
2.1.2006

Quantenmechanik
(analoge Argumente gelten für QM, hier nur:)
stat. Operator $\hat{W} = \frac{1}{\dim H(U|\delta U)}\hat{P}$ hat Form einer Spektralzerlegung: $\Rightarrow \ln \hat{W} = -\ln \dim H(U|\delta U)\hat{P}$
Wegen $\hat{P}^2 = \hat{P} \Rightarrow$

$$
\begin{aligned}
\hat{W}\ln\hat{W} &= -\frac{\ln \dim H(U|\delta U)}{\dim H(U|\delta U)}\hat{P} \\
\Rightarrow \quad S_m = -k_B \operatorname{Sp}(\hat{W}\ln\hat{W}) &= k_B \frac{\ln \dim H(U|\delta U)}{\dim H(U|\delta U)} \operatorname{Sp}\hat{P} \\
&= k_B \ln \dim H(U|\delta U)
\end{aligned}
$$

Falls das Spektrum von $\hat{H}$ rein diskret $E_0 \le E_1 \le E_2, \ldots$ (s.u.) und Annahme $E_{i+1} - E_i > \delta U$ falls $E_{i+1} > E_i$

$$
\Rightarrow \quad S(E) = k_B \ln D(E) \quad (E \in E_0, E_1, \ldots) \tag{10.59}
$$

mit $D(E) =$ Anzahl der orthornormalen Eigenzustände zur Energie E

QM Interpretation des Nernstschen Theorems:
$S = 0$ heisst $\dim H(U|\delta U) = 1$, d.h. Grundustände sind nicht entartet $\Rightarrow$da Hamiltonians oft Symmetrien enthalten $\Rightarrow$diese werden für $T \to 0$ gebrochen (durch Phasenübergänge) (Bsp: Ising Ferromagnet: Für $T \to 0$ alle Spins in eine Richtung orientiert eingefroren)

Gleichverteilungssatz
gesucht ($\pi_i \in (q_1, \ldots q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N})$):

$$
\begin{aligned}
\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \rangle &\overset{(10.35)}{=} \int d\underline{\pi}\, \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \rho(\underline{\pi}) \\
&\overset{(10.52)}{=} \frac{1}{\Omega(U|\delta U)} \int_{U-\delta U < H \le U} d\underline{\pi}\, \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j}
\end{aligned}
$$

$$
\text{Mit} \quad \int_{U-\delta U \le H \le U} d\underline{\pi}\, f(\underline{\pi}) = \int_{H \le U} d\underline{\pi}\, f(\underline{\pi}) - \int_{H \le U - \delta U} d\underline{\pi}\, f(\underline{\pi}) \overset{\delta U \to 0}{\longrightarrow} \delta U \frac{\partial}{\partial U} \int_{H \le U} d\underline{\pi}\, f(\underline{\pi}) \tag{10.60}
$$

$$
\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \rangle &= \frac{\delta U}{\Omega(U|\delta U)} \frac{\partial}{\partial U} \int_{H \le U} d\underline{\pi}\, \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \\
&= \frac{\delta U}{\Omega(U|\delta U)} \frac{\partial}{\partial U} \int_{H \le U} d\underline{\pi}\, \pi_i \frac{\partial}{\partial \pi_j}(H - U) \quad (\text{da } \frac{\partial U}{\partial \pi_j} = 0) \\
&= \frac{\delta U}{\Omega(U|\delta U)} \frac{\partial}{\partial U} \left(\int_{H \le U} d\underline{\pi}\, \frac{\partial}{\partial \pi_j}[\pi_i (H - U)] - \int_{H \le U} d\underline{\pi}\, (H - U) \underbrace{\frac{\partial \pi_i}{\partial \pi_j}}_{\delta_{i,j}} \right)
\end{aligned}
$$

Erster Term: Integration über π_j liefert $\pi_i (H - U)|_{H=U} = 0$ (für jeden festen Satz $\{\pi_l\}_{l \neq j}$ sind die Integrationsgrenzen durch $H(\ldots \pi_j) = U$ gegeben) [entspricht insgesamt part.

Integration]

$$
\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \rangle &= \frac{\delta U \delta_{i,j}}{\Omega(U|\delta U)} \frac{\partial}{\partial U} \left(U \int_{H \le U} d\underline{\pi} - \int_{H \le U} d\underline{\pi}\, H \right) \\
&\overset{(10.60)}{=} \frac{\delta U \delta_{i,j}}{\Omega(U|\delta U)} \left(\int_{H \le U} d\underline{\pi} + \underbrace{\frac{U}{\delta U} \int_{U-\delta U < H \le U} d\underline{\pi} - \frac{1}{\delta U} \int_{U-\delta U < H \le U} d\underline{\pi}\, H}_{\to 0 \text{ für } \delta U \to 0} \right) \\
&= \frac{\delta U \delta_{i,j} \Omega^\star(U)}{\Omega(U|\delta U)}
\end{aligned}
$$

Mit $\Omega(U|\delta U) = \int_{U-\delta U < H \le U} d\underline{\pi} = \int_{H \le U} d\underline{\pi} - \int_{H \le U-\delta U} d\underline{\pi} = \delta U \frac{\partial}{\partial U} \int_{H \le U} d\underline{\pi} = \delta U \frac{\partial}{\partial U} \Omega^\star(U)$

$$
\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \rangle &= \frac{\delta U \delta_{i,j} \Omega^\star(U)}{\delta U \frac{\partial}{\partial U} \Omega^\star(U)} \\
&= \frac{\delta_{i,j}}{\frac{1}{\Omega^\star(U)} \frac{\partial}{\partial U} \Omega^\star(U)} \\
&= \frac{\delta_{i,j}}{\frac{\partial}{\partial U} \ln \Omega^\star(U)} \\
&\overset{(10.58)}{=} \frac{\delta_{i,j} k_B}{\frac{\partial}{\partial U} S_m} \\
&= \delta_{i,j} k_B T \quad (\text{mit } \frac{\partial S_m}{\partial U} = \frac{1}{T})
\end{aligned}
$$

Bsp: N-Teilchen System kartesiche Koordinaten:
$q_i = x_i$, $p_i = m_i \dot{x}_i$: $H = \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 + V(x_1, \ldots, x_{3N})$

$$
\begin{aligned}
\langle \sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \rangle &= 3N k_B T \\
\langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 \rangle &= \frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^{3N} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \frac{3N}{2} k_B T \quad (\text{mit} \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{x}_i \, (10.24))
\end{aligned}
$$

$$
\text{Also} \quad \frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \rangle = \langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 \rangle \quad (\underline{\text{Virialsatz}})
$$

Hinweis: Wurde in Mechanik für Zeitmittel gezeigt ⇒Bestätigung für "Zeitmittel=Scharmittel".
(Anmerkung: besonders einfach: harm. Osz.: $V = \frac{1}{2} \sum_i k x_i^2$)

10.5 Weitere wichtige stationäre Gesamtheiten

Mikrokan. Gesamtheit: entspricht Zugang über $S(U, V, N)$
⇒für praktische Rechnungen weniger geeignet (ρ bzw. $\hat{W}$ unstetig auf Γ, Dicke δU der Energieschale in Rechnungen enthalten)
⇒in der Praxis:

kanonische Gesamtheit ($\beta = 1/k_B T$)

$$\rho = \frac{1}{\mathrm{Sp}\ \exp(-\beta H)} \exp(-\beta H) \tag{10.61}$$

großkanonische Gesamtheit (μ =chem. Potential)

$$\rho = \frac{1}{\mathrm{Sp}\ \exp(-\beta(H-\mu N))} \exp(-\beta(H-\mu N)) \tag{10.62}$$

QM: $H \to \hat{H}, N \to \hat{N}$ (Teilchenzahloperator) $\Rightarrow \rho \to \hat{W}$
Spurbildung über
kan.: N-Teilchen Phasenraum (klass.)/ N-Teilchen Hilbertraum (QM)
g-kan.: $\mathrm{Sp}\, A = \sum_{N=1}^{\infty} \int d\underline{\pi}_N A_N(\pi_N, t)$ / über Fockraum

[AKTIVATOR]: Text "Besetzungszahldarstellung" von studip Seite laden und lesen (W. Nolting, Theoretische Physik Band 6, S. 142-147)

Existenz von $\hat{W}$: $\mathrm{Sp}\, e^{-\beta\hat{H}}$ muss existieren (analoges gilt für großkan. Gesamtheit)
Nur möglich (nicht immer) falls Spektrum von $\hat{H}$ für jedes N diskret (QM)
$\Rightarrow$endliches Volumen V und Teilchenzahl N (QM/QM II)
$\Rightarrow$Thermodynamischer Limes:
Alle Erwartungswerte für endliches V und N ausrechnen, dann $N \to \infty, V \to \infty$ mit endlicher Teilchendichte $n = N/V$:

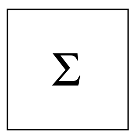
$$\langle \hat{A} \rangle = \lim_{N\to\infty} \mathrm{Sp}\,(\hat{A}_N \hat{W}_N) \quad (n = \mathrm{const})$$

(Also NICHT $\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Sp}\,(\lim_{N\to\infty} \hat{A}_N \lim_{N\to\infty} \hat{W}_N)$)
Da $\rho = \rho(H) \Rightarrow \{H, \rho\}_{\underline{\pi}} = 0$ bzw. $\hat{W} = \hat{W}(\hat{H}) \Rightarrow [\hat{H}, \hat{W}] = 0$
$\Rightarrow$kanonische Gesamtheit stationär (wg. Liouville-Gl. (10.34) bzw. (10.49)).

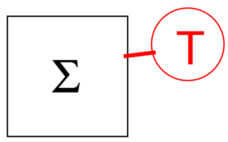
klass: großkanonische Gesamtheit stationär (da $\frac{\partial N}{\partial \pi_i} = 0$)
QM: $\hat{W} = \hat{W}(\hat{H}, \hat{N})$, bei $[\hat{H}, \hat{N}] = 0 \Rightarrow [\hat{H}, \hat{W}] = 0$ ($[\hat{H}, \hat{H}] = 0$ sowieso) $\Rightarrow$stationär
(Ab jetzt $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$ angenommen, wichtige Außnahme: TD des Lichtfeldes)

Physikalische Bedeutung:

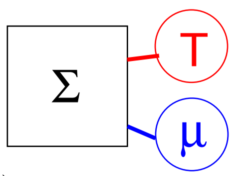
- mikrokan. Gesamtheit:
  isoliertes TD System



- kanonische Gesamtheit:
  TD System am Wärmebad mit Temperatur $T = 1/k_B\beta$



- großkanonische Gesamtheit:
  TD System im Kontakt mit Wärmebad (T) und Teilchenreservoir mit chem. Pot. μ



Von den 4 dazugehörigen Beweisen (kanonisch/großkanonisch, klass./QM) wird hier nur die kanonische Gesamtheit im klass. Fall behandelt.

Betrachte System Σ mit Wärmebad W, durch wärmedurchlässige Wand gekoppelt.
Gesamtsystem $\tilde{\Sigma} = \Sigma \cup W$ ist isoliert
$\Rightarrow$mikrokanonische Behandlung
$\Rightarrow$Phasenraum $\tilde{\Gamma} = \Gamma \times \Gamma_W$ mit Phasenpunkten $\underline{\tilde{\pi}} = (\underline{\pi}, \underline{\pi}_W)$
Hamiltonian: $\tilde{H}(\underline{\tilde{\pi}}) = H(\underline{\pi}) + H_W(\underline{\pi}_w) + h(\underline{\pi}, \underline{\pi}_W)$
Wechselwirkung $h(\underline{\pi}, \underline{\pi}_W)$ sei als klein angenommen (*) (s.o)
Behandlung mit <u>supermikrokanonischer Dichte</u> (ist einfacher), $\tilde{U}$ = Gesamtenergie $\tilde{\Sigma}$:

$$\tilde{\rho}_{\tilde{U}} = \frac{1}{\tilde{\Omega}_{\tilde{U}}} \delta(\tilde{U} - \tilde{H}(\underline{\tilde{\pi}})), \quad \tilde{\Omega}_{\tilde{U}} = \int d\underline{\tilde{\pi}}\, \delta(\tilde{U} - \tilde{H}(\underline{\tilde{\pi}})) \tag{10.63}$$