

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

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

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

Allgemein  $\langle \mathcal{P} | \hat{\rho} | \mathcal{P} \rangle = \sum_n \langle n | \mathcal{Z}^{(i)} \rangle \langle \mathcal{Z}^{(i)} | n \rangle = \sum_n \langle \mathcal{Z}^{(i)} | n \rangle \langle n | \mathcal{Z}^{(i)} \rangle = \langle \mathcal{Z}^{(i)} | \mathcal{Z}^{(i)} \rangle = 1$

aufgrund der Vollständigkeit der Basis.

Damit wird auch wieder die Norm  $\langle \mathcal{P} | \hat{\rho} | \mathcal{P} \rangle = \sum_i p^{(i)} \langle \mathcal{P} | \hat{P}_{\mathcal{Z}^{(i)}} | \mathcal{P} \rangle = \sum_i p^{(i)} = 1$ .

Da  $\hat{\rho}^2 = \hat{P}_{\mathcal{Z}^{(i)}}$  haben wir einen reinen Zustand, wenn  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ , also  $\langle \mathcal{P} | \hat{\rho}^2 | \mathcal{P} \rangle = 1$ .

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

$$\Rightarrow \langle \mathcal{P} | \hat{\rho}^2 | \mathcal{P} \rangle = \sum_n \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \langle n | \mathcal{Z}^{(i)} \rangle \langle \mathcal{Z}^{(i)} | \mathcal{Z}^{(j)} \rangle \langle \mathcal{Z}^{(j)} | n \rangle$$

$$= \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \langle \mathcal{Z}^{(i)} | \mathcal{Z}^{(j)} \rangle \sum_n \langle \mathcal{Z}^{(j)} | n \rangle \langle n | \mathcal{Z}^{(i)} \rangle = \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \langle \mathcal{Z}^{(i)} | \mathcal{Z}^{(j)} \rangle \langle \mathcal{Z}^{(j)} | \mathcal{Z}^{(i)} \rangle$$

$$= \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} \underbrace{(\langle \mathcal{Z}^{(i)} | \mathcal{Z}^{(j)} \rangle)^2}_{< 1 \text{ für } i \neq j}$$

$$\Rightarrow \langle \mathcal{P} | \hat{\rho}^2 | \mathcal{P} \rangle < \sum_{i,j} p^{(i)} p^{(j)} = 1 \Rightarrow \text{im gemischten Zustand } \langle \mathcal{P} | \hat{\rho}^2 | \mathcal{P} \rangle < \langle \mathcal{P} | \hat{\rho} | \mathcal{P} \rangle = 1$$

Eigenschaften von  $\hat{\rho}$ :

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

$$\langle \mathcal{P} | \hat{\rho} | \mathcal{P} \rangle = 1 \text{ Norm. } \langle \mathcal{P} | \hat{\rho}^2 | \mathcal{P} \rangle = 1 \text{ im reinen, } \langle \mathcal{P} | \hat{\rho}^2 | \mathcal{P} \rangle < 1 \text{ im gemischten Zustand}$$

$$\hat{\rho} \text{ ist positiv definit, also } \langle \mathcal{P} | \hat{\rho} | \mathcal{P} \rangle \geq 0 \forall | \mathcal{P} \rangle.$$

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

$$W_n = \sum \langle u| \rho^{(t)} \rangle \langle \rho^{(t)} | u \rangle = \langle u | \hat{\rho} | u \rangle$$

Der Erwartungswert von  $\hat{A}$  wird dann  $\bar{A} = \sum A_n W_n$

Das heißt  $\bar{A} = \sum A_n \langle u | \hat{\rho} | u \rangle = \sum \langle u | \hat{\rho} A_n | u \rangle = \sum \langle u | \hat{\rho} \hat{A} | u \rangle$ .

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

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

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

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

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

Für Basis  $\{|n\rangle\}$  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 unendlich vielen Dirs. Ist die gewählte Basis aus Eigenzuständen von  $\hat{H}$  aufgebaut, dann gilt

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

$\Rightarrow$  periodische Bewegungen im Phasenraum. T. allg. sind die Energieerwartwerte nicht konstant, es entsteht eine charakteristische Bewegung.

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

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_i |\rho^{(i)}\rangle \langle \rho^{(i)}| = \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial t} |\rho^{(i)}\rangle \langle \rho^{(i)}| + |\rho^{(i)}\rangle \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho^{(i)}| \right] = \sum_i \left[ \frac{i}{\hbar} \hat{H} |\rho^{(i)}\rangle \langle \rho^{(i)}| - |\rho^{(i)}\rangle \langle \rho^{(i)}| \frac{i}{\hbar} \hat{H} \right] = \frac{i}{\hbar} [\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}]$$

Statisches Fall, wenn Kovariator verschwindet, also  $\vec{\sigma} = \vec{\sigma}(\vec{H})$ , analog zum klassischen Fall.

$$\Rightarrow \vec{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\sigma} = [\vec{H}, \vec{\sigma}] \text{ v. N. - G.}$$

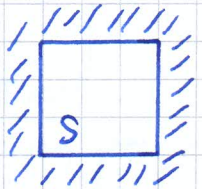
2. Mikrokannisches Ensemble

Wir definieren einen Makrozustand  $M$  durch Angabe thermischer (Energie  $E$  oder Temperatur  $T$ ) ~~und~~ <sup>Größen</sup> und der verallgemeinerten Arbeit, welche wir aus der infinitesimalen Beträge  $\vec{p}; dx$  erhalten.

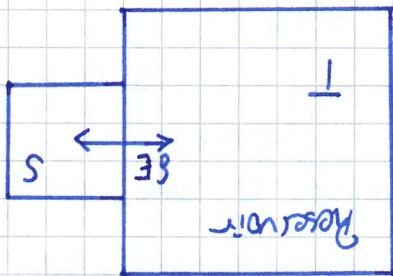
Bsp.:

- Kraft  $\rightarrow$  Druck  $\rightarrow p$
- Chem. Potential  $\mu$  Spannung  $\rightarrow F$
- magnet. Feld  $H$  magnet. Feld  $H$
- Ausdehnung  $\rightarrow$  Volumen  $V$
- Teilchenzahl  $N$  Länge  $L$
- Magnetisierung  $M$

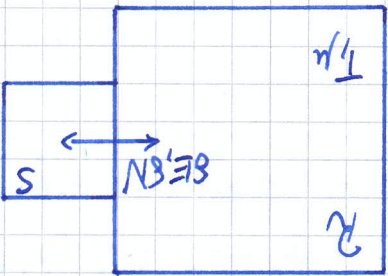
In folgender Tabelle betrachte wir drei Klassen von Systemen:



Mikrokannisches System: mechanisch & adiabatisch  
 isoliert: Energie  $E$  & Auslenkung  $X$   
 $M \equiv (E, X)$   
 sind festgelegt:



Kannisches System: System  $S$  im thermischen Kontakt mit grossen Reservoir  $R$ , welches ein Temperatur  $T$  vorgibt.  $E$  wird zwischen  $R$  &  $S$  ausgetauscht:  $M \equiv (T, X)$



Grosskannisches System: Energie & Teilchen können mit dem Reservoir ausgetauscht werden. Chem. Potential  $\mu$  wird vorgegeben:  $M \equiv (T, \mu, X)$ .  
 Temperatur sind durch Reservoir

In mikrokanonischer System ist also die Energie (innere Energie) des Systems vorgegeben. Das dem Makrozustand  $M = (E, X)$  entsprechenden Ensemble heuzt sich also auf einer Hyperfläche konstantes Energie im Phasenraum. Nehmen wir an, dass sich das System in einem stabilen oder Gleichgewichtszustand befindet, so wird die Wahrscheinlichkeitsdichte ("statistische Verteilungsfunktion") an  $\tilde{\rho}(F) = \frac{1}{\tilde{\Omega}} \delta(H(F) - E)$  Tilde: spätes kommt eine Auskallierung

H ist die klassische Hamiltonfunktion des Systems:  $\{\tilde{\rho}(F), H(F)\} = 0$ .  $\tilde{\Omega}$  ist das Normierungsfaktor (Zustandssumme).  
 In QM System haben wir analog

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

Normierung:  $\int \delta(F) dF = 1$   $\hat{\rho} = 1$   $\hat{\rho} = 1$

In QM System erhalten wir die Normierung als  $\tilde{\Omega} = \int \delta(\hat{H} - E)$ . Jedes Zustand mit Energieeigenwert  $E$  trägt zu  $\tilde{\Omega}$  bei. Durch Integration folgt  $\int_{E+\Delta E/2}^{E-\Delta E/2} \tilde{\Omega} dE = \int_{E+\Delta E/2}^{E-\Delta E/2} \delta(\hat{H} - E) dE$

Als Basis wählen wir die Eigenzustände  $|n\rangle$  von  $\hat{H}$  mit Eigenwerten  $E_n$ :  $\tilde{\Omega} dE = \sum_n \int_{E+\Delta E/2}^{E-\Delta E/2} \delta(E_n - E) dE = \Delta N_{zustände}(\Delta E, E)$

$\Delta N_{zustände} = \{ \# \text{ Zustände im Intervall } \Delta E \text{ um } E \}$   
 Division durch  $\Delta E$  und Grenzübergang  $\Delta E \rightarrow 0$ :

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

Dieser Bergang soll nun auf den klassischen Fall übertragen werden.

Wir fordern also, dass  $Z_{\text{w. l. n.}} = \int \delta(H(\vec{r}) - E) d\vec{r}$

$$\tilde{Z}_{\text{w. l. n.}} dE = \int_{E+\Delta E/2}^{E-\Delta E/2} \delta(H(\vec{r}) - E) dE = \Delta V_r(\Delta E, E)$$

$\Delta V_r(\Delta E, E) = \int_{\text{Flächenvolumen}} \text{zwischen Hyperflächen } H(\vec{r}) = E \pm \Delta E/2$

Wie viele QM Zustände haben Energieeigenwerte in  $[E - \Delta E/2, E + \Delta E/2]$ , wenn das klassische System im Volumen  $\Delta V_r$  liegt? Wir benutzen dazu die Boltzmann Quantisierungshypothese (quasi-klassische Näherung des QM Systems).

Bei einem Freiheitsgrad ist die Quantisierungshypothese  $\int p(x) dx = 2\pi\hbar (n + 1/2)$  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  $\Rightarrow N_{\text{zustand}} = \Delta V_r(\Delta E, E) / \Delta \Gamma_{\text{quant}}$ .

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

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

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

$$\tilde{Z}_{\text{w. l. n.}} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta V_r(\Delta E, E)}{\Delta E} = N^{3N} N! \frac{dN_{\text{zustand}}}{dE}$$

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

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

Damit haben wir  $Z_{\text{w. l. n.}} = \int \delta(H(\vec{r}) - E) d\vec{r}$  als mikrokanonische Zustandssumme und

$$Z_{\text{w. l. n.}} = \int \delta(H(\vec{r}) - E) \frac{d\vec{r}}{h^{3N} N!}$$

als mikrokanonisches Zustandsintegral.

Wir haben also die Normierung

$$\int g(\vec{\Gamma}) \frac{d\vec{\Gamma}}{\Omega_N N!} = 1, \text{ wobei } g(\vec{\Gamma}) = \frac{\delta(H(\vec{\Gamma}) - E)}{\Omega_{\text{wilm}}}$$

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

Mittelwerte physikalischer Observablen sind demnach

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

In Nichtgleichgewicht

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

In  $\Omega_M$  Fall entspricht mit der Spurbildung.

des Makrozustand des Systems hängt wie gewöhnlich von weniger Zustandsgrößen ab. Wir werden hauptsächlich die innere Energie  $E$ , das Volumen  $V$  und die Teilchenzahl  $N$  betrachten. In diesen Sinn ist  $\Omega_{\text{wilm}} = \Omega_{\text{wilm}}(E, V, N)$ .

### 2.1. Die Entropie.

Shannon Informationsentropie: Mass für die Unbestimmtheit von Informationen.  $X = \{\text{Menge von Ereignissen}\}$  mit Index  $\alpha = 1, 2, \dots, N$  und Wahrscheinlichkeit  $p_\alpha$

$$U_\alpha = \left[ \text{Unbestimmtheit} \right]_\alpha = \frac{1}{p_\alpha}$$

Münzwurf mit  $M$  Münzen. Walsch., dass  $0 \leq \alpha \leq M$  -mal "Kopf" auftritt:  $p_\alpha = \frac{1}{2^M} \binom{M}{\alpha} \Rightarrow U_\alpha = 2^M \binom{M}{\alpha}^{-1}$

$$U_0 = U_M = 2^M \text{ am grössten, } U_{M/2} = \frac{2}{2^M} \text{ am kleinsten.}$$

Lowt Shannon wollen wir eine Funktion  $f$  finden, die unabh. von  $M$  und  $\alpha$  sein soll & ein Mass für das Informationsdefizit sein soll:

$$I_\alpha = f(U_\alpha).$$