

Mit dem Projektionsoperator $\hat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ auf den Zustand ψ lässt sich der Dichteoperator umschreiben zu

$$\hat{\rho} = \sum_i p^{(i)} \hat{P}_{\psi^{(i)}}$$

Ist $\hat{\rho} = \hat{P}_{\psi^{(i)}}$: reiner Zustand, sonst gemischter Zustand. Im reinen Zustand haben wir die max. mögliche Information über das System ($p^{(i)} = 1$).

Allgemein $\text{tr } \hat{\rho} = \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \sum_n \langle n | \sum_i p^{(i)} \hat{P}_{\psi^{(i)}} | n \rangle = \sum_i p^{(i)} \sum_n \langle n | \hat{P}_{\psi^{(i)}} | n \rangle = \sum_i p^{(i)} = 1$

aufgrund der Vollständigkeit der Basis.

Damit wird auch wieder die Norm $\text{tr } \hat{\rho} = \sum_i p^{(i)} \text{tr } \hat{P}_{\psi^{(i)}} = \sum_i p^{(i)} = 1$.

Da $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ haben wir einen reinen Zustand, wenn $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, also $\text{tr } \hat{\rho}^2 = 1$.

Im gemischten Zustand $\hat{\rho}^2 = \sum_i \sum_j p^{(i)} p^{(j)} \hat{P}_{\psi^{(i)}} \hat{P}_{\psi^{(j)}} \neq \hat{\rho}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{tr } \hat{\rho}^2 &= \sum_n \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \langle n | \hat{P}_{\psi^{(i)}} \hat{P}_{\psi^{(j)}} | n \rangle \\ &= \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle \sum_n \langle n | \hat{P}_{\psi^{(i)}} \hat{P}_{\psi^{(j)}} | n \rangle = \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle \langle \psi^{(j)} | \psi^{(i)} \rangle \\ &= \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \underbrace{|\langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle|^2}_{< 1 \text{ für } i \neq j} \end{aligned}$$

$\Rightarrow \text{tr } \hat{\rho}^2 < \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} = 1 \Rightarrow$ im gemischten Zustand $\text{tr } \hat{\rho}^2 < \text{tr } \hat{\rho} = 1$.

Eigenschaften von $\hat{\rho}$:

$\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$ aufgrund Def. von $\hat{\rho}$

$\text{tr } \hat{\rho} = 1$ Norm. $\text{tr } \hat{\rho}^2 = 1$ im reinen, $\text{tr } \hat{\rho}^2 < 1$ im gemischten Zustand

$\hat{\rho}$ ist positiv definit, also $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0 \quad \forall |\psi\rangle$.

Erwartungswerte: Betrachte Operator $\hat{A}$ und Basis $\{|u\rangle\}$ bestehend aus Eigenfunktionen von $\hat{A}$. Messung vom Eigenwert A_n geschieht mit Wahrscheinlichkeit

$$W_n = \sum_i \langle u | \psi^{(i)} \rangle p^{(i)} \langle \psi^{(i)} | u \rangle = \langle u | \hat{\rho} | u \rangle$$

Der Ensemble-Erwartungswert von $\hat{A}$ wird dann $\bar{A} = \sum_n A_n W_n$

$$\text{Das heißt } \bar{A} = \sum_n A_n \langle u | \hat{\rho} | u \rangle = \sum_n \langle u | \hat{\rho} A_n | u \rangle = \sum_n \langle u | \hat{\rho} \hat{A} | u \rangle,$$

$$\text{oder } \underline{\bar{A} = \text{tr } \hat{\rho} \hat{A}}.$$

In einer anderen Basis: $A_{mm} = \langle m | \hat{A} | m \rangle$ und $S_{mn} = \langle m | \hat{\rho} | n \rangle$

$$\Rightarrow \bar{A} = \sum_{m,n} A_{mm} S_{mn} = \sum_{m,n} A_{mm} S_{mn}^*$$

Zustandsraum: Bewegung des QM Systems erfolgt im Hilbertraum (Zustandsraum), das QM Äquivalent des klassischen Phasenraums. Dynamik des Systems wird beschrieben

durch die Schrödingergleichung $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$. $|\psi(t=0)\rangle = \text{Anfangsbed.}$

Für Basis $\{|u\rangle\}$ wird $|\psi(t)\rangle$ durch die Amplituden $c_n(t) = \langle n | \psi(t) \rangle$ beschrieben.

$$\Rightarrow i\hbar \dot{c}_n(t) = \sum_m \langle n | \hat{H} | m \rangle \langle m | \psi(t) \rangle = \sum_m \langle n | \hat{H} | m \rangle c_m(t) = \sum_m H_{nm} c_m(t)$$

lineares Gleichungssystem von praktisch unendlicher Dimension. Ist die gewählte Basis aus Eigenzuständen von $\hat{H}$ aufgebaut, dann gilt

$$i\hbar \dot{c}_n(t) = E_n c_n(t) \leadsto c_n(t) = e^{-i/\hbar E_n t} c_n(t=0) = e^{-i/\hbar E_n t} \langle n | \psi(t=0) \rangle.$$

$\leadsto$ periodische Bewegungen im Phasenraum. I. allg. sind die Energieeigenwerte nicht kommensurabel, es entsteht eine chaotische Bewegung.

von-Neumann-Gleichung: Was ist die Bewegungsgleichung von $\hat{\rho}$?

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_i |\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \langle \psi^{(i)}| = \sum_i \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi^{(i)}\rangle \right) p^{(i)} \langle \psi^{(i)}| + |\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi^{(i)}| \right] \\ &= \sum_i \left[\frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \langle \psi^{(i)}| - |\psi^{(i)}\rangle p^{(i)} \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{i\hbar} \langle \psi^{(i)}| \hat{H} \right] = \frac{i}{\hbar} \hat{\rho} \hat{H} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{\rho} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{ist } \frac{\partial}{\partial t} \hat{S} = [\hat{H}, \hat{S}] \text{ v. N.-Gl.}$$

Stationärer Fall, wenn Kommutator verschwindet, also $\hat{S} = \hat{S}(\hat{H})$, analog zum klassischen Fall.

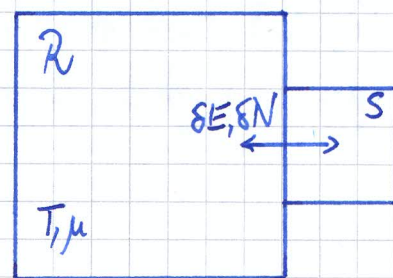
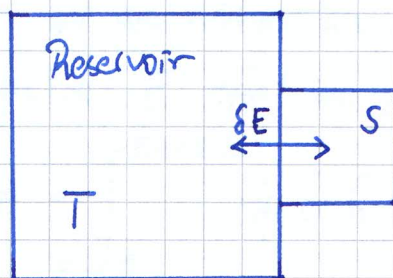
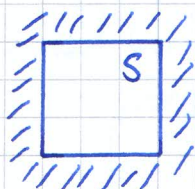
2. Mikrokkanonisches Ensemble

Wir definieren einen Makrozustand M durch Angabe thermischer (Energie E oder Temperatur T) ~~und~~ Grössen und der verallgemeinerten Arbeit, welche wir aus den infinitesimalen Beträgen $J_i dx_i$ erhalten.

Bsp.:

Kraft	Auslenkung
Druck $-P$	Volumen V
Chem. Potential μ	Teilchenzahl N
Spannung F	Länge L
magnet. Feld H	Magnetisierung M

Im folgenden betrachten wir drei Klassen von Systemen:



mikrokkanonisches System: mechanisch & adiabatisch isoliert: Energie E & Auslenkungen x_i sind festgelegt:
 $M \equiv (E, \vec{x})$

kanonisches System: System S im thermischen Kontakt mit grossem Reservoir R , welches eine Temperatur T vorgibt. E wird zwischen R & S ausgetauscht: $M \equiv (T, \vec{x})$

grosskanonisches System: Energie & Teilchen können mit dem Reservoir ausgetauscht werden. Chem. Potential und Temperatur sind durch Reservoir vorgegeben: $M \equiv (T, \mu, \vec{x})$.

Im mikrokanonischen System ist also die Energie (innere Energie) des Systems vorgegeben. Das dem Makrozustand $M = (E, \vec{X})$ entsprechende Ensemble bewegt sich also auf einer Hyperfläche konstanter Energie im Phasenraum.

Nehmen wir an, dass sich das System in einem stationären oder Gleichgewichtszustand befindet, so wird die Wahrscheinlichkeitsdichte ("statistische Verteilungsfunktion") zu

$$\tilde{\rho}(\vec{\Gamma}) = \frac{1}{\tilde{\Omega}_{\text{mikro}}} \delta(H(\vec{\Gamma}) - E) \quad \text{Tilde: später kommt eine Umskalierung}$$

H ist die klassische Hamiltonfunktion des Systems: $\{\tilde{\rho}(\vec{\Gamma}), H(\vec{\Gamma})\} = 0$.

$\tilde{\Omega}_{\text{mikro}}$ ist der Normierungsfaktor (Zustandssumme).

Im QM System haben wir analog

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\hat{\Omega}_{\text{mikro}}} \delta(\hat{H} - E)$$

Normierung: $\int \rho(\vec{\Gamma}) d\vec{\Gamma} = 1$ & $\text{sp } \hat{\rho} = 1$.

Im QM System erhalten wir die Normierung als $\hat{\Omega}_{\text{mikro}} = \text{sp } \delta(\hat{H} - E)$. Jeder Zustand mit Energieeigenwert E trägt zu $\hat{\Omega}_{\text{mikro}}$ bei. Durch Integration folgt

$$\int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} \hat{\Omega}_{\text{mikro}} dE = \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} \text{sp } \delta(\hat{H} - E) dE$$

Als Basis wählen wir die Eigenzustände $|n\rangle$ von $\hat{H}$ mit Eigenwerten E_n :

$$\int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} \hat{\Omega}_{\text{mikro}} dE = \sum_n \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} \delta(E_n - E) dE = \Delta N_{\text{Zustände}}(\Delta E, E)$$

$\Delta N_{\text{Zustände}} = \{\# \text{ Zustände im Intervall } \Delta E \text{ um } E\}$

Division durch ΔE und Grenzübergang $\Delta E \rightarrow 0$:

$$\hat{\Omega}_{\text{mikro}} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta N_{\text{Zustände}}(\Delta E, E)}{\Delta E} = \frac{dN_{\text{Zustände}}(E)}{dE}$$

Dieser Zugang soll nun auf den klassischen Fall übertragen werden.

Wir fordern also, dass $\tilde{Z}_{\text{mikro}} = \int \delta(H(\vec{p}) - E) d\Gamma$

$$\leadsto \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} \tilde{Z}_{\text{mikro}} dE = \int d\Gamma \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} \delta(H(\vec{p}) - E) dE = \Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)$$

$\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E) = \{\text{Phasenraumvolumen zwischen Hyperflächen } H(\vec{p}) = E \pm \Delta E/2\}$

Wie viele QM Zustände haben Energieeigenwerte in $[E-\Delta E/2, E+\Delta E/2]$, wenn das klassische System im Volumen ΔV_{Γ} liegt? Wir benutzen dazu die Bohrsche Quantisierungsbedingung (quasiklassische Näherung des QM Systems).

Bei einem Freiheitsgrad ist die Quantisierungsbedingung $\oint p(x) dx = 2\pi\hbar(n+1/2)$ mit $n \in \mathbb{N}$. Zwischen n und $n+1$ erhöht sich die Fläche um $2\pi\hbar$.

f Freiheitsgrade: Volumen im klassischen Phasenraum $\Delta \Gamma_{\text{quant}} = \prod_{i=1}^f \Delta p_i \Delta q_i = (2\pi\hbar)^f$
pro QM Vielteilchenzustand $\Rightarrow N_{\text{zustand}} = \Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E) / \Delta \Gamma_{\text{quant}}$.

Gibbs-Paradox: Mischen von identischen Teilchen darf keine Änderung des Phasenraumvolumens verursachen $\Rightarrow$ tatsächliche Zahl der Zustände wird zu

$$\Delta N_{\text{zustand}} = \frac{\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}$$

für $f=3N$ bei N identischen Teilchen. Damit:

$$\tilde{Z}_{\text{mikro}} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)}{\Delta E} = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{dN_{\text{zustand}}}{dE}$$

In beiden Fällen (klassisch & QM) tritt also der Ausdruck dN_{zustand}/dE auf. Wir erhalten eine vollständige Entsprechung, wenn wir das Volumenelement reskalieren:

$$d\Gamma \rightarrow \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$$

Damit haben wir $Z_{\text{mikro}} = \oint \delta(H - E)$ als mikrokanonische Zustandssumme und

$$Z_{\text{mikro}} = \int \delta(H(\vec{p}) - E) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \quad \text{als mikrokanonisches Zustandsintegral.}$$

Wir haben also die Normierung

$$\int g(\vec{\Gamma}) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = 1, \text{ wobei } g(\vec{\Gamma}) = \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{\mathcal{Z}_{\text{mikro}}}.$$

NB: $\left[\frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \right] = 1$ und $[g] = 1$.

Mittelwerte physikalischer Observablen sind demnach

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{\Gamma}) g(\vec{\Gamma}) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$$

Im Nichtgleichgewicht

$$\langle A(t) \rangle = \int A(\vec{\Gamma}) g(\vec{\Gamma}, t) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$$

Im QM Fall entsprechend mit der Spurbildung.

Der Makrozustand des Systems hängt wie gesagt von wenigen Zustandsgrößen ab. Wir werden hauptsächlich die innere Energie E , das Volumen V und die Teilchenzahl N betrachten. In diesem Sinn ist $\mathcal{Z}_{\text{mikro}} = \mathcal{Z}_{\text{mikro}}(E, V, N)$.

2.1. Die Entropie.

Shannon Informationsentropie: Mass für die Unbestimmtheit von Information.

$X = \{\text{Menge von Ereignissen}\}$ mit Index $\alpha = 1, 2, \dots, N$ und Wahrscheinlichkeiten p_α

$$u_\alpha = \{\text{Unsicherheit}\}_\alpha = \frac{1}{p_\alpha}$$

Münzwurf mit M Münzen. Wahrsch., dass $0 \leq \alpha \leq M$ -mal "Kopf" auftritt:

$$p_\alpha = \frac{1}{2^M} \binom{M}{\alpha} \Rightarrow u_\alpha = 2^M \binom{M}{\alpha}^{-1}$$

$u_0 = u_M = 2^M$ am grössten, $u_{1/2} = \frac{M}{2}$ am kleinsten.

Laut Shannon wollen wir eine Funktion I finden, die monoton wachsend sein soll & ein Mass für das Informationsdefizit sein soll:

$$I_\alpha = I(u_\alpha).$$