Karlsruhe Institute of Technology

Winter-Semester 2017/18

Moderne Theoretische Physik IIIa

Statistische Physik

Dozent: Alexander Shnirman

Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Do 11:30-13:00, Lehmann Raum 022, Geb 30.22

http://www.tkm.kit.edu/lehre/

Literatur

1) T. Fließbach, *Statistische Mechanik*.
2) L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Band 5, Statistische Physik*.
3) K. Huang, *Statistical Mechanics*.
4) L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Mechanics*.
5) R. P. Feynman, *Statistical mechanics.*
6) Die Skripten von P. Wölfle, G. Schön, M. Vojta

Zwei Hauptteile des Kurses

- Thermodynamik - axiomatisch, phänomenologisch
- Statistische Physik - mikroskopische Begründung

Thermodynamik

Ein thermodynamisches System ist ein System mit makroskopisch vielen Freiheitsgraden.

$$\sqrt{N} \gg 1$$

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen pro Mol Avogadro-Zahl

Thermodynamischer Limes

$$N \to \infty \quad , \quad V \to \infty \quad , \quad \frac{N}{V} = const.$$

Zustandsgrößen

Thermodynamischer Zustand ist vollständig bestimmt durch Angabe von wenigen makroskopischen Zustandsgrößen.

Extensiv: Volumen V, Teilchenzahl N,
Innere Energie U, Freie Energie F, Entropie S, ... $\propto N$

Intensiv: Druck P, Temperatur T,
Chemisches Potential μ, ...$\propto N^0$

Gleichgewicht

Thermodynamisches Gleichgewicht herrscht in einem System, wenn ein stabiler, zeitunabhängiger Zustand vorliegt.

Es existieren stationäre Nichtgleichgewichtszustände!

Zustandsgleichung

Der Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht wird Zustandsgleichung genannt.

z.B. für das ideale Gas gilt

$$PV = Nk_{\mathrm{B}}T$$

$$U = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T$$ Einatomiges Gas

$k_{\mathrm{B}} \approx 1.38 \cdot 10^{-23}\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$ - Boltzmann-Konstante

Zustandsänderung

Eine thermodynamische Zustandsänderung kann im Gleichgewicht nur durch Änderung der Äußeren Bedingungen herbeigeführt werden.

Man unterscheidet:
a) quasistatische Zustandsänderungen: langsame Änderungen, so daß das System nahe am Gleichgewicht bleibt;

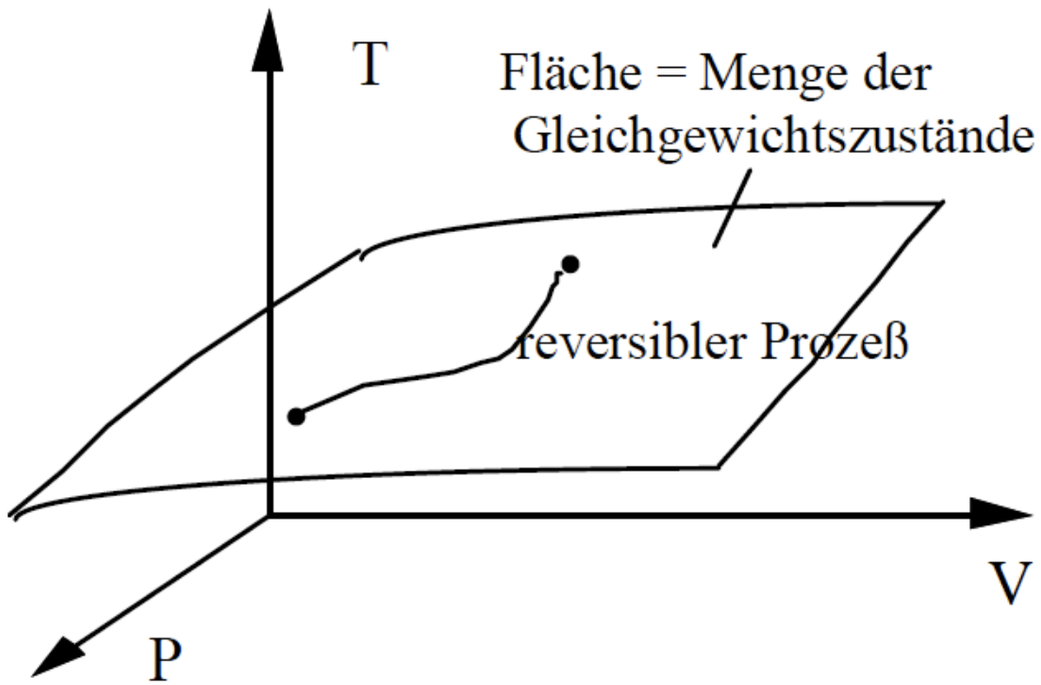
b) reversible Zustandsänderungen: Prozesse, die bei Zeitumkehr in den Ausgangszustand zurückführen;

c) irreversible Zustandsänderung: Prozesse, die bei Zeitumkehr in endlicher Zeit nicht zum Ausgangspunkt zurüuckführen

d) adiabatische Zustandsänderung: ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung

e) isotherme, isobare, isochore, ... Zustandsänderungen:
T =const., P =const., V =const., ...

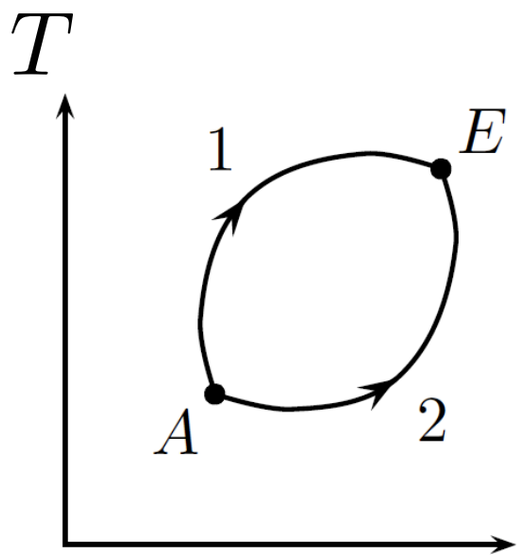
Reversible Prozesse



Thermodynamische Prozesse können **reversibel** verlaufen,
d.h. **quasistatisch** innerhalb der Menge der Gleichgewichtszustände.

Oder sie können **irreversibel** sein. Z.B. eine Relaxation zum
Gleichgewicht ist i.a. nicht als Kurve im Phasenraum darstellbar.

Differenziale von Zustandsgrößen sind vollständig



Für Zustandsgrößen (z.B. Freie Energie) gilt

$$F = F(T, V) \qquad N = const.$$

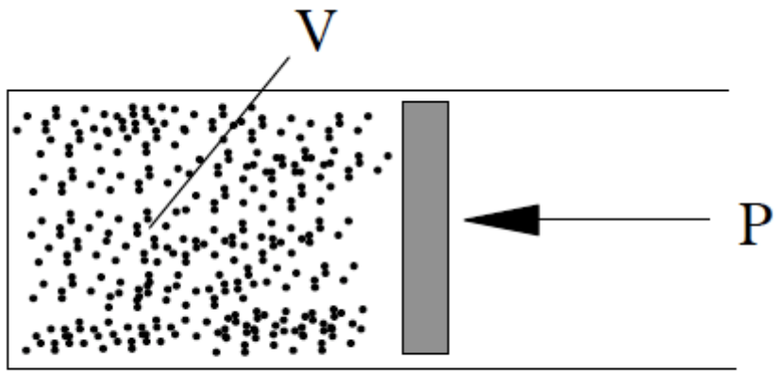
$$\int_1 dF = \int_2 dF \quad \text{oder} \quad \oint dF = 0$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV = a\, dT + b\, dV$$

$$\frac{\partial a}{\partial V} = \frac{\partial b}{\partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

Übung

Vom System geleistete Arbeit



$$\delta W = PdV$$ mechanische Arbeit

$$\delta W = \vec{M} d\vec{B}$$
$$\delta W = -\vec{H} d\vec{M}$$

magnetische Arbeit

δW - kein vollständiges Differential

Es gibt keine Zustandsgröße W

0 Hauptsatz

Konzept der Temperatur

Es gibt eine intensive Zustandsgröße "Temperatur", so dass Systeme, die miteinander im Gleichgewicht sind, denselben Wert der Temperatur haben.

Definiert durch Carnot-Prozess

Erster Hauptsatz

$$dU = \delta Q - \delta W + \mu \, dN$$

Energiesatz, Äquivalenz von Arbeit und Wärme

Wärme ist eine Form von Energie

δQ - kein vollständiges Differential

Es gibt keine Zustandsgröße Q

Zweiter Hauptsatz

Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren einzige Wirkung darin besteht, da

(i) eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.

(ii) eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren Wärmespeicher abgegeben wird.

Äquivalent: Für jedes thermodynamische System existiert eine (extensive) Zustandsgröße Entropie S. Die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt nie ab. Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die Entropie S ihren Maximalwert an.

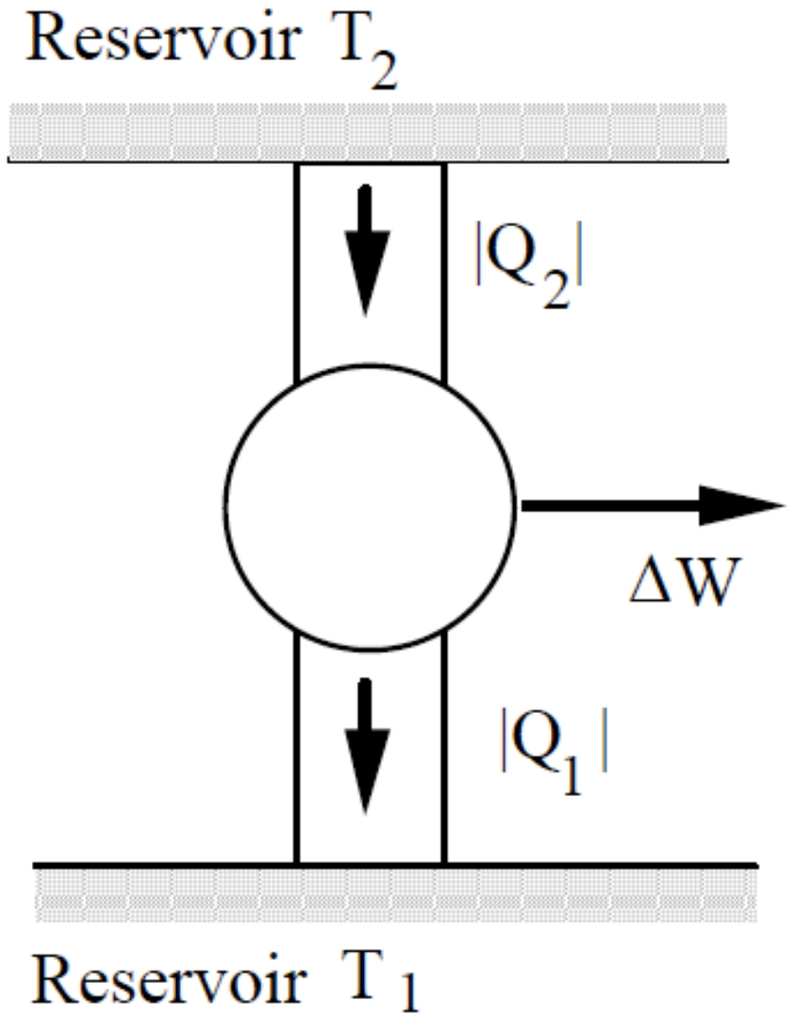
Wir definieren Entropie später

Dritter Hauptsatz

$$\lim_{T \to 0} S(T) = 0$$

Eine Konsequenz des 3. Hauptsatzes ist, dass der absolute Nullpunkt nicht in einer endlichen Zahl von reversiblen Prozessen erreicht werden kann.

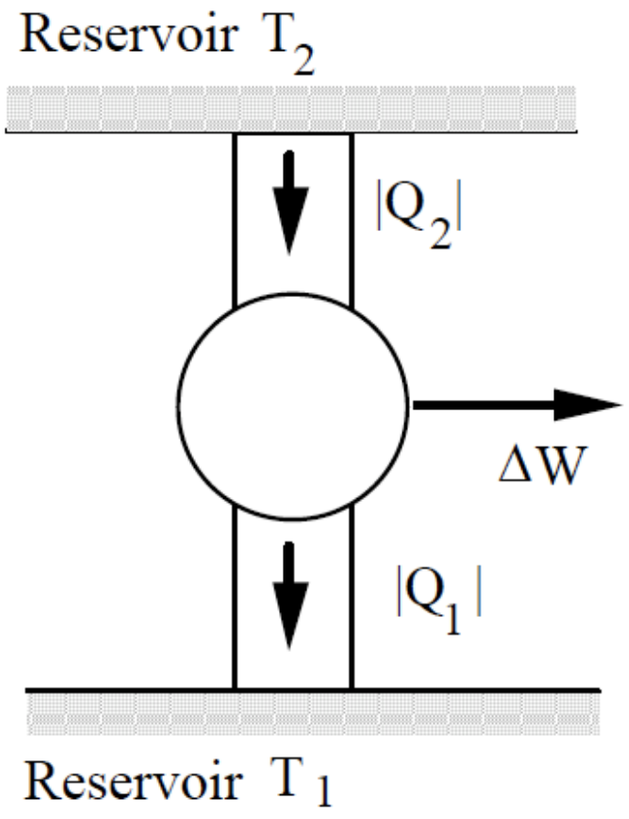
Carnot-Prozess

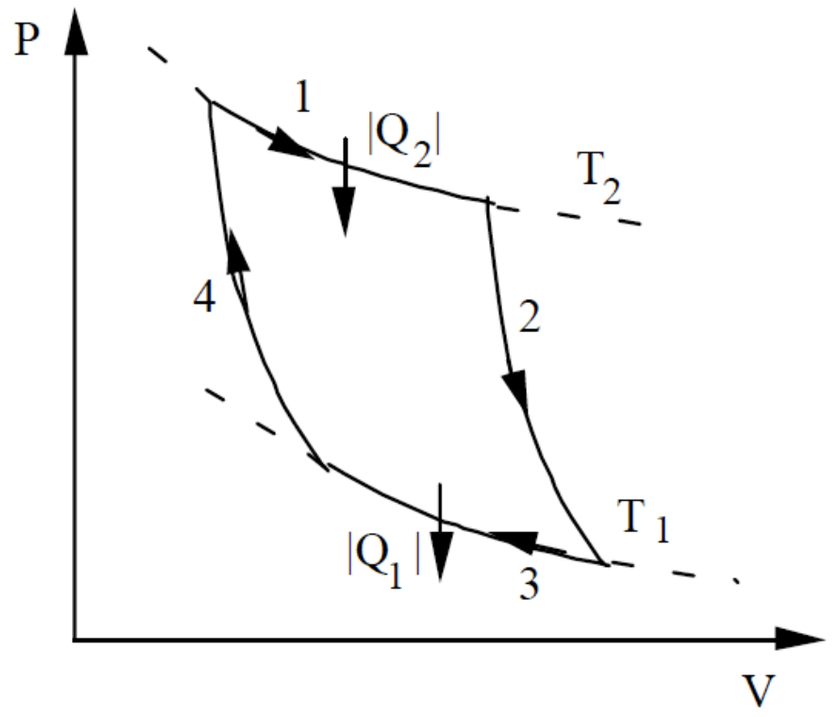


Der folgende **reversible** Kreisprozess wird durchlaufen:

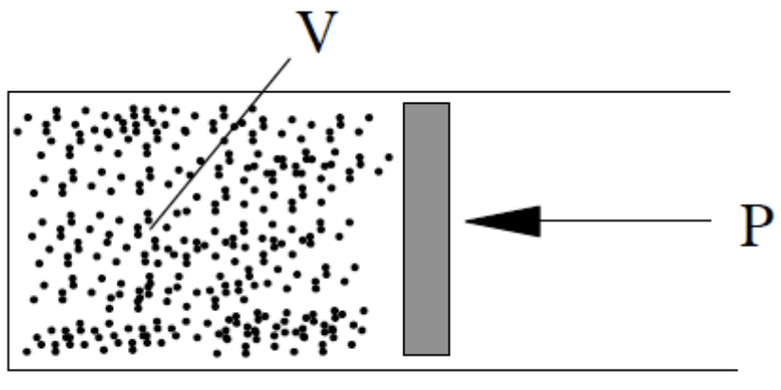
1. Das System ist in thermischem Kontakt mit dem Reservoir T_2. Bei einem isothermen Prozess (hier Expansion des Gases) fließt die Wärme Q_2 ins System.
2. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Expansion) sinkt die Temperatur von T_2 nach T_1.
3. Das System ist in thermischem Kontakt mit dem Reservoir T_1. Bei einem isothermen Prozess (hier Kompression des Gases) fließt die Wärme Q_1 aus dem System.
4. Das System wird thermisch isoliert. Während eines adiabatischen Prozesses (hier weitere Kompression) steigt die Temperatur von T_1 nach T_2.

Carnot-Prozess beim idealen Gas





$$PV = Nk_{\mathrm{B}}T \qquad U = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T$$



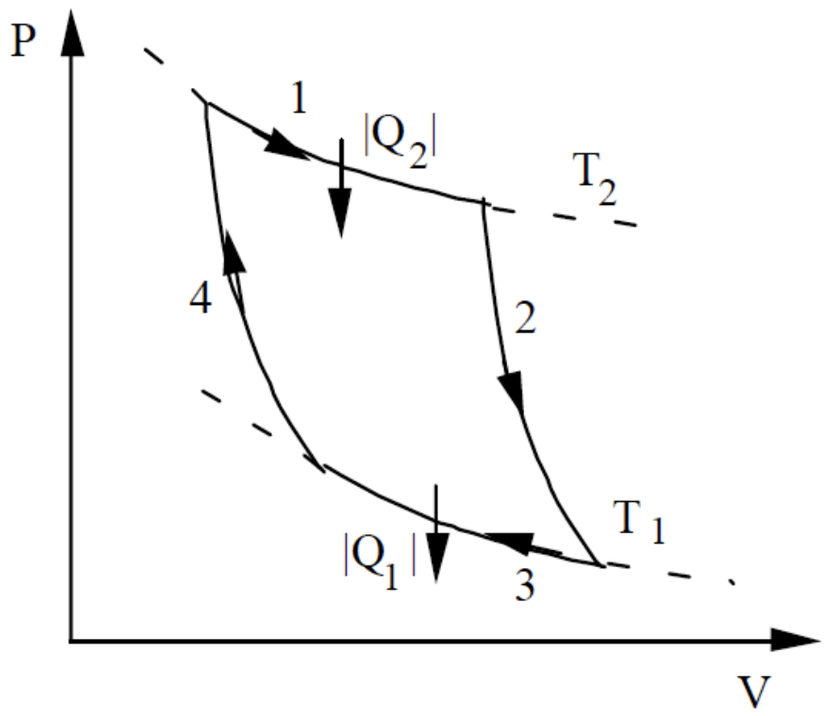
für 1 und 3 gilt

$T = const. \quad \rightarrow \quad PV = const.$

für 2 und 4 gilt

$\delta Q = 0 \quad \rightarrow \quad dU = -\delta W = -PdV$

Carnot-Prozess: Wirkungsgrad



$$dU = \delta Q - \delta W$$

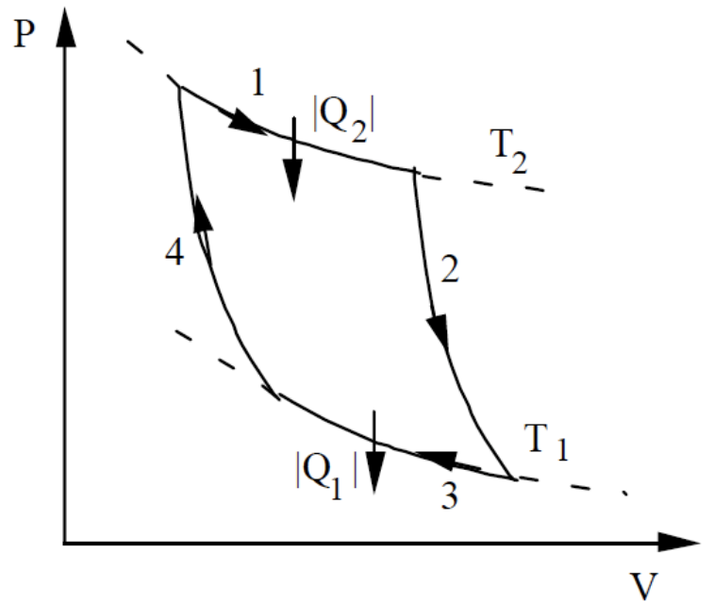
$$\oint dU = 0$$ Zustandsgröße

$$\Delta W = Q_1 + Q_2 = |Q_2| - |Q_1|$$

$$\Delta W = \oint P dV$$

$$\eta \equiv \frac{\Delta W}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$$ Wirkungsgrad

Carnot-Theorem



$$\Delta W = Q_1 + Q_2 = |Q_2| - |Q_1|$$

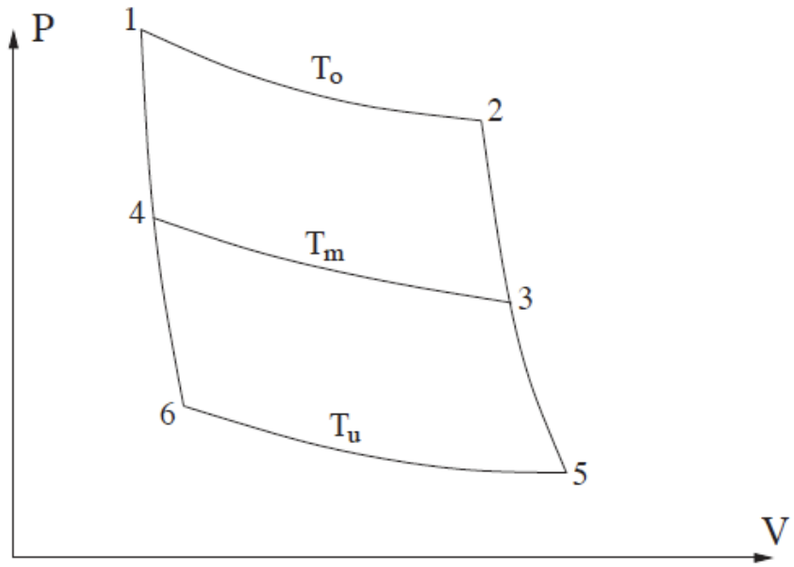
$$\eta \equiv \frac{\Delta W}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$$ Wirkungsgrad

Bei vorgegebenen Temperaturen T_2 und T_1 hat keine Maschine einen höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.

Beweis: Wenn es so eine Maschine gäbe, könnten wir damit die Carnot-Maschine als Wärmepumpe betreiben. Dies würde bedeuten, dass ohne Zufuhr äußerer Arbeit Wärme von der tieferen Temperatur T_1 zur höheren T_2 fließt.

Kelvin-Temperatur-Skala

Alle Carnot-Maschinen mit gleichen $T_>, T_<$
haben den gleichen Wirkungsgrad $\eta(T_>, T_<)$



$$1 - \eta(T_\mathrm{o}, T_\mathrm{m}) = \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = f(T_\mathrm{o}, T_\mathrm{m})$$

$Q_{43} = -Q_{34}$

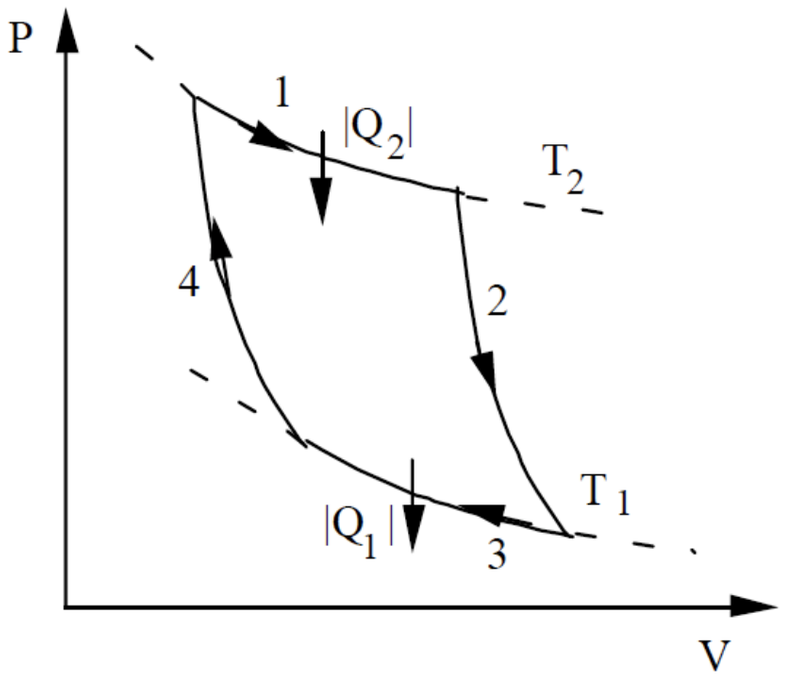
$$1 - \eta(T_\mathrm{m}, T_\mathrm{n}) = \frac{Q_{65}}{Q_{43}} = f(T_\mathrm{m}, T_\mathrm{n})$$

$$1 - \eta(T_\mathrm{o}, T_\mathrm{n}) = \frac{Q_{65}}{Q_{12}} = f(T_\mathrm{o}, T_\mathrm{n})$$

$$f(T_\mathrm{o}, T_\mathrm{n}) = f(T_\mathrm{o}, T_\mathrm{m}) \cdot f(T_\mathrm{m}, T_\mathrm{n})$$

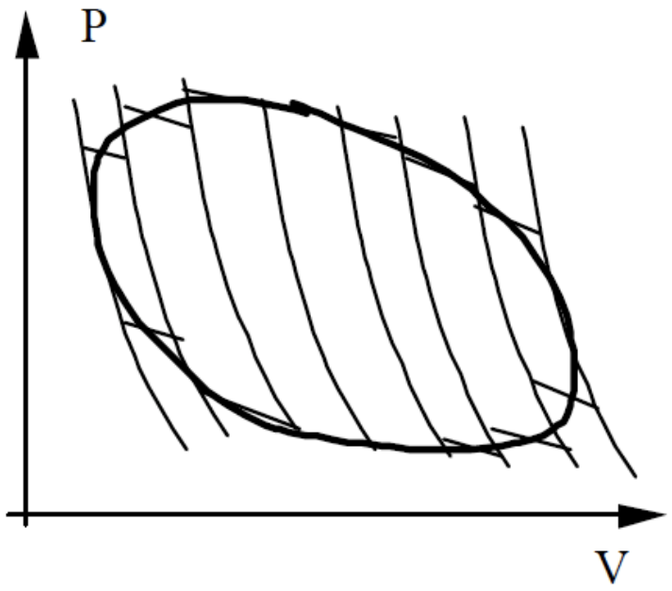
Wir wählen $f(T_>, T_<) = \dfrac{T_<}{T_>} = \dfrac{|Q_<|}{|Q_>|}$ Konsistent mit $PV = Nk_\mathrm{B}T$

Entropie



für Carnot-Prozess gilt

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad Q_1 = -|Q_1| < 0$$



für beliebige reversible Kreisprozesse gilt

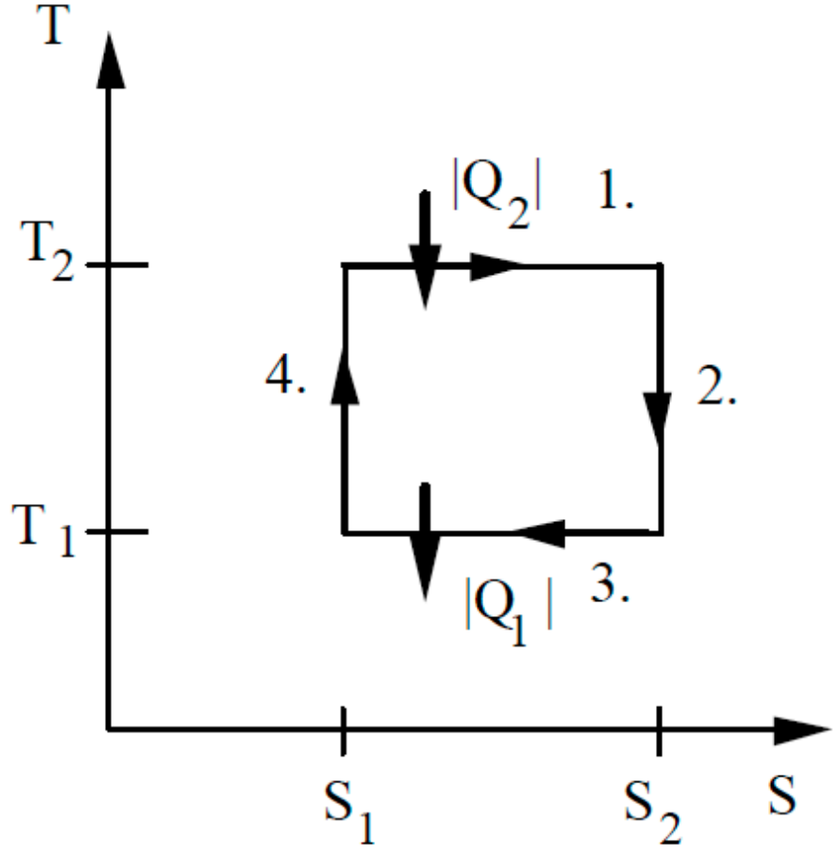
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Zustandsgröße Entropie $\quad dS = \left.\frac{\delta Q}{T}\right|_{\text{revers.}}$

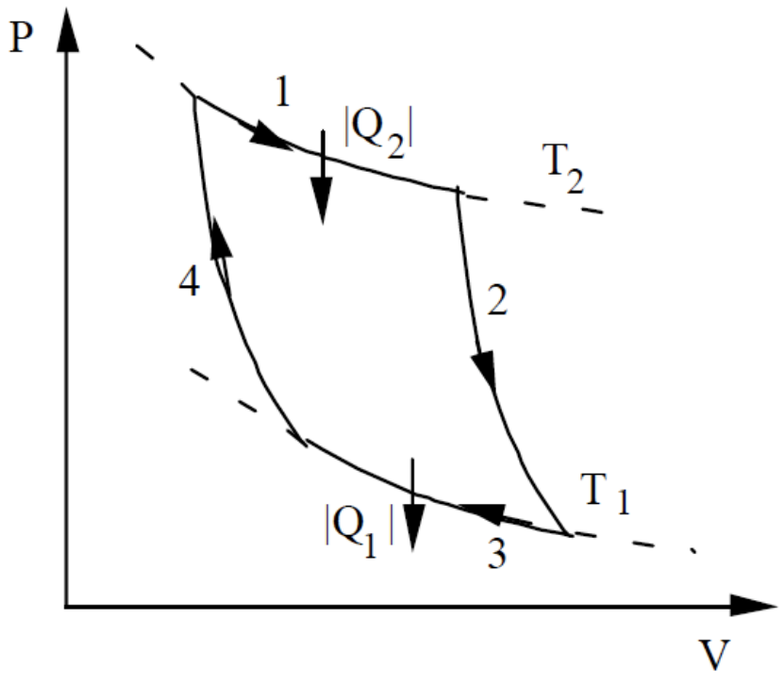
Entropie

$$dS = \left.\frac{\delta Q}{T}\right|_{\text{revers.}}$$

Carnot-Prozess



Irreversible Prozesse



für Carnot-Prozess gilt

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad Q_1 = -|Q_1| < 0$$

Für reversible Prozesse $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

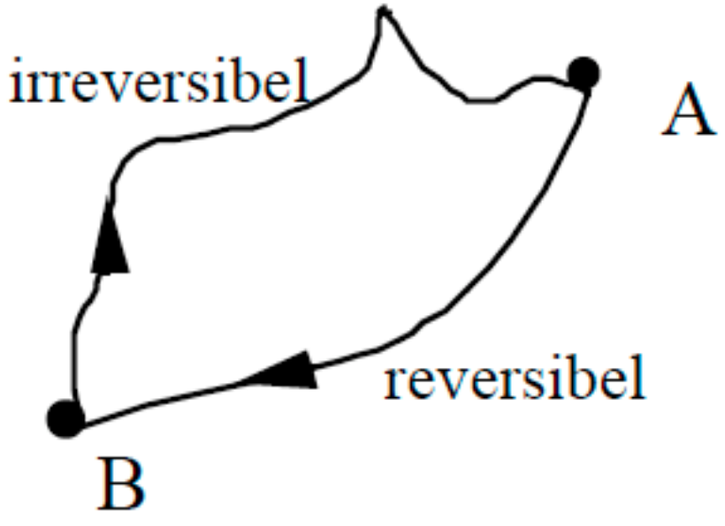
Für irreversible Prozesse $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ Der Wirkungsgrad ist schlechter

Irreversible Prozesse

Für reversible Prozesse $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

Für irreversible Prozesse $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}\Big|_{\text{revers.}}$$



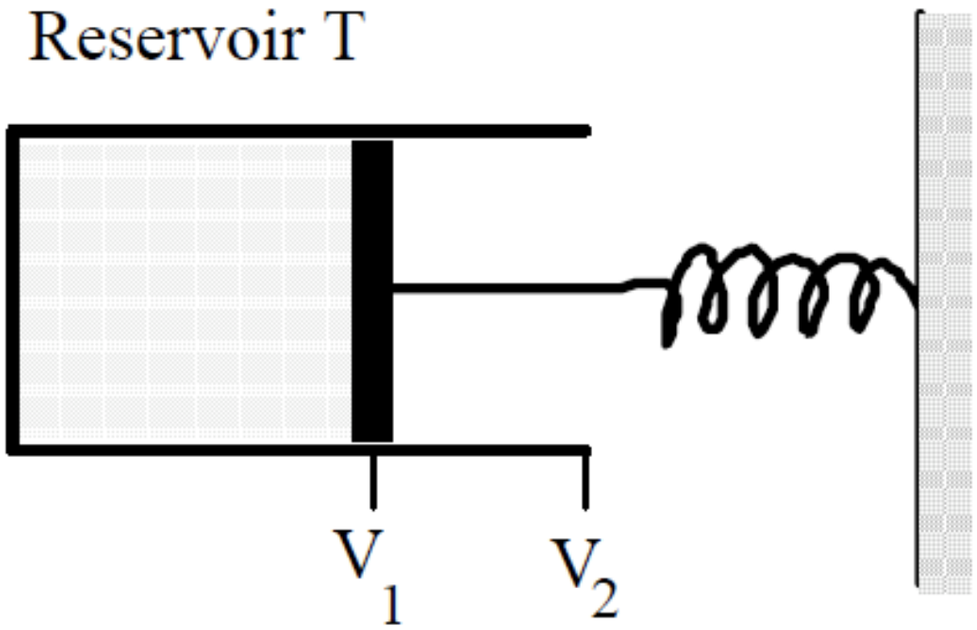
$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}\Big|_{\text{revers.}}$$

Im allgemeinen gilt $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Für abgeschlossene Systeme gilt $\delta Q = 0 \qquad dS \geq 0$

Die Entropie S ist im Gleichgewicht maximal

Beispiel



$$U = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} T \qquad PV = N k_{\mathrm{B}} T$$

$$T = const. \rightarrow dU = 0$$

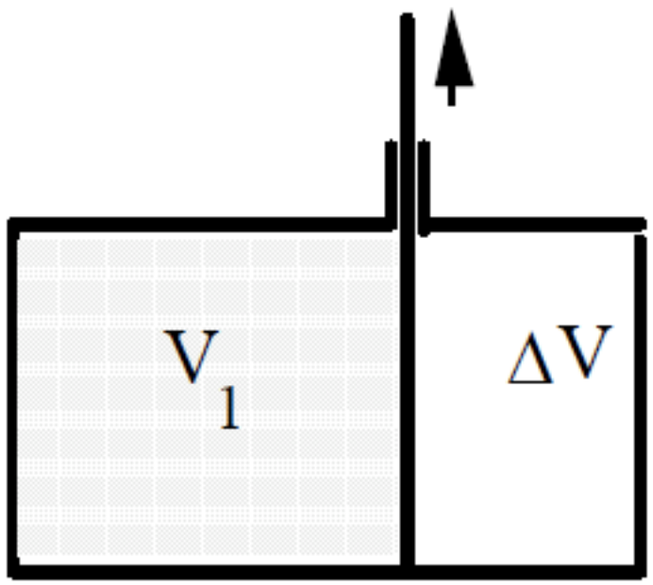
$$dU = \delta Q - PdV = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{P}{T} dV = N k_{\mathrm{B}} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{\mathrm{Gas}} = N k_{\mathrm{B}} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\mathrm{Gas}} + \Delta S_{\mathrm{Reservoir}} = 0$$

Beispiel



$$U = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} T \qquad PV = N k_{\mathrm{B}} T$$

$$\Delta U = 0, \Delta Q = 0, \Delta W = 0$$

$$T = const.$$

$$\Delta S_{\mathrm{Gas}} = N k_{\mathrm{B}} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\mathrm{Reservoir}} = 0$$

Fundamentale Relation der Thermodynamik

$\delta Q = TdS$ revers. $\delta Q < TdS$ irrevers.

$$dU = \delta Q - PdV + \mu dN$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \qquad dS > \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

$$S = S(U, V, N)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V,N} \qquad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{U,N} \qquad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N}\Big|_{U,V}$$

Für gegebene U, V, N ist S maximal im Gleichgewicht

Fundamentale Relation der Thermodynamik

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

$$\frac{d}{d\lambda}(\lambda S) = S = \frac{d}{d\lambda}\, S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) \overset{\lambda=1}{=} \frac{\partial S}{\partial U}\, U + \frac{\partial S}{\partial V}\, V + \frac{\partial S}{\partial N}\, N$$

$$ST = U + PV - \mu N$$

Euler-Gleichung

Thermodynamische Potentiale

Innere Energie

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \qquad dU < TdS - PdV + \mu dN$$

$$\boxed{U = U(S, V, N)}$$

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N} \qquad P = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N} \qquad \mu = \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{S,V}$$

Maxwell Relationen, z.B: $\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,N} = -\left.\frac{\partial P}{\partial S}\right|_{V,N}$ $\left.\frac{\partial T}{\partial N}\right|_{S,V} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial S}\right|_{V,N}$

Für gegebene S, V, N ist U minimal im Gleichgewicht

Thermodynamische Potentiale

(Helmholtzsche) Freie Energie

$$F = U - TS = -PV + \mu N$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \qquad dF < -SdT - PdV + \mu dN$$

$$\boxed{F = F(T, V, N)}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N} \qquad P = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,N} \qquad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T,V}$$

Für gegebene T, V, N ist F minimal im Gleichgewicht

Thermodynamische Potentiale

Enthalpie

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$\boxed{H = H(S, P, N)}$$

$$T = \left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_{P,N} \qquad V = \left.\frac{\partial H}{\partial P}\right|_{S,N} \qquad \mu = \left.\frac{\partial H}{\partial N}\right|_{S,V}$$

Thermodynamische Potentiale

(Gibbssche) Freie Enthalpie

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$\boxed{G = G(T, P, N)}$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{P,N} \qquad V = \frac{\partial G}{\partial P}\Big|_{T,N} \qquad \mu = \frac{\partial G}{\partial N}\Big|_{T,V}$$

Thermodynamische Potentiale

Großkanonisches Potential

$$\Omega = F - \mu N = U - TS - \mu N = -PV$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$$

$$\boxed{\Omega = \Omega(T, V, \mu)}$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}\Big|_{V,\mu} \qquad P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}\Big|_{T,\mu} \qquad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$$

Für gegebene T, V, μ ist Ω minimal im Gleichgewicht

Zusammenfassung: Thermodynamische Potentiale

Innere Energie	$U = U(S, V, N)$
Freie Energie	$F = F(T, V, N)$
Enthalpie	$H = H(S, P, N)$
Freie Enthalpie	$G = G(T, P, N)$
Großes Potential	$\Omega = \Omega(T, V, \mu)$

Response-Funktionen (lineare Antwort)

Wärmekapazität

$$\delta Q = C dT = T dS$$

$$C_x \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \qquad x = V \text{ oder } P$$

für $V = const.$ gilt $\quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,N} \qquad C_V \equiv -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}$

für $P = const.$ gilt $\quad S = -\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{P,N} \qquad C_P \equiv -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N}$

Response-Funktionen (lineare Antwort)

Kompressibilität

$$\kappa_y \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_y \qquad\qquad y = T \text{ oder } S$$

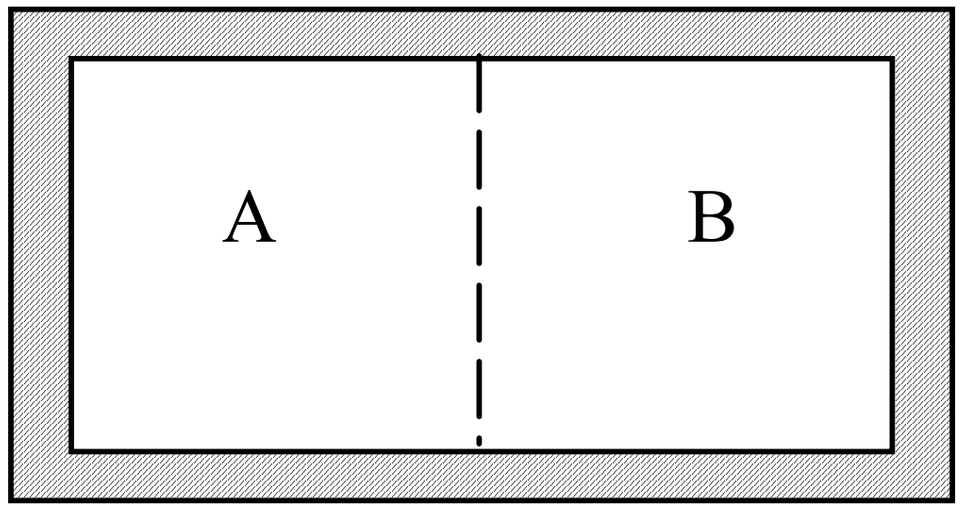
$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S$$

mit $n = \frac{N}{V}$ und $N = \text{const.}$

Stabilität

Wir betrachten 2 Teilsysteme A, B getrennt durch eine thermisch leitende, bewegliche, durchlässige Wand.



$$U = U_A + U_B = \text{const.}$$

$$V = V_A + V_B = \text{const.}$$

$$N = N_A + N_B = \text{const.}$$

$$S = S_A + S_B$$

Gleichgewicht

S maximal

$dS = 0$

$$T_A = T_B$$

$$P_A = P_B$$

$$\mu_A = \mu_B$$

Der Austausch einer extensiven Variable zwischen 2 Teilsystemen führt dazu, dass im Gleichgewicht die konjugierte Variable in beiden Teilsystemen angeglichen ist.

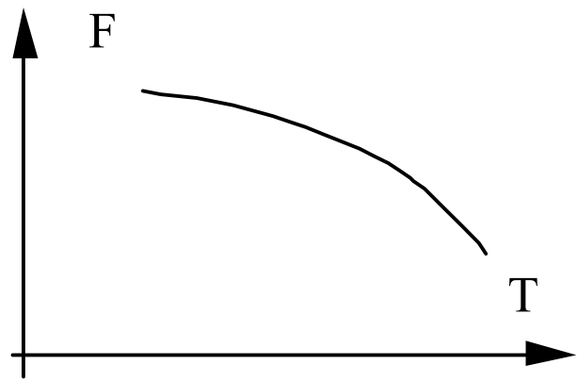
“1.Ordnung”: $dS = 0$

“2.Ordnung”: $d^{(2)}S < 0$

$$d^{(2)}S = \frac{1}{2}\sum_{i=A,B}\frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2}\left(dU_i\right)^2 = -\frac{1}{2T^2}\sum_{i=A,B}\frac{\partial T_i}{\partial U_i}\left(dU_i\right)^2$$

Konsequenz: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \geq 0$

$$\Rightarrow 0 \leq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)^2$$



analog folgt z.B.: $\kappa_{T/S} \geq 0$ und $C_X \geq 0$

Mischungsentropie und Gibb'sches Paradoxon

Entropie eines idealen Gases

$$S(U,V,N) = NS_0 + Nk \ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{U}{N}\right)^{\frac{f}{2}}\right)$$

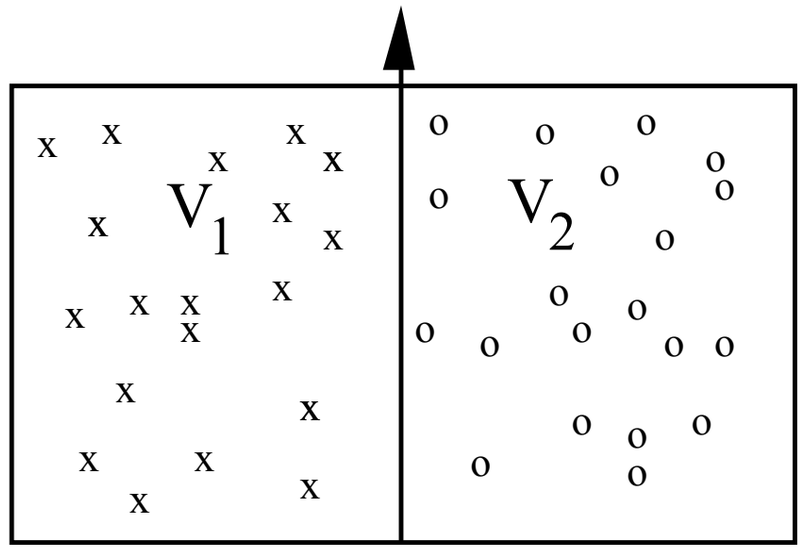
Beweis:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} \quad \Rightarrow \quad PV = NkT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad U = \frac{f}{2}NkT$$

Mischungsentropie und Gibb'sches Paradoxon

Betrachten wir zwei verschiedene Gase mit N_1, N_2 . Vor dem Entfernen der Trennwand sind die Volumina V_1 und V_2, danach ist es $V = V_1 + V_2$.



Expansionsentropie

$$\Delta S_i = N_i k \ln \frac{V}{V_i} \ , \qquad i = 1, 2$$

Mischungsentropie

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Mischungsentropie

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

Nun enthalten V_1 und V_2 dasselbe Gas (ununterscheidbare Teilchen !!!)

Gleichgewählte Anfangsbedingungen:

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}, \qquad \frac{U_1}{N_1} = \frac{U_2}{N_2} = \frac{U}{N}$$

$$\Delta S = S(\text{ nach }) - S(\text{ vor })$$

$$= S(U, V, N) - S(U_1, V_1, N_1) - S(U_2, V_2, N_2) = 0$$

Gibb'sches Paradoxon

Karlsruhe Institute of Technology

Winter-Semester 2017/18

Moderne Theoretische Physik IIIa

Statistische Physik

Dozent: Alexander Shnirman

Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Do 11:30-13:00, Lehmann Raum 022, Geb 30.22

http://www.tkm.kit.edu/lehre/

Wahrscheinlichkeitstheorie

Stochastische Variable X (diskret oder kontinuierlich)

Zugehörige **Wahrscheinlichkeitsverteilung** ρ

erfüllt

$\rho_i \geq 0, \quad \rho(x) \geq 0$ **Positivität** und **Norm**. $\sum_i \rho_i = 1, \quad \int dx \rho(x) = 1$

Mittelwert: $\langle X \rangle = \sum_i x_i \rho_i \quad \text{oder} \quad \int dx x \rho(x)$

n-tes Moment: $\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n \rho_i \quad \text{oder} \quad \int dx x^n \rho(x)$

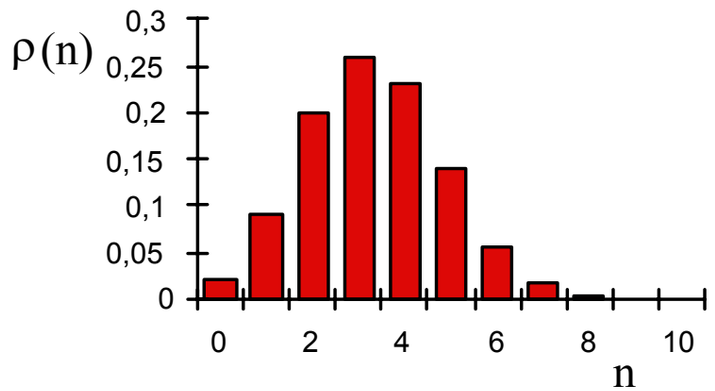
Standardabweichung: $\sigma = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$

Varianz: σ^2

Wahrscheinlichkeitstheorie 2

Binomial-Verteilung

$$\rho_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$



Binomial-Verteilung für N = 10, p = 1/3

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

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{N} n \rho_N(n) = pN$$

$$\sigma_N = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{Npq}$$

Für große N gilt $\sigma_N / \langle n \rangle \propto 1/\sqrt{N}$.

Wahrscheinlichkeitstheorie 3

Gauß-Verteilung

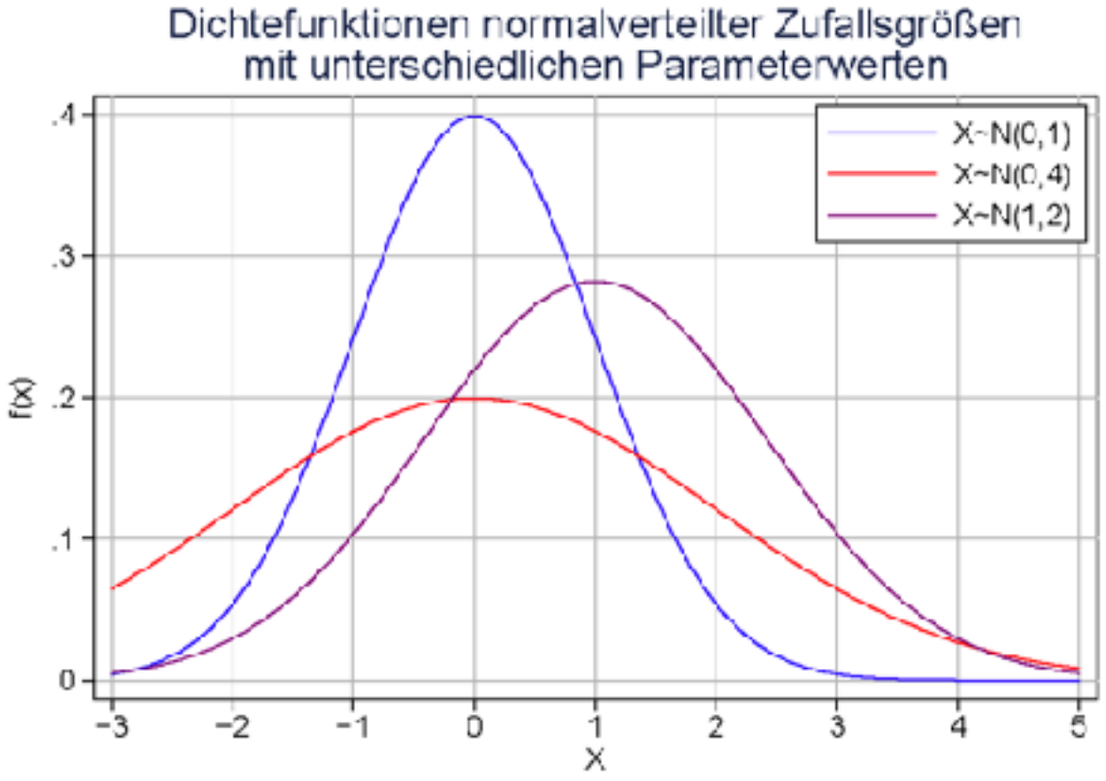
aus Binomial-Verteilung für große $N,\ pN,\ qN$

$$\rho_N(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_N} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(n-\langle n\rangle)^2}{\sigma_N^2}\right)$$

$$\langle n\rangle = pN$$

$$\sigma^2 = Npq$$

n kontinuierlich !!!

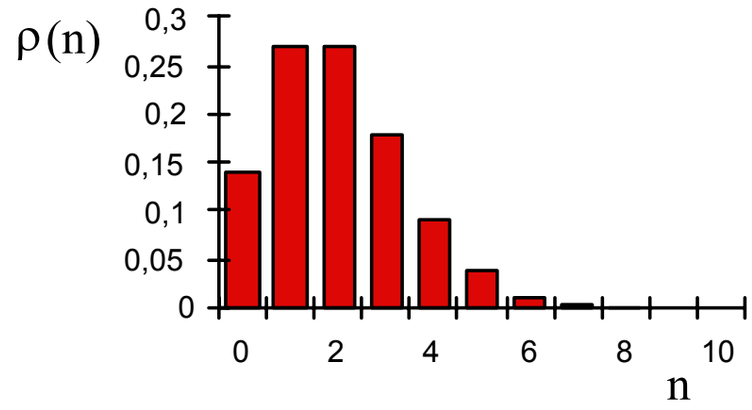


Wahrscheinlichkeitstheorie 4

Poisson-Verteilung

aus Binomial-Verteilung für $N \to \infty,\ p \to 0$ so dass $a = Np$

$$\rho_N(n) = \frac{a^n e^{-a}}{n!}$$



Poisson-Verteilung für a = 2

$$\sum_{n=0}^{N} \rho_N(n) = 1$$

$$\langle n \rangle = a$$

$$\sigma_N = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{\langle n \rangle} = \sqrt{a}$$

Wahrscheinlichkeitstheorie 5

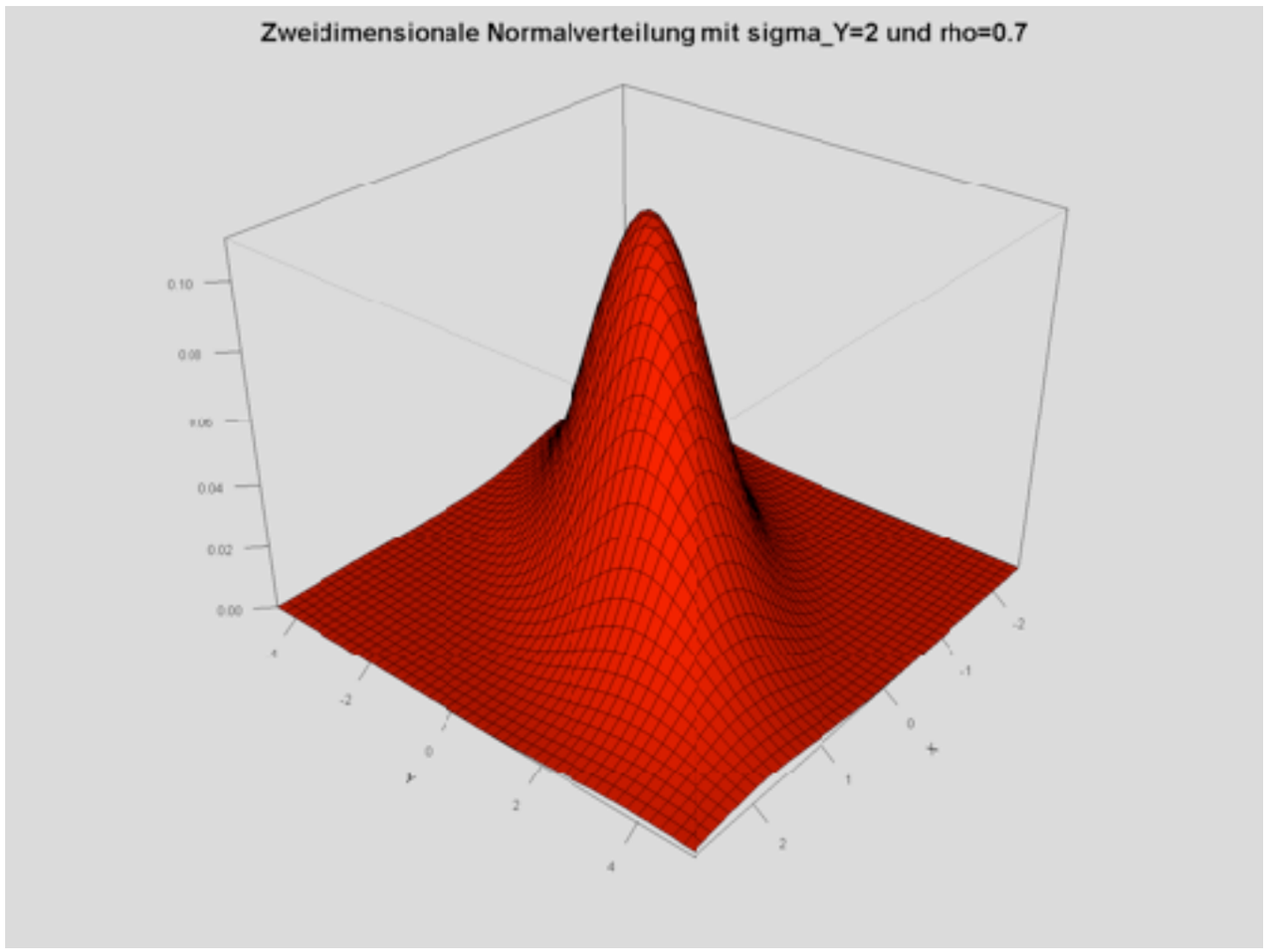
Gauß-Verteilung für mehrere Variablen

$$\rho(x_1, \ldots, x_N) = \frac{\sqrt{\det A}}{(2\pi)^{N/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} (x_i - a_i) A_{ij} (x_j - a_j) \right)$$

$$\xi_i = x_i - a_i$$

A symm., positiv definit

$$\langle x_n \rangle = a_n$$



Statistische Mechanik

- Klassische S.M. (etwas problematisch)
- Quantenmechanische S.M. (einfacher und klar)

Klassische Mechanik von N Teilchen

Zustand von N Teilchen beschrieben durch 3N Koordinaten und 3N Impulse

$$\mathbf{x} = (\mathbf{p}, \mathbf{q}) = (p_1, \ldots, p_{3N}, q_1, \ldots, q_{3N})$$

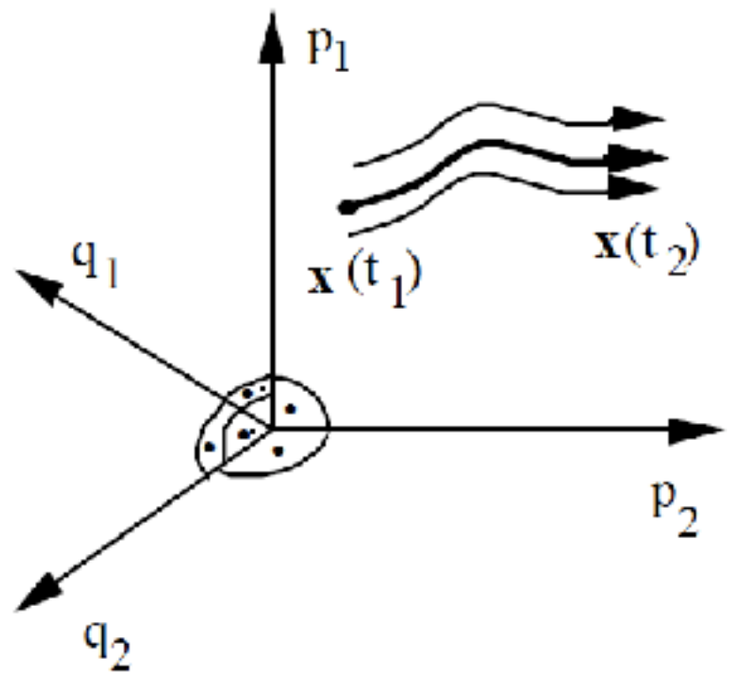
$6N$-dimensionaler Phasenraum Γ

Hamilton-Funktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$

Bewegungsgleichungen $\dot{p}_j = -\dfrac{\partial H}{\partial q_j} \quad , \quad \dot{q}_j = \dfrac{\partial H}{\partial p_j}$

$\dot{\mathbf{x}} = (\dot{\mathbf{p}}, \dot{\mathbf{q}})$ - eindeutliche Funktion von $\mathbf{x} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$

Trajektorien $\mathbf{x}(\mathbf{t})$ kreuzen sich nie



Erhaltungsgrößen

Energie $$E = H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = const.$$

$6N - 1$ - dimensionale Oberfläche

Möglicherweise

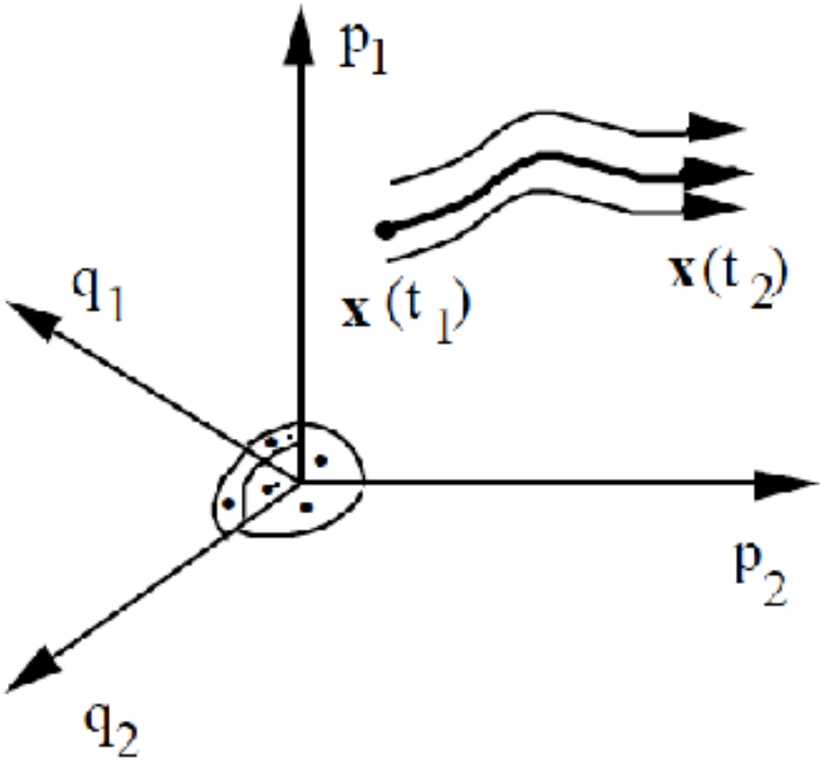
Gesamtimpuls $\mathbf{P}_{\text{tot}}$

Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L}_{\text{tot}}$

Gibbs-Ensemble (Gesamtheit)

Gibbs-Verteilung $\rho(\mathbf{x}, t)$

Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum $\int dx\, \rho(\mathbf{x}) = 1$



Mittelwert einer physikalischen Größe

$$\bar{O} = \int dx\, O(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x})$$

$$dx \equiv C_N d^{3N}p\, d^{3N}q$$

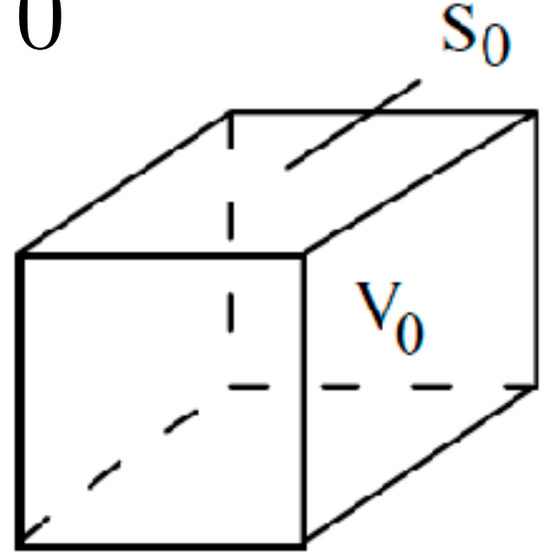
dx und ρ - dimensionsloss

$C_N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}$ Quantenmechanisch

Zeitentwicklung

$\rho(\mathbf{x},t)$ entwickelt sich wie eine strömende Flüssigkeit

$$\frac{d}{dt}\,\rho(\mathbf{x},t) = \frac{\partial}{\partial t}\,\rho(\mathbf{x},t) + \dot{\mathbf{x}}\cdot\nabla\rho(\mathbf{x},t) = 0$$



einerseits $\quad \frac{d}{dt}\int_{V_0} dx\,\rho(\mathbf{x},t) = \int_{V_0} dx\,\frac{\partial}{\partial t}\,\rho(\mathbf{x},t)$

anderseits $\quad \frac{d}{dt}\int_{V_0} dx\,\rho(\mathbf{x},t) = -\int_{S_0} d\mathbf{S}\cdot\dot{\mathbf{x}}\rho(\mathbf{x},t) = -\int_{V_0} dx\,\nabla\cdot[\dot{\mathbf{x}}\rho(\mathbf{x},t)]$

V_0 beliebig $\rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{x},t) = -\nabla\cdot[\dot{\mathbf{x}}\rho(\mathbf{x},t)]$

aus der Hamilton-Gleichungen folgt $\quad \nabla\cdot\dot{\mathbf{x}} = \sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{\partial}{\partial q_j}\,\dot{q}_j + \frac{\partial}{\partial p_j}\,\dot{p}_j\right) = \sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{\partial}{\partial q_j}\,\frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_j}\,\frac{\partial H}{\partial q_j}\right) = 0$

$$\frac{d}{dt}\,\rho(\mathbf{x},t) = 0$$ inkompressible Flüssigkeit

Liouville-Gleichung

$$\frac{d}{dt}\,\rho(\mathbf{x},t) = \frac{\partial}{\partial t}\,\rho(\mathbf{x},t) + \dot{\mathbf{x}}\cdot\nabla\rho(\mathbf{x},t) = 0$$

$$\dot{\mathbf{x}}\cdot\nabla A = \sum_{j=1}^{3N}\left(\dot{q}_j\,\frac{\partial A}{\partial q_j} + \dot{p}_j\,\frac{\partial A}{\partial p_j}\right) = \sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{\partial H}{\partial p_j}\frac{\partial A}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j}\frac{\partial A}{\partial p_j}\right) = \{H,A\}$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\,\rho = -i\dot{\mathbf{x}}\cdot\nabla\rho = -i\{H,\rho\} = \hat{L}\rho$$

$\hat{L}A \equiv -i\{H,A\}$ Liouville-Operator

Stationäre Lösung der Liouville-Gleichung

$$i\frac{\partial}{\partial t}\,\rho = -i\{H,\rho\} = \hat{L}\rho$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\,\rho(H(\mathbf{x})) = 0$$

Übung

Definitionen

$6N$ dimensionales Volumen im Phasenraum Γ mit $H(\mathbf{x}) < E$ wird mit $\Omega(E)$ bezeichnet

Oberfläche von $\Omega(E)$ wird mit $\Sigma(E)$ bezeichnet

$$\Omega(E) = \int dx \theta(E - H(\mathbf{x}))$$

$$\Sigma(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \int dx \delta(E - H(\mathbf{x}))$$

$\Sigma(E)dE$ - "Zahl" der Zustände mit Energie $E < H(\mathbf{x}) < E + dE$

quantenmechanisch besser definiert

Fundamentales Postulat der klassischen statistischen Mechanik (mikrokanonisches Ensemble)

$$\rho(\mathbf{x})^{\mathrm{eq}} = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \text{ für } E < H(\mathbf{x}) < E + dE$$

$$\rho(\mathbf{x})^{\mathrm{eq}} = 0 \text{ sonst}$$

Mittelwert einer physikalischen Größe

$$\bar{O}_E = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \int_{E<H<E+dE} dx\, O(\mathbf{x})$$

Ergoden-Hypothese

$$\bar{O}_E = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \int_{E<H<E+dE} dx\, O(\mathbf{x})$$

$$\bar{O}_T = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt\, O(\mathbf{x}(\mathbf{t}))$$

$$\bar{O}_E = \bar{O}_T$$

Quantenstatistik (Hilbert-Raum-Statisik)

Reine Zustände

1)Elemente des Hilbert-Raums $|\Psi\rangle$ $\qquad |\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\,|\Psi(0)\rangle$

2)Stationäre Zustände $H|\Psi_n\rangle = E_n\,|\Psi_n\rangle$

$$|\Psi_n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\,|\Psi_n\rangle$$

3)Basis $|\Psi\rangle = \sum_j c_j|j\rangle$ **z.B.** $|\Psi\rangle = \sum_n c_n|\Psi_n\rangle$

$\langle j|j'\rangle = \delta_{j,j'}$ orthonormierte Basis

$\sum_j |j\rangle\langle j| = 1$ vollständige Basis

$$\langle O\rangle = \langle\Psi|O|\Psi\rangle = \sum_{j,j'} c_j^* c_{j'}\langle j|O|j'\rangle$$

Reine Zustände

Schrödinger vs. Heisenberg Bild

$$|\Psi_S(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\,|\Psi_S(0)\rangle \qquad |\Psi_H\rangle = |\Psi_S(0)\rangle = const.$$

$O_S = const.$ Observable $\qquad O_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} O_S\, e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$

$$\langle O(t)\rangle = \langle \Psi_S(t)|O_S|\Psi_S(t)\rangle = \langle \Psi_H|O_H(t)|\Psi_H\rangle$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}O_H(t) = [H, O_H(t)]$$

Gemischte Zustände

Quantenmechanische Gibbs-Gesamtheit

Wahrscheinlichkeit W_α, dass das System im Zustand $|\Psi_\alpha\rangle$ ist

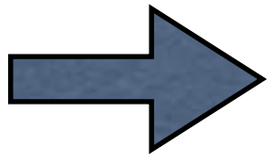
$$W_\alpha > 0 \quad , \quad \sum_\alpha W_\alpha = 1$$

$|\Psi_\alpha\rangle$ nicht unbedingt orthonormal

$$\langle O \rangle = \sum_\alpha W_\alpha \langle \Psi_\alpha | O | \Psi_\alpha \rangle$$

$$\rho \equiv \sum_\alpha W_\alpha |\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|$$ Dichtematrix = Zustandsoperator

$$|\Psi_\alpha\rangle = \sum_j c_{\alpha j} |j\rangle$$



$$\rho = \sum_{\alpha,j,j'} W_\alpha c_{\alpha j} c^*_{\alpha j'} |j\rangle\langle j'| = \sum_{j,j'} |j\rangle \rho_{j,j'} \langle j'|$$

$$\rho_{j,j'} = \sum_\alpha W_\alpha c_{\alpha j} c^*_{\alpha j'}$$

Dichtematrix

$$\rho \equiv \sum_\alpha W_\alpha |\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|$$

$$\rho = \sum_{\alpha,j,j'} W_\alpha c_{\alpha j} c^*_{\alpha j'} |j\rangle\langle j'| = \sum_{j,j'} |j\rangle \rho_{j,j'} \langle j'|$$

$$\rho_{j,j'} = \sum_\alpha W_\alpha c_{\alpha j} c^*_{\alpha j'}$$

$$\langle O\rangle = \sum W_\alpha \langle\Psi_\alpha|O|\Psi_\alpha\rangle = \mathrm{Tr}(\rho O) = \sum \langle j|W_\alpha|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|O|j\rangle$$

$$\sum_j |j\rangle\langle j| = 1$$

Eigenschaften: $\rho_{jj'} = \rho^*_{j'j}$, $\rho = \rho^\dagger$ Hermitesch

$$\mathrm{Tr}\rho = 1$$

$$\langle\Psi|\rho|\Psi\rangle \geq 0 \quad \forall \quad |\Psi\rangle$$ Positiv definit

Dichtematrix

$$\rho \equiv \sum_{\alpha} W_\alpha |\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|$$

$|\Psi_\alpha\rangle$ nicht unbedingt orthonormal

$$\rho = \rho^\dagger$$

Es existiert eine orthonormale Basis in der die Dichtematrix diagonal ist

$$\rho \equiv \sum_{\mu} W_\mu |\mu\rangle\langle\mu|$$

Schwankungen

$$\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2 = \mathrm{Tr}(\rho O^2) - (\mathrm{Tr}\rho O)^2$$

Enthält sowohl quantenmechanische
als auch statistische Schwankungen

$\rho^2 = \rho$ reiner Zustand

$\rho^2 \neq \rho$ gemischter Zustand

Zeitentwicklung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H|\Psi\rangle \quad \Rightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[|\Psi\rangle\langle\Psi|\right] = H|\Psi\rangle\langle\Psi| - |\,\Psi\rangle\langle\Psi|H$$

von Neumann- Gleichung = quantenmechanische Liouville-Gleichung

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

klassisch

$$i\frac{\partial}{\partial t}\,\rho = -i\{H,\rho\}$$

$$-i\{H,\dots\} \to \frac{1}{\hbar}\,[H,\dots]$$

vergleich mit $\quad -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}O_H(t) = [H, O_H(t)]$

Fundamentales Postulat

Mikrokanonisches Ensemble

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho = [H,\rho] \qquad \text{stationäre Lösung} \quad \rho^{\mathrm{st}} = \rho(H)$$

$$\rho \equiv \sum_n W_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| \qquad H|\Psi_n\rangle = E_n\,|\Psi_n\rangle$$

$$W_n = \rho_{nn} = const. \text{ für } E < E_n < E + dE$$

$$W_n = \rho_{nn} = 0 \text{ sonst}$$