

# 1 Terminologie und Methodik

Wir befassen uns mit **thermodynamischen Systemen** (engl. thermodynamic system). Dies sind meist makroskopische physikalische Systeme mit vielen mikroskopischen Freiheitsgraden, deren Wechselwirkung mit der Umgebung durch Transportströme beschrieben werden können. Die Thermodynamik (statistische Physik) beschreibt die Wechselwirkungen von Systemen mit ihrer Umgebung. Ein thermodynamisches System ist also von seiner Umgebung durch eine Grenze getrennt. Allerdings zeigt es sich, dass “viele” Freiheitsgrade nicht unbedingt “viel” im Sinne von Anzahl von Teilchen bedeutet. Auch Systeme mit “wenig” Freiheitsgraden wollen wir als thermodynamisches System verstehen. Als Zugang zu diesen Systemen wählen wir die Beschreibung mittels Wahrscheinlichkeiten.

Makroskopische Parameter charakterisieren das makroskopische System in seiner Gesamtheit und sein Verhältnis zur Umgebung, z.B. Dichte, Volumen, Elastizität, Konzentration, Druck.

## 1.1 Beschreibung von Zuständen

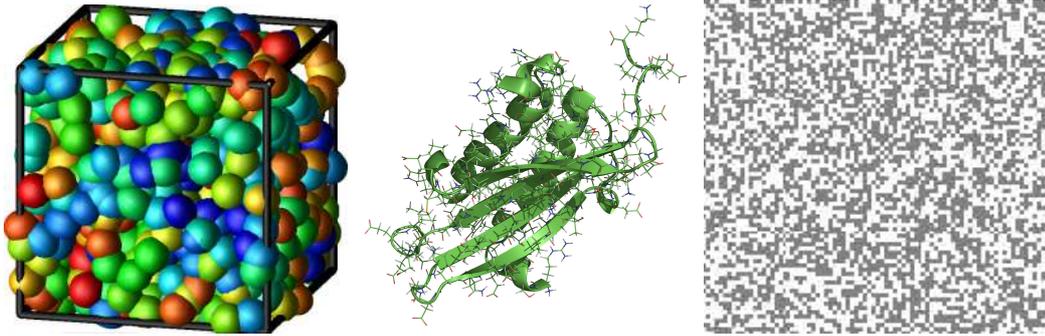
### Wichtige Begriffe

*Thermodynamisches System (thermodynamic system), thermodynamischer Limes (thermodynamic limit), Observable (observable), intensive und extensive Observable (intensive, extensive observable)*

Die Methoden der statistischen Mechanik werden vorwiegend für Systeme benutzt, deren Teilchenzahl  $N$  groß ist ( $N \sim 10^{23}$ ) und deren Volumen  $V$ , gemessen an mikroskopischen Längenskalen, ebenfalls groß ist. Diese typische Größenordnung ist durch die **Avogadro-Konstante (Loschmidt-Zahl)** (Atome bzw. Moleküle eines chemischen Reinstoffes)

$$N_A = 6,02214199 \times 10^{23} = \frac{\text{Atome}}{\text{Mol}} \quad (1.1)$$

gegeben. Abbildung 1.1 zeigt solch ein typisches System mit “vielen” Atomen in einem Volumen. In der Praxis erweist es sich, dass die statistischen Methoden sogar für we-

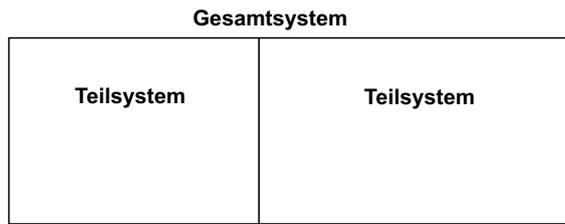


**Abbildung 1.1:** Typische Systeme von Teilchen, welche Gegenstand unserer Untersuchungen sein werden. Das Bild links zeigt ein Modell einer Flüssigkeit, das Bild in der Mitte ein biologisches Makromolekül und das rechte Bild gibt die Konfiguration eines Modells eines Ferromagneten wieder.

nige Teilchen erstaunlich gut sind. Solche mesoskopischen Systeme wie z.B. Makro- und Biomoleküle, Vielelektronen-Atome, Schwerionen-Kernreaktionen können mit Erfolg behandelt werden. Jedoch gibt es Phänomene, die erst bei sehr großen Teilchenzahlen auftreten. Ein Beispiel hierfür sind kritische Phänomene bei Phasenübergängen. In solchen Fällen ist es notwendig, den **thermodynamischen Limes**  $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$  zu untersuchen, wobei etwa die **Dichte** (engl. density)  $n = N/V$  (manchmal benutzen wir auch das Symbol  $\rho$ ) konstant gehalten wird.

Obwohl die Hamiltonfunktion  $H$  und damit die Bewegungsgleichungen i.A. bekannt sind (etwa durch eine geeignete Modellbildung für das zu untersuchende System), ist deren Lösung i.A. sehr schwierig und analytisch exakt nur in Ausnahmefällen möglich. In der Regel müssen die Gleichungen approximativ oder numerisch gelöst werden. Kommt nun der Aspekt dazu, dass es sehr viele Teilchen im Problem gibt und dass man den Anfangszustand eines komplexen physikalischen Systems und dessen Wechselwirkung mit der Umgebung nicht im Detail bestimmen kann, nutzen wir einen Ansatz, so dass das System durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung (etwas später werden wir uns genauer mit dem Begriff auseinandersetzen) repräsentiert wird. Die Observablen sind also die Erwartungswerte von stochastischen Variablen. Damit ist es nur noch möglich, Wahrscheinlichkeitsaussagen über die zeitliche Entwicklung eines Systems zu machen.

Beobachtbare Größen differenziert man in intensive und extensive Größen (engl. intensive observable). Als **extensive Observable** (engl. extensive observable) bezeichnet man eine Größe, deren Erwartungswert im Grenzfall  $V \rightarrow \infty$  so divergiert, dass  $\langle A \rangle / V$  endlich bleibt (für Erwartungswerte werden wir i.A. das Symbol  $\langle \cdot \rangle$  benutzen). Beispiele sind die Teilchenzahl  $N$ , die Energie  $E$ , das magnetische Moment  $m$  und andere. Für diese



**Abbildung 1.2:** Ein Gesamtsystem kann als zusammengesetzt aus Teilsystemen aufgefasst werden.

Größen kann man zugehörige Dichten konstruieren, so dass

$$\langle A \rangle = \int d^3\mathbf{r} n_A(\mathbf{r})A(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.2)$$

Beispielsweise ist die Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  am Ort  $\mathbf{r}$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \quad (1.3)$$

oder die Stromdichte

$$j(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) \mathbf{p}_i \right) \quad (1.4)$$

oder die Energiedichte  $n_E(r)$ , ohne äußere Kräfte,

$$n_E(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{m_i} \sum_{\alpha} p_{i\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}_i) p_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j)) W(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad , \quad (1.5)$$

wobei die beiden Beiträge die Dichte der kinetischen Energie und die Dichte der potentiellen Energie darstellen. Die entsprechenden Dichten  $\hat{n}_A(\mathbf{r})$  im quantenmechanischen Fall erhält man aus dem Korrespondenzprinzip, wobei im Beispiel der kinetischen Energie oder der Stromdichte auf die Reihenfolge der einzelnen Terme zu achten ist (hermitesche Operatoren).

Anders ausgedrückt kann eine extensive Größe auch wie folgt betrachtet werden: Man denke sich ein thermodynamisches System in zwei Teile geteilt (siehe Abbildung 1.2). Extensive Größen sind dann also solche, die sich additiv aus den Teilsystemen zusammensetzen.

**Intensive Größen** sind solche, deren Werte in den Untersystemen und im Gesamtsystem gleich groß sind, z.B Druck  $P$  oder Temperatur  $T$ .

Neben diesen makroskopischen beobachtbaren Größen gibt es auch die mikroskopischen Observablen, wie

$$x_i, p_i, x_i \times p_i \quad . \quad (1.6)$$

Während in Experimenten diese in der Regel nicht zugänglich sind, sind sie in Computersimulationen zugänglich und von großem Nutzen.

## 1.2 Phasenraum

### Wichtige Begriffe

*Phasenraum (phase space), Trajektorie im Phasenraum (trajectory in phase space), Phasenraumfunktion (phase space function)*

Seien  $q_1, \dots, q_f$  die Koordinaten (verallgemeinerte), die notwendig sind, um ein System zu beschreiben.  $f$  heißt Anzahl der Freiheitsgrade. Das  $f$ -Tuple  $(q_1, \dots, q_f)$ ,  $q \in \mathbb{R}$  heißt **Konfiguration** oder **Zustand** eines Systems. Falls das System ein klassisches ist, kommen noch die  $p_1, \dots, p_f$  korrespondierenden Impulse hinzu  $\phi = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ . Die Menge aller Konfigurationen bildet den **Phasenraum** (engl. phase space)  $\Omega$  mit der Dimension  $\dim \Omega = 2f$ , und der Zustand ist durch einen Punkt in  $\Omega$  charakterisiert (siehe Abbildung 1.3).

Observable sind also **Phasenraumfunktionen** (engl. phase space function)

$$A : \Omega \rightarrow \mathbb{R} \quad . \quad (1.7)$$

Sei  $g$  ein Propagator, der einen Phasenraumpunkt in einen anderen unter Fortschreiten der Zeit in einen anderen fortschreibt (z.B. die Hamiltonischen Bewegungsgleichungen). Eine **Trajektorie** (engl. trajectory) im Phasenraum ist die Menge von Konfigurationen (Phasenraumpunkten), die man durch Propagation von einem Startpunkt  $\phi$  erhält

$$T_x = \{\psi \in \Omega | g^t(\phi) = \psi \text{ mit } t \in \mathbb{R}\} \quad . \quad (1.8)$$

Es sei  $H(p, q; t)$  die Hamilton-Funktion, die explizit von der Zeit abhängen kann, falls zeitabhängige Kräfte auf das System wirken. Wir werden uns aber fast immer auf Systeme beschränken, für die eine zeitunabhängige Hamilton-Funktion existiert, also auf konservative Systeme. Für wechselwirkende Teilchen ist beispielsweise

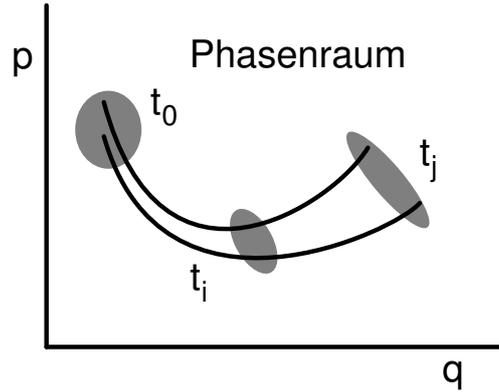


Abbildung 1.3: Darstellung des Phasenraums mit Trajektorien

$$H(p, q) = \sum_i \left\{ \frac{1}{2m_i} \sum_\alpha \left( p_{i\alpha} + \frac{e_i}{c} A_{i\alpha}(q_i) \right)^2 + V_i(q_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} W(q_i, q_j), \quad (1.9)$$

wobei  $e_i$  die Ladung des Teilchens  $i$  ist,  $V(q_i)$  und  $A_\alpha(q_i)$  Potential und Vektorpotential äußerer Kräfte sind und  $W(q_i, q_j)$  die Wechselwirkung beschreibt.

Die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes ist durch die **Hamiltonschen Bewegungsgleichungen**

$$\frac{d}{dt} p_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = \{H, p_k\} \quad \frac{d}{dt} q_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} = \{H, q_k\} \quad (1.10)$$

gegeben. Dabei haben wir die Definition der Poisson-Klammern

$$\{A, B\} = \sum_k \left( \frac{\partial A}{\partial p_k} \frac{\partial B}{\partial q_k} - \frac{\partial A}{\partial q_k} \frac{\partial B}{\partial p_k} \right) \quad (1.11)$$

benutzt. Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen können als Bewegungsgleichungen eines Punktes im Phasenraum  $\Omega$  angesehen werden. Dessen "Geschwindigkeit"  $v_\Omega$  ist ein  $6N$ -dimensionaler Vektor mit Komponenten

$$v_\Omega = (\dot{p}_k; \dot{q}_k) = \left( -\frac{\partial H}{\partial q_k}; \frac{\partial H}{\partial p_k} \right). \quad (1.12)$$

Betrachtet man nicht nur einen Zustand, sondern alle möglichen Zustände, erhält man eine Strömung in  $\Omega$ . Diese Strömung ist inkompressibel

$$\text{div}_\Omega v_\Omega = \sum_k \left( \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} \right) = \sum_k \left( -\frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} \right) = 0 \quad . \quad (1.13)$$

Betrachtet man also die Bewegung der Punkte, die zur Zeit  $t_0$  ein Volumen  $\Delta V_\Omega(t_0)$  im Phasenraum füllen, füllen sie zur Zeit  $t$  ein Volumen  $\Delta V_\Omega(t)$ , wobei

$$\Delta V_\Omega(t) = \Delta V_\Omega(t_0) \quad (1.14)$$

(siehe Mechanik).

In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems (Mikrozustand) durch einen Vektor  $|\psi\rangle$  mit Norm  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$  in einem Hilbertraum repräsentiert. Im Schrödinger-Bild ändert sich dieser Vektor als Funktion der Zeit entsprechend der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad , \quad (1.15)$$

wobei  $H$  der Hamilton-Operator des Systems ist, den man beispielsweise mit Hilfe des Korrespondenzprinzips aus der klassischen Hamiltonfunktion erhält, indem man Orte  $q_k$  und Impulse  $p_k$  durch die entsprechenden Operatoren  $\hat{q}_k$  und  $\hat{p}_k$  ersetzt. Letztere erfüllen die Vertauschungsrelationen  $[\hat{p}_k, \hat{q}_l] = -i\hbar\delta_{kl}$ .

Im Allgemeinen ist also eine Observable  $A$  explizit von der Zeit abhängig

$$A = A(x, p, t) \quad . \quad (1.16)$$

Wie bereits gesagt, gehen wir in der Regel von einer Hamiltonfunktion aus, die nicht explizit zeitabhängig ist und davon, dass der Grundzustand des Systems existiert, d.h.

$$E_g := \left| \min_{\phi \in \Omega} H(\phi) \right| < \infty \quad . \quad (1.17)$$

## 1.3 Probabilistische Interpretation

### Wichtige Begriffe

*Liouville-Gleichung (Liouville equation), statistischer Operator (statistical operator), Dichtematrix (Dichteoperator) (density matrix, density operator)*

Bei unvollständiger Kenntnis des Anfangszustandes sei das System durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\mathcal{P}_\Omega(p, q; t_0)$  im Phasenraum  $\Omega$  repräsentiert.

Betrachten wir einen Punkt  $(\overset{\circ}{p}(t_0), \overset{\circ}{q}(t_0))$  und ein ihn umgebendes Volumen  $\Delta V_\Omega(t_0)$ , so ist  $\Delta V_\Omega(t_0) \mathcal{P}_\Omega(\overset{\circ}{p}(t_0), \overset{\circ}{q}(t_0); t_0)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Anfangszustand einer der Zustände ist, die durch Punkte in  $\Delta V_\Omega(t_0)$  repräsentiert sind, wobei die Zustandsdichte den Wert  $\Omega(p, q) = 1$  habe. Die zeitliche Entwicklung des Zustandes

$(\overset{\circ}{p}(t_0), \overset{\circ}{q}(t_0))$  ist durch (1.10) gegeben und zur Zeit  $t$  sei dieser Zustand  $(\overset{\circ}{p}(t), \overset{\circ}{q}(t))$ . Das ihn umgebende Volumenelement sei  $\Delta V_\Omega(t)$ . Aus (1.14) folgt aber dann

$$\mathcal{P}_\Omega(\overset{\circ}{p}(t_0), \overset{\circ}{q}(t_0), t_0) = \mathcal{P}_\Omega(\overset{\circ}{p}(t), \overset{\circ}{q}(t), t) \quad (1.18)$$

oder in Form einer Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) + \sum_k \left\{ \dot{p}_k \frac{\partial}{\partial p_k} + \dot{q}_k \frac{\partial}{\partial q_k} \right\} \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) = 0. \quad (1.19)$$

Mit den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (1.10) erhält man die sogenannte Liouville-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) &= -\{H, \mathcal{P}_\Omega\} \\ &= -\sum_k \left\{ \frac{\partial H(p, q; t)}{\partial p_k} \frac{\partial \mathcal{P}_\Omega(p, q; t)}{\partial q_k} - \frac{\partial H(p, q; t)}{\partial q_k} \frac{\partial \mathcal{P}_\Omega(p, q; t)}{\partial p_k} \right\}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Dabei ist  $\{H, \mathcal{P}_\Omega\}$  die Poisson-Klammer.

Vorausgesetzt haben wir dabei, dass die a-priori-Wahrscheinlichkeit  $\Omega(p, q)$  für jeden Punkt im Phasenraum gleich ist und damit  $\Omega(p, q) = 1$  gewählt werden kann. Diese Annahme erscheint plausibel und folgt, wenigstens für ein einzelnes Teilchen, aus Translations- und Galilei-Invarianz, stellt aber im Grunde genommen ein Postulat dar.

Bekanntlich sind die Poisson-Klammern invariant gegenüber kanonischen Transformationen, also Transformationen der ursprünglichen Koordinaten  $p_k q_k$  in neue  $\bar{p}_k(p, q; t) \bar{q}_k(p, q; t)$ , so dass

$$\{\bar{p}_k, \bar{p}_\ell\} = 0 \quad \{\bar{q}_k, \bar{q}_\ell\} = 0 \quad \{\bar{p}_k, \bar{q}_\ell\} = \delta_{kl}. \quad (1.21)$$

Für solche Transformationen ist die Jacobi-Determinante gleich 1 und damit ist auch  $\Omega(\bar{p}, \bar{q}) = 1$ . Außerdem ist die Form der Liouville-Gleichung invariant. Für andere als kanonische Transformationen erhält man i.A. eine nichttriviale Zustandsdichte und eine geänderte Form der Liouville-Gleichung.

In der Quantenmechanik wird eine physikalische Observable durch einen hermiteschen Operator  $\hat{A}$  beschrieben. Aus der Eigenwertgleichung

$$\hat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle \quad (1.22)$$

erhält man die reellen Eigenwerte  $a_n$  und die Eigenvektoren  $|\varphi_n\rangle$ , die eine vollständige orthonormierte Basis mit  $\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{n,m}$  bilden. Eine Messung an einem beliebigen Zustand  $|\psi\rangle$  liefert einen der Eigenwerte  $a_n$  mit Wahrscheinlichkeit  $p_n = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2$ .

In einer statistischen Beschreibung können wir nicht davon ausgehen, dass der Zustand  $|\psi\rangle$  exakt bekannt ist. Stattdessen betrachten wir mehrere Zustände  $|\psi_i\rangle$  und geben Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  für deren Auftreten an. Diese Zustände sollen normiert sein, müssen aber nicht eine orthogonale Basis bilden. Der Erwartungswert einer Observablen  $\hat{A}$  ist dann

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle. \quad (1.23)$$

Eine vollständige orthonormierte Basis im Hilbert-Raum sei durch die Vektoren  $|\nu\rangle$  gegeben. Dann kann man (1.23) umformen und erhält

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{\nu\mu} \sum_i p_i \langle \psi_i | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{\nu\mu} \rho_{\mu\nu} A_{\nu\mu}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Der Operator  $\rho$ , dessen Matrixelemente

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i \langle \mu | \psi_i \rangle p_i \langle \psi_i | \nu \rangle \quad (1.25)$$

sind, ist der **statistische Operator** (engl. statistical operator), **Dichtematrix** (engl. density matrix) oder **Dichteoperator** (engl. density operator). Damit kann ein Erwartungswert als Spur geschrieben werden

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{\nu\mu} \langle \mu | \rho | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle = \sum_{\mu} \langle \mu | \rho \hat{A} | \mu \rangle \\ &= \text{Tr } \rho \hat{A}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Diese Schreibweise hat den Vorteil, dass sie unabhängig von der Wahl der Basis  $|\nu\rangle$  ist, da die Spur in jeder beliebigen vollständigen orthonormierten Basis ausgewertet werden kann. Da die  $p_i$  reell sind, ist  $\rho_{\mu\nu} = \rho_{\nu\mu}^*$  und  $\rho$  ist damit ein hermitescher Operator. Aus (1.25) mit  $\mu = \nu$  erhält man  $\rho_{\nu\nu} \geq 0$ . Da dies in jeder beliebigen Basis gilt, ist  $\rho$  ein positiv semidefiniter Operator, also ein Operator, dessen Eigenwerte nicht negativ sind. Den statistischen Operator können wir formal in der Form

$$\rho = \sum_{\mu,\nu} |\mu\rangle \rho_{\mu\nu} \langle \nu| \quad (1.27)$$

schreiben. Der statistische Operator ist normiert:

$$\text{Tr } \rho = \sum_i p_i = 1 \quad . \quad (1.28)$$

Die zeitliche Entwicklung des statistischen Operators erhält man aus der Schrödinger-Gleichung (1.15) und aus (1.25)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{\mu\nu}(t) = \sum_i \left\{ \langle \mu | H | \psi_i(t) \rangle p_i \langle \psi_i(t) | \nu \rangle - \langle \mu | \psi_i(t) \rangle p_i \langle \psi_i(t) | H | \nu \rangle \right\} \quad (1.29)$$

und damit die von Neumann-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho(t)]. \quad (1.30)$$

Die formale Ähnlichkeit mit der Liouville-Gleichung (1.20) ist offensichtlich. Auch Erwartungswerte in der klassischen statistischen Mechanik können wir entsprechend (1.26) schreiben, indem wir als Spur ein Integral über den Phasenraum  $\Omega$  benutzen

$$\text{Tr } \rho \hat{A} = \int \mathcal{P}_\Omega(p, q; t) A(p, q) d^{3N} p d^{3N} q \quad (1.31)$$

Dieses Integral kann mittels eines beliebigen Satzes kanonischer Variablen berechnet werden. Dies entspricht der Unabhängigkeit der Spur von der gewählten vollständigen orthonormalen Basis im Fall der Quantenmechanik. Diese vereinheitlichte Notation gestattet es auch, die statistische Physik für klassische und quantenmechanische Systeme weitgehend simultan zu entwickeln.

### BEISPIEL 1.0 (Dichtematrix)

Um mit dem Begriff der Dichtematrix etwas vertrauter zu werden, berechnen wir in der Ortsraumdarstellung die Dichtematrix

$$\rho = \exp(-\beta H) \quad (1.32)$$

wobei wir  $\beta$  als einen Parameter annehmen und  $H$  die Hamiltonfunktion eines freien Teilchens ( $H = p^2/2m$ ) der Masse  $m$  ist. Wir berechnen den Operator für  $L \rightarrow \infty$ , wobei wir annehmen, dass die Wellenfunktion des Teilchens periodisch in der Box  $V = L^3$  ist. Für das freie Teilchen haben wir

$$H\phi_E = E\phi_E \quad (1.33)$$

$$-\frac{\hbar}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi_E = E\phi_E \quad (1.34)$$

mit den Lösungen der Form

$$\phi_E(x, y, z) = C \exp\{i(k_x x + k_y y + k_z z)\} \quad (1.35)$$

Wegen der Randbedingung muss gelten

$$k_x L = 2\pi n_x \quad \text{usw.} \quad (1.36)$$

und für die Energie

$$E(n_x, n_y, n_z) = E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad . \quad (1.37)$$

Aus der Definition (1.25) erhalten wir

$$\langle r | \rho | r' \rangle = \sum_E \langle r | E \rangle e^{-\beta E} \langle E | r' \rangle \quad (1.38)$$

$$= \sum_E \phi_E(r) e^{-\beta E} \phi_E(r') \quad . \quad (1.39)$$

Beachte, dass  $\rho$  nicht normiert ist. Einsetzen der Eigenwerte und der Eigenfunktionen ergeben

$$\langle r | \rho | r' \rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L^3} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right) \quad (1.40)$$

$$+ \frac{2\pi i}{L} \{n_x(x - x') + n_y(y - y') + n_z(z - z')\} \quad , \quad (1.41)$$

wobei  $\frac{1}{L^3}$  wegen der Normierung der Wellenfunktion eingefügt worden ist. Wegen der Unabhängigkeit der Koordinaten haben wir

$$\langle r | \rho | r' \rangle = \langle x | \rho | x' \rangle \langle y | \rho | y' \rangle \langle z | \rho | z' \rangle \quad , \quad (1.42)$$

wobei

$$\langle x | \rho | x' \rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2}{2mL^2} n_x^2 + \frac{2\pi i}{L} n_x(x - x')\right) \quad . \quad (1.43)$$

Für  $L \rightarrow \infty$  gilt

$$\sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \quad . \quad (1.44)$$

Damit ergibt sich

$$\langle x|\rho|x'\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2mL^2}n_x^2 + \frac{2\pi i}{L}n_x(x-x')\right) dk_x \quad (1.45)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(x-x')^2\right) \quad (1.46)$$

und analog für  $y$  und  $z$  mit dem Gesamtergebn

$$\langle r|\rho|r'\rangle = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(r-r')^2\right) \quad (1.47)$$

## 1.4 Thermodynamische Variable

Thermodynamische Variable (thermodynamische Zustandsgrößen) sind direkt messbare Eigenschaften des Systems (Volumen, Druck, Temperatur, ...). Thermodynamische Variable bestimmen den **thermodynamischen Gleichgewichtszustand** (engl. thermodynamic equilibrium), d.h. sie haben im Gleichgewicht einen festen Wert. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand ist der Zustand eines Systems, der sich durch zeitliche Konstanz aller makroskopischen Parameter auszeichnet. Er ist somit ein stationärer Zustand.

Wie oben bereits diskutiert, unterscheiden wir zwischen extensiven und intensiven Größen.

## 1.5 Überprüfen Sie Ihr Wissen

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen und Fragen:

- Können extensive Größen von einem System zu einem anderen strömen?
- Können extensive Größen erzeugt oder vernichtet werden?
- Welche Bedingungen muß ein Operator  $\rho$  erfüllen, um Dichteoperator eines physikalischen Systems zu sein?

## 1.6 Übungen

1. Zeige: Wenn Trajektorien sich schneiden, dann sind sie identisch.

2. Sei  $f^t$  ein Propagator. Zeige: Die Trajektorie ist eine Ein-Parameter-Gruppe:

$$f^{t+s} = f^t \circ f^s \quad (1.48)$$

3. Der Hamiltonian für den eindimensionalen harmonischen Oszillator lautet:

$$H(q, p) = \frac{1}{2}kq^2 + \frac{1}{2m}p^2$$

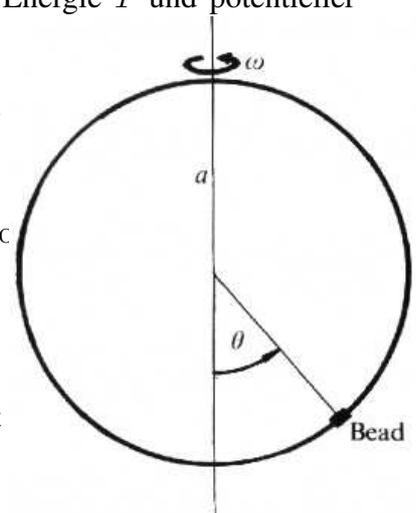
mit Masse  $m$  und Federkonstanten  $k$ .

- Wie lauten die Bewegungsgleichungen für  $p$  und  $q$  ?
  - Gebe die Gleichung für den Phasenraum an (in  $p$  und  $q$ ).
  - In der Quantenmechanik sind die Energieeigenwerte gegeben durch  $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$  mit  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Skizziere die Trajektorien für  $n = 0, 1, 2$ . Berechne die Fläche des Phasenraumes zwischen zwei aufeinander folgende Trajektorien.
4. Ein freies Teilchen der Masse  $m$  befinde sich in einer Box der Länge  $L$  (1-dimensional), deren Wände unendlich hoch sind.
- Wie groß ist das Volumen des *klassischen* Phasenraums mit Energien im Intervall  $[E - \Delta, E + \Delta]$ . Was ergibt sich für  $\Delta \ll 1$ ?
  - Wie groß ist das Volumen des *klassischen* Phasenraums mit Energie kleiner gleich  $E$ ?
  - Wie groß ist die Anzahl an Zuständen mit Energien kleiner gleich  $E$  für das entsprechende *quantenmechanische* System? Vergleiche das Ergebnis mit dem klassischen für großes  $E$ .
5. Wir betrachten ein System mit folgender kinetischer Energie  $T$  und potentieller

Wir betrachten ein System mit folgender kinetischer Energie  $T$  und potentieller Energie  $V$

$$\text{Energie } V \quad T = \frac{1}{2}ma^2(\dot{\theta}^2 + \omega^2 \sin^2 \theta) \quad V = -mga \cos \theta \quad (1.49)$$

Das System beschreibt ein Teilchen auf einer Kreisbahn mit Radius  $a$ , wobei die Kreisbahn mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  rotiert (siehe Grafik).



- a) Stelle die Bewegungsgleichung für das System auf mit Hilfe der Lagrange-Gleichung:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} \right) - \frac{\partial T}{\partial \theta} = - \frac{\partial V}{\partial \theta} \quad (1.50)$$

- b) Gebe die Phasenraumtrajektorien  $f(\theta, \dot{\theta}) = C (\equiv \text{const.})$  für das System an.  
 c) Bestimme die Gleichgewichtspunkte des Systems, d.h.  $\ddot{\theta} = \dot{\theta} = 0$   
 d) Wir möchten nun untersuchen, wie die Phasenraumtrajektorien in der Nähe des Punktes  $(\theta, \dot{\theta}) = (0, 0)$  aussehen. Entwickle dazu in die Gleichung  $f(\theta, \dot{\theta}) = C$  aus Aufgabenteil (b) bis zur zweiten Ordnung in  $\dot{\theta}$  und  $\theta$ . Wie sehen die Trajektorien für  $a\omega^2/g < 1$  und  $a\omega^2/g > 1$  aus. Zeichne eine Schar von Trajektorien für beide Fälle.
6. Im **Potts-Modell** können Spins auf ihren Gitterplätzen die Werte  $1 \dots q$  annehmen. Der Hamiltonian für das q-state Potts-Modell ohne äußeres Feld lautet:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J \delta_{n_i} \delta_{n_j} \quad .$$

Wie groß ist der Zustandsraum (die Mächtigkeit der Menge) für  $N$  Spins?

### 7. (Extensive Größen)

Eine Funktion  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  heißt *homogen vom Grade  $\alpha$* , wenn sie der Gleichung

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^\alpha f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

genügt. Zeigen Sie, dass für differenzierbare homogene Funktionen vom Grade  $\alpha$  gilt:

$$\alpha f = \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)$$

Was ergibt sich hieraus für eine extensive Größe  $g(x, y, z)$ ?

8. Der Hamiltonian für ein Elektron in einem Magnetfeld  $\mathbf{B}$  sei gegeben durch

$$H = -\mu_B (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{B}) \quad ,$$

mit dem magnetischen Moment  $\mu_B$  und den Pauli-Matrizen

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad .$$

Das Magnetfeld wirke in z-Richtung. In diesem Fall ist die Dichtematrix gegeben durch

$$\rho = \frac{\exp^{-\beta H}}{\text{Tr}(\exp^{-\beta H})} .$$

- a) Berechne die Dichtematrix explizit.
- b) Berechne den Erwartungswert von  $\sigma_z$

9. Zeige:

- a) Für jede Komponente  $S_i$ ,  $i = x, y, z$  des Drehimpulsoperators  $S$  gilt:

$$\text{Tr } S = 0 .$$

- b) Jeder Dichteoperator für ein Spin-1/2 System hat die Form

$$\rho = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + \mu\sigma) .$$

Dabei ist  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  ein Vektor aus den drei Pauli-Matrizen und  $\mu$  ein reeller Parametervektor.

- c)  $\mu$  ist identisch mit dem Mittelwert  $\langle \sigma \rangle := \text{Tr } \rho \sigma$  .
- d) Berechne die Eigenwerte von  $\rho$  und zeige, dass  $|\mu| \leq 1$  ist.

10. Ein Operator heißt *Dichteoperator*, wenn er hermitesch ist, seine Spur eins beträgt und er positiv semidefinit ist. Überprüfen Sie, ob die folgenden Matrizen Dichteoperatoren physikalischer Systeme sein können

a)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (1.51)$$

b)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & 0 & -\frac{1}{4} \end{pmatrix} \quad (1.52)$$

c)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{6} & \frac{1}{18} & 0 \\ \frac{1}{18} & \frac{1}{6} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix} . \quad (1.53)$$

11. Betrachten Sie ein System von zwei unterschiedlichen Spins  $s = 1/2$  bestehend aus einem Elektron ( $e$ ) und einem Proton ( $p$ ). Beide Teilchen befinden sich in Ruhe. Der Zustandsraum ist  $H = H^e \otimes H^p$ . Zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t_0$  liegt der reine Zustand

$$|u\rangle = \alpha|++\rangle + \beta|+-\rangle + \gamma|-+\rangle + \delta|--\rangle$$

mit  $\|\alpha\|^2 + \|\beta\|^2 + \|\gamma\|^2 + \|\delta\|^2 = 1$  vor. Dabei sind die gemeinsamen Eigenzustände von  $S_z^e$  und  $S_z^p$  gegeben durch  $|m_e m_p\rangle = |m_e\rangle^e |m_p\rangle^p$  (mit  $m_{e,p} = \pm 1/2$ ).

- Wie lautet der Dichteoperator des reinen Zustandes  $|u\rangle$ ?
  - Ermitteln Sie durch partielle Spurbildung den Dichteoperator  $\rho^e$  in  $H^e$ , der zum betrachteten Zeitpunkt den Zustand des Subsystems ( $e$ ) des Elektrons beschreibt. Welche Beziehung muss zwischen  $\alpha, \beta, \gamma$  und  $\delta$  gelten, damit sich das Elektron (dann und nur dann) in einem reinen Zustand befindet?
12. Seien  $|\psi_i\rangle$  normierte Zustände des Hilbertraums und  $p_i \in [0, 1]$  mit  $\sum_i p_i = 1$ . Dann ist der Dichteoperator  $\hat{\rho}$  definiert als

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (1.54)$$

Betrachte nun einen zweidimensionalen Hilbertraum mit Orthonormalbasis  $\{|1\rangle, |2\rangle\}$  und Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \alpha |1\rangle \langle 1| + \frac{1}{2} |x\rangle \langle x| \quad \text{mit } |x\rangle = \frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}} \quad (1.55)$$

- Bestimme  $\alpha$  so, dass  $\hat{\rho}$  tatsächlich ein Dichteoperator ist.
- Berechne a) den Mittelwert  $\langle \hat{B} \rangle$  des Operators  $\hat{B} = |2\rangle \langle 2|$  und b) die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand  $|1\rangle$  zu finden.
- Was ist die Matrixdarstellung des Dichteoperators in der Basis  $\{|x\rangle, |y\rangle\}$  mit  $|x\rangle = \frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}}$  und  $|y\rangle = \frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}}$ ?
- Das System durchläuft eine Apparatur, welche nur die Zustände  $|1\rangle$  durchlässt (z.B. eine Stern-Gerlach-Apparatur). Wie sieht der Dichteoperator des Systems nach Verlassen der Apparatur aus?