English Summary:

Statistical foundation of equilibrium thermodynamics

thermodyn. state = {macroscop. Obs.}

classical mechanical equil. distribution $\varrho(\xi) = \exp(\Psi - \lambda_\nu M^\nu(\xi))$

$\langle M^\nu \rangle = \int d\xi\, \varrho(\xi) M^\nu(\xi)$, $\nu = 1, \dots, m$, $\xi \in \Gamma = \{q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}\}$ phase space

Hamiltonian dynamics: $\boxed{\frac{d}{dt}\varrho = 0}$ Liouville's Theorem

$\operatorname{div} \dot{\xi} = 0$

(incompressible flow)

canonical distribution $\boxed{\varrho(\xi) = Z^{-1} e^{-\beta H(\xi)}}$ $H(\xi)$ micr. Hamiltonian

$Z = \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi\, e^{-\beta H(\xi)}$ partition fct.

(ii) großkanonische Verteilung

$m = 2$: $M^1(\xi) = H(\xi)$ Hamiltonfkt. als Zufallsfkt.

$\lambda_1 = \beta$ thermodyn. konjugierter intensiver Parameter

$\langle M^1 \rangle = U$ innere Energie

zusätzlich $M^2(\xi) = N$ variable Teilchenzahl als Zufallsgröße

$\lambda_2 = -\beta\mu$ (Konvektion)

$\langle M^2 \rangle = \bar{N}$ mittlere Teilchenzahl

$$e^{-\Psi} = \underset{(\text{xi})}{\Xi} = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \exp\{-\beta[H(\xi_N) - \mu N]\}$$

großkanon. Zustandssumme

Phasenraum: $\xi \in \Gamma = \bigcup_{N=1}^{\infty} \mathbb{R}^{6N}$, $\xi_N \in \mathbb{R}^{6N}$

$$\boxed{\varrho(\xi) = \Xi^{-1} e^{-\beta(H - \mu N)}}$$

Mittelwertbildung:

$$\langle M \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, M(\xi_N) \underbrace{\Xi^{-1} e^{-\beta[H(\xi_N)-\mu N]}}_{\varrho(\xi_N)}$$

mittlere Teilchenzahl:

$$\langle N \rangle = \overline{N} = \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, \varrho(\xi_N)}_{} N$$

P_N = Wahrscheinlichkeit, dass N Teilchen vorhanden sind

= Marginalverteilung von $\varrho(\xi_N)$

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N P_N \quad \text{mit} \quad P_N = \Xi^{-1} e^{\beta\mu N} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, e^{-\beta H(\xi_N)}$$

Normierung $\sum_{N=0}^{\infty} P_N = 1$

<u>Beispiel</u>: klass. ideales Gas (ohne WW)

$$H(\xi_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$P_N = ?$

$U = ?$

$\overline{N} = ?$

2.3 Quantenmechanische Gleichgewichtsverteilungen

<u>Mikrozustände</u>

klass. Zustandsraum Γ $\longrightarrow$ quantenmech. Zustandsraum $\mathcal{H}$

$\xi \in \Gamma = \mathbb{R}^{6N}$ $\qquad$ $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ Hilbertraum

Zustandsvektor ('ket')

Basis (vollständiges ONS): $|\alpha\rangle$

$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$ Orthonorm.

$\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1$ Vollständigk.

$|\psi\rangle = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle$ Entw.

bra-ket: Skalarprodukt

$\langle \underline{r}|\psi\rangle = \psi(\underline{r})$ Ortsdarstellung Wellenfkt.

<u>Mikroobservable:</u>

klass. Phasenraumfkt. $\longrightarrow$ qm. Operatoren (linear, Hermite'sch)

$M: \Gamma \to \mathbb{R}$ $\quad$ $\hat{M}: \mathcal{H} \to \mathcal{H}$

kommutieren $\quad$ kommutieren i.a. nicht

$$\boxed{\text{Quantisierung = Aufstellung von Vertauschungsrelationen}}$$

<u>Maximalmessung</u>: Messung eines vollständigen Satzes vertauschbarer Observablen

$\Rightarrow |\alpha\rangle$

<u>Messwerte</u>: $M(\xi)$ $\longrightarrow$ $M_\alpha \in \mathbb{R}$ <u>Eigenwert</u> im Eigenzustand α

$\hat{M}|\alpha\rangle = M_\alpha|\alpha\rangle$

Spektraldarstellung

$$\hat{M} = \sum_\alpha \hat{M}|\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_\alpha M_\alpha \underbrace{|\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\hat{P}_\alpha}$$

Observable: „Ist das System im Zustand $|\alpha\rangle$?"

$\hat{P}_\alpha$ <u>Projektionsop.</u> auf $|\alpha\rangle$

qm. Erwartungswerte einer Messung:

(i) $|\psi\rangle$ heißt reiner Zustand (Vektorzustand)

Wahrscheinl. für das Resultat $|\alpha\rangle$ im Zustand $|\psi\rangle$ (Maximalmessung)

$$|\langle\alpha|\psi\rangle|^2 = \langle\psi\underbrace{|\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\text{Projektor}}\psi\rangle = \langle\psi|\hat{\mathcal{P}}_\alpha|\psi\rangle = P_\alpha$$

Erwartungswert von $\hat{M}$ im reinen Zustand $|\psi\rangle$:

$$\langle\hat{M}\rangle = \langle\psi|\hat{M}|\psi\rangle = \sum_\alpha \langle\psi|\hat{M}|\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle \quad (*)$$

$$= \sum_{\alpha\alpha'} \langle\psi|\alpha'\rangle \underbrace{\langle\alpha'|\hat{M}|\alpha\rangle}\langle\alpha|\psi\rangle$$

$$= \sum_\alpha \langle\psi|\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle M_\alpha = \sum_\alpha P_\alpha M_\alpha$$

(falls $|\alpha\rangle$ Eigenbasis zu $\hat{M}$)

Schreibweise mit Projektor auf Zustand $|\psi\rangle$

$$\langle\hat{M}\rangle \overset{(*)}{=} \sum_\alpha \langle\alpha\underbrace{|\psi\rangle\langle\psi|}_{\hat{\mathcal{P}}_\psi}\hat{M}|\alpha\rangle = \sum_\alpha \langle\alpha|\hat{\mathcal{P}}_\psi\hat{M}|\alpha\rangle$$

$$= \mathrm{tr}\,(\hat{\mathcal{P}}_\psi\hat{M}) = \mathrm{tr}\,(\hat{M}\hat{\mathcal{P}}_\psi)$$

Def.: $\mathrm{tr}\,\hat{X} = \sum_\alpha \langle\alpha|\hat{X}|\alpha\rangle$ in einer beliebigen Basis $|\alpha\rangle$

Spur eines Op. (tr = trace = Spur)

Satz: Die Spur ist invariant bei Basiswechsel.

Beweis: unitäre Trafo einer Basis

$$\sum_\alpha \langle\alpha|\hat X|\alpha\rangle = \sum_{\alpha\beta\beta'} \langle\alpha|\beta\rangle\langle\beta|\hat X|\beta'\rangle\langle\beta'|\alpha\rangle$$

$$= \sum_{\beta\beta'} \langle\beta|\hat X|\beta'\rangle \underbrace{\sum_\alpha \langle\beta' \underbrace{|\alpha\rangle\langle\alpha|}_{1} \beta\rangle}_{\langle\beta'|\beta\rangle = \delta_{\beta'\beta}} = \sum_\beta \langle\beta|\hat X|\beta\rangle \qquad \square$$

(ii) <u>Quantenmech. Gemisch</u> (Gemengezustand)
[Fick, Grundlagen der Quantenth., Kap. 7]

$$\begin{tikzcd}
\underline{\text{reiner Zustand}} \arrow[d, phantom, "\text{makroskop. Beobachtung}"] & \boxed{\text{klass. Mech.}} \arrow[r, "\text{prinzipielle}", "\text{qm. Unschärfe}"'] \arrow[d, "\text{unvollständiger Satz von Messdaten}"] & \boxed{\text{Quantenmechanik}} \arrow[d, "\text{unvollständige Information über den Mikrozustand des Systems}"] \\
\underline{\text{Gemisch}} & \boxed{\text{klass. Statistik}} \arrow[r, dashed] & \boxed{\text{Quantenstatistik}}
\end{tikzcd}$$

<u>Prinzip</u>:

(A) qm. Wahrscheinl. aussagen (prinzipielle qm. Unschärfe)
Wahrscheinlichkeitsamplitude $\langle\alpha|\psi\rangle$

zusätzl. Statistik $\downarrow$

(B) unvollst. Information über den Mikrozustand des Systems