d^3\bar{k}$$

Im limes: $e_k \rightarrow 0, m \rightarrow 0$

folgt:

$$dn_k^B = 4\pi dk k^2 \frac{1}{b(e_k - m)}$$

für

$$\mu=0$$

$$dn_k^B = 4\pi dk k^2 \frac{1}{b(e_k - m)} = 4\pi dk \frac{k^2}{b \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \sim 4\pi dk$$

Dabei muss

$$dn_0^B \sim dk$$

dies ist jedoch widersprüchlich.

Denn für Diskretisierung $\rightarrow 0$ folgt dann, dass die Anzahl der Teilchen im Grundzustand

$e_k = 0$ verschwindet

➔ Widerspruch zur Bose- Einstein- Kondensation !!

offensichtlich wird $k=0$ und damit $dn_k = 0$ im Integral gar nicht berücksichtigt !!

Deshalb:

$$N = \sum_k n_k^B = n_0 + \frac{V}{l^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \text{ (hinterer Teil ohne } n_0: \text{ altes Resultat !)}$$

$$n_0 = n_{k=0}^B = \frac{1}{e^{-bm} - 1} = \frac{e^{bm}}{1 - e^{bm}} = \frac{Z}{1 - Z}$$

Virial:

$$Z = e^{bm}$$

thermodynamischer Grenzfall

$$r_0 = \frac{n_0}{V} = \text{constant!}$$

$$V \rightarrow \infty$$

$$n_0 \rightarrow \infty$$

Dichte der Teilchen im Zustand k_0

aus:

$$n_0 = \frac{Z}{1 - Z} \Rightarrow r_0 = \frac{1}{V} \frac{Z}{1 - Z} \Rightarrow Z = \frac{r_0 V}{r_0 V + 1}$$

Aus diesem folgen 2 Fälle:

$$r_0 \neq 0 \Rightarrow Z \approx 1 \Rightarrow e^{bm} = 1$$

$$\Rightarrow m = 0$$

oder

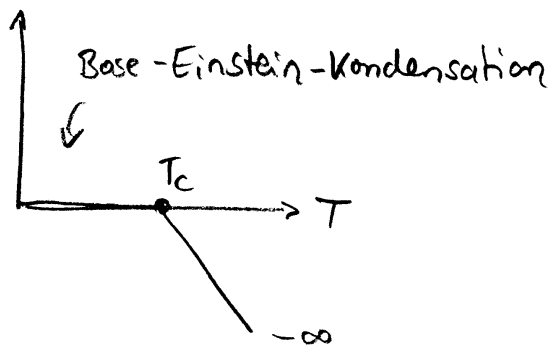
$$r_0 = 0 \Rightarrow Z < 1 \Rightarrow e^{bm} < 1$$

$$\Rightarrow m < 0$$

Da aber die Dichte r_0 nun sehr groß IST, muss also das chemische Potenzial bei Null bleiben !!

es folgt:

$$n = r_0 + \frac{1}{l^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$$



Wenn n fest ist (Gesamtteilchendichte) und $T \leq T_c$, so wird der Zustand mit $k=0$ mit der Teilchendichte r_0 besetzt!

Wenn dagegen T fest und n erhöht wird, $n = r_0 + \frac{1}{l^3} g_{\frac{3}{2}}(z)$

so wird der Zustand $k=0$ mit der Dichte r_0 aufgefüllt, wenn das chemische Potenzial auf Null fällt!

Dazu muss dann die Gesamtteilchendichte über eine kritische Dichte r_c erhöht werden!

Klassischer Grenzfall

$m \rightarrow -\infty$ (stark "verdünntes" Gas)

Anteil von r_0 an n :

$$\frac{r_0}{n} = \left(\frac{\left(\frac{n_0}{V} \right)}{\left(\frac{N}{V} \right)} = \frac{n_0}{N} \right) = \frac{n - \frac{1}{l^3} g_{\frac{3}{2}}(1)}{n}$$

$$Z = 1$$

$$T \leq T_c$$

$$\Rightarrow \frac{r_0}{n} = 1 - \frac{g_{\frac{3}{2}}(1)}{l^3 n} = 1 - \frac{l_c^3}{l^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3$$

Somit:

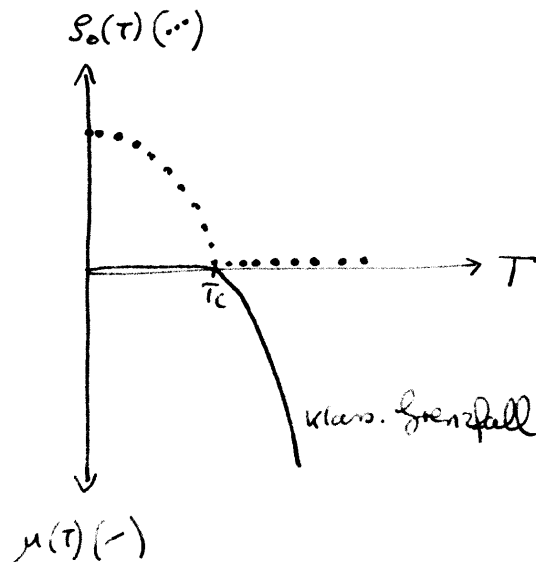
$$T > T_c$$

$$\Rightarrow \frac{r_0}{n} = 0$$

$$Z = 1$$

$$T \leq T_c$$

$$\Rightarrow \frac{r_0}{n} = 1 - \frac{l_c^3}{l^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3$$



Bemerkungen

Für die Boseverteilung ist das chemische Potenzial kleiner als Null (Bosonische Anziehung)
 $\mu \leq 0$

Für eine vorgegebene Dichte n wird das chemische Potenzial unterhalb einer kritischen Temperatur T_c gleich Null, dann versammelt sich im Grundzustand $k=0$ ein endlich großer Teil der Gesamtdichte

(Einstein, 1924)

Die weiteren , höheren Zustände sind weiter mit einem exponentiellen Besetzungszahlabfall besetzt.
 Der Vorgang, bei dem die kritische Temperatur unterschritten wird, heißt Bose- Einstein- Kondensation !

Analogie: $k=0$ entspricht kondensierten Teilchen, die keinen Druck mehr ausüben !

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{3V} \sum_k e_k u_k^B = \frac{2}{3V} (e_0 u_0 + \dots) \sim r_0 e_0 = 0$$

→ kein Beitrag zum Druck mehr !!

Realisierung

mit Natrium- Atomen bei $T_c = 10^{-7} K$

12.3.2 Ideales Fermigas

Modell:

Elektron in Atomhülle / Elektron in Festkörpern, Nukleonen im Kern, Gas in Sternen !

Bestimmung von

$m(T, n)$ für den Fall: T und n sind von außen vorgegeben !

$$N = \sum_{k,s} n_{k,s}^F = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{e^{b(e_k - \mu)} + 1}$$

Also: keine Singularität wie bei Bosonen !

$$\frac{N}{V} = n = \int \text{deg}(e) n_e^F$$

$$n_e^F = \frac{1}{e^{b(e-m)} + 1}$$

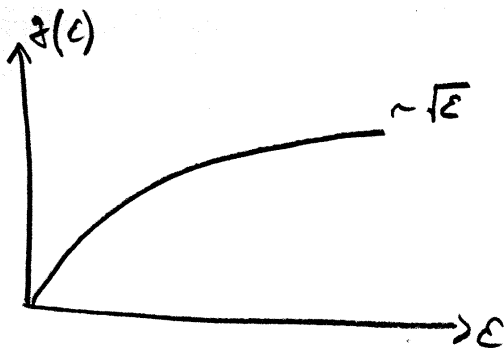
$$g(e) = \frac{1}{p^2} \frac{m^{\frac{3}{2}} \sqrt{2}}{\hbar^3} \sqrt{e}$$

Dabei wurde die k-Integration durch Energie-Integration ersetzt, wobei

$$d^3k \rightarrow 4\pi k^2 dk$$

$$e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Letzteres: $g(e) = \frac{1}{p^2} \frac{m^{\frac{3}{2}} \sqrt{2}}{\hbar^3} \sqrt{e}$ Zustandsdichte des fermigases!, die Zahl der Zustände pro Energieintervall:



Das chemische Potenzial bestimmen wir nun aus

$$\frac{N}{V} = n = \int \text{deg}(e) n_e^F$$

Temperaturabhängigkeit des chemischen Potenzials:

T=0

$$n_e^F = \frac{1}{e^{b(e-m)} + 1} \rightarrow 1$$

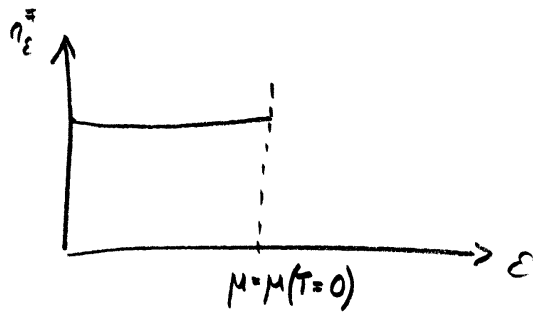
$$\text{falls } e < m \Rightarrow e^{b(e-m)} \rightarrow 0$$

oder:

$$n_e^F = \frac{1}{e^{b(e-m)} + 1} \rightarrow 0$$

$$\text{falls } e > m \Rightarrow e^{b(e-m)} \rightarrow \infty$$

Die Fermiverteilung geht also im Grenzfall T->0 in eine Kastenverteilung über:



Dabei haben wir bei $\mu(T=0, n) = e_F$ die Fermikantenenergie !

Noch ist das chemische Potenzial jedoch noch nicht bestimmt, es ist Funktion von

$$\frac{N}{V} = n = \int_0^\infty de g(e) n_e^F(T=0, n)$$

$$\Rightarrow n = \int_0^{\mu(T=0, n)} de g(e)$$

$$g(e)$$

ist dabei bekannt -> das Integral ist berechenbar !, wird dann umgestellt nach

$$\mu(T=0, n) = e_F$$

$$g(e) \sim \sqrt{e}$$

Es folgt:

$$\mu(T=0, n) = e_F = \left(3p^2\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}$$

Das chemische Potenzial wächst also mit der Dichte an.

Es gilt:

e_F in Metallen (Metallelektronen) liegen bei 1-10 eV

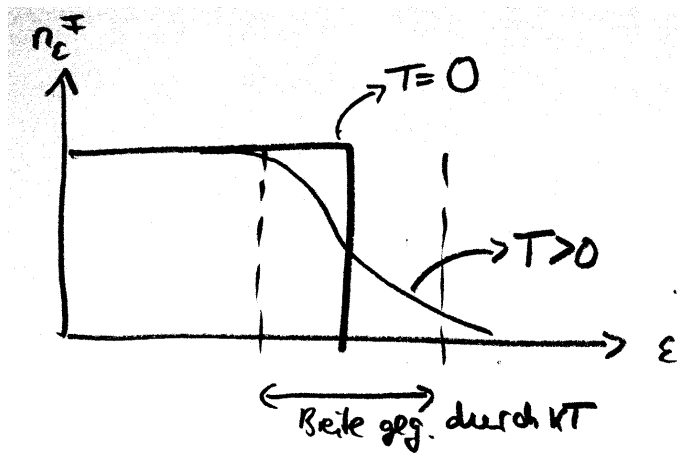
in Sternen dagegen bis zu $e_F \sim 10^6 \text{ eV}$

Wir haben 2 wichtige Temperaturskalen: e_F und kT !!

für $kT \ll e_F$ nennt man ein Fermi - Gas "entartet "

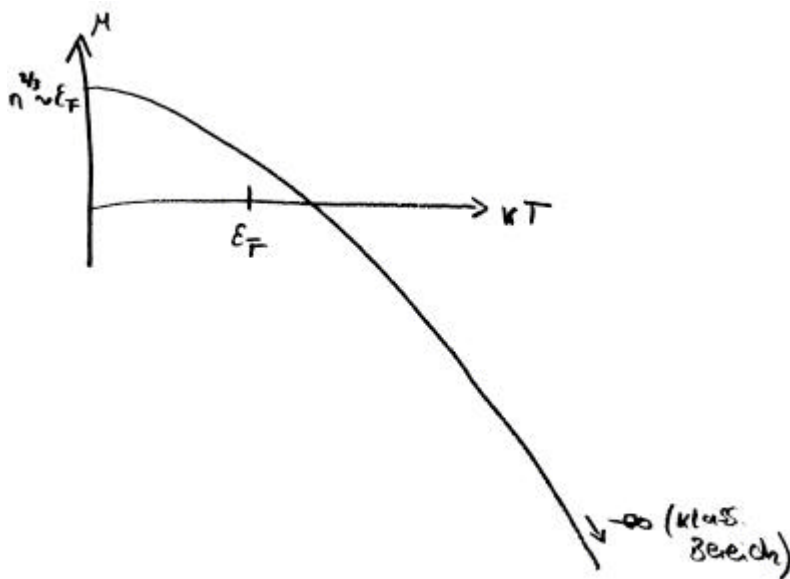
b) rein qualitativ: Abweichungen von T=0:

Sei kT klein gegen $e_F = \mu(T=0)$



Numerische Auswertung von $\frac{N}{V} = n = \int_0^\infty \text{deg}(e) n_e^F(T, m)$

liefert als chemisches Potenzial über Temperatur (bei einer festen Teilchendichte): $m(T, n)$:



Analytisch ist das Problem zu lösen durch die sogenannte Sommerfeldentwicklung:

Dabei werden die Integrale nach $\frac{kT}{e_F} \ll 1$ entwickelt:

1. Term:

$$m(T, n) = e_F \left(1 - \frac{p^2}{12} \left(\frac{kT}{e_F} \right)^2 \right)$$

Bemerkungen

1) Das chemische Potenzial kann positiv und negativ sein:

$e_F = m(T=0, n)$ entspricht der Fermienergie !

Im klassischen Grenzfall:

$$m(T=0, n) \rightarrow -\infty$$

2) Zustandsgleichungen

$$E = \sum_k e_k n_k^F = \int_0^\infty de eg(e) n_e^F$$

kalorische Zustandsgleichung

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

thermische Zustandsgleichung

Quantengrenzfall, entartetes Fermigas $T \rightarrow 0$, thermische Zustandsgleichungen:

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

$$E = \int_0^{e_F} de eg(e)$$

$$eg(e) \sim e \sqrt{e}$$

$$\Rightarrow E = \int_0^{e_F} de eg(e) = \frac{3}{5} e_F \sim n^{\frac{2}{3}}$$

➔ Druck und Energie verschwinden NICHT ! für $T \rightarrow 0$!

➔ Fermionische Abstoßung auch bei niedrigen Temperaturen !

Vergl. ideales Gas:

$$pV = nkT \rightarrow p_{kl} = 0$$

für

$$T \rightarrow 0$$

Für diesen Grenzfall sind die Quanteneigenschaften wie Pauli-Prinzip und Heisenbergsche Unschärfe verantwortlich dafür, dass der Druck nicht verschwindet !

Der Druck des Fermi-Gases steigt mit der Dichte !

➔ Fermi-Gase sind schwer komprimierbar !

Beispiel

Himmelskörper: Plasma von Elektronen, Baryonen (Fermionen)

Stabilität aus 2 Aspekten:

- > Fermidruck und kinetischer Druck halten sich mit der Gravitation im Gleichgewicht !

Sonne

$$10^7 K$$

$$kT \gg e_F$$

➔ klassisches Gas reicht zur Stabilisierung aus !

Weißer Zwerg: 10000 K

$$e_F \gg kT$$

→ Fermidruck dominiert !

→

14. Wechselwirkende Fermionen - ein quantenfeldtheoretischer Zugang

(mit didaktischen Lügen)

$$H = H_0 + H_{ww}$$

mit dem freien Hamiltonian und WW- Energie !

2. Quantisierung

$$\Psi^*(\vec{r}, t) \rightarrow \Psi^+(\vec{r}, t)$$

Als Heisenberg- Erzeugungsoperator

→ Erzeugungs- und Vernichtungsoperator- Formalismus

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

→ ein Oszillator : $\hbar \omega a^+ a$

$$\rightarrow H_0 \rightarrow \sum_k e_k a_k^+ a_k$$

Also: Quantisierung in Oszillatorform ! -> Viele Fermionen

a_k^+ als Fermionen- Erzeuger und

a_k als Fermionen- Vernichter

Für Fermionen gilt:

$$[a_k^+, a_{k'}] = a_k^+ a_{k'} - a_{k'} a_k^+ = \delta_{kk'}$$

$$[a_k^+, a_{k'}^+] = 0$$

→ diese Forderung erfüllt das Pauli- Prinzip !

$$H_{ww} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi e_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

2- Teilchen WW rein über Coulomb- Terme

Bei sehr vielen Teilchen:

$$H_{ww} = \frac{e^2}{2} \int d^3 r' \int d^3 r \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{4\pi e_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

→ ein Oszillator:

$$\rightarrow \bar{n} = a^+ a$$

Dichte im homogenen System

$$\bar{n} = \frac{1}{V} \sum_{k,q} a_k^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{r}} a_q e^{+i\vec{q}\vec{r}} = \bar{n}(\vec{r})$$

Die Wellenvektoren hier legen eine Elektronendichte über Fourier- Transformation nahe !

$$\begin{aligned} H_{ww} &= \sum_{k,q,l,m} \frac{e^2}{2} \int d^3r' \int d^3r \frac{a_k^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{r}} a_q e^{+i\vec{q}\vec{r}} a_l^\dagger e^{-i\vec{l}\vec{r}'} a_m e^{+i\vec{m}\vec{r}'}}{V^2 4\pi e_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= \sum_{k,q,l,m} \frac{e^2}{2} \int d^3r' \int d^3r \frac{e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\vec{r}} e^{-i(\vec{l}-\vec{m})\vec{r}'}}{V^2 4\pi e_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} a_k^\dagger a_q a_l^\dagger a_m \\ &= \sum_{k,q,l,m} \frac{e^2}{2} \int d^3r' \int d^3r \frac{e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\vec{r}} e^{-i(\vec{l}-\vec{m})\vec{r}'}}{V^2 4\pi e_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{k,q,l,m} d_{\vec{k},\vec{q}-\vec{q}'} d_{\vec{l},\vec{m}+\vec{q}'} \frac{e^2}{e_0 \vec{q}^2 V} \\ a_k^\dagger a_q a_l^\dagger a_m &= a_k^\dagger a_l^\dagger a_m a_q \end{aligned}$$

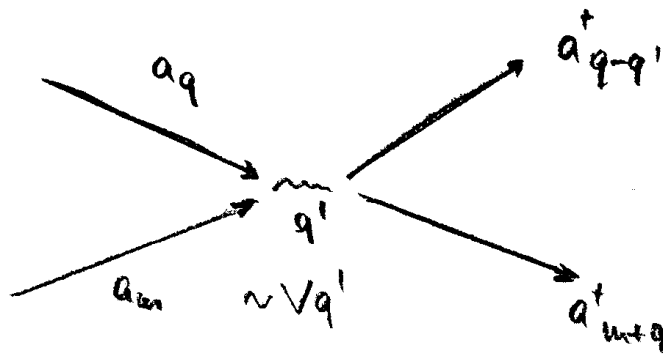
da die Auf- / Absteiger ja auf unterschiedliche Moden wirken (in unterschiedlichen Moden Quanten erzeugen und / oder vernichten)

Mit Ausführung der Delta- Integrale folgt:

$$H_{ww} = \sum_{q,q',m} \frac{e^2}{e_0 q'^2 V} a_{q-q'}^\dagger a_{m+q'}^\dagger a_m a_q$$

Dies ist der Wechselwirkungshamiltonian für Fermionen, die über ein Coulomb- Potenzial wechselwirken ! (Quantenfeldtheorie !)

$\frac{e^2}{e_0 q'^2 V}$ bezeichnet das WW- Matricelement, gewichtet die auszutauschenden Impulse q'



Impulserhaltung: Über alle Prozesse wird summiert !!

Heisenberg- Bewegungsgleichungen

$$i\hbar \dot{a}_k = [H, a_k]_- = [H_0, a_k]_- + [H_{ww}, a_k]_-$$

$$[H_0, a_k]_- = \sum_{k'} e_k (a_{k'}^+ a_{k'} a_k - a_k a_{k'}^+ a_{k'})$$

$$(a_{k'}^+ a_{k'} a_k - a_k a_{k'}^+ a_{k'}) = (a_{k'}^+ a_k a_{k'} (-1) - a_k a_{k'}^+ a_{k'}) = ((d_{kk'} - a_k a_{k'}^+) a_{k'} (-1) - a_k a_{k'}^+ a_{k'})$$

$$(d_{kk'} - a_k a_{k'}^+) = a_{k'}^+ a_k \Rightarrow$$

$$((d_{kk'} - a_k a_{k'}^+) a_{k'} (-1) - a_k a_{k'}^+ a_{k'}) = (a_{k'}^+ a_k a_{k'} (-1) - a_k a_{k'}^+ a_{k'}) = d_{kk'} (-1) a_{k'}$$

$$\Rightarrow [H_0, a_k]_- = -e_k a_k$$

$$\Rightarrow -i\hbar \dot{a}_k |_{H_0} = e_k a_k$$

Also:

der Zustand bewegt sich mit der Eigenenergie

$$e^{i \frac{e_k t}{\hbar}}$$

Analog wird

$[H_{ww}, a_k]_-$ berechnet:

$$i\hbar \dot{a}_k = -e_k a_k + \sum_{q, q'} V_{q'} (a_{q-q'}^+ a_{k-q} a_q - a_{m+q}^+ a_m a_{k-q'})$$

Aber: Die Gleichungshierarchie schließt nicht !

a-> aaa

aaa-> aaaaa usw... (Hierarchieproblem)

Näherung: HF/ mean- field Näherung

➔ k- Zustand im "mittleren Feld" aller Teilchen

a) $q = k$:

$$\langle a_{q-q'}^+ a_{q-q'} \rangle a_k$$

mit dem mittleren Feld $\langle a_{q-q'}^+ a_{q-q'} \rangle$ (sogenannter Fock- Term)

b) $q'=0$:

$$\langle a_m^+ a_m \rangle a_k \text{ Hartree- Term : wird durch den positiven Ladungshintergrund kompensiert !}$$

Für ein freies Quantengas folgt damit:

$$e_k \rightarrow e_k - \sum_{q'} V_{q'} n_{q-q'}$$

(freies Quantengas)

mit $\sum_{q'} V_{q'} n_{q-q'}$ als Energieabsenkung durch die WW im Quantengas !

➔ Austauschloch, in dem sitzt ein Quasi- Elektron ! -> Energieabsenkung, weil sich das Elektron eine positive Ladung "zulegt" !

Der Hartree- Fock - Formalwert gewichtet Tensoren mit Gesamtsystem- Summation !

Word:

Der Harte Bock formatiert gewichste Tenöre mit gehasstem Summton !

Zusammenfassung zu Kapitel III

$$R = g = \sum_k |k\rangle\langle k| r_k$$

$$H|k\rangle = e_k|k\rangle$$

mikrokanonisch: Energie + Teilchenzahl

kanonisch: Temperatur + Teilchenzahl

großkanonisch: Temperatur + chemisches Potenzial

$$r_k = \langle k|r|k\rangle = \langle k|R|k\rangle = Z$$

Allgemein: Matricelemente des statistischen Operators (aufaddiert) -> Zustandssumme:

$$\Omega = \Omega(E, N, V)$$

$$\frac{1}{Z} e^{-\beta e_k} \rightarrow Z(T, N, V)$$

$$\frac{1}{Y} e^{-\beta (e_k - \mu n_k)} \rightarrow Y(T, \mu, V)$$

kalorische Zustandsgleichung

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

thermische Zustandsgleichung:

$$p = p(T, V, N)$$

kalorische Zustandsgleichung:

$$E = E(T, V, N)$$

IV. Thermostatik

Dynamik eines makroskopischen Systems beim Durchlaufen verschiedener Gleichgewichtszustände

Grundlagen

- a) Hauptsätze
- b) Zustandsgleichungen

extensive Variablen: $Z = Z_a + Z_b$ (E, m, N, V)

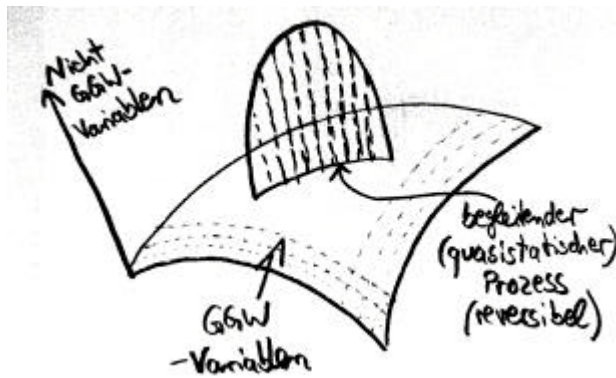
intensive Variablen: $Z = Z_a = Z_b$ (p, T,...)

Nichtgleichgewichtsthermodynamik

$$Z = \{G_{gw}, \text{Nicht} - G_{GW}\}$$

wir suchen einen Satz Variablen, der sich aus Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichts- Variablen zusammensetzt !

schematische Darstellung:



Der begleitende quasistatische Prozess ist die Projektion des gesamten Prozesses auf die Gleichgewichts-Variablen, so dass die Nichtgleichgewichts- Variablen verschwinden !

Bemerkungen / Hauptsätze

- 0) für jedes thermodynamisches System im Gleichgewicht kann man eine skalare Zustandsgröße einführen, die Temperatur heißt !
- 1) jedes thermodynamische System hat eine extensive Zustandsgröße U , die innere Energie genannt wird
 $dU = dQ + dA$
- 2) jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße S , die Entropie genannt wird.

Bei reversibler Prozessführung: $dS = \frac{dQ}{T}$

bei irreversibler Prozessführung: $dS \geq \frac{dQ}{T}$

- 3) beim absoluten Nullpunkt der Temperatur nähert sich die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht einem von $V, p, \dots$ unabhängigen Wert $S_0 = 0$

Die Gibbsche Fundamentalgleichung

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dE = dQ + dA$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dE - \frac{1}{T} dA$$

Dabei:

$$dA = \sum_a \left\langle \frac{\partial H}{\partial h_a} \right\rangle dh_a = - \sum_a f_a dh_a$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{1}{T} \sum_a f_a dh_a$$

- a) Zustandsvariablen
 $S = S(E, h_a)$

- b) Zustandsgleichungen

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{h_a} \quad \text{kalorische Zustandsgleichung}$$

$$\frac{1}{T} f_a = \left(\frac{\partial S}{\partial h_a} \right)_E \quad \text{thermische Zustandsgleichung}$$

$$f_a = f_a(T, h_a)$$

$$E = E(T, h_a)$$

Vorgehen

1) Gibbsche Fundamentalgleichung aufstellen:

$$f_a = p$$

$$h_a = V$$

$$dA = -p dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

2) Ermitteln der Entropie $S(E, V)$

2) Aus $S(E, V)$ werden dann die thermodynamischen Eigenschaften u. Zustandsgleichungen bestimmt !

Grundlegende thermodynamische Prozesse u. Beziehungen

a) Beispiel für äußere Kräfte $f_a = p$

Mechanisch: Druck auf bestimmte Fläche F:

$$K_z = pF = -\frac{\partial}{\partial z} \Phi = -\frac{\partial}{\partial z} (-p \cdot F \cdot z)$$

$$F \cdot z = V$$

$$E = -pV \Rightarrow dE = \frac{\partial E}{\partial V} dV$$

$$dE = -p dV$$

chemisch: m als verallgemeinerte Kraft

N als Systemparameter !

$$\Rightarrow dE = \frac{\partial E}{\partial N} dN \Rightarrow E = m dN$$

elektrisch: Dipolmoment $\vec{p}$, elektrisches Feld $\vec{E}_{el}$.

$$dE = -\vec{E}_{el} \cdot d\vec{p}$$

Verschiedene Prozesse (mit Dichten als Systemvariablen)

ideales Gas:

$$pV = NkT$$

isobar

$$\frac{V}{T} = \text{const.}$$

isochor

$$\frac{P}{T} = \text{const.}$$

isotherm

$$pV = \text{const.}$$

Wärmekapazitäten

Wärmekapazität ist KEINE Zustandsgröße, weil abhängig von der Prozessführung !

$$c = \frac{dQ}{dT} \quad \text{Klar: Wärme - Kapazität !}$$

Beispiel: Ensemble mit p, T , welches mechanische Arbeit erhält und Wärme:

$$dQ = TdS = T \left(\frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} p dV \right)$$

$$dQ = dE + p dV$$

$$c = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

$E = E(T, V, N)$ ist dann als thermische Zustandsgleichung gegeben

Also:

$$c = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} \frac{dN}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

für konstantes N :

$$c = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right) \frac{dV}{dT}$$

isochor: (Wärmezufuhr bei konstantem Volumen)

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}$$

isobar:

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

Bemerkung

die kalorische Zustandsgleichung reicht nicht -> auch eine thermische Zustandsgleichung ist nötig !

Beispiel:

Ideales Gas:

$$E = 3/2 NkT$$

$$pV = NkT$$

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk$$

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{3}{2} Nk + Nk = \frac{5}{2} Nk$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} = 0$$

schließlich ist $E = 3/2 NkT$ und wenn N und T konstant gehalten werden, so kann ist die Energie unabhängig vom Volumen !

Es gilt immer

$$c_p > c_v$$

Wichtigste Formel:

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

- ein Zusammenhang zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen. Beziehungen zwischen den spezifischen Wärmen vereinfachen und mit den Messgrößen verbinden !

Gibbsche Fundamentalgleichung

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

N konstant

kalorische Zustandsgleichung

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} dV$$

$$TdS = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} dV + pdV$$

Verwende nun thermodynamisches Potenzial Entropie:

$$S(E, V, N)$$

$$E(T, N, V) \Rightarrow S(T, V, N)$$

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV$$

Also gilt:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right) dV$$

natürlich können die Variablen unabhängig voneinander variiert werden:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right) \right)$$

➔ etwas zum selber rechnen...

$$\frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Also gewinnen wir über das totale Differenzial der Energie und über die kalorische Zustandsgleichung für die Entropie (im Grunde auch nur als totales Differenzial der Entropie) einen Zusammenhang zwischen der kalorischen und der thermischen Zustandsgleichung !

Bemerkungen

die abgeleitete Gleichung stellt bei bekannter kalorischer Zustandsgleichung eine DGL für die thermische dar. Es gilt also: thermische und kalorische Zustandsgleichung sind nicht unabhängig !

Für die Differenz der spezifischen Wärmen gilt:

$$c_p - c_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = TV \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}$$

mit der relativen Volumenänderung, also dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

und der Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}$$

es gilt:

$$\frac{1}{TV} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} (c_p - c_V) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

Beschreibung der Prozesse

Allgemeine Bemerkung:

Durch die Zustandsgleichung $p(T,V,N)=p$ ist eine Abfolge von Gleichgewichtszuständen definiert (ein Prozess definiert), wenn T,V,N vorgegeben sind.

Falls man 2 Parameter der hier drei parametrischen Zustandsgleichung konstant hält, dann durchläuft man eine Kurve im Zustandsraum.

Zur Darstellung wird oft $p = p(V)$ genommen, da:

$$A = \int dV p(V)$$

➔ man gewinnt also leicht die Arbeit als Fläche unter dieser Kurve !

Für Anwendungen wichtig:

$N = \text{konstant}$ (2 Parameter bleiben)

der letzte Parameter wird dann durch eine der folgenden Nebenbedingungen festgesetzt:

$dQ = 0$ (adiabatisch)

$dS = 0$ (isentropisch)

$c = \text{konstant}$ (polytropisch)

$c = \frac{dQ}{dT}$ also adiabatischer Prozess -> spezielle Polytrope ! Jede - barkeit ist eine spezielle Polytrope !

für diese Prozesse sind Zustandsgleichungen in differentieller Form ableitbar !

Polytropengleichung

$$dQ = c dT = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right) dV$$

$$p = p(T, V, N)$$

$$E = E(T, V, N)$$

$$dQ = c_V dT + (c_p - c_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV = c dT$$

$$\Rightarrow dT = - \frac{(c_p - c_V)}{c_V - c} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV$$

Dies soll in Form einer Zustandsgleichung gebracht werden, also: $p = \dots$, $T = T(p, V)$

N sei konstant !

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp$$

$$T = T(p, V)$$

Somit:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp + \frac{(c_p - c_V + c_V - c)}{c_V - c} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp + \frac{(c_p - c)}{c_V - c} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV = 0$$

Dabei bezeichnen wir die folgende Gleichung als differentielle Form der Polytropengleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp + \frac{(c_p - c)}{c_V - c} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV = 0$$

Dabei ist von allen Parametern unabhängig der Koeffizient

$$\frac{(c_p - c)}{c_v - c} := n$$

Dieser heißt Polytropenkoeffizient und ist konstant !!!

Also:

Polytropengleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp + n \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV = 0$$

ideales Gas: $Vdp + npdV = 0$

$NkT = pV$

Also:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,N} dp + n \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p,N} dV = 0$$

$$\Rightarrow \frac{V}{Nk} dp + n \frac{p}{Nk} dV = 0$$

$$\Rightarrow Vdp + npdV = 0$$

Dies ist eine integrierbare DGL (durch Trennung der Variablen):

Also folgt:

$$\frac{1}{p} dp = -n \frac{1}{V} dV$$

$$pV^n = \text{const}$$

folgt dann als Polytropengleichung des idealen klassischen Gases !

Polytropengleichung des idealen klassischen Gases

$$pV^n = \text{const}$$

Speziell: Adiabatangleichung: $c=0$

$$\delta Q = 0 \Rightarrow c = 0$$

$$\frac{(c_p - c)}{c_v - c} := n = \frac{c_p}{c_v}$$

es folgt die Adiabatangleichung des idealen klassischen Gases

$$pV^n = pV^{\frac{c_p}{c_v}} = \text{const.}$$

Darstellung verschiedener Prozesse im p-V- Diagramm $p = p(V)$

- > klar: Isochor: Senkrecht, isobar : waagerecht, isotherm: Hyperbel, Adiabate: steiler als Hyperbel !

Kreisprozesse: Wichtig für Verbrennungsmotoren

Speziell: Carnot- Prozess:

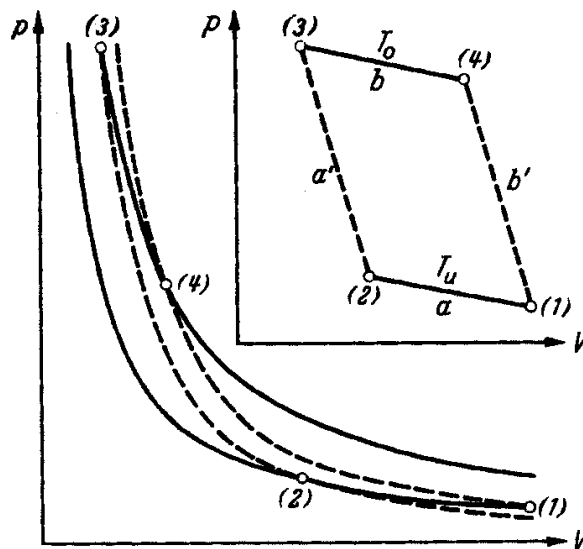
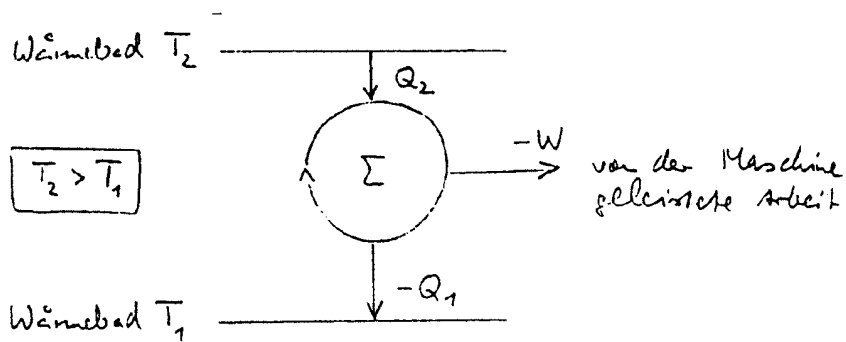


Fig. 49. Carnotscher Kreisprozeß zwischen zwei Isothermen (ausgezogen) und zwei Adiabaten (gestrichelt). Das Diagramm ist quantitativ korrekt für $T_o = 2 T_u$ und $\gamma = 1,5$. Wegen seiner außerordentlich flachen Gestalt ist es im Ausschnitt schematisch verzerrt wiederholt

Berechnung des Wirkungsgrades

$$h = \frac{A}{|Q_2|}$$

$$\oint dE = 0 = Q_1 + Q_2 + A$$

$$\oint dS = 0 = \frac{Q_1}{T_u} + \frac{Q_2}{T_o} = \int_1^2 \frac{dQ_1}{T_u} + \int_3^4 \frac{dQ_2}{T_o}$$

$$\Rightarrow h = 1 - \frac{T_u}{T_o}$$

$$T_o \rightarrow Q_2$$

Thermodynamische Potenziale

- Gibbsche Fundamentalgleichung

Gibbs- Gleichung

Merke: Hilfreich ist differenzielle Schreibweise:

$$dL = Xdx + Ydy + Zdz$$

$$dF = -SdT - pdV + mdN$$

➔ Fundamentalgleichung für die freie Energie

$$L = L(x, y, z)$$

$$F = F(T, V, N)$$

➔ insgesamt existieren 16 Potenziale !!

➔ als thermodynamisches Potenzial:

Wir interpretieren:

$$X = \left(\frac{\partial L}{\partial x} \right)_{y,z}$$

➔ wie in der Mechanik -> alles ist über die Ableitungen bestimmt !

Ableitung der Maxwell- Beziehungen durch zweifaches Differenzieren

$$dF = -SdT - pdV + mdN$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \frac{\partial S}{\partial V} = - \frac{\partial p}{\partial T} \quad (\text{Gäähn})$$

Insgesamt existieren die verschiedensten Potenziale:

$$E, S, F, H, G, J$$

$$E(S, h_a) \text{ als thermodynamisches Potenzial}$$

$$dE = TdS - \sum_a f_a dh_a$$

mit (Beispiel):

$$f_a = p$$

$$h_a = V$$

Potenzialeigenschaft

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{h_a}$$

$$-f_b = \left(\frac{\partial E}{\partial h_b} \right)_{h_a \neq h_b, S}$$

Beispiel:

$$-p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

$$h_a = V$$

➔ Beispiel für das Ableiten der Maxwell - Relationen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

S

$$h_a = V$$

$$f_a = p, N = \text{const.}$$

$$T = T(S, V, N)$$

$$p = p(S, V, N)$$

Beispiel

$S(E, h_a)$ als thermodynamisches Potenzial

$$dS(E, h_a) = \frac{dE}{T} + \frac{1}{T} \sum_a f_a dh_a$$

Potenzialeigenschaften:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{h_a = \text{const}}$$

$$\frac{1}{T} f_b = \left(\frac{\partial S}{\partial h_b}\right)_{h_a \neq b, E}$$

$$\frac{1}{T} p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{h_b, E}$$

$$V = h_a$$

Weitere Potenziale

Freie Energie

$$F(T, h_a) = E - TS$$

$$h_a = V, N$$

$$dF = -SdT - pdV + mdN$$

$$H(S, h_a) = E + pV$$

$$h_a = P, N$$

$$dH = TdS + Vdp + mdN$$

Enthalpie

Freie Gibbsche Energie / Freie Enthalpie

$$G(T, h_a) = E - TS + pV$$

$$h_a = P, N$$

$$dG = -SdT + Vdp + mdN$$

Schema zum Übergang zu den anderen Koordinaten: **Guggenheim- Schema**

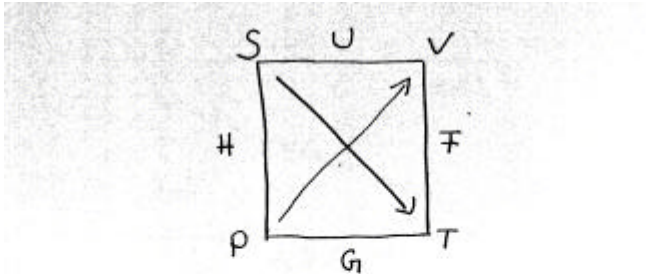
Merkschema (sogenanntes Guggenheimschema)

$$dU = TdS - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$



Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$\oint_{p \rightarrow S \rightarrow U \rightarrow G \rightarrow p} = \oint_{p \rightarrow H \rightarrow T \rightarrow G \rightarrow p}$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

Dabei kann man versuchen, die Maxwell-Relationen direkt aus dem Schema auszulesen, oder aber man differenziert die Gibbsschen Fundamentalrelationen der Potentiale zweimal (sicherer).
Ein negatives Vorzeichen muss man genau dann beachten, wenn man auf der Diagonalen von rechts nach links geht !

Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

Bemerkungen

Es existieren weitere Potentiale

$$J(S, V, \mu)$$

$$K(S, p, \mu)$$

usw...

$$dJ = -SdT - pdV - Ndm$$

Anwendung

E(S, V, N): 1. Hauptsatz -> Verbindung zur Mechanik / Quantenmechanik

$S(E, N, V)$ -> mikrokanonisches Ensemble, Temperatur definiert !

$F(T, N, V)$ -> kanonisches Ensemble, isotherme Prozesse:

$$dT=0$$

$$dN=0$$

→ F ist identisch mit der Volumenarbeit

→ F ist die im System nutzbarmachbare Energie !

$H(S, N, p)$ -> isobare Prozesse, Definition der Wärmekapazität c_p

$G(T, N, p)$ -> praktische Anwendung, da p, T leicht messbar !

→ chemische Reaktionen

→ $\mu = G/N$ legt das Potenzial fest !

$J(T, \mu, V)$: makrokanonisches Ensemble: $p \cdot V = -J$

Thermodynamische Potenziale enthalten sämtliche Infos übe das System

→ **Rechnung / Messung -> in den RICHTIGEN Variablen !**

Beispiel innere Energie E :

Was ist c_p / c_v als Funktion des Potenzials $E(S, N, V)$?

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$E(S, N, V) = E$$

Somit haben wir ein Problem mit den Variablen, weil E nicht von T abhängt !

Wir brauchen in diesem Fall alles als Ableitung von E in den richtigen Variablen:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$\frac{T}{c_v} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V} = T \Rightarrow \frac{T}{c_v} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{N, V}$$

$$c_v = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V}}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{N, V}}$$

→ interessantes Ergebnis ! c_v als Steigung der Energie über Entropie / Krümmung der Energie über Entropie

→ Hier im Falle: $E(S, V, N)$

Aus voriger Vorlesung ist bekannt:

$$c_p = c_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,N}} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$$

$$p(T, V, N)$$

Wir haben wieder

$$p(S, V, N)$$

$$T(S, V, N)$$

N=const.

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S dV$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV$$

Lösung über Funktionaldeterminanten

$$\frac{dp}{dT} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

→ wird eine Variable festgehalten, so kommt man schnell vom Totalen zum partiellen Differenzial, für V=const.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = 1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = 1$$

Über Maxwell- Relationen ist bekannt:

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V}$$

Weiter kommt man mit der wichtigsten Beziehung der Statistik, die den Übergang zur Thermodynamik liefert:

$$T \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$$

$$\Rightarrow \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = - \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_{V,S}}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V,V}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

wurde als Funktion von
 $E(S, N, V)$ ausgedrückt !

Letztendlich müssen noch

$T, \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N}$ ebenso ausgedrückt werden !

Schließlich folgt:

$$c_p = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S, S}}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{S, S} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, V} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_{V, S}^2}$$

Schlüssel

Die thermodynamischen Potenziale liefern alle nötigen Relationen !

a) aus den Zustandsgleichungen können die thermodynamischen Potenziale leicht berechnet werden !

Beispiel

ideales Gas: $pV = NkT$

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

$$\Rightarrow E = E(S, N, V)$$

$$TdS = dE + pdV$$

$N = \text{constant} !$

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{dE \frac{3}{2} Nk}{E} + \frac{dV}{V} Nk$$

➔ Lösbare Differenzialgleichung

Lösung der DGL

$$S - S_0 = \ln \left(\frac{E}{E_0} \right)^{\frac{3}{2} Nk} + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{Nk}$$

$$\Rightarrow \frac{E}{E_0} = e^{\left(\frac{S - S_0}{\frac{3}{2} Nk} \right)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}}$$

$$E = E(S, N, V)$$

Merke:

Es existieren verschiedene thermodynamische Potenziale

➔ sie werden angepasst gewählt !

➔ Anpassung erfolgt über die Variablen !

- ➔ wichtig: Innere Energie $E = E(S, N, V)$
- ➔ spezifische Wärmen ausrechnen ! -> wähle Potenzial !

Vergleiche: Kluge / Neugebauer

Extremalbedingungen für thermodynamische Potenziale

In Analogie zum 2. Hauptsatz (in einem abgeschlossenen System ist die Entropie im Gleichgewicht maximal), der zu der Aussage führte, dass die Temperatur zweier Körper im Gleichgewicht identisch ist sollen nun weitere ähnliche Aussagen aus den thermodynamischen Potenzialen gezogen werden:

Entropie S

Im Gleichgewicht wäre eine Extremalwertaufgabe zu lösen -> Formulierung in Analogie zur Mechanik:

- 1) ein thermodynamisches System (abgeschlossen) befindet sich im Gleichgewichts- Zustand, wenn bei jeder virtuellen Verrückung die Entropie gleich bleibt !

Also:

$$(dS)_{E,V,N} = 0$$

das System soll dabei abgeschlossen sein : E, V, N konstant !

Nebenbedingungen

$$dE = 0$$

$$dV = 0$$

$$dN_i = 0$$

- ➔ wenn chemische Reaktionen einbezogen werden, so können sich natürlich auch im Gleichgewicht noch Teilchen ineinander umwandeln.
- ➔ Besser fordert man dann: $dM = 0$! (M = Gesamtmasse !)

Damit nun ein Maximum laut 2. Hauptsatz vorliegt:

$$(d^2 S)_{E,V,N,(M)} < 0$$

virtuelle Verrückung durch apparative Hemmung

Dazu wird ein abgeschlossenes System in 2 Teilsysteme unterteilt !

Die Trennung erfolgt durch einen beweglichen Kolben. Dadurch bleibt das Gesamtvolumen konstant (V = const.), aber die Volumina V1 und V2 können verrückt werden

$$dV_1 = -dV_2 \neq 0$$

Gibbsche Fundamentalgleichung

$$TdS = dE + \sum_i y_i dY_i$$

wobei die apparative Hemmung beschrieben wird durch $\sum_i y_i dY_i$

$$\sum_i y_i dY_i = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$$

Interpretation als virtuelle Verrückung

$$dV_i \rightarrow dV_i$$

$$dV_1 = -dV_2$$

$$d(S)_{E,V,N} = 0 = -(p_1 - p_2)dV_1$$

Die apparative Hemmung:

Wir verstehen darunter:

$$dV_1 = 0 \text{ entspricht einem festen Kolben.}$$

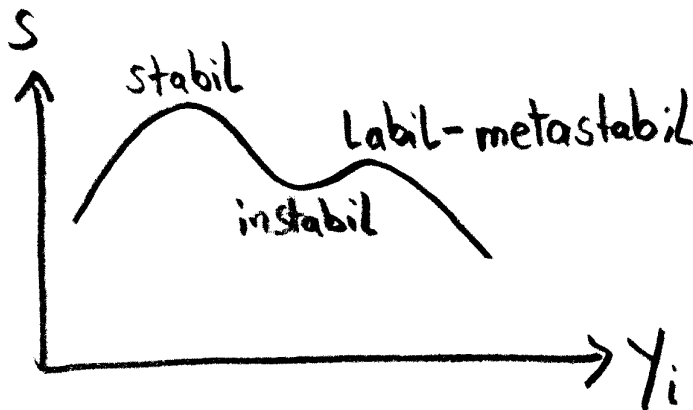
Dann ist $p_1 \neq p_2$ auch im Gleichgewicht möglich !

ungehemmtes Gleichgewicht / verschiebbarer Kolben

$$dV_1 \neq 0$$

$$p_1 = p_2$$

Bezeichnung von Extrema



Der stabile Punkt entspricht dem absoluten Maximum.

Jeder labile - metastabile Punkt entspricht also einem relativen Maximum !

Nichtabgeschlossene Systeme

Stoff- und Energieaustausch (Wärme / Teilchenbad !)

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

Folgerung von Extremalbedingungen für die anderen Potenziale aus dem ersten Hauptsatz:

$$TdS \geq \delta Q = dE + pdV - mdN \text{ (entsprechend dem ersten Hauptsatz)}$$

Enthalpie

$$\delta Q = dH - Vdp - mdN$$

$$H=E+pV \rightarrow dH = dE+Vdp+dVp$$

freie Energie

$$\delta Q = dF + TdS + SdT + pdV - mdN$$

$$F = E - TS \Rightarrow dF = dE - dTS - dST$$

freie Enthalpie

$$dQ = dG + TdS + SdT - Vdp - mdN$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - SdT - TdS$$

mit der Ungleichung von oben:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

folgt dann:

$$dE \leq TdS - pdV + mdN \rightarrow (dE)_{S,V,N} = 0, (d^2 E)_{S,V,N} > 0$$

dabei verwursten wir jetzt und im Folgenden die Gleichgewichtsbedingung

$$(dE)_{S,V,N} = 0$$

und die Stabilitätsbedingung

$$(d^2 E)_{S,V,N} > 0$$

Weiter (ebenfalls mit jeweils Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingung:

$$dH \leq TdS + Vdp + mdN \rightarrow (dH)_{S,p,N} = 0, (d^2 H)_{S,p,N} > 0$$

$$dF \leq -SdT - pdV + mdN \rightarrow (dF)_{T,V,N} = 0, (d^2 F)_{T,V,N} > 0$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + mdN \rightarrow (dG)_{T,p,N} = 0, (d^2 G)_{T,p,N} > 0$$

Bemerkung

Es gibt keine für alle Gleichgewichtszustände gültige Gleichgewichtsbedingung . Für eine Reihe experimentell vorgegebener Nebenbedingungen (festgehaltene Parameter) lassen sich jedoch thermodynamische Potenziale finden, die einen Extremalwert annehmen !

jede einzelne Bedingung / jedes einzelne Potenzial muss für die vorgegebene experimentelle Situation ausgewertet werden !

Bsp.:

$$(dG)_{T,p,N} = 0$$

wird dann ausgewertet, wenn ein Prozess bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck durchgeführt wird !

5. Auswertung der Gleichgewichtsbedingungen

Erinnerung: Die Variation von (dS) führte uns auf die Aussage (Definition der Temperatur):

" Wenn 2 Systeme Energie austauschen können, so erreichen sie ein Gleichgewicht mit $T_1 = T_2$ "

→ 2 Systeme sind auf verschiedenen Temperaturen und können Energie austauschen (Wärmemenge)

$$E = E_1 + E_2 \text{ im Gleichgewicht !}$$

$$\Rightarrow dE_1 = -dE_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$\Rightarrow dS = 0 = dS_1 + dS_2$$

$$\Rightarrow \frac{dE_1}{T_1} + \frac{dE_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{dE_1}{T_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2$$

chemische Reaktionen und Phasenübergänge

hier ist die Gibbsche Energie von Bedeutung !

Phasenübergänge -> fest -> flüssig (Beispiel)

➔ Systeme mit $p, T = \text{constant}$ sind über eine permeable Membran verbunden, so dass Teilchen ausgetauscht werden können !

$$dG = \sum_{i=1}^2 m dN_i$$

Wegen

$N = \text{constant}$

$$dN_1 = -dN_2$$

$$dG = \sum_{i=1}^2 m dN_i \neq 0 = (m_1 - m_2) dN_1$$

$$\Rightarrow m_1 = m_2$$

Also:

Wenn zwei Systeme Teilchen austauschen können, so gilt im Gleichgewicht:

$$m_1 = m_2 !$$

Wenn p und T vorgegeben sind !

2 Phasen , Koexistenzgleichung der Phasen !

$$p = p(T)$$

$$m_1(p, T) = m_2(p, T) \text{ für die Koexistenz von 2 Phasen ! -> Gleichgewicht zweier Phasen !!}$$

Bedingung, dass zwei derartige Phasen , auf gleichem Druck, auf gleicher Temperatur existieren !

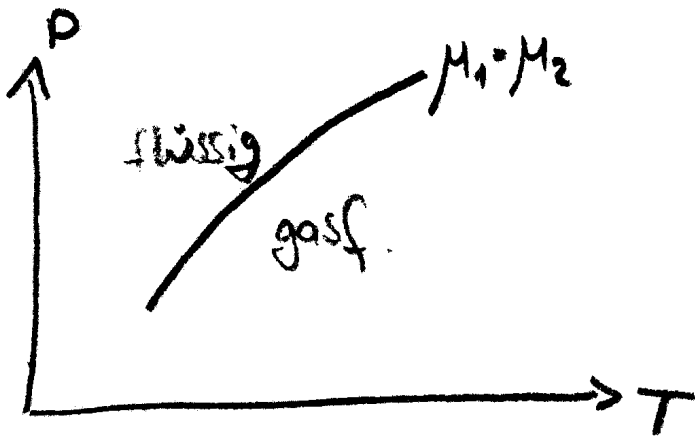
Keine Aussage, dass es zwei Phasen gibt !!!

$$m_1(p, T) = m_2(p, T)$$

liefert eine Gleichung für $p = p(T)$,

das heißt: eine Formel, die für vorgegebene Temperatur den Gleichgewichtsdruck als Bedingung für die Existenz zweier Phasen voraussagt ! (oder umgekehrt !)

Dampfdruckkurve



Idee: Ableitung einer DGL für $p(T)$

$$dm_1(p, T) = dm_2(p, T)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial m_1}{\partial p} dp + \frac{\partial m_1}{\partial T} dT = \frac{\partial m_2}{\partial p} dp + \frac{\partial m_2}{\partial T} dT$$

$$m_i = \frac{\partial G_i}{\partial N_i} = \frac{\partial (N_i g_i)}{\partial N_i} = g_i$$

Aus dem Guggenheim- Schema

$$\left(\frac{\partial m_i}{\partial p} \right)_T = v = \frac{V}{N_i}$$

$$\left(\frac{\partial m_i}{\partial T} \right)_p = -s_i$$

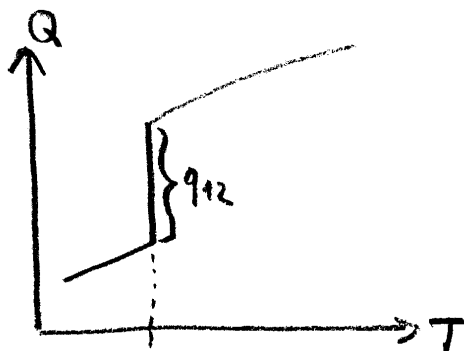
$$\frac{v_1 - v_2}{-s_1 + s_2} = \frac{dT}{dp}$$

$$-(s_1 - s_2)T = (v_1 - v_2)p := q_{12}$$

entsprechend

$$dST = dQ$$

Dabei ist q_{12} die Umwandlungswärme bei einem Phasenübergang !



$$\frac{s_2 - s_1}{v_1 - v_2} = \frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

$$(s_1 - s_2)T = (v_2 - v_1)p := q_{12}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Dampfdruckformel nach Clausius !

Vereinfachtes Beispiel

Phase 2: Dampf (Beschreibung: ideales Gas)

Phase 1: Flüssigkeit !

$$p \frac{V}{N_2} = kT$$

$$v_1 \ll v_2$$

Dampf: ideales Gas !

(Flüssigkeit hat die dichtere Teilchenpackung)

Somit:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)} \approx \frac{q_{12}}{Tv_2} = \frac{pq_{12}}{kT^2}$$

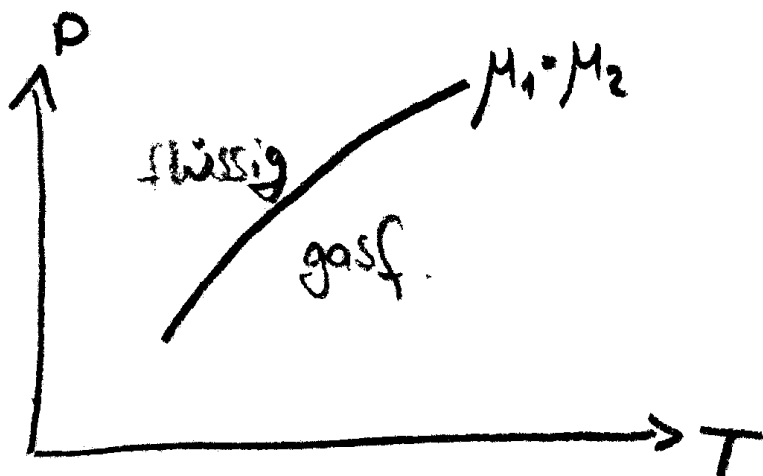
$$\Rightarrow p = p_0 e^{-\frac{q_{12}}{kT}}$$

Als Ergebnis für die Dampfdruckkurve !

Umgekehrt: $T = T(p) \rightarrow$ Siedetemperatur als Funktion des Drucks ! (geht mit $\ln$ des Drucks ! ;-))

Bemerkung

Diagramm entsprechend einem sogenannten "Phasendiagramm"



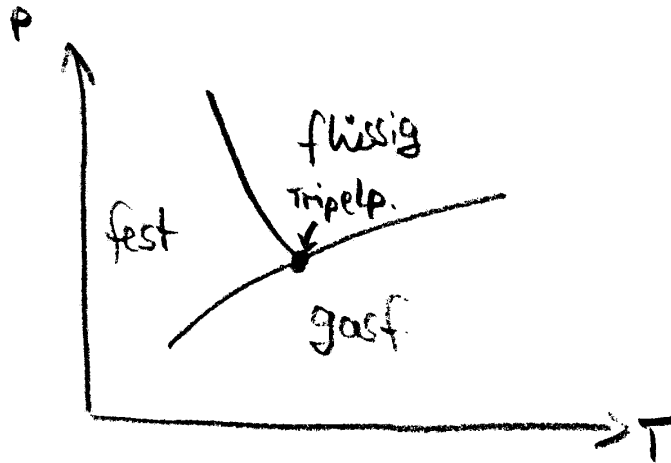
bei 3 Phasen:

$$m_1 = m_2 = m_3$$

$$m_1 = m_2 \Rightarrow p_{1=2}(T)$$

$$m_2 = m_3 \Rightarrow p_{2=3}(T)$$

Ein Phasenübergang ist immer ein Übergang über solche Gleiche chemisches Potenzial- Linien !



Abschätzung der Siedepunktserhöhung für vorgegebenen Druck (barometrische Höhenformel)

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p q_{12}}{k T^2}$$

$$\Rightarrow \Delta T = \frac{\Delta p}{p} \frac{T^2 k}{q_{12}}$$

Zusammenfassung Kapitel 4

Mehrkomponentige Mehrphasensysteme ohne chemische Reaktionen:

Gibbsche Phasenregel:

$$f = 2 + K - P$$

K: Komponenten

P: Phasen

Zahl der Freiheitsgrade des Systems: f

Beispiel: Dampfdruckkurve:

$$f=1 \quad (K=1, P=2)$$

Tripelpunkt: f=0

Ableitung der Größen:

Starten mit Minimalbedingung:

$$dG \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \sum_{l=1}^K \sum_{b=1}^{P_l} m_l^{(b)} dN_l^{(b)} \stackrel{!}{=} 0$$

Bemerkungen:

Dies ergibt $K(P-1)$ Gleichungen für das chemische Potenzial !!

2. : Die Anzahl der Phasen P : $f = 2$ (Druck, Temperatur) + $P \cdot K$ (Stoffe in Phasen) - $K(P-1) - P = 2 + K - P$

$$f = 2 + PK - K(P-1) - P$$

Mehrkomponentensysteme mit chemischen Reaktionen -> weitere Nebenbedingungen (Stöchiometrie)

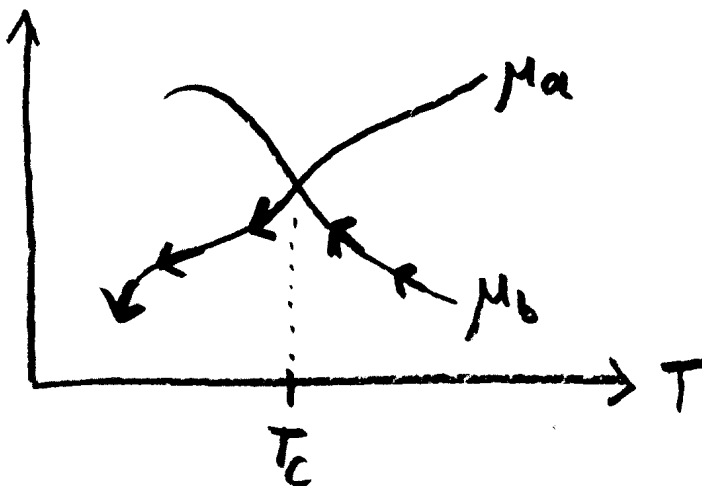
Spezielle Systeme und Begriffe**1. Einige Phasenübergänge****1.1 Allgemeine Klassifizierung der Phasenübergänge**

Beispiel:

2- Phasiges , einkomponentiges System: Wasser / Eis

Koexistenz, wenn die chemischen Potenziale gleich sind:

$$m_a = m_b$$



Beispiel: p (Druck) = fest

G soll im Gleichgewicht minimal werden:

$$G = mN$$

$$m_a(p, T_c) = m_b(p, T_c)$$

Im Allgemeinen gilt jedoch:

$$\left. \frac{\partial m_a(p, T_c)}{\partial T} \right|_{T_c} \neq \left. \frac{\partial m_b(p, T_c)}{\partial T} \right|_{T_c} \rightarrow \text{Knick in der Kurve !}$$

Klassifizierung nach Ehrenfest

Phasenübergänge haben im wesentlichen drei Ordnungen:

1. Ordnung: Die 1. Ableitung von μ nach der Zeit $\left. \frac{\partial m_a(p, T_c)}{\partial T} \right|_{T_c} \neq \left. \frac{\partial m_b(p, T_c)}{\partial T} \right|_{T_c}$ macht einen Sprung bei

T_c

2. Ordnung: Die 2. Ableitung macht einen Sprung bei T_c

3. Ordnung: die dritte Ableitung

usw...

Was bedeutet dies für eine Messgrösse, z.B. c_p ?

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, N} \frac{1}{N} \text{ für EINE Komponente ! } \rightarrow c_p \text{ pro Teilchen !}$$

Merke:

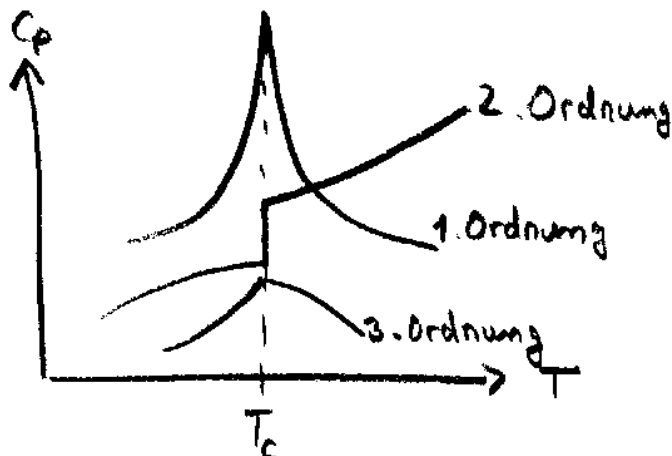
$$G = mN$$

Aus Guggenheim- Schema gewinnt man:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N}$$

Also:

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 m}{\partial T^2} \right)_{p, N}$$



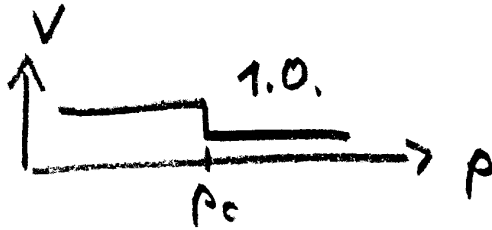
Landau: begriff des Ordnungsparameters X

→ X ändert sich in charakteristischer Art bei einem Phasenübergang :

Beispiele: Volumen beim Übergang flüssig $\rightarrow$ gasförmig !

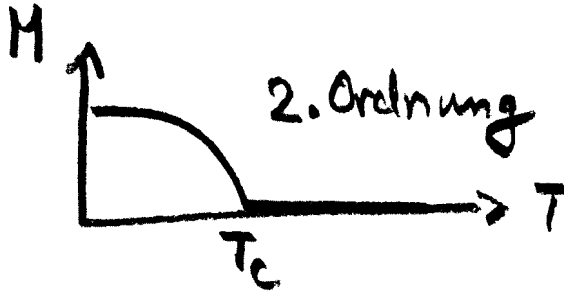
Magnetisierung beim Übergang vom Paramagnetismus zum Ferromagnetismus

→ auch bei diesen Ordnungsparametern werden dann beim "Phasenübergang" in verallgemeinerter Form (z.B. Paramagnetismus $\rightarrow$ Ferromagnetismus)



→ "Ordnungen" klassifiziert → Phasenübergang 1. Ordnung im Volumen:

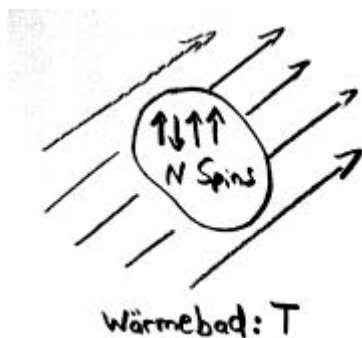
oder: Phasenübergang 2. Ordnung bei Magnetisierung:



Ferro- und Paramagnetismus

Spinsystem im Magnetfeld wird als Modell für Magnetismus gewählt:

→ Außenelektron im s-Zustand (Bahndrehimpuls = 0) in einem externen Magnetfeld:



Wie sieht die makroskopische Magnetisierung als Funktion von B und T aus?

→ Berechnung der kanonischen Zustandssumme Z:

$$Z = \sum_n e^{-\beta e_n}$$

Unabhängige Spins:

$$e_n = \sum_{n=1}^N -2m_B s_z^n B$$

$$s_z^n = \pm \frac{1}{2}$$

Somit:

$$Z = \sum_{S_z^n = \pm \frac{1}{2}} e^{-b \sum_{n=1}^N -2m_B S_z^n B} = \sum_{S_z^n = \pm \frac{1}{2}} e^{b \sum_{n=1}^N 2m_B S_z^n B} = \left(\sum_{S_z = \pm \frac{1}{2}} e^{b 2m_B S_z B} \right)^N$$

$$\Rightarrow Z = \left(e^{bm_B B} + e^{-bm_B B} \right)^N = 2^N \cosh^N (bm_B B)$$

Magnetisierung

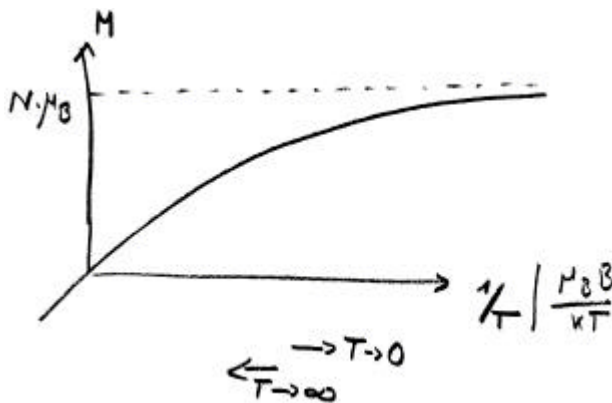
$$M = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle = -sp \left(r \frac{\partial H}{\partial B} \right)$$

$$H = \sum_{n=1}^N -2m_B \hat{s}_n \hat{B} = \sum_{n=1}^N -2m_B \hat{s}_z^n B$$

$$\Rightarrow \frac{\partial H}{\partial B} = \sum_{n=1}^N -2m_B \hat{s}_z^n B = \frac{1}{B} H$$

$$M = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle = -\frac{1}{B} \langle H \rangle = -\frac{1}{B} \left(-\frac{\partial}{\partial b} \ln Z \right) = Nm_B \tanh (bm_B B)$$

Grafisch



$$T_m \doteq \frac{m_B B}{T}$$

als "mittlerer Wert"

für kleine x:

$$\tanh x \approx x \Rightarrow M \sim B$$

$$x \rightarrow \infty$$

$$\Rightarrow \tanh x \approx 1$$

$$\Rightarrow M \approx Nm_B$$

Paramagnetisches Verhalten:

$$M \sim B$$

$$M = c_m \cdot B$$

$$c_m > 0$$

Diamagnetisches Verhalten:

$$c_m < 0$$

in diesem Fall: Nur möglich für Bahndrehimpuls $\neq 0$

➔ **Lenzsche Regel ändert Vorzeichen des inneren Feldes, entgegen dem äußeren !**