

STATISTISCHE PHYSIK

Thomas Nattermann

Wintersemester 2009



Ludwig Boltzmann 1844-1906

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Vorbemerkungen | 2 |
| 1.1 | Stellung und Aufgaben der Statistischen Physik | 2 |
| 1.2 | Zur Geschichte des Statistischen Physik | 3 |
| 1.3 | Liste von verwendeten Symbolen | 6 |
| 2 | Boltzmanns Zugang zur Statistischen Physik | 11 |
| 2.1 | Klassische Mechanik | 11 |
| 2.2 | Mikro- und Makrovariable, thermisches Gleichgewicht | 18 |
| 2.3 | Die Boltzmann-Entropie | 26 |
| 2.4 | Gleichgewichtsfluktuationen | 31 |
| 2.5 | Quantenmechanische Formulierung | 35 |
| 2.6 | Die Temperatur, Anschluß an die Thermodynamik | 45 |
| 2.7 | Aufgaben | 49 |
| 3 | Gibbssche Ensemble-Theorie | 57 |
| 3.1 | Feine und grobe Dichte | 57 |
| 3.2 | Die Gibbssche Entropie | 59 |
| 3.3 | Quantenmechanische Formulierung | 62 |
| 3.4 | Aufgaben | 65 |

| | |
|---|------------|
| <i>INHALTSVERZEICHNIS</i> | 1 |
| 4 Gleichgewichtsensemble | 69 |
| 4.1 Das mikrokanonische Ensemble | 69 |
| 4.2 Das kanonische Ensemble | 76 |
| 4.3 Das großkanonische Ensemble | 84 |
| 4.4 Verallgemeinerte kanonische Verteilungen | 88 |
| 4.5 Die Positivität der Temperatur | 90 |
| 4.6 Aufgaben | 92 |
| 5 Ideale Gase | 95 |
| 5.1 Klassische ideale Gase | 95 |
| 5.2 Ideale Quantensysteme | 100 |
| 5.3 Zustandsgleichungen für ideale Quantensysteme | 102 |
| 5.4 Bose-Kondensation | 105 |
| 5.5 Photonen im Strahlungshohlraum | 110 |
| 5.6 Freie Fermionen bei tiefen Temperaturen | 114 |
| 5.7 Zusammenfassung der Resultate für ideale Quantengase | 117 |
| 5.8 Aufgaben | 125 |
| 6 Wechselwirkende Systeme | 129 |
| 6.1 Cluster- und Virial-Entwicklung für ein klassisches Gas | 129 |
| 6.2 Die Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus | 136 |
| 6.3 Die Renormierungsgruppenmethode | 142 |
| 6.4 Aufgaben | 146 |

Kapitel 1

Vorbemerkungen

1.1 Stellung und Aufgaben der Statistischen Physik

Bei der Beschreibung physikalischer Systeme haben wir bisher folgende “**mikroskopische Theorien**” kennengelernt.

(i) klassische Theorien (deterministisch)

Mechanik: *Lagrange-, Hamiltonformalismus*, exakte Lösungen beschränkt auf wenige Freiheitsgrade (Dreikörperproblem schon nicht mehr exakt lösbar), Beschreibung von Gasen oder Festkörpern mit $10^{20} - 10^{23}$ Freiheitsgraden (FG) mittels der Lösung von Bewegungsgleichungen ist hoffnungslos (Molekulardynamik $\leq 10^9$ FG).

Elektrodynamik: Elektromagn. Felder erhalten ∞ viele FG oder besser $(L/\lambda_c)^3$,

Comptonwellenlänge $\lambda_c = \frac{h}{mc} \approx 2.4 \cdot 10^{-10} \text{cm} \rightarrow 10^{31} \text{FG/cm}^3$

lineare Theorie, daher Lösung durch Superposition möglich, aber Wechselwirkung mit Materie \rightarrow effektiv nichtlinear.

Selbst wenn wir im Prinzip die Bewegungsgleichungen lösen könnten, sind die Anfangsbedingungen unbekannt (deterministisches Chaos: starke Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen).

(ii) Quantentheorie (Q-Mechanik, Q-Elektrodynamik)

dem Wesen nach eine statistische Theorie: Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, bei Messung ein bestimmtes Ergebnis zu bekommen. Lösung der Schrödingergleichung für 10^{20}

wechselwirkende FG ebenfalls hoffnungslos.

Ziel der **Statistischen Physik** ist die Erklärung der *makroskopischen Eigenschaften* (Druck, spezifische Wärme, Leitfähigkeiten etc.) von Vielteilchensystemen, ausgehend von der mikroskopischen Beschreibung, insbesondere von solchen Größen und Begriffen wie "Wärme", "Temperatur", "thermisches Gleichgewicht" etc, die zwar von Menschen erfahr- und beobachtbar sind, aber in den mikroskopischen Theorien bisher nicht vorkommen. Zunächst sieht dieser Versuch hoffnungslos aus, es stellt sich aber heraus, daß der scheinbare Nachteil, viele ($\sim 10^{20}$) FG beschreiben zu wollen, hier ein Vorteil ist: Für das makroskopische Verhalten kommt es nicht auf die Details der vielen schnellen Variablen an, nur die langsamen Variablen, insbesondere die Erhaltungsgrößen, spielen eine wichtige Rolle.

Zur Statistischen Physik gehören:

- i. Statistische (Quanten-) Mechanik, (Quanten-) Elektrodynamik
- ii. Theorie ungeordneter Festkörper (es existieren fest im Festkörper eingebaute Verunreinigungen, die statistisch verteilt sind) Theorien neuronaler Netze, der präbiologischen Evolution von Molekülen etc.
- iii. Quantenmechanik in Pfadintegraldarstellung ($\leftrightarrow i\hbar\beta$)

1.2 Zur Geschichte des Statistischen Physik

17. Jahrhundert (*Ferdinand II*): quantitative Messung der Temperatur (Alkoholthermometer)

18. Jahrhundert *Celsius*: Temperaturskala

Josef Black (1728–1799): erste exp. Untersuchungen zum Wärmegleichgewicht sich berührender Körper

1738 *Bernoulli*: $p \sim nmv^2$

1802 *Gay-Lussac* (1778–1850): Wärmeausdehnung der Gase (latente Wärme, Wärme als elastische Flüssigkeit)

Benjamin Thompson (Graf Rumford) (1753–1814): Wesensgleichheit von mechanischer und Wärmeenergie

1822 *J.B.J. Fourier* (1768–1830): Wärmeleitungsgleichung

1824 *N.L.S. Carnot*: Arbeitsfähigkeit der Wärme, reversible Kreisprozesse

- 1841 *J.P. Joule*: $Q \sim I^2 R t$ (vom Strom produzierte Wärmemenge)
- 1842–45 *J.R. Mayer*: Äquivalenz von Wärme und Arbeit, Energieerhaltungssatz
- 1847 *H.v. Helmholtz*: modernere Form des Energieerhaltungssatzes (1. Hauptsatz)
- 1848 *W. Thomson (Lord Kelvin)*: Definition der thermodynamischen Temperaturskala über Carnot-Prozeß
- 1850 *W. Thomson + H. v. Helmholtz*: 2. Hauptsatz der Thermodynamik
- 1857 *R. Clausius*: Herleitung der Zustandsgleichung für ideale Gase, mittlere freie Weglänge
- 1860 *J.C. Maxwell*: Maxwellsche-Geschwindigkeitsverteilung
- 1865 *R. Clausius*: "Entropie", Neuformulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik
- 1868–71 *L. Boltzmann*: Verallgemeinerung der Maxwell-Verteilung
- 1872 *L. Boltzmann*: H-Theorem
- 1873 *van der Waals*: Zustandsgleichung realer Gase
- 1876 *L. Boltzmann*: Transportgleichung
- 1876 *J.W. Gibbs*: thermodynamische Potentiale
- 1877 *L. Boltzmann*: $S = k \ln W$ (in Worten): statistische Deutung der Entropie
- 1876/96/1909 *Loschmidt, Zermelo, Mach, Ostwald*: Kritik an der molekularen Basis der kinetischen Gastheorie Boltzmanns: reversible Gleichungen, Poincarésches Wiederkehrtheorem scheinbar nicht vereinbar mit der Irreversibilität makroskopischen Verhaltens.
- 1894 *W. Wien*: Strahlung schwarzer Körper
- 1900 *M. Planck*: Strahlungsgesetz
- 1904/11 *W. Nernst/M. Planck*: 3. Hauptsatz der Thermodynamik
- 1911 *Ehrenfest*: begriffliche Grundlage der Quantenstatistik
- 1916/17 *Chapman/Enskog*: Erweiterung der Boltzmann-Gleichung
- 1924 *Bose/A. Einstein*: Bose-Einstein-Statistik
- 1925/26 *W. Pauli/E. Fermi*: Fermi-Dirac-Statistik
- 1931 *L. Onsager*: Theorie irreversibler Prozesse

1937 *L. Landau*: Theorie der Phasenübergänge, Erweiterung auf Supraleiter mit *Ginzburg*
1950

1943 *Chandrasekhar, Fowler*: Anwendung stochastischer Methoden in Physik und Astronomie

1944 *L. Onsager*: exakte Lösung des 2D Isingmodells (einfaches Modell für Magnetismus und andere kooperative Phänomene)

1956 *Bardeen, Cooper, Schrieffer*: Erklärung der Supraleitung als Bosekondensation

1956–58 *Landau*: Theorie der Fermiflüssigkeiten

Seit ca. 1960 *Matsubara, Abrikosov, Gorkov, Dzyaloshinskii...*: Anwendung quantenfeldtheoretischer Methoden in der Statistischen Physik

1966 *Kubo*: Fluktuations–Dissipations–Theorem

Seit ca. 1970– *Haken, Prigogine...* Strukturbildung fern ab vom Gleichgewicht

Wilson, Fisher, Wegner,...: Renormierungsgruppenmethode für stark korrelierte Systeme *Flory, de Gennes...* Behandlung von Polymeren, Flüssigkristallen... mit statistischen Methoden
Hawking–Verdampfung Schwarzer Löcher,

Seit ca. 1975 *Hopfield, Amit,...* Theorie neuronaler Netzwerke

Seit ca. 1985 *Bouchaud, ...* Anwendung von Methoden der Statistischen Physik in der Ökonomie („Phynance,,)

1.3 Liste von verwendeten Symbolen

| | |
|------------------------------------|--|
| A | Arbeit |
| A | Druckkorrekturparameter für vdW-Gas |
| \mathcal{A} | Oberfläche |
| \vec{A} | Vektorpotential |
| \hat{A} | hermitescher Operator |
| A_l | Virialkoeffizient |
| $A(\vec{X}(t), t)$ | Funktion von \vec{X} , Observable |
| a | mittlerer Teilchenabstand |
| \tilde{a} | renormierte Gitterkonstante |
| B | Volumenkorrekturparameter für vdW-Gas |
| \vec{B} | Magnetfeld |
| B_l | Beitrag aller l -Teilchencluster |
| C | spezifische Wärme |
| C_p | Wärmekapazität bei konstantem Druck |
| C_V | Wärmekapazität bei konstantem Volumen |
| C_α^i | Konzentration der Komponente i in Phase α |
| c | Lichtgeschwindigkeit |
| c_i | Clusterintegral des i -ten Clusters |
| c_N | Gibbs-Faktor |
| c_N^* | Gibbs-Faktor für Super- Γ -Raum |
| d | Dimension |
| E | Gesamtenergie |
| \mathbf{E} | elektr. Feld |
| $E_0 = \mathcal{H}(p, q)$ | Energie eines abgeschl. mech. Systems |
| e_i | Zahle der Punkte im i -ten Cluster |
| F | freie Energie |
| F_{rot} | Rotationsanteil der freien Energie |
| F_{vib} | Vibrationsanteil der freien Energie |
| $\hat{F}(1/T, N, V)$ | Massieu Funktion |
| f | Zahl der Freiheitsgrade |
| $f_{ij} = \exp(-\beta U_{ij}) - 1$ | Faktor $\hat{=}$ Clusterverbindungsline |
| G | Gravitationskonstante |
| $G(T, N, p)$ | Gibbssches Potential, freie Entropie |
| $\tilde{G}(1/T, N, p/T)$ | Gibbs freie Energie |
| \mathcal{G} | unvollständige magnetische freie Enthalpie |
| $g_i = \omega_i/h^3$ | Entartung, Zahl der Mikrozustände in einer Zelle i |
| $g(E_n)$ | Entartung des Energiewertes E_n |
| \mathbf{H} | Magnetfeld |
| \hat{H} | Hamiltonoperator |
| H_i | äußeres Feld bei Ising-Modell |
| H_i^{MF} | Molekularfeld bei Ising-Modell |
| $H(S, N, p)$ | Enthalpie |
| \mathcal{H}^{MFA} | Molekularfeld-Hamiltonian |
| $\mathcal{H}(q, p, t)$ | Hamilton-Funktion |
| h | Plancksche Konstante |
| $h = H/T$ | reduziertes äußeres Feld bei Ising-Modell |
| $\hbar = h/(2\pi)$ | Plancksches Wirkungsquantum |
| J, J_{ij} | Kopplungskonstante für Ising-Modelle |
| $J(T, \mu, V)$ | Planck-Massieusche Funktion |
| $J(\vec{X}, M)$ | Indikatorfunktion |
| \hat{J}_E | Indikator auf Zustände zwischen E und $E + \Delta E$ |
| \hat{J}_M | Indikatoroperator |
| \hat{J}_\pm | symmetrisierender Operator |
| $K = J/T$ | Kopplungskonstante bei Ising-Modell |
| $K_c = J/T_c$ | Kopplungskonstante am Phasenübergangspunkt |
| K_S | adiabatische Kompressibilität |
| K_T | isotherme Kompressibilität |
| $K(t)$ | kosmische Krümmung |
| k | Zahl der Komponenten eines Systems |
| k_B | Boltzmann-Konstante |

| | |
|---|---|
| $L(q, \dot{q}, t)$ | Lagrange-Funktion |
| $\mathcal{L}_0 = \mathcal{L}(p, q)$ | Drehimpuls |
| L_s | Schwarzschild-Radius |
| L_u | Größe des sichtbaren Universums |
| \mathbf{l} | Drehimpuls |
| $l_p = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^3}}$ | Planck-Länge |
| M | Makrozustand |
| \mathbf{M} | Magnetisierung |
| \tilde{M}, \tilde{N}_i | M und N_i im thermischen Gleichgewicht |
| \mathcal{M}_{total} | Gesamtzahl der möglichen beobachtbaren Makrozustände |
| m | Masse von Teilchen |
| m_i | Zahl des i -ten Cluster in N -Punkte-Graph |
| $m_i = \langle S_i \rangle$ | Spinmittelwert |
| $m_p = \sqrt{\frac{\hbar c}{G}}$ | Planck-Masse |
| N | Gesamtteilchenzahl |
| N_i | Besetzungszahl einer Zelle im μ -Raum, Teilchenzahl |
| $\mathcal{N}_M(t)$ | Zahl der Ensemble im Makrozustand M |
| $n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \leftarrow N_i/\omega_i$ | Teilchendichte im μ -Raum |
| n_0 | Zahl der Teilchen im Grundzustand |
| n_α | Zahl der Teilchen im Zustand $ \alpha\rangle$ |
| $O(\vec{X}(t), t)$ | Observable im Phasenraum |
| O_i | Makroobservable |
| \hat{O}_i | Makrooperator |
| p | Druck |
| \mathbf{P} | Polarisation |
| \hat{P} | Permutationsoperator |
| $P_0 = P(p, q)$ | Impuls |
| p_c | kritischer Druck |
| p_i, \mathbf{p} | verallgemeinerte Impulse |
| p_r | Impuls der Relativbewegung |
| $p(\varepsilon)$ | Einteilchenzustandsdichte |
| $p_\nu = n_\nu/N$ | Wahrscheinlichkeit eine Kopie im reinen Zustand $ X_\nu\rangle$ zu finden |
| Q | Wärmeenergie |
| Q_1 | Gesamtheit der inneren Freiheitsgrade |
| $Q(T, V, N)$ | Konfigurationsintegral |
| q_i, \mathbf{q} | verallgemeinerte Koordinaten |

| | |
|--|---|
| R | Zahl der Phasen in System |
| $R(t)$ | kosmischer Skalenfaktor |
| $S(E, N, V)$ | Entropie |
| $S_B(M)$ | Boltzmann-Entropie |
| S_{Ens} | Entropie eines Ensembles |
| $S_G = S$ | Gibbssche Entropie |
| S_i | Spinwert |
| S_i | Symmetriezahl des i -ten Clusters |
| T | Temperatur |
| T_c | kritische Temperatur |
| T_i | Inversionstemperatur bei Joule-Thomson-Prozeß |
| $t(A)$ | Aufenthaltszeit in Gebiet A in Γ |
| $t(M)$ | Aufenthaltszeit von $\vec{X}(t)$ in $\Gamma(M)$ |
| U_N | Hilbertraum |
| $U(r)$ | Wechselwirkungsenergie von Molekülen oder Atomen |
| $u(\omega)$ | Energiedichte von Strahlung |
| V | Volumen |
| v_c | kritisches Volumen |
| $v = V/N$ | Volumen pro Teilchen |
| $W(M)$ | statistisches Gewicht |
| $w(E)$ | Wahrscheinlichkeitsverteilung für Energie |
| $w(M)$ | Wahrscheinlichkeit der Funktion in Zustand M |
| $\vec{X} \in \Gamma$ | Vektor im Phasenraum ($d = 2f$) |
| $ X_\nu\rangle$ | Zustandsvektor in U_N mit ν Satz von Quantenzahlen |
| $x = \varepsilon_{\hbar/a}/T$ | dimensionslose Größe für Quantenfall |
| Z_1 | Einteilchen-Zustandssumme |
| $Z^{(gk)}(T, \mu)$ | großkanonische Zustandssumme |
| $Z_N^{(k)}(T, N)$ | kanonische N -Teilchen Zustandssumme |
| $Z_N^{(mk)}(E, N)$ | mikrokanonische N -Teilchen Zustandssumme |
| z | Zahl der nächsten Nachbarn |
| $z = \exp(\mu/T)$ | Fugazität |
| α_p | Koeffizient der isobaren Wärmeausdehnung |
| α_S | Koeffizient der adiabatischen Wärmeausdehnung |
| α, β | Lagrange-Multiplikatoren |
| $\alpha, \beta, \delta, \gamma, \nu$ | kritische Exponenten |
| $\alpha_{\text{exp}}, \beta_{\text{exp}}, \delta_{\text{exp}}, \gamma_{\text{exp}}$ | experimentelle kritische Exponenten |
| $\alpha_{\text{MF}}, \beta_{\text{MF}}, \delta_{\text{MF}}, \gamma_{\text{MF}}, \nu_{\text{MF}}$ | kritische Molekularfeldexponenten |
| $\alpha_{2D}, \beta_{2D}, \delta_{2D}, \gamma_{2D}$ | kritische Exponenten in 2 Dimensionen |
| $\beta = 1/k_B T$ | inverse Temperatur |
| β_i | Lagrange-Parameter |
| β_ν | Druckkoeffizient |
| $\Gamma(M)$ | zum Makrozustand M gehörender Teil des Phasenraums |
| $ \Gamma(M) $ | Volumen von $\Gamma(M)$ |
| Γ^s | Super- Γ -Raum |
| Γ_{total} | gesamter von $\vec{X}(t)$ erreichbarer Teil des Phasenraums (bei $H = E \quad \Gamma_{\text{total}} = \Omega$) |
| $ \Gamma^s(\mathcal{N}_{M1}, \dots, \mathcal{N}_{Mi}) $ | Volumen von Γ^s |
| $d\Gamma = dq_1 \dots dp_f$ | Phasenraumvolumenelement |

| | |
|---|--|
| ε_F | Fermienergie |
| $\tilde{\varepsilon}_F$ | Fermienergie des relativistischen Falles |
| ε_i | Energie eines Teilchens in ω_i |
| $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ | Energiedichte im μ -Raum |
| $\varepsilon_l^{\text{rot}}$ | Energieeigenwert der Rotation |
| $\varepsilon_n^{\text{vib}}$ | Energieeigenwert der Vibration |
| ε_p | Energie von Teilchen mit Impuls p |
| $\varepsilon_Q^{\text{int}}$ | Energieanteil aus inneren Freiheitsgraden |
| ε_α | Energie von Teilchen im Zustand $ \alpha\rangle$ |
| $\varepsilon_{\alpha\beta}$ | Deformationstensor |
| $\zeta(x)$ | Riemannsche Zeta-Funktion |
| η | Ordnungsparameter |
| $\eta_c, \eta_{\text{Carnot}}$ | Wirkungsgrad des Carnotprozesses |
| θ_r | Energiefaktor bei Rotation |
| θ_v | Energiefaktor bei Vibration |
| λ_β | thermische de-Broglie Wellenlänge |
| λ_c | Comptonwellenlänge |
| $\tilde{\lambda}_\beta$ | de Broglie-Wellenlänge für relativistische Teilchen |
| μ | chemisches Potential |
| ν | Frequenz |
| ξ | Korrelationslänge |
| $\hat{\rho}$ | Dichtematrix, Dichteoperator |
| $\tilde{\hat{\rho}}$ | grobe Dichtematrix |
| $\rho(\vec{X})$ | Ensemble-Dichte im Phasenraum |
| $\rho(\vec{X}, t)$ | feine Ensemble-Dichte im Phasenraum |
| $\tilde{\rho}(\vec{X}, t)$ | grobe Ensemble-Dichte im Phasenraum |
| $\rho^{(k)}$ | kanonische Dichte |
| $\tilde{\rho}^{(mk)}$ | mikrokanonische grobe Dichte |
| $\hat{\rho}^{(gk)}$ | großkanonische Ensembledichteoperator |
| $\hat{\rho}^{(mk)}$ | mikrokanonische Dichteoperator |
| σ | Oberflächenspannung |
| σ_{SB} | Stefan-Boltzmann-Konstante |
| $\sigma_{\alpha\beta}$ | Spannungstensor |
| τ | reduzierte Temperatur |
| χ | magnetische isotherme Suszeptibilität |
| Ω | $\mathcal{H} = E$ Hyperfläche im Phasenraum |
| $\omega = 2\pi\nu$ | Kreisfrequenz |
| $\omega(E)$ | Flächeninhalt der $\mathcal{H} = E$ -Hyperfläche im Phasenraum |
| $\omega^*(E) = \omega(E)(c_N/h^l)$ | mikrokanonische Zustandsdichte |
| ω_i | Volumen einer Zelle im μ -Raum ($d = 6$) |
| ψ_X | Wellenfunktion |
| $\tilde{\Phi}$ | thermodynamisches Potential, Kumulantenerzeugende |
| $\varkappa = C_p/C_V$ | Exponent für Poissonsche Adiabatangleichung |

Kapitel 2

Boltzmanns Zugang zur Statistischen Physik

2.1 Klassische Mechanik

In der Mechanik haben wir verschiedene Beschreibungsmöglichkeiten für den Zustand eines Systems mit f Freiheitsgraden kennengelernt.

Grundlage des **Lagrange-Formalismus** ist die *Lagrangefunktion*, eine Funktion der verallgemeinerten Koordinaten q_1, \dots, q_f (die wir zusammenfassend als q notieren) und der Geschwindigkeiten $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f$ (kurz \dot{q}), die im allgemeinen explizit von der Zeit abhängt: $L = L(q, \dot{q}, t)$. Die Bewegung wird durch die *Euler-Lagrange-Gleichungen*

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

sowie die Anfangsbedingungen $q_i(0) = q_i^0$ und $\dot{q}_i(0) = \dot{q}_i^0$ bestimmt.

Alternativ hierzu existiert der **Hamilton-Formalismus**, bei dem man aus der Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(q, p, t)$, welche von den verallgemeinerten Koordinaten q_i und den kanonisch konjugierten Impulsen $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$ abhängt, die Bewegungsgleichungen $\dot{q}_i = \partial \mathcal{H} / \partial p_i$ und $\dot{p}_i = -\partial \mathcal{H} / \partial q_i$ erhält.

Zusammenhang zwischen Lagrange- und Hamiltonformalismus:

$$\begin{aligned}
 dL &= \sum_{i=1}^f \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_{i=1}^f \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i = \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + p_i d\dot{q}_i \right] \\
 &= \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + d(p_i \dot{q}_i) - \dot{q}_i dp_i \right] \\
 d\left(L - \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i\right) &\equiv -d\mathcal{H} = \sum_{i=1}^f [\dot{p}_i dq_i - \dot{q}_i dp_i] = \sum_{i=1}^f \left[-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dp_i \right].
 \end{aligned}$$

Der **mikroskopische Zustand** eines Systems läßt sich eindeutig durch die Angabe der Werte der kanonischen Variablen zu einem gewissen Zeitpunkt t festlegen. Diese entsprechen den Komponenten des Vektors

$$\vec{X} = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = (q, p)$$

mit $2f$ Komponenten. Wir werden im Folgenden häufig die abkürzende Schreibweise ohne die Indizes für die q_i und p_i verwenden. Dieser Vektor ist ein Element des $2f$ -dimensionalen **Phasenraums**, für den wir das Symbol Γ (und deshalb auch die Bezeichnung „ Γ -Raum“) benutzen wollen: $\vec{X} \in \Gamma$. \vec{X} bezeichnen wir auch als **Phasenpunkt**. Für das Volumenelement bei Integrationen über Teile des Phasenraums führen wir noch eine Abkürzung ein:

$$d\Gamma := dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f.$$

Die zeitliche Entwicklung des Systems findet ihre Entsprechung in der Bewegung von $\vec{X} = \vec{X}(t)$ durch den Phasenraum. Wegen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen gilt

$$\frac{d}{dt} \vec{X}(t) = (\dot{q}, \dot{p}) = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}, -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \right).$$

Da die Angabe des mikroskopischen Zustands $\vec{X}(t)$ zu einem gewissen Zeitpunkt t zusammen mit den Bewegungsgleichungen das Verhalten des Systems für alle Zeitpunkte $t' \neq t$ eindeutig festlegt, ist klar, daß sich **Trajektorien im Phasenraum nicht schneiden** können.

Reversibilität der klass. Mechanik und Elektrodynamik: Bei abgeschlossenen Systemen, bei denen der Hamiltonian nicht explizit von der Zeit abhängt, kann \mathcal{H} in der Form

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^f \frac{1}{2m_i} \left(p_i - \frac{e_i}{c} A_i \right)^2 + V(q_1, \dots, q_f)$$

geschrieben werden. A_i ist die entsprechende Komponente des Vektorpotentials am Ort \mathbf{x}_i des Teilchens l ($i = 1, 2, 3$ bezeichnet die x, y, z -Komponente des Teilchens 1, $i = 4, 5, 6$ die des Teilchens 2 usw.). Entsprechend gilt $A_1 = A_x(\mathbf{x}_1)$, $A_2 = A_y(\mathbf{x}_1)$.

Unter der Transformation $p_i(t) = -p'_i(t')$, $A_i(t) = -A'_i(t')$, $q_i(t) = q'_i(t')$ bleibt \mathcal{H} invariant. Es folgen daher die gleichen Bewegungsgleichungen für die gestrichenen und ungestrichenen Größen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} &= \dot{q}_i(t) = -\frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial p'_i} = -\frac{dq'_i(t')}{dt'} = -\dot{q}'_i(t') \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i(t) = \frac{d}{dt} p'_i(t') = \left(\frac{dt'}{dt}\right) \frac{d}{dt'} p'_i(t') = -\left(\frac{dt'}{dt}\right) \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial q'_i} \\ &\Rightarrow \frac{d}{dt'} p'_i(t') = -\frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial q'_i}\end{aligned}$$

Mit $t' = -t$ gilt daher

$$\begin{aligned}\dot{p}_i(t) &= \dot{p}'_i(t') \\ q'_i(t) &= q_i(-t) \\ \dot{q}_i(-t) &= -\dot{q}'_i(t), \quad t = 0 \quad \dot{q}_i(0) = -\dot{q}'_i(0)\end{aligned}$$

d.h. zu jeder Trajektorie $q_i(t)$ gibt es eine Trajektorie

$$\boxed{q'_i(t) = q_i(-t), \quad p'_i(t) = -p_i(-t)},$$

die sich nur durch die Laufrichtung unterscheidet. Wir haben hierzu annehmen müssen, dass in Gegenwart eines Magnetfeldes $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ auch dieses umgekehrt wird ($\mathbf{A} \rightarrow -\mathbf{A}$).

Betrachten wir die Maxwell'schen Gleichungen

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi\rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

und berücksichtigen, daß sich $\mathbf{j} = \sum_{l=1}^N e_l \dot{x}_l \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_l)$ schreiben lässt ($\mathbf{x}_1 = (q_1, q_2, q_3)$, $\mathbf{x}_2 = (q_4, q_5, q_6), \dots$), dann sieht man, daß der Übergang $\mathbf{B}(t) = -\mathbf{B}'(t')$, $\dot{q}_i(t) = -\dot{q}'_i(t')$, $t' = -t$ die Maxwell'schen Gleichungen invariant lässt. Berücksichtigt man also, daß die elektromagnetischen Felder durch bewegte Ladungen entstehen, dann führt eine Umkehr aller Impulse zum Zeitpunkt $t = 0$ zu einer Umkehr im Durchlauf aller Trajektorien und auch die Richtung des Magnetfelds kehrt sich um. Wird das Magnetfeld von außen erzeugt, muss man das Magnetfeld zusätzlich "von Hand" umdrehen.

Diese Reversibilität der mikroskopischen Bewegungsgleichungen steht im Widerspruch zu unserer Alltagserfahrung, bei der wir eine Umkehrung des Prozesses a - d nicht beobachten.

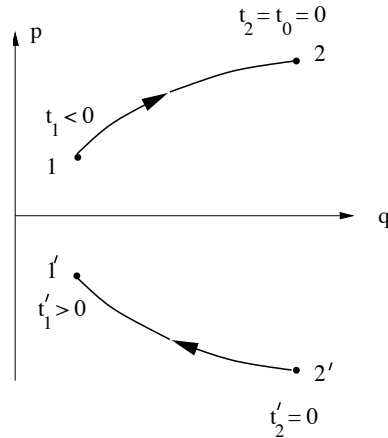


Abbildung 2-1: Zeitumkehrinvarianz

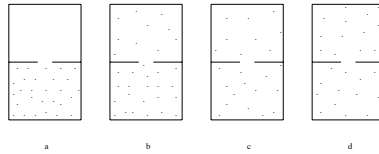


Abbildung 2-2: Irreversible Ausdehnung eines Gases

Erhaltungsgrößen. Für die zeitliche Ableitung einer Funktion $A(\vec{X}(t), t)$ des Zustandes gilt:

$$\frac{d}{dt}A(\vec{X}(t), t) = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} = \{ \mathcal{H}, A \} + \frac{\partial A}{\partial t},$$

wobei rechts die Poissonklammer $\{ \}$ auftritt. A ist eine **Erhaltungsgröße** (oder auch **Bewegungsintegral**), wenn $dA/dt = 0$. Falls A nicht explizit von t abhängt, ist dies gleichbedeutend mit dem Verschwinden der Poissonklammer.

Ein **abgeschlossenes mechanisches System** hat $2f - 1$ **Bewegungsintegrale** (die Lösungen der Bewegungsgleichungen enthalten $2f$ freie Konstanten, da die Bewegungsgleichungen eines **abgeschlossenen** Systems die Zeit nicht explizit enthalten, ist der Zeitnullpunkt t_0 beliebig, d.h. eine Konstante kann in Form einer additiven konstanten Zeit t_0 gewählt werden, daher verbleiben $2f - 1$ Konstanten).

$$q_i = q_i(t + t_0, c_1, \dots, c_{2f-1})$$

$$p_i = p_i(t + t_0, c_1, \dots, c_{2f-1})$$

Nicht alle Bewegungsintegrale (oder Erhaltungsgrößen) sind gleich wichtig, insbesondere findet man sie i.a. nicht. Wichtige Bewegungsintegrale sind die **additiven Erhaltungsgrößen Energie** $E_0 = \mathcal{H}(p, q)$, **Impuls** $\mathbf{P}_0 = \mathbf{P}(p, q)$ und **Drehimpuls** $\mathcal{L}_0 = \mathcal{L}(p, q)$, die aus der **Homogenität der Zeit** (d.h. \mathcal{H} hängt nicht explizit von t ab) bzw. der **Homogenität** und der **Isotropie des Raumes** folgen.

Für die meisten Anwendungen in der statistischen Mechanik sind die Impuls- und Drehimpulserhaltung nicht gegeben, da wir z.B. unter experimentellen Bedingungen Gasatome in einem Behälter, der die Homogenität und Isotropie des Raumes verletzt, einsperren. Es bleibt also die Energieerhaltung, so daß die Trajektorie $\vec{X}(t)$ auf der **Energiefläche** $\mathcal{H}(\vec{X}) = E_0$ liegt.

Determinismus. Durch die Vorgabe der Werte für $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$ zu einem bestimmten Zeitpunkt ist die weitere zeitliche Entwicklung des betrachteten Systems eindeutig festgelegt. Daraus folgt, daß Phasenraumtrajektorien sich nicht schneiden können, denn von einem solchen Schnittpunkt aus wären mehrere Möglichkeiten für die weitere Entwicklung vorhanden.

Die Ensemble-Flüssigkeit, Liouville-Gleichung. Zur Vorbereitung späterer Untersuchungen betrachten wir jetzt nicht mehr ein einzelnes System, sondern eine große Anzahl \mathcal{N} von **Kopien desselben Systems**, welche im Phasenraum je einen Punkt \vec{X}_ν ($\nu = 1 \dots \mathcal{N}$) darstellen. (Wir studieren z.B. das System unter verschiedenen Anfangsbedingungen.) Diese Punkte bewegen sich ganz analog zu nicht wechselwirkenden Flüssigkeitsteilchen, und deshalb spricht man auch von der **Ensemble-Flüssigkeit** (oder kurz vom **Ensemble**).

Bezeichnen wir also mit

$$\mathcal{N}\rho(\vec{X}, t) = \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \delta(\vec{X} - \vec{X}_\nu(t))$$

die Punktdichte (oder Phasendichte) der Ensemble-Flüssigkeit an einem Punkt \vec{X} , wobei der Vorfaktor \mathcal{N} lediglich für die Normierung

$$\int \rho(q_1, \dots, p_f, t) d\Gamma = 1$$

sorgt, so gilt offenbar die **Kontinuitätsgleichung**

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\dot{\vec{X}}\rho) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{\vec{X}} \text{grad}\rho + \rho \text{div}\dot{\vec{X}}.$$

Gradient und Divergenz sind dabei bezüglich $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$ zu bilden.

Aus den Bewegungsgleichungen erhält man

$$\text{div}\dot{\vec{X}} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0$$

Daher folgt für die **substantielle Ableitung** der Dichte $\rho(\vec{X}, t)$, die die **zeitliche Änderung im mitbewegten Bezugssystem** beschreibt,

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{\vec{X}} \text{grad} \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\mathcal{H}, \rho\} = 0$$

wobei wir die Kontinuitätsgleichung benutzt haben. Physikalisch bedeutet dies, daß die Dichte der Ensemble-Flüssigkeit um einen sich bewegenden Phasenpunkt während der

Bewegung konstant bleibt, d.h., die **Ensemble-Flüssigkeit ist inkompressibel**. Dies ist der Inhalt des **Liouville-Theorems**. Die Einfachheit des Resultats folgt aus $\text{div} \vec{X} = 0$, diese Bedingung ist i.a. nicht mehr erfüllt, wenn wir statt der p_i die \dot{q}_i zum Aufspannen des Phasenraumes benutzen. Der Hamiltonische Formalismus ist daher gegenüber dem Lagrange-Formalismus in der Statistischen Physik vorzuziehen.

Ein Volumen im Phasenraum ändert demnach unter dem Fluß zwar im allgemeinen seine Form, aber der Wert des Volumens bleibt konstant. Dieses **„Prinzip der Erhaltung des Phasenvolumens“** läßt sich wie folgt zeigen. Wir betrachten ein kleines Volumenelement $d\Gamma = dq_1 \cdots dp_f$ zum Zeitpunkt t . Zum Zeitpunkt $t' = t + \tau$ hat sich das Volumenelement in das Element $d\Gamma' = dq_1' \cdots dp_f'$ unter der Wirkung der Bewegungsgleichungen entwickelt:

$$q_i' = q_i(t + \tau) = q_i(q(t), p(t), \tau); \quad p_i' = p_i(t + \tau) = p_i(q(t), p(t), \tau)$$

Die Zeitentwicklung der Trajektorie kann als kanonische Transformation angesehen werden. Wir erhalten deshalb

$$d\Gamma' = \frac{\partial(q_1' \cdots p_f')}{\partial(q_1 \cdots p_f)} d\Gamma = d\Gamma$$

$D=1$ bei kanonischer Trf.

. Wir integrieren jetzt über das Ausgangsgebiet Γ_0 und führen dann die obige kanonische

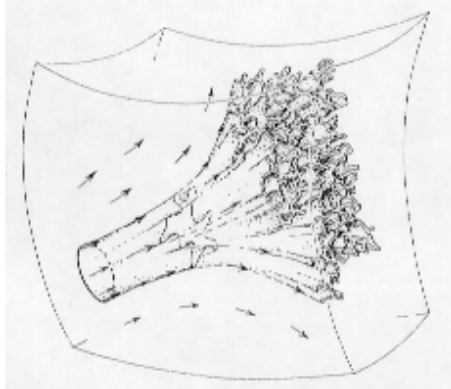


Abbildung 2-3: Ausbreitung eines Volumens im Phasenraum

Transformation aus, bei der sich auch die Grenzen transformieren:

$$|\Gamma_0| = \int_{\Gamma_0} d\Gamma = \int_{\Gamma_t} d\Gamma' = |\Gamma_t| \rightarrow \frac{d}{dt} \int d\Gamma = 0$$

Anschauliche Begründung (für ein kleines Gebiet): Phasenpunkte, die Γ_0 einschließen bewegen sich nach den Hamiltonschen Gleichungen, Trajektorien können sich nicht schneiden \rightarrow Zahl der Phasenpunkte in Γ_0 bleibt konstant, d.h. Γ_0 und Γ_t enthalten dieselbe Anzahl von Punkten. Außerdem bleibt die Dichte konstant: $\rho(q(t), p(t), t) = \rho(q(0), p(0), 0) \rightarrow$ Volumina bleiben gleich.

Daraus ergeben sich sofort einige Folgerungen:

(i) Beispielsweise ist für eine nur von der Dichte abhängige Funktion $F(\rho)$ das Integral über den Phasenraum eine Erhaltungsgröße:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} F(\rho) d\Gamma &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{\Gamma_t} F(\rho(t)) d\Gamma_t - \int_{\Gamma_0} F(\rho(0)) d\Gamma_0 \right] \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{\Gamma_t} F(\rho(0)) d\Gamma_t - \int_{\Gamma_0} F(\rho(0)) d\Gamma_0 \right] = 0. \end{aligned}$$

(ii) Jede Dichteverteilung ρ ist dann und nur dann stationär (nicht explizit zeitabhängig), wenn ρ entlang jeder Trajektorie konstant ist: denn da $\partial\rho/\partial t = -\vec{X} \text{grad}\rho = 0$ folgt $\partial\rho/\partial t = 0$ falls $\text{grad}\rho = 0$. Insbesondere ist jede Verteilung $\rho(\mathcal{H})$, die nur eine Funktion des Hamiltonoperators ist, stationär (obwohl dies nicht die einzigen stationären Verteilungen sind), denn dann gilt $\{\mathcal{H}, \rho\} = 0$ und damit $\partial\rho/\partial t = 0$.

Poincarés Wiederkehrtheorem Wir wollen im Folgenden die Bewegung der Punkte $\vec{X}(t)$ im Phasenraum etwas genauer untersuchen. Dazu nehmen wir an, daß der Flächeninhalt $\omega(E) = \int d\Gamma \delta(E - \mathcal{H})$ der gesamten Hyperfläche $\mathcal{H}(q_1 \dots p_f) = E$ **endlich** ist. Dies ist z.B. der Fall, wenn die Teilchen auf ein räumlich endliches Gebiet beschränkt sind und die Gesamtenergie des Systems begrenzt ist.

Das **Poincarésche Wiederkehrtheorem** sagt dann aus, daß die Phasenraumtrajektorie aus (fast) jedem Ausgangspunkt $\vec{X}_0 = \vec{X}(t_0)$ nach einer hinreichend langen Zeit wieder in eine beliebig kleine Umgebung von \vec{X}_0 zurück gelangt. Die Menge der Punkte, für die diese Aussage **nicht** gilt, hat das Maß Null (d.h. der Flächeninhalt dieser Punktmenge verschwindet).

Zum Beweis betrachten wir ein beliebig gewähltes aber endliches Gebiet B um $\vec{X}_0 = \vec{X}(t_0)$, $\vec{X}_0 \in B$, auf der Hyperfläche $\mathcal{H} = E$. Nach dem Poincarésche Wiederkehrtheorem wird die Trajektorie $\vec{X}(t)$ nach einer endlichen Zeit wieder in das Gebiet B gelangen. Wir wollen jetzt zunächst annehmen, daß das Poincarésche Theorem **nicht** gilt, d.h. daß die Trajektorie nicht nach B zurückgelangt und dann zeigen, daß dies zum Widerspruch zur Eingangsannahme führt. Wir betrachten hierzu die Bewegung der ursprünglich in B liegenden Punkte zu den Zeiten $t_0 + \tau$, $t_0 + 2\tau$, ... diese bilden die Gebiete B_1, B_2, \dots . Nach obiger Annahme können wir das τ so groß wählen, daß B_k nicht mit B überlappt (anderfalls wäre das Poincarésche Theorem ja erfüllt). $B_k \cap B = 0$, $k = 1, \dots$. Dann ist aber auch $B_n \cap B_k = 0$, $\forall k, n$, denn hätten B_n und B_k Punkte gemeinsam, dann auch B_{n-1} und B_{k-1} etc. bis hin zu B und B_{k-n} . Nach dem Liouville Theorem nun ist der Flächeninhalt aller Gebiete gleich $|B| = |B_1| = \dots = |B_k|$. Hieraus folgt, daß das gesamte Maß aller Gebiete beliebig groß wird

$$|B \cup B_1 \cup B_2 \cup \dots \cup B_N| = (N + 1)|B| > \omega(E)$$

für $N > N_c$. Letzteres ist aber im Widerspruch zu unserer Annahme über die Endlichkeit der Hyperfläche. Damit ist gezeigt, daß die Trajektorie nach B zurückgelangen muß,

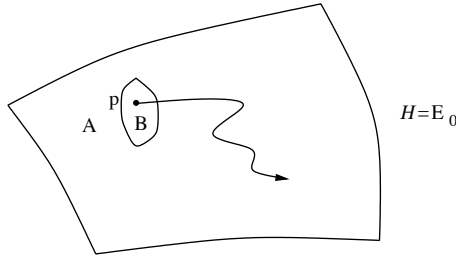


Abbildung 2-4: Bewegung auf der Hyperfläche $H = E$

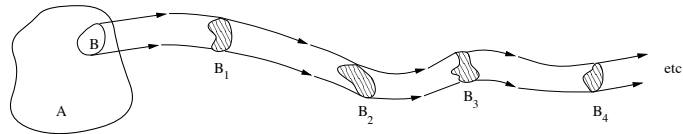


Abbildung 2-5: Abbildung des Gebiets B ohne Rückkehr

was zu beweisen war. Die typische Wiederkehrzeit t_w ist von der Ordnung $t_w \sim N^N \sim (10^{20})^{10^{20}} \gg 10^{11}$ Jahre (Alter des Universums).

2.2 Mikro- und Makrovariable, thermisches Gleichgewicht

Wir betrachten jetzt die im Bild 2.2 schematisch dargestellte Situation. Nach Öffnung des Schiebers zwischen den beiden Hälften des Kastens strömt das Gas in die zuvor leere Hälfte, um nach einiger Zeit einen Zustand praktisch homogener Dichte einzunehmen, den wir "thermisches" Gleichgewicht nennen. Eine Umkehrung dieses Vorgangs in einem makroskopischen System wurde nie beobachtet.

Boltzmanns Problem bestand nun in der Frage: Wie kann man das irreversible Verhalten makroskopischer Systeme aus den reversiblen mikroskopischen Grundgleichungen erklären? Wie erreicht ein isoliertes (d.h. konservatives) mechanisches System, das aus einer großen Anzahl N von Teilchen besteht, das "thermische Gleichgewicht", in dem alle **makroskopischen Variablen** (hier z.B. die Dichte) stationäre Werte annehmen? Gelegentlich wird dies der 0. Hauptsatz der Wärmelehre genannt. Offenbar steht dies im scheinbaren

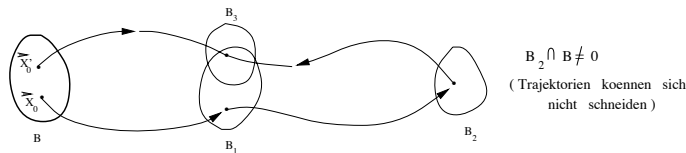


Abbildung 2-6: Abbildung des Gebiets B mit Rückkehr

Widerspruch zur Zeitumkehrinvarianz und zum Poincaréschen Wiederkehrtheorem.

Boltzmanns Leistung bestand darin zu sehen, daß sich der Widerspruch auflöst, wenn man den **Unterschied zwischen den Niveaus der Beobachtung** oder Beschreibung **auf dem mikroskopischen und dem makroskopischen Niveau** beachtet. Auf makroskopischem Niveau ist uns nur eine begrenzte Zahl von Observablen zugänglich.

“**Thermisches Gleichgewicht**” ist eine makroskopische Bezeichnung, hierzu braucht man **nicht** die genaue Bahn des Punktes \vec{X} im Γ -Raum zu kennen. Das thermische Gleichgewicht ist durch eine kleine Zahl $m (\ll N)$ von Größen charakterisiert, die das makroskopische Verhalten des Systems beschreiben.

Mit Boltzmann betrachten wir als wichtiges Beispiel zunächst den Fall des **idealen klassischen** Gases (d.h. eines Gases aus gleichartigen Atomen, die nur über Stöße wechselwirken), bei dem N Atome mit der Gesamtenergie E in einem Kasten mit dem Volumen V eingesperrt sind. Der mikroskopische Zustand wird durch den Punkt $\vec{X}(t) = (q_1 \cdots p_{3N})$ im Γ -Raum, oder **äquivalent** durch die Position der N Punkte $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ im 6-dimensionalen μ -Raum gegeben. (Der μ -Raum ist der Phasenraum für ein Teilchen. Historisch gesehen hat erst Gibbs den Γ -Raum eingeführt, die Ideen von Boltzmann lassen sich aber durch die Verwendung des μ -Raums noch anschaulicher formulieren.) Zur makroskopischen Beschreibung des Systems teilt man den μ -Raum in m kleine aber endliche Zellen $i = 1 \dots m$ auf und mißt die Anzahl N_i der Teilchen in den einzelnen **Zellvolumina** ω_i . Dabei wählen wir die Zellgrößen so, daß $1 \ll N_i \ll N$ gilt.

Grenzfälle: (i) $m = m_{min} = 1$ jeder Zustand gehört zum gleichen Makrozustand (wenig sinnvoll)

(ii) $m = m_{max} =$ Zahl der Mikrozustände $(= \int_{\mathcal{H}=E} \int d\Gamma / (2\pi\hbar)^f)$. In diesem Fall bestimmen die Besetzungszahlen N_i vollständig den Mikrozustand. Dies verletzt i.a. die Bedingung $N_i \gg 1$.

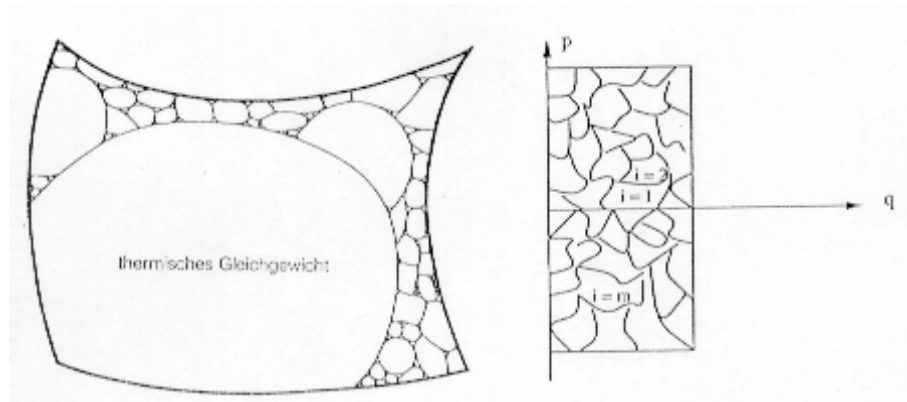
Der Makrozustand ist also durch das m -Tupel $\{N_1, \dots, N_m\}$, $\sum_{i=1}^m N_i = N$, charakterisiert. Bezeichnet man die Energie eines Teilchens in der Zelle i mit ε_i , so gilt $\sum_i \varepsilon_i N_i = E$ (streng genommen müssen wir bei der Energiemessung eine gewisse Unschärfe $\Delta E = N \Delta \varepsilon_{max}$ zulassen, wobei $\Delta \varepsilon_{max}$ die maximale Energieunschärfe einer Zelle ist).

Mikrozustand

$\vec{X}(t)$ im Γ – Raum (1 Punkt)
oder
 $\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t), i = 1 \dots N\}$ im μ -Raum (N Punkte)

Makrozustand

Besetzungszahlen $\{N_1, \dots, N_m\}$
der Zellen i im μ -Raum

Abbildung 2-7: Phasenraum und μ -Rau

Jeder Punkt \vec{X} im Γ -Raum entspricht einem bestimmten $\{N_1, \dots, N_m\}$ -Tupel aber nicht umgekehrt. Alle \vec{X} zum gleichen Makrozustand M bilden das Gebiet $\Gamma(M) = \Gamma(\{N_i\})$ im Phasenraum.

Wir wollen annehmen, daß alle Teilchen physikalisch gleichartig, aber unterscheidbar sind (z.B. durch N verschiedene Farben). Wir interessieren uns jetzt für das **Gebiet im Phasenraum** $\Gamma(M) = \Gamma(\{N_1, \dots, N_m\}) \equiv \Gamma_M$, **das zu einem Makrozustand M gehört**. Dessen Betrag ist:

$$|\Gamma(M)| = \int \dots \int dq_1 \dots dp_{3N} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} \omega_1^{N_1} \omega_2^{N_2} \dots \omega_m^{N_m}$$

mit $\omega_i = \int_{\text{Zelle } i} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$

Der Vorfaktor $N! / \prod_{i=1}^m N_i!$ entspricht der Zahl der Möglichkeiten, N **gleichartige klassische** Teilchen auf m Zellen mit N_1, N_2, \dots, N_m Teilchen aufzuteilen. Im Sinne der klassischen Physik sind Teilchen immer unterscheidbar, da man ihre Trajektorie verfolgen kann. Betrachtet man die Teilchen als gleichartig und **nicht unterscheidbar** (manche Autoren nennen solche Teilchen identisch), dann fehlt der Faktor $N!$. (Letztlich ist die Annahme der Unterscheidbarkeit von Teilchen, die in allen ihren physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, eine Fiktion der klassischen Physik, die uns noch Korrekturen abnötigen wird.) Es wird sich herausstellen, daß die Phasenraumvolumina $|\Gamma_M|$ zu verschiedenen Makrozuständen ganz unterschiedliche Größe haben.

Wir suchen jetzt das Maximum von $\Gamma(\{N_i\})$ unter den Nebenbedingungen $\sum_{i=1}^m N_i = N$, $\sum_{i=1}^m N_i \varepsilon_i = E$. Technisch ist es zweckmäßiger, das Maximum von $\ln[\Gamma(\{N_i\})/\text{const.}]$ zu berechnen.

Damit das Argument des Logarithmus dimensionslos ist, muß const. die Dimension einer (Wirkung)^{3N} haben. Unten werden wir const. = h^{3N} mit der Planckschen Konstante h wählen. Im Moment spielt die Wahl der Konstanten überhaupt keine Rolle. Zur Berücksichtigung

sichtigung der Nebenbedingungen addieren wir diese mit den Lagrange-Multiplikatoren $(-\alpha)$ und $-\beta$: $\Phi\{N_i\} = \ln[\Gamma\{N_i\}/\text{const.}] + (-\alpha)\sum_{i=1}^m N_i - \beta\sum_i \varepsilon_i N_i \implies \text{Maximum}$.

Zur Bestimmung des Maximums von $\Phi\{N_i\}$ betrachten wir die Differenz

$$\Phi\{N_i + \Delta N_i\} - \Phi\{N_i\} = \sum_{i=1}^m (\Delta N_i) + O(\Delta N_i^2).$$

Als notwendige Bedingung für ein Extremum muß der Koeffizient von ΔN_i verschwinden. Weiter benutzen wir die Stirlingsche Formel:

$$\begin{aligned} N! \equiv \Gamma(N+1) &= \int_0^\infty e^{-t} t^N dt = \int_0^\infty e^{-t} e^{N \ln t} dt \\ &\approx e^{-N+N \ln N} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}(t-N)^2/N} dt = e^{-N+N \ln N} \frac{\sqrt{2\pi N}}{2}, \end{aligned}$$

wobei wir das Integral um den Sattelpunkt $t_0 = N$ entwickelt haben. Dies ergibt

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln 2\pi N + \frac{1}{12N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \approx N \ln N - N + O(\ln N)$$

Damit wird

$$\ln[\Gamma\{N_i\}/h^{3N}] = N(\ln N - 1) - \sum_i N_i(\ln N_i - 1) + \sum_i N_i \ln g_i$$

und weiter

$$\begin{aligned} \Phi\{N_i + \Delta N_i\} - \Phi\{N_i\} &= - \sum_{i=1}^m \{ (N_i + \Delta N_i) \ln(N_i + \Delta N_i) - N_i \ln N_i \\ &\quad - \Delta N_i - \Delta N_i \ln g_i - (-\alpha)\Delta N_i + \beta \varepsilon_i \Delta N_i \} \end{aligned}$$

$g_i = \omega_i/h^3$ entspricht aufgrund der Heisenbergschen Unschärfebeziehung der **Zahl der verschiedenen Mikrozustände in Zelle i**, d.h. der **Entartung des Niveaus ε_i** . Unter Beibehaltung von Termen bis zur Ordnung ΔN_i^2 bekommen wir endlich

$$\Phi\{N_i + \Delta N_i\} - \Phi\{N_i\} = \sum_i \Delta N_i \{-\ln N_i + \ln g_i - \alpha - \beta \varepsilon_i\} - \sum_i \frac{1}{2} (\Delta N_i^2)/N_i + O(\Delta N_i^3)$$

Das Maximum von Φ folgt aus dem Verschwinden der Terme linear in den ΔN_i . Dies ergibt die Besetzungszahlen $N_i = \tilde{N}_i$ der **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**:

$$\tilde{N}_i = g_i \exp(-\beta \varepsilon_i - \alpha)$$

Wir bestimmen α, β aus den Nebenbedingungen

$$\sum_i \tilde{N}_i = e^{-\alpha} \underbrace{\sum_i g_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}_{Z_1(\beta, \{\varepsilon_i\})} = N \rightarrow N/Z_1 = \exp(-\alpha).$$

$Z_1(\beta, \{\varepsilon_i\})$ ist die sogenannte **Einteilchen-Zustandssumme**. Wir können also auch

$$\tilde{N}_i = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln Z_1 = \frac{N}{Z_1} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

schreiben. Mit der zweiten Nebenbedingung folgt

$$\sum_i \varepsilon_i \tilde{N}_i = E = \frac{N}{Z_1} \sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta \varepsilon_i) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = E$$

Die letzte Beziehung lesen wir als $\beta = \beta(E)$, auf die physikalische Bedeutung von β als $\frac{1}{k_B T}$ gehen wir später ein. Tatsächlich hängen die Besetzungszahlen \tilde{N}_i nicht von der Abzählung der Mikrozustände, d.h. von der Wahl von h ab, denn eine Multiplikation der g_i mit einem Faktor r , d.h. $g_i \rightarrow g_i r$ führt zu einer Division von $e^{-\alpha}$ durch r , $e^{-\alpha} g_i$ bleibt ungeändert. Auch die Beziehung zwischen E und β bleibt unverändert.



James Clerk Maxwell (1831–1879)

Wir kehren jetzt zu Boltzmanns Überlegungen zurück. Wir hatten oben den **Makrozustand mit dem größten Phasenraumvolumen** gefunden und wie Boltzmann identifizieren wir

diesen mit dem **thermischen Gleichgewicht**. Die \tilde{N}_i entsprechen tatsächlich einem Maximum, da

$$\Phi\{\tilde{N}_i + \Delta N_i\} - \Phi\{\tilde{N}_i\} = -\frac{1}{2} \sum_i \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2 = -\frac{1}{2} N \overline{\left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2}$$

gilt. Für die entsprechenden Volumina im Phasenraum gilt daher

$$|\Gamma(\{\tilde{N}_i + \Delta N_i\})| = |\Gamma(\{\tilde{N}_i\})| \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2\right)$$

Nach Voraussetzung war $\tilde{N}_i \gg 1$.

Fazit dieser Überlegungen: Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung zusammen mit den Makrozuständen, für die $\sum_i \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2 \leq 1$ gilt, besetzen (fast) die gesamte Energieschale.

Die beobachtbaren Abweichungen sind maximal von der Ordnung $\Delta N_i \sim \sqrt{\tilde{N}_i}$. Betrachtet man daher die Dichten von extensiven Größen, dann verschwinden deren Fluktuationen im "thermodynamischen Limes" $N, V \rightarrow \infty, N/V = \text{const.}$

Tatsächlich läßt sich das ganze Phasenraumvolumen

$$|\Gamma(E)| \equiv \omega(E) \Delta E = \sum'_{\{N_i\}} |\Gamma(\{N_i\})|$$

berechnen, wobei \sum' die Berücksichtigung der Nebenbedingungen $\sum_i N_i = N$ und $\sum_i N_i \varepsilon_i = E$ bedeutet. Da die Energieschale die Dicke ΔE hat läßt sich das gesamte Volumen der Energieschale auch als $\omega(E) \Delta E$ schreiben.

Wir wollen jetzt einmal die Größenordnung der Phasenraumvolumina abschätzen, die nicht dem Gleichgewicht, d.h. der Maxwell-Boltzmann Verteilung entsprechen. Sei die Abweichung $\pm 10^{-3}$ in zwei bzw. in jeder Zelle

1. in zwei Zellen: $\sum_i^m \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2 \approx \tilde{N}_i \cdot 10^{-6}$, eine solche Abweichung entspricht noch einem großem Phasenraumvolumen, wenn $\tilde{N}_i \ll 10^6$ gilt.
2. in allen Zellen: $\sum_i \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2 = N \cdot 10^{-6} \gg 1$ für $N \gg 10^6$; für $N = 10^{20}$: $|\Gamma(\{\tilde{N}_i(1 \pm 10^{-3})\})|/|\Gamma(\{\tilde{N}_i\})| = \exp(-\frac{1}{2} \cdot 10^{14}) = 10^{-0.217 \cdot 10^{14}}$
3. nur die Hälfte des Containers sei ausgefüllt: $\Delta N_i \approx \pm N/2 \sum_i \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2 \approx N \rightarrow \frac{|\Gamma(M)|}{|\Gamma(\bar{M})|} \approx \exp^{-10^{20}}$. In den Fällen 2. und 3. sind die Phasenraumvolumina der Nichtgleichgewichtszustände im Vergleich zum Gleichgewicht vernachlässigbar klein.

Ein instruktiver Vergleich ergibt sich aus dem Verhältnis zweier 3-dimensionaler Volumina, die die physikalisch kleinsten und größten Volumina im Universum darstellen:

Ist l_p die Planck-Länge¹ (10^{-33} cm) und L_u die Größe des sichtbaren Universums ($\sim 3 \cdot 10^9$ Lichtjahre $\approx 10^{27}$ cm), dann folgt $l_p^3/L_u^3 \approx 10^{-180} \gg 10^{-0.217 \cdot 10^{14}}$. Das heißt, es ist sehr viel leichter, im Universum einen bestimmten Kubus von der Kantenlänge l_p zu finden als im Phasenraum einen Zustand wie im Bild 2.2 links.

Bei der Herleitung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung hatten wir N wechselwirkungsfreie unterscheidbare Teilchen auf m Zellen $i = 1, \dots, m$ im μ -Raum verteilt, die jeweils g_i verschiedene Mikrozustände enthielten und die die Energie ε_i hatten. Bei wechselwirkungsfreien Teilchen können wir auf die Darstellung im μ -Raum völlig verzichten, die Aufgabe besteht ja nur darin, N unterscheidbare Teilchen auf m Energieniveaus zu verteilen, wobei jedes g_i -fach entartet ist ($g_i \gg 1$). An die Stelle des Phasenraumvolumens $|\Gamma(M)|$ tritt die Zahl der Mikrozustände $W(M) = c_N \frac{|\Gamma(M)|}{h^f}$ in $\Gamma(M)$.

Übergang zum Kontinuum: Gehen wir zu einer immer feineren Zellaufteilung über, dann können wir die **Teilchendichte** $n(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ im μ -Raum einführen. (Wir betrachten dabei den Übergang zu infinitesimalen Volumenelementen $d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$ im μ -Raum als rein mathematische Manipulation analog der Beschreibung von Gasen mittels Dichten. Diese Beschreibung macht auf sehr kleinen Skalen keinen Sinn mehr, da dann die atomistische Natur des Gases spürbar wird. Mit anderen Worten: in der physikalischen Interpretation muß $d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \gg h^3$ gelten.) Wir schreiben also

$$\frac{N_i}{\omega_i} \rightarrow n(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \quad \sum_i \omega_i \rightarrow \iint d^3r d^3p$$

$$(N_i = \int_{Zelle\ i} \int d^3r d^3p n(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \quad \omega_i = \int_{Zelle\ i} \int d^3r d^3p).$$

Mit $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ folgt für die Zustands-"Summe":

$$Z_1 = \int \int d^3r d^3p \exp[-\beta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})]/h^3$$

¹**Plancklänge:** Skala, auf der sowohl relativistische als auch Quanteneffekte für die Gravitation wichtig werden, kleinste bekannte "physikalische" Länge. Tatsächlich: gehen wir von der Newtonschen Gravitationsenergie $\sim G \frac{m^2}{l}$ für einen Körper der Masse m und linearen Ausdehnung l aus, dann wird diese auf Skalen $l < l_s = Gm/c^2$ größer als die relativistische Ruheenergie mc^2 , d.h. auf diesen Skalen werden relativistische Effekte wichtig. l_s ist der sogenannte Schwarzschildsradius, ein Objekt mit einem Radius $l < l_s$ ist ein Schwarzes Loch. Quantenmechanische Effekte werden wichtig wegen der prinzipiellen Impulsunschärfe $\Delta p \geq \frac{h}{l}$. Bei $l \rightarrow 0$ wird Δp groß, und in der relativistischen Energie $E = mc^2[1 + (p/mc)^2]^{1/2}$ ist $p \approx \Delta p \geq h/l$ zu berücksichtigen: $E \approx mc^2[1 + (\lambda_c/l)^2]^{1/2}$, wobei $\lambda_c = \frac{h}{mc}$ die Comptonwellenlänge ist, d.h. quantenmechanische Effekte werden für $l < \lambda_c$ wichtig. Eine Gravitationstheorie auf Skalen $l < \text{Min}(l_s, \lambda_c)$ muß also eine relativistische Quantentheorie sein. Betrachten wir λ_c und l_s als Funktion von m , dann ist die obere Schranke von $\text{Min}(l_s, \lambda_c)$ für $l_s \approx \lambda_c$, d.h. $m \approx m_p = \sqrt{\frac{hc}{G}} \approx 10^{-5}g$ gegeben. m_p ist die sogenannte Planck-Masse. Hieraus folgt für die maximale Längenskala l_p für eine relativistische Quantentheorie der Gravitation die Plancklänge

$$l_p = l_s(m_p) = \left(\frac{hG}{c^3}\right)^{1/2} \sim 10^{-33} \text{ cm}.$$

Dies ist die einzige Länge, die sich aus der Kombination von h , c und G bilden läßt (wie schon Planck wußte).

Wir betrachten als **Anwendung** zwei einfache Fälle.

(i) Sei

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \begin{cases} \mathbf{p}^2/2m & \mathbf{r} \in V \\ \infty & \text{sonst,} \end{cases}$$

d.h. wir betrachten **freie Teilchen** in einem Volumen V . Dann ist $g_i \Rightarrow \frac{V}{h^3} 4\pi \mathbf{p}^2 d\mathbf{p}$ und die Integration ergibt

$$Z_1 = \int_0^\infty 4\pi p^2 d\mathbf{p} \frac{V}{h^3} \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] = V \left(\frac{2m\pi}{h^2\beta}\right)^{3/2} = V/\lambda_\beta^3 = N \left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^3$$

und damit $E = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} N$, $\frac{E}{N} = \frac{3}{2} \beta^{-1}$ ist die Energie pro Teilchen und $V/N = a^3$. λ_β hat die Bedeutung einer "thermischen" de-Broglie Wellenlänge

$$\lambda_\beta = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} = h \sqrt{\frac{3N}{4\pi m E}},$$

denn es gilt für die de-Broglie Wellenlänge $\lambda \sim h/p$, $p = (E \cdot 2m/N)^{1/2}$.

Die Anzahl der Teilchen mit einem Impulsbetrag zwischen p und $p + dp$ ist

$$N_i \Rightarrow n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3r 4\pi p^2 d\mathbf{p} = V \frac{N}{Z_1} \frac{1}{h^3} \exp(-\beta\varepsilon(\mathbf{p})) 4\pi p^2 d\mathbf{p}$$

Bezeichnen wir die Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$ mit $N(v)dv$, dann folgt hieraus die **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung** (Maxwell 1860)

$$N(v)dv = 4\pi \left(m \frac{\lambda_\beta}{h}\right)^3 N \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) v^2 dv$$

(wobei β die Bedeutung von $1/k_B T$ hat, aber noch haben wir die Temperatur T nicht definiert). (ii) Analog erhält man für $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/(2m) + mgz$ (i.e. ε_i hängt nur von z ab) die **barometrische Höhenformel** für die Anzahl der Teilchen $N(z)dz$ mit der z -Koordinate zwischen z und $z + dz$:

$$N(z) = N \beta mg \exp(-\beta mgz), \quad \beta^{-1} = \frac{2}{5} \frac{E}{N},$$

denn:

$$Z_1 = \frac{L^2}{\lambda_\beta^3} \int_0^\infty dz \exp(-\beta mgz) = \frac{L^2}{\lambda_\beta^3} \frac{1}{\beta mg} \sim \frac{1}{\beta^{5/2}}$$

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = \frac{5}{2} N \frac{1}{\beta}$$

2.3 Die Boltzmann-Entropie

Wir werden die Beispiel des idealen Gases jetzt für beliebige - auch wechselwirkende Systeme - verallgemeinern. Der Mikrozustand ist wieder durch den $2f$ -komponentigen Vektor im Phasenraum $\vec{X}(t) = (q_1, \dots, p_f)$ gegeben.

Zur Charakterisierung des Makrozustands M betrachten wir einen Satz von $m (\ll 2f)$ **Makro-Observablen** O_1, \dots, O_m , wobei die Werte der O_i eindeutig durch den dynamischen Zustand $\vec{X}(t)$ festgelegt werden. Dabei wollen wir annehmen, daß wegen der experimentellen Unschärfe die Werte der Makroobservablen nur mit einer Genauigkeit ΔO_i bestimmbar sind.

Der Kürze halber schreiben wir $M = (O_1, \dots, O_m)$. Die Gesamtzahl der möglichen Makrozustände sei $\mathcal{M}_{total} \ll |\Gamma(E)|/h^f$, wobei $|\Gamma(E)|/h^f$ in etwa der Gesamtzahl der Mikrozustände im System entspricht.

Das **Phasenraumvolumen** $|\Gamma(M)|$, das zu einem bestimmten Makrozustand gehört, läßt sich über **Indikatoren** $J(\vec{X}, M)$,

$$J(\vec{X}, M) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \vec{X} \in \Gamma(M) \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

darstellen, damit wird

$$|\Gamma(M)| = \int d\Gamma J(\vec{X}, M)$$

Man macht sich leicht klar, daß die Indikatorfunktionen für beliebiges \vec{X} die Eigenschaften

$$J^2(\vec{X}, M) = J(\vec{X}, M), \quad J(\vec{X}, M)J(\vec{X}, M') = \delta_{M, M'} J(\vec{X}, M)$$

erfüllen. Beschränken wir uns auf die Makrozustände, die auf der Energiefläche liegen, dann gilt

$$\sum_M J(\vec{X}, M) = J_E(\vec{X}) \equiv \begin{cases} 1, & \text{falls } E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$

ΔE ist die Breite einer Energieschale, da wir die Energie nur mit einer gewissen Ungenauigkeit ΔE messen. Wir werden später eine untere Schranke für ΔE angeben.

Die **Zahl der Mikrozustände zu einem Makrozustand** ist

$$W(M) = c_N |\Gamma(M)|/h^f$$

$W(M)$ nennt man auch "**statistisches Gewicht**" oder "**thermodynamische Wahrscheinlichkeit**". Den teilchenzahlabhängigen Faktor c_N diskutieren wir später. Ganz analog zur Diskussion in 2.2 können wir jetzt wieder den **Makrozustand** \tilde{M} suchen, zu dem das **größte Phasenraumvolumen** $|\Gamma(\tilde{M})|$ bzw. das **größte statistische Gewicht** $W(\tilde{M})$ gehört, diesen identifizieren wir mit dem **thermischen Gleichgewicht**. Die Phasenraumvolumina zu jedem Makrozustand M sind proportional zur Wahrscheinlichkeit, bei völliger Unkenntnis der mikroskopischen Dynamik, das System in einem bestimmten Makrozustand zu finden.

Boltzmann (1877) ordnet nun jedem Makrozustand M und damit auch jedem Mikrozustand \vec{X} eine **Boltzmann-Entropie**

$$S_B(M(\vec{X})) = S_B[\vec{X}] = k_B \ln [W(M)]$$

zu ². **Diese Beziehung gilt auch im Nichtgleichgewicht**, d.h. für $M \neq \tilde{M}$! Zunächst ist $S_B(M)$ nur ein Maß für die Vergrößerung unserer Beschreibung, bzw. für die Unkenntnis über den Mikrozustand \vec{X} . Tatsächlich, wählen wir $m = \mathcal{M}_{total} = 1$, dann sind alle Zustände im gleichen Makrozustand und

$$S_B = k_B \ln \left[\frac{\Gamma(E)}{h^f} \right] + k_B \ln c_N = O(Nk_B)$$

Umgekehrt: Ist jeder mögliche Mikrozustand auch Makrozustand, dann ist offenbar $S_B(M) = 0$. Wir bemerken hier, daß die Wahl von h im Rahmen der klassischen Physik völlig frei ist, die Boltzmann-Entropie ist deshalb klassisch nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Wegen der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta q \Delta p \geq h$ ist die Gleichsetzung von h mit der Planckschen Konstante jedoch physikalisch die einzig sinnvolle.

Die so definierte **Boltzmann-Entropie** $S_B(M)$ ist

(i) **additiv**

(ii) **nimmt (fast) immer zu oder bleibt zeitlich konstant**

Wir zeigen zunächst die Eigenschaft (i). Hierzu müssen wir den Faktor c_N spezifizieren. Wir betrachten zwei räumlich separierte Systeme σ_1 und σ_2 ; jedes sei in einem Makrozustand $M^{(1)}$ bzw. $M^{(2)}$

$$|\Gamma^{(1)}(M^{(1)})| = \int d\Gamma^{(1)} J(\vec{X}^{(1)}, M^{(1)})$$

$$|\Gamma^{(2)}(M^{(2)})| = \int d\Gamma^{(2)} J(\vec{X}^{(2)}, M^{(2)}).$$

Sind die beiden Systeme σ_1 und σ_2 physikalisch verschieden, dann gilt offenbar für das Phasenraumvolumen des Gesamtsystems

$$|\Gamma(M^{(1)}, M^{(2)})| = \int d\Gamma^{(1)} d\Gamma^{(2)} J(\vec{X}^{(1)}, M^{(1)}) J(\vec{X}^{(2)}, M^{(2)}) = |\Gamma(M^{(1)})| |\Gamma(M^{(2)})|.$$

Bei gleichartigen **klassischen** Teilchen (z.B. gleiche Isotope eines Gases) kommt allerdings noch ein Faktor $\frac{N!}{N_1!N_2!}$ hinzu, da wir die Teilchen auf verschiedene Weise auf die beiden Untersysteme verteilen können: in der klassischen Physik geht man von der Fiktion aus,

²Streng genommen sind $S_B(M)$ und $S_B[X]$ verschiedene Funktionen, wir versuchen dies durch Verwendung verschiedener Klammern zu dokumentieren

daß man die Bewegung der einzelnen Teilchen separat verfolgen kann. In diesem Sinne ist der Austausch von zwei gleichartigen Teilchen eine neue Konfiguration, die einen weiteren Beitrag zum Phasenraumvolumen liefert. (In der Quantenmechanik - und damit in der tatsächlichen Welt - ist dies nicht der Fall: wir können nach einer Kollision zwischen Teilchen nicht entscheiden, welches Teilchen wohin gestreut wird. Die klassische Betrachtungsweise wird uns also hier in Schwierigkeiten bringen, die wir, der Historie folgend, mit dem Faktor c_N korrigieren werden.)

$$|\Gamma(M^{(1)}, M^{(2)})| = |\Gamma^{(1)}(M^{(1)})| \cdot |\Gamma^{(2)}(M^{(2)})| \cdot \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

wobei N_1 und N_2 die Teilchenzahlen in den Systemen σ_1 bzw. σ_2 sind. Der Zusatzfaktor existiert wegen der neuen Konfigurationen, die durch Verteilung von $(N_1 + N_2)$ Teilchen auf die Systeme σ_1 bzw. σ_2 entstehen. Damit wird

$$S_B(M^{(1)}, M^{(2)}) = S_B(M^{(1)}) + S_B(M^{(2)}) - k_B \ln [c_{N_1} c_{N_2} / c_N] + k_B \ln \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

d.h. wir müssen $c_N = 1/N!$ wählen, um S_B additiv zu machen. Das hat zuerst - in präquantenmechanischer Zeit - Gibbs bemerkt.

Würden wir die klassischen Teilchen von vornherein als **ununterscheidbar** ansehen - um aus unserer heutigen Sicht wenigstens den elementaren Regeln der Quantenmechanik zu entsprechen - dann müßten wir in allen Phasenraumvolumina $\Gamma(M)$ einen zusätzlichen Faktor $1/N!$ anbringen, da die unabhängige Integration über alle Konfigurationen das Phasenraumvolumen um einen Faktor $N!$ überzählt: Teilchenpermutationen schaffen keine neue Konfiguration. In diesem Fall ist der Faktor $c_N = 1$, die Entropie auch ohne Korrektur per Hand additiv.

Es bleibt noch zu bemerken, daß bei Systemen, in denen jedes Teilchen für sich lokalisiert ist, so daß es nicht zu Teilchenkollisionen kommen kann (ein Beispiel ist ein System harmonischer Oszillatoren), auch die klassische Betrachtung nichts überzählt und deshalb $c_N = 1$ ist.³

Eigenschaft (ii) ist auch klar aufgrund unserer Erörterung der drastisch unterschiedlichen Größe der Phasenraumvolumina, solange wir $\mathcal{M}_{total} \ll |\Gamma_{total}|/h^f$ fordern.

Startet man zum Zeitpunkt $t = 0$ von einem Mikrozustand $\vec{X}_0 = \vec{X}(0)$, der weit vom Gleichgewicht entfernt ist und damit einem verschwindend kleinen Volumen im Phasenraum entspricht, dann wird die Trajektorie $\vec{X}(t)$ praktisch mit der Wahrscheinlichkeit 1 in Regionen $\Gamma(M_i)$ führen, die viel größer sind als die Ausgangsregion, bis schließlich das Gleichgewicht erreicht ist. Im weiteren Verlauf wird die Trajektorie im wesentlichen in $\Gamma(\tilde{M})$ verbleiben, nur gelegentlich werden Makrozustände in der Nähe von $\Gamma(\tilde{M})$ erreicht werden, was zu Fluktuationen in $S_B(M(\vec{X}(t)))$ führt.

³Wer es kochrezeptartig vorzieht: bei real unterscheidbaren Teilchen (verschiedene Teilchen, lokalisierte Oszillatoren) enthält das Produkt $c_N |\Gamma(M)|$ keinen Faktor $1/N!$, bei real ununterscheidbaren Teilchen enthält dieses Produkt einen Faktor $1/N!$

Die typische Größe dieser Fluktuationen haben wir schon abgeschätzt.

$$\Delta S_B = k_B \ln \left[\frac{\Gamma\{\tilde{N}_i + \Delta N_i\}}{\Gamma\{\tilde{N}_i\}} \right] \simeq -k_B/2 \sum_{i=1}^m \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \right)^2 = O(mk_B)$$

während S_B selbst von $O(N)$ ist.

Nun kann man argumentieren, daß zu jeder Trajektorie $\vec{X}(t) = (q(t), p(t))$ die inverse Trajektorie $\vec{X}_{inv}(t) = (q(-t), -p(-t))$ existiert, d.h. wenn wir bei $t = 0$ nur alle Impulse umkehren, dann wird eine Folge von Zuständen durchlaufen, deren Boltzmann-Entropie abnimmt. Damit ist die Gleichheit von positiver und negativer Zeitrichtung wieder hergestellt. Tatsächlich nimmt (bei makroskopischen Systemen) $S_B[\vec{X}]$ aber zu, da es praktisch unmöglich ist, solch eine Impulskehr zu realisieren. Eine kleine Ungenauigkeit hierbei führt zu einer Trajektorie \vec{X}'_{inv} , entlang derer $S_B[\vec{X}]$ wieder zunimmt. Mit anderen Wor-

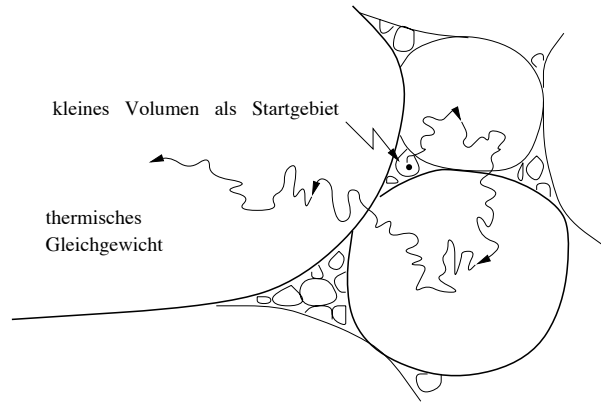


Abbildung 2-8: Typische Trajektorie aus einem Nichtgleichgewichtszustand

ten die Trajektorie $\vec{X}(t)$ ist "stabil" gegen kleine Änderungen in den Anfangsbedingungen, $\vec{X}_{inv}(t)$ ist es nicht (selbst bei Chaos ist die Vorwärtstrajektorie stabiler als die Rückwärtstrajektorie).

Ein einfaches Beispiel sind die Geschicklichkeitsspiele, bei denen 3-5 Kugeln in kleine Vertiefungen auf einer kreisförmigen Scheibe zu bugsieren sind. Während die Kugeln sich praktisch immer sofort aus den Vertiefungen herausbugsieren lassen, erfordert die Umkehrung sehr viele Versuche, bei 10^{20} Teilchen wäre es völlig unmöglich.

Man kann diese Überlegungen auf das gesamte Universum ausdehnen: der Anfangszustand ("Urknall") hatte dann ein sehr viel kleineres Phasenraumvolumen als der Zustand heute. Roger Penrose schätzte das anfängliche Phasenvolumen des Universums zu $\Gamma(\vec{X}(t=0)) \approx \exp^{10^{88}}$ ab, d.h. $S_B[\vec{X}_{initial}] \approx 10^{88} k_B$. Dieser Wert ergibt sich, wenn man in der Frühphase des Universums davon ausgeht, daß Protonen und Elektronen nicht gebunden sind, so daß ständig Photonen emittiert (und absorbiert) werden. Mit 10^{80} Baryonen (Protonen, Neutronen und andere schwere Fermionen) im Universum und etwa 10^8 Photonen/pro Baryonen folgt mit den Resultaten aus Kapitel 5.5 $S_{\text{photon}} \approx 10^{88}$. Die Beiträge

anderer Teilchen zu S werden vernachlässigbar angenommen. Geht man davon aus, daß der Endzustand des Universums in einen Kollaps in ein schwarzes Loch besteht, dann ist $\Gamma(\vec{X}(t = T_{univ})) \approx \exp(10^{123})$, $S_B[\vec{X}_{final}] \approx 10^{123}k_B$. Hierbei nimmt man an, daß die Oberfläche $4\pi l_s^2$ ($l_s = Gm/c^2$ ist der Schwarzschildradius) des Schwarzen Loches (vergleiche hierzu die Fußnote in Kapitel 2.2) aus Elementen der Fläche l_p^2 ($l_p = (hG/c^3)^{1/2}$ ist die Plancklänge) zusammengesetzt ist, die jeweils ein bit (0,1) an Information tragen können. Die Zahl der Zustände der Oberfläche ist dann $2^{4\pi(l_s/l_p)^2}$ und damit $S = k_B \ln W = 4\pi k_B (l_s/l_p)^2 \ln 2 = 4\pi(Gm^2/ch) \ln 2$. Dieses Ergebnis ist sehr nah am exakten Resultat (s. Hawking 1975) $S_B^{SL} = 4\pi k_B \frac{Gm^2}{hc}$. Nimmt man an, daß das schwarze Loch alle Baryonen des Universums ($\sim 10^{80}$) enthält, folgt $S_B^{SL} \approx 10^{123}k_B$. Damit folgt

$$\frac{|\Gamma_{\text{final}}|}{|\Gamma_{\text{initial}}|} \approx \exp(10^{123} - 10^{88}) \approx \exp(10^{123})$$

Die Entropiedifferenz $S_{B,\text{final}} - S_{B,\text{initial}} \approx 10^{123}k_B$ reicht aus, alle niederentropischen Erscheinungen, also auch uns selbst, mit dem generellen Zunehmen der Entropie zu vereinbaren.

Als **Anwendung** können wir z.B. die Boltzmann-Entropie für ein System gleichartiger Teilchen bestimmen, in dem wir $W(M) = c_N |\Gamma(M)|/h^f$ in die Definition der Entropie S_B einsetzen.

$$S_B(M) = k_B \ln \left[\prod_{i=1}^m \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right] \approx k_B \sum_{i=1}^m N_i \ln \left[\frac{g_i e}{N_i} \right]$$

wobei wir wieder die Stirlingsche Formel benutzt haben.

Ersetzen wir hier M durch \tilde{M} , d.h. N_i durch \tilde{N}_i , dann erhalten wir die Gleichgewichtsentropie:

$$S_B(\tilde{M}) = k_B N [\ln(Z_1/N) + 1] + \beta k_B E,$$

d.h. die Gleichgewichtsentropie ist von der Ordnung $N \cdot k_B$. Insbesondere erhalten wir für freie Teilchen

$$S_B(\tilde{M}) = k_B N [3 \ln(a/\lambda_\beta) + 5/2],$$

wobei wir den mittleren Teilchenabstand $a = (V/N)^{1/3}$ eingeführt haben.

Wir können analog zum Vorgehen in 2.2 zum Kontinuum übergehen. Mit $N_i/g_i \Rightarrow n(\mathbf{r}, \mathbf{p})h^3$ folgt für die Boltzmann-Entropie

$$S_B(M) = -k_B \int d^3r d^3p n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln [n(\mathbf{r}, \mathbf{p})h^3/e]$$

denn $\sum_i \Rightarrow \int \frac{d^3r d^3p}{g_i h^3}$. Mit $\int d^3r d^3p n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N$ folgt

$$S_B(M) = k_B N - k_B \underbrace{\int d^3r d^3p n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln [n(\mathbf{r}, \mathbf{p})h^3]}_{\text{Boltzmannsche "H-Funktion"}}$$

(Bei Boltzmann ohne Faktor h^3 unter dem Logarithmus.) **Boltzmannsches H-Theorem:** $H(t)$ ist eine nicht-zunehmende Funktion, d.h. die Entropie nimmt nicht ab.

2.4 Gleichgewichtsfluktuationen

Der Gleichgewichtszustand zeichnet sich dadurch aus, daß er durch die größte Anzahl an Mikrozuständen realisiert wird, aber nicht durch alle. Starten wir mit einem System im Gleichgewicht, so heißt das nicht, daß der Gleichgewichtszustand stets beibehalten wird. Vor allem die auf der Energiefläche angrenzenden Makrozustände können durchaus erreicht werden; das System vollführt **Fluktuationen** in diese Zustände hinein (und auch wieder heraus). Beobachten wir das System über eine gewisse (hinreichend lange) Zeit t , dann wird sich der Phasenraumpunkt $\vec{X}(t)$ insgesamt über eine Zeit $t(M)$ im Phasenraumvolumen $\Gamma(M)$ aufgehalten haben. Aus einem Experiment können wir den zeitlichen Mittelwert $\langle O_i \rangle_t$ einer Observablen $O_i(M(\vec{X}(t)))$ bestimmen, dieser ergibt sich als

$$\langle O_i \rangle_t = \frac{1}{t} \sum_M O_i(M)t(M), \quad \sum_M t(M) = t$$



Albert Einstein (1879–1955)

Wir machen jetzt mit Einstein (1910) die plausible Annahme, daß $t(M) \sim |\Gamma(M)|$ ist, oder genauer, daß

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t(M)}{t} = \frac{|\Gamma(M)|}{|\Gamma(E)|} = \frac{W(M)}{W_{\text{total}}}$$

gilt, wobei $\Gamma(E)$ das gesamte zugängliche Volumen des Phasenraums ist. Dies kann man als Forderung nach schwach ergodischem Verhalten verstehen. (Wären die Makrozustände identisch mit den Mikrozuständen, entspräche dies ergodischem Verhalten (siehe Abschnitt 3)). In diesem Fall können wir das Zeitmittel durch ein Mittelwert über verschiedene Makrozustände M ersetzen. Die **Wahrscheinlichkeit** der Fluktuation in einen Zustand M (der

durchaus mit \tilde{M} identisch sein kann), die wir $w(M)$ nennen wollen ist dann

$$w(M) \sim W(M) \sim \exp(S_B(M)/k_B)$$

mit

$$S_B(M) \equiv \Delta S_B(M) + S_B(\tilde{M}).$$

Dann erhält man unter der Voraussetzung, daß w auf 1 normiert sein soll, den Ausdruck

$$w(M) = \frac{\exp(\Delta S_B(M)/k_B)}{\sum_{M'} \exp(\Delta S_B(M')/k_B)} = \frac{e^{S_B(M)/k_B}}{\sum_{M'} e^{S_B(M')/k_B}}, \quad \sum_M w(M) = 1.$$

Mittelwerte: Durch die gegebene Wahrscheinlichkeitsverteilung ist jetzt der Mittelwert einer beliebigen Funktion $f(M)$ der Makrozustände definiert:

$$\langle f(M) \rangle = \sum_M w(M) f(M).$$

Gaußsche Näherung. Der Makrozustand M präsentiert sich uns als ein m -Tupel von Meßgrößen, $M = (O_1, \dots, O_m)$, und entsprechend ist im Gleichgewicht $\tilde{M} = (\tilde{O}_1, \dots, \tilde{O}_m)$. Definieren wir $o_i \equiv O_i - \tilde{O}_i$, so treten in ΔS_B (nach Konstruktion von \tilde{M}) keine in den o_i linearen Terme auf:

$$\frac{1}{k_B} \Delta S_B(M) = -\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j + \dots \quad (C_{ij} = C_{ji})$$

(das Abbrechen nach der zweiten Ordnung wird als **Gaußsche Näherung** bezeichnet). Damit können wir jetzt den Mittelwert von f untersuchen. Zunächst nutzen wir aus, daß $f(M)$ sich auch als Funktion der Abweichungen o_i ausdrücken läßt, für die wir dasselbe Symbol verwenden: $f(O_1, \dots, O_m) \Rightarrow f(o_1, \dots, o_m)$. (Analoges gilt für w .) In der Gaußschen Näherung ist dann

$$\begin{aligned} \langle f(o_1, \dots, o_m) \rangle &= \frac{\sum_{\{o_i\}} f(o_1, \dots, o_m) W(o_1, \dots, o_m)}{\sum_{\{o_i\}} W(o_1, \dots, o_m)} \\ &= \frac{\sum_{\{o_i\}} f(o_1, \dots, o_m) \exp(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j)}{\sum_{\{o_i\}} \exp(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j)}, \end{aligned}$$

wobei die äußeren Summen sich über o_1, \dots, o_m erstrecken. Liegen die möglichen Werte der o_i äquidistant und hinreichend dicht (der Abstand Δo_i der Werte o_i muss viel kleiner als die Fluktuation $\langle o_i^2 \rangle$ sein), was wir hier annehmen wollen, dann können wir die Summen durch Integrale ersetzen (die beim Übergang von der diskreten Summation über die möglichen Werte von o_i zur Integration einzusetzende Dichte der o_i -Werte hebt sich im Zähler und Nenner weg) $\sum_{o_i} \Rightarrow \frac{1}{\Delta o_i} \int d o_i$:

$$\langle f(o_1, \dots, o_m) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d o_1 \cdots d o_m f(o_1, \dots, o_m) \exp(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j)}{\int_{-\infty}^{\infty} d o_1 \cdots d o_m \exp(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j)},$$

wobei sich die Integrale von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken. Wegen $C_{ij} = C_{ji}$ können wir eine Hauptachsentransformation durchführen, also von den o_i zu neuen Größen a_i mit der Eigenschaft

$$\sum_{i=1}^m C_{ij} o_i o_j = \sum a_i^2$$

übergehen, wobei $o_i = \sum D_{ik} a_k$ gelte. Im Argument der Exponentialfunktion steht dann

$$\sum a_i^2 = \sum C_{ij} o_i o_j = \sum C_{ij} D_{ik} a_k D_{jl} a_l,$$

woraus $\sum C_{ij} D_{ik} D_{jl} = \delta_{kl}$ oder für die Determinanten der entsprechenden Matrizen

$$\det(C) \cdot \det(D)^2 = 1$$

folgt. Ferner können wir mit der Substitution

$$do_1 \cdots do_m = |\det(D)| da_1 \cdots da_m$$

zu einer Integration über die a_i übergehen, und der Nenner, der die Kontinuumsapproximation für w darstellt, wird zu

$$\int_{-\infty}^{\infty} da_1 \cdots da_m |\det(D)| \exp\left(-\frac{1}{2} \sum a_i^2\right) = |\det(D)| (2\pi)^{m/2}.$$

Die Determinante können wir herausziehen und mit Hilfe der oben ermittelten Beziehung ersetzen, während das übriggebliebene Gauß-Integral ausgerechnet werden kann; als Ergebnis erhalten wir

$$w(o_1, \dots, o_m) = (2\pi)^{-m/2} |\det(C)|^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j\right).$$

Als Beispiel berechnen wir die **Fluktuation der Entropie**. Wir setzen also $\Delta S_B / k_B = -\frac{1}{2} \sum a_i^2$ für $f(M)$ ein (die Hauptachsentransformation erübrigt sich, C ist die Einheitsmatrix):

$$\langle \Delta S_B \rangle = k_B (2\pi)^{-m/2} \int da_1 \cdots da_m \left(-\frac{1}{2} \sum_i a_i^2\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_j a_j^2\right);$$

nach einigen Umformungen erhält man für die Entropie ein von den Details des Systems **unabhängiges** Resultat:

$$\Delta S_B = -\frac{m}{2} k_B.$$

Dies stimmt mit unserer früheren Abschätzung überein. Tatsächlich folgt mit $\Delta N_i \approx \sqrt{N_i}$ dies aus ΔS_B auf Seite 25. Man kann zeigen, daß die hier benutzte Kontinuumsapproximation eine gute Näherung ist, solange der Abstand der Werte der o_i klein gegenüber der Fluktuation $\langle o_i^2 \rangle^{1/2}$ ist.

Als konkretes Beispiel betrachten wir die Fluktuationen eines klassischen einatomigen Gases. In 2.2 hatten wir (nach Korrektur mit dem Faktor $c_N = 1/N!$) für das statistische Gewicht

$$W(M) = \prod_{i=1}^m \left(\frac{g_i}{N_i!} \right)^{N_i} \approx \prod_{i=1}^m \left(\frac{g_i e}{N_i} \right)^{N_i}$$

erhalten. Die Boltzmann-Entropie ist dann durch

$$S_B(M) \equiv S_B(N_1, N_2, \dots, N_m) = k_B \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{g_i e}{N_i}$$

gegeben. Wir schreiben jetzt $N_i = \tilde{N}_i + \Delta N_i$, wobei die \tilde{N}_i die Besetzungszahlen im Gleichgewicht sind. Wegen $\sum_{i=1}^m N_i = N$ und $\sum_{i=1}^m N_i \varepsilon_i = E$ für jeden Makrozustand M folgt $\sum_{i=1}^m \Delta N_i = 0$, $\sum_{i=1}^m \varepsilon_i \Delta N_i = 0$. Man kann diese beiden Bedingungen benutzen, um z.B. ΔN_m und ΔN_{m-1} über $\Delta N_1, \dots, \Delta N_{m-2}$ auszudrücken. Das Resultat ist

$$\begin{aligned} \Delta N_{m-1} &= \sum_{i=1}^{m-2} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon_{m-1}} \Delta N_i \\ \Delta N_m &= \sum_{i=1}^{m-2} \frac{\varepsilon_{m-1} - \varepsilon_i}{\varepsilon_m - \varepsilon_{m-1}} \Delta N_i. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Wir können nun $\Delta S_B = S_B(M) - S_B(\tilde{M})$ nach $\Delta N_i / \tilde{N}_i$, $i = 1, \dots, m$ entwickeln. Das Resultat ist (wir schreiben $N_i = \tilde{N}_i + \Delta N_i = \tilde{N}_i (1 + \frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i})$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B} \Delta S_B &= \sum_{i=1}^m \left\{ \Delta N_i \ln \left(\frac{g_i e}{\tilde{N}_i} \right) - (\tilde{N}_i + \Delta N_i) \left[\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \right)^3 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \right)^4 + \dots \right] \right\}. \end{aligned}$$

Wegen $\ln g_i e / \tilde{N}_i = \alpha + 1 + \beta \varepsilon_i$ und den oben erwähnten Summenregeln für ΔN_i und $\varepsilon_i \Delta N_i$ verschwindet der erste Term in der geschweiften Klammer. Die anderen Terme lassen sich in der Form

$$\frac{\Delta S_B}{k_B} = \sum_{i=1}^m \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\Delta N_i^2}{\tilde{N}_i^2} + \frac{1}{6} \frac{\Delta N_i^3}{\tilde{N}_i^3} - \frac{1}{12} \frac{\Delta N_i^4}{\tilde{N}_i^4} + \dots \right\} N_i = \sum_{i=1}^m \sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} (\Delta N_i)^k}{k(k-1) \tilde{N}_i^{k-1}}$$

aufschreiben, wobei wir den Logarithmus nach $\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \equiv \frac{x_i}{\tilde{N}_i^{1/2}} < 1$ entwickelt haben. Um die Fluktuationen $\langle \Delta N_i^2 \rangle$ zu berechnen ignorieren wir zunächst die Nebenbedingungen (2.1). Dann läßt sich $w(M)$ in der Form

$$w(M) = \prod_{i=1}^m \tilde{w}(\Delta N_i)$$

mit

$$\tilde{w}(\Delta N_i) = \text{const.} e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta N_i^2}{\tilde{N}_i} + \frac{1}{6} \frac{\Delta N_i^3}{\tilde{N}_i^2} - \frac{1}{12} \frac{\Delta N_i^4}{\tilde{N}_i^3} + \dots} \quad (2.2)$$

schreiben, wobei die Konstante aus der Normierungsbedingung

$$\sum_{\Delta N_i = -\tilde{N}_i}^{N - \tilde{N}_i} \tilde{w}(\Delta N_i) = 1 \quad (2.3)$$

bestimmt wird.

Das volle \tilde{w} läßt sich in der Form

$$\tilde{w} = \text{const.} e^{-x_i^2 \left[\frac{1}{2} + \sum_{k=3}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k(k-1)} (x_i^2 / \tilde{N}_i)^{(k-2)/2} \right]}$$

schreiben. Die nicht-gaußschen Faktoren in \tilde{w} können in Exponentialreihen nach $x_i^2(x_i^2/\tilde{N}_i)^{(k/2)-1}$ entwickelt werden. Der gaußsche Faktor $e^{-x^2/2}$ unterdrückt nun die Beiträge $x_i^2 \gg 1$, so daß die Summanden der Exponentialreihen von der Ordnung $(\tilde{N}_i^{1-(k/2)})^l$ ($k \geq 3$) und damit klein gegen 1 sind, sie können daher vernachlässigt werden. Die Gaußsche Näherung ist damit gerechtfertigt.

Bei der Berechnung der Summe über $\Delta N_i = x_i \tilde{N}_i^{1/2}$ (die wir als Summe über die x_i mit $\delta x_i = \tilde{N}_i^{1/2} \ll 1$ umschreiben können) müssen wir zunächst noch die Grenzen der Summe (2.3) $x_i^- = -\tilde{N}_i^{1/2}$ bzw. $x_i^+ = (N - \tilde{N}_i)/\tilde{N}_i^{1/2}$ berücksichtigen. Beide x_i -Werte sind betragsmäßig viel größer als 1. Tatsächlich ist aber $e^{-(1/2)x_i^2}$ für $x_i \gg 1$ verschwindend klein, wir können daher ohne Problem die Grenzen der x_i -Summation nach $\pm\infty$ verschieben. Da die x_i sehr dicht liegen können wir die Summe in ein Integral überführen. Die Poissonsche Summenformel zeigt nun, daß die Differenz zwischen Summation und Integration zu vernachlässigen ist, falls $\langle \Delta N_i^2 \rangle \gg 1$ ist:

$$\langle \Delta N_i^2 \rangle = \frac{\sum_{\Delta N_i=-\infty}^{\infty} \Delta N_i^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta N_i^2}{\tilde{N}_i}}}{\sum_{\Delta N_i=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta N_i^2}{\tilde{N}_i}}}.$$

Benutzen wir die Poissonsche Summenformel, dann folgt für $\alpha = 0, 2$

$$I_\alpha(\tilde{N}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} n^\alpha e^{-\frac{1}{2} \frac{n^2}{\tilde{N}}} = \int_{-\infty}^{\infty} dn n^\alpha e^{-\frac{1}{2} \frac{n^2}{\tilde{N}}} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \cos 2\pi kn \right).$$

Für $\alpha = 0$ folgt für $\tilde{N} \gg 1$

$$I_\alpha(\tilde{N}) = \sqrt{2\pi\tilde{N}} \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} 2e^{-2\pi^2 k^2 \tilde{N}} \right) \approx \sqrt{2\pi\tilde{N}}$$

und für $\alpha = 2$

$$\begin{aligned} I_2(\tilde{N}) &= -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{2\tilde{N}}} I_0(\tilde{N}) = 2\tilde{N}^2 \frac{\partial}{\partial \tilde{N}} I_0(\tilde{N}) \\ &= \tilde{N} I_0(\tilde{N}) + \sqrt{2\pi} \tilde{N}^{5/2} \cdot 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-2\pi^2 k^2) e^{-2\pi^2 k^2 \tilde{N}} \\ &\approx \sqrt{2\pi} \tilde{N}^{3/2}. \end{aligned}$$

Hierbei haben wir wieder $\tilde{N} \gg 1$ benutzt. Wir erhalten daher

$$\langle \Delta N_i^2 \rangle = \tilde{N}_i.$$

Schließlich bleibt die Berücksichtigung der Nebenbedingung zu diskutieren. Ersetzen wir ΔN_m und ΔN_{m-1} durch (2.1) in ΔS_B , dann erhält man gemischte Terme $\Delta N_i \Delta N_j$ mit Vorfaktoren, die wieder von der Ordnung $1/\tilde{N}_i$ sind. Man muß dann eine Hauptachsentransformation in den ΔN_i ausführen. An der Größenordnung von $\langle \Delta N_i^2 \rangle$ ändert sich hierbei nichts. Wir nehmen an, daß die ε_j nicht von \tilde{N}_i abhängen.

2.5 Quantenmechanische Formulierung

Bisher waren unsere Untersuchungen rein klassisch. Wir wollen jetzt untersuchen, wie die Statistische Physik in den Formalismus der Quantenmechanik eingebettet werden kann. Dazu beginnen wir wieder mit dem **Zustandsbegriff**.

Zustandsvektoren: In der klassischen Sicht hatten wir den Mikrozustand durch einen Vektor \vec{X} im Phasenraum Γ betrachtet. Die quantenmechanische Entsprechung dazu ist ein **reiner Zustand**, der durch einen (zeitabhängigen) **Zustandsvektor** $|X\rangle$ im Hilbertraum (d.h. einem unitären Vektorraum) U_N beschrieben wird. Er wird durch eine ideale Messung als **gemeinsamer Eigenzustand eines vollständigen Satzes kommutierender Operatoren** $\{\hat{A}^{(i)}, i = 1 \dots Q\}$ festgelegt:

$$\hat{A}^{(i)} |X\rangle = A_\nu^{(i)} |X_\nu\rangle$$

Der Index ν steht hier für einen Satz von Quantenzahlen. Die $|X_\nu\rangle$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem. Aus diesem Zustandsvektor erhält man die Wellenfunktion ψ in verschiedenen Darstellungen, etwa in der Ortsdarstellung: $\psi_X(q, t) = \langle q|X(t)\rangle$.

Zeitliche Entwicklung: Die zeitliche Entwicklung eines Systems, klassisch durch die hamiltonschen Bewegungsgleichungen determiniert, wird in der Quantenmechanik durch die **Schrödingergleichung**

$$i\hbar \frac{d}{dt} |X\rangle = \hat{\mathcal{H}} |X\rangle$$

bestimmt, wobei $\hat{\mathcal{H}}$ der **Hamiltonoperator** oder **Hamiltonian** ist. Zu jedem ket-Vektor $|a\rangle$ gehört ein bra-Vektor $\langle a| = |a\rangle^+$, der ein Vektor im dualen Vektorraum ist.

Observable. An die Stelle klassischer Observablen \mathcal{A} treten **hermitesche Operatoren** $\hat{\mathcal{A}}$ ($= \hat{\mathcal{A}}^+$). Der **Erwartungswert** von $\hat{\mathcal{A}}$ im Zustand $|X\rangle$ ist

$$\langle \hat{\mathcal{A}} \rangle_X = \langle X | \hat{\mathcal{A}} | X \rangle.$$

Für hermitesche Operatoren $\hat{\mathcal{A}}$ gilt mit $|b\rangle = \hat{\mathcal{A}}|a\rangle$

$$\langle b| = |b\rangle^+ = \langle a| \hat{\mathcal{A}}$$

Durch Benutzung der Vollständigkeitsrelation $\sum_q |q\rangle \langle q| = 1$ kann man den Erwartungswert z.B. in der Ortsdarstellung ausdrücken:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{A}} \rangle_X &= \sum \langle X|q\rangle \langle q| \hat{\mathcal{A}} |q'\rangle \langle q'|X\rangle \\ &= \sum \psi_X^*(q, t) \hat{\mathcal{A}}(q, q', t) \psi_X(q', t); \end{aligned}$$

für ein kontinuierliches Spektrum geht die Summe in das entsprechende Integral über.

Die zeitliche Entwicklung des Erwartungswertes von $\hat{\mathcal{A}}$, die klassisch durch $d\mathcal{A}/dt = \partial\mathcal{A}/\partial t + \{\mathcal{H}, \mathcal{A}\}$ gegeben war, wird durch den Operator $\hat{\mathcal{A}}$ beschrieben:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathcal{A}} \rangle =: \langle \dot{\hat{\mathcal{A}}} \rangle \quad \text{mit} \quad \dot{\hat{\mathcal{A}}} := \frac{\partial \hat{\mathcal{A}}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{A}}],$$

denn

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathcal{A}} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle X | \hat{\mathcal{H}} \hat{\mathcal{A}} | X \rangle + \langle X | \frac{\partial \hat{\mathcal{A}}}{\partial t} | X \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle X | \hat{\mathcal{A}} \hat{\mathcal{H}} | X \rangle$$

Der Operator \hat{A} ist nicht zu verwechseln mit der Zeitableitung des Operators $\dot{\hat{A}}$ im Heisenbergbild! $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ ist der Kommutator von \hat{A} , \hat{B} .

In Analogie zu den Makroobservablen O_i der klassischen Physik betrachten wir jetzt **Makrooperatoren** \hat{O}_i . Diese sollen sich aus dem vollständigen Satz kommutierender Operatoren $\{\hat{A}^{(i)}\}$ aufbauen lassen, d.h., die $|X_\nu\rangle$ sind auch Eigenzustände der \hat{O}_i ($i = 1, \dots, m$)

$$\hat{O}_i |X_\nu\rangle = O_{i,\nu} |X_\nu\rangle$$

Allerdings seien wieder die Eigenwerte $\hat{O}_{i,\nu}$ für viele $|X_\nu\rangle$ identisch (im Rahmen einer gewissen Meßgenauigkeit), d.h.

$$O_{i,\nu} = O_{i,M} \quad \forall \nu \in M, \quad i = 1, \dots, m$$

wobei M eine Sequenz von Zuständen umfaßt, die alle den gleichen Eigenwert $O_{i,M}$ haben. Wir können deshalb alle $|X_\nu\rangle$, die die gleiche Eigenwerte für die \hat{O}_i liefern, zu einem Unterraum U_M des Hilbertsraums zusammenfassen. Alle diese $|X_\nu\rangle$ sind auch Eigenzustände des Indikators \hat{J}_M

$$\hat{J}_M |X_\nu\rangle = J_M |X_\nu\rangle, \quad J_M = \begin{cases} 1, & \nu \in M \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

Eine einfache Darstellung von \hat{J}_M ist durch

$$\hat{J}_M = \sum_{\nu \in M} |X_\nu\rangle \langle X_\nu|$$

gegeben. Die Indikatoroperatoren sind hermitesche **Projektionsoperatoren**, es gilt also

$$\hat{J}_M^2 = \hat{J}_M.$$

Ihre Eigenwerte sind Null oder Eins. Desweiteren gilt

$$\sum_M \hat{J}_M = \hat{1} \quad \hat{J}_M \hat{J}_{M'} = \delta_{MM'} \hat{J}_M$$

Ein Makrozustand M wird also durch alle Zustandsvektoren $|X\rangle$ mit der Eigenschaft $\hat{J}_M |X\rangle = |X\rangle$ gebildet. Auf diese Weise zerlegt man den Hilbertraum in disjunkte Subvolumina U_M die von allen $|X\rangle$ mit $\hat{J}_M |X\rangle = |X\rangle$ aufgespannt werden. Ein beliebiger Vektor $|Y\rangle$ im Hilbertraum läßt sich also in der Form

$$|Y\rangle = \sum_M \hat{J}_M |Y\rangle = \sum_M \sum_{\nu \in M} |X_\nu\rangle \langle X_\nu | Y \rangle = \sum_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu | Y \rangle$$

zerlegen. Für einen Operator \hat{O} , der zu einer Makroobservablen O gehört, sind die Vektoren $\hat{J}_M |X\rangle$ Eigenvektoren zum Eigenwert O_M , dem Wert der Observablen im Makrozustand M :

$$\hat{O} \hat{J}_M |X\rangle = O_M \hat{J}_M |X\rangle.$$

Beschränken wir uns auf Zustände $|X_\nu\rangle$, deren Energien E_ν , $\hat{H}|X_\nu\rangle = E_\nu|X_\nu\rangle$, in der Energieschale $E \leq E_\nu \leq E + \Delta E$ liegen, dann gilt

$$\sum_M \hat{J}_M = \hat{J}_E, \quad \hat{J}_E |X_\nu\rangle = \begin{cases} |X_\nu\rangle, & \text{falls } E \leq E_\nu \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$

In Analogie zur klassischen Berechnung können wir $W(M)$ über $W(M) = \sum_{\nu \in M} 1 = \sum_{\nu \in M} \langle X_\nu | X_\nu \rangle = \text{Sp } \hat{J}_M$ bestimmen. Die $|X_\nu\rangle$ seien hier und später unsymmetrisierte Zustandsvektoren. Damit könnten wir als quantenmechanische Definition der Boltzmann-Entropie des Makrozustands M die Relation

$$S_B(M) = k_B \ln W(M) = k_B \ln (\text{Sp } \hat{J}_M)$$

versuchen.

Wir betrachten als Beispiel hier den Fall eines wechselwirkungsfreien Systems, dessen mikroskopischer Zustand vollständig durch die Angabe der Besetzungszahlen n_i der Einteilchenzustände i mit den Energien E_i gegeben ist. Wir fassen jetzt die Einteilchenzustände zu Makroniveaus zusammen, so dass jeweils g_i Einteilchenzustände zu einem Makroniveau \mathcal{E}_i zusammengefasst werden, die jeweils mit N_i Teilchen besetzt sind. Die Gesamtenergie ist also durch $E = \sum_i N_i \mathcal{E}_i$ gegeben, wobei $N_1 = n_1 + n_2 + \dots + n_{g_1}$, $N_2 = n_{g_1+1} + \dots + n_{g_1+g_2}$, etc. gilt. Die Mikroniveaus mit den Energie \mathcal{E}_i entsprechen den Zellen im μ -Raum bei der Herleitung der Maxwell-Boltzmann Verteilung. Der Makrozustand wird also durch die Besetzungszahlen $\{N_i\}$ charakterisiert.

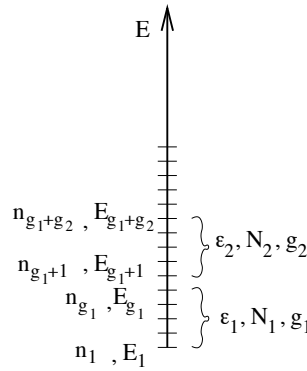


Abbildung 2-9: Links sind die Energien E_ν der Einteilchenzustände $|X_\nu\rangle$ des wechselwirkungsfreien Gases mit ihren jeweiligen Besetzungszahlen n_ν aufgetragen, auf der rechten Seite haben wir jeweils g_i Energieniveaus zu einem Makroniveau \mathcal{E}_i zusammengefasst, das jeweils N_i Teilchen enthält.

Für den Fall, daß die Teilchen **nicht unterscheidbar** sind, aber **jeder Mikrozustand beliebig oft besetzbar ist (Bosonen)**, dann ist die Zahl der Mikrozustände zu einem Makrozustand

$$W(M) = \prod_{i=1}^m \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)! N_i!} = \prod_{i=1}^m \binom{g_i + N_i - 1}{N_i}$$

Der Faktor $\binom{g_i + N_i - 1}{N_i}$ gibt die Zahl der Möglichkeiten an, N_i Teilchen auf g_i Zustände zu verteilen, wobei jeder Zustand beliebig oft besetzt werden kann. Es ist hierbei zweckmäßig, sich die g_i Zustände durch $(g_i - 1)$ Wände abgetrennt vorzustellen, zu denen noch die N_i Teilchen hinzukommen. Insgesamt gibt es $(g_i + N_i - 1)!$ Möglichkeiten der Anordnung für die Wände und Teilchen, damit sind die Zustände (zwischen den Wänden) $0, 1, 2, \dots, N_i$ mal besetzt. Da Teilchen und Wände nicht unterscheidbar sind, muß man noch durch $N_i!$ und $(g_i - 1)!$ dividieren.

Eine Maximierung von $W(M)$ unter Teilchen- und Energieerhaltung gibt die **Bose-Einstein-Verteilung** (Übung)

$$\frac{\tilde{N}_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) - 1}$$

Für **nicht unterscheidbare Teilchen**, die einen **Mikrozustand nur 0- oder 1-mal besetzen können (Fermionen)**, folgt

$$W(M) = \prod_{i=1}^m \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} = \prod_{i=1}^m \binom{g_i}{N_i}$$

(man wählt N_i Zustände aus g_i besetzbaren Zuständen aus und besetzt diese mit einem Teilchen.) Hieraus folgt die **Fermi-Dirac-Verteilung**

$$\frac{\tilde{N}_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) + 1}$$

α und β sind wieder aus den Nebenbedingungen zu bestimmen.

Eine zusätzliche Komplikation tritt aber in der Quantenmechanik dadurch auf, daß man bei Systemen identischer Teilchen neben dem Hamiltonian auch noch die **Symmetrie der Wellenfunktion** (symmetrisch gegen Teilchenvertauschung bei Bosonen, antisymmetrisch bei Fermionen) angeben muß. D.h. nicht alle Zustände des Hilbertraums sind tatsächlich erlaubt. Für ein System identischer Teilchen (um das handelt sich im Regelfall) dürfen wir daher bei der Spurbildung in (??) tatsächlich nur über Zustände summieren, die entweder völlig symmetrisch (für Bosonen) oder völlig antisymmetrisch (für Fermionen) sind. Wir werden diese (normierten) Zustände mit $|\tilde{X}_\nu\rangle_\pm$ bezeichnen und Sp mit dem Index \pm versehen. D.h. die richtige Formel für die quantenmechanische Boltzmann-Entropie ist

$$S_B(M) = k_B \ln W_\pm(M) = k_B \ln \text{Sp}(\hat{J}_\pm \hat{J}_M). \quad (2.4)$$

Im Folgenden leiten wir einen Ausdruck für die Boltzmann-Entropie (2.4) her, bei dem es egal ist, mit welchem vollständigen Funktionensatz ((anti-)symmetrisch oder nicht) wir die Spur bilden.

Wir führen dazu symmetrisierende (antisymmetrisierende) Operatoren \hat{J}_+ (\hat{J}_-) ein, die auf alle **Teilchenkoordinaten** wirken.

$$\hat{J}_\pm = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^{\chi(P)} \hat{P}$$

wobei der Operator \hat{P} die Teilchenkoordinaten permutiert. Die \hat{J}_\pm sind ebenfalls Projektionsoperatoren, denn es gilt

$$\hat{J}_\pm^2 = \hat{J}_\pm, \quad \hat{J}_+ \hat{J}_- = 0.$$

Zustände $\hat{J}_\pm |X\rangle = |X\rangle_\pm$ sind vollkommen symmetrisch bzw. antisymmetrisch gegenüber Vertauschung der Teilchenkoordinaten. Als Beispiel betrachten wir ein Paar ($N = 2$) spinloser Bosonen (Fermionen), deren unsymmetrisierte Wellenfunktion (d.h. die Lösung des Schrödingerproblems) $\psi(\underline{q}_1, \underline{q}_2)$ sei. Die Wellenfunktion $\psi_\chi(\underline{q}_1, \underline{q}_2)$ mit dem richtigen Symmetrieverhalten ist

$$\psi_\pm(\underline{q}_1, \underline{q}_2) = \frac{1}{2!} \sum_P (\pm 1)^P \hat{P} \psi(\underline{q}_1, \underline{q}_2) = \frac{1}{2} \left[\psi(\underline{q}_1, \underline{q}_2) \pm \psi(\underline{q}_2, \underline{q}_1) \right].$$

\hat{P} kommutiert mit jeder Observablen \hat{O}_i und natürlich mit $\hat{\mathcal{H}}$.

Insbesondere kommutiert J_\pm mit der Observablen \hat{J}_M . Man muß aber darauf hinweisen, daß **im allgemeinen Fall** $N > 2$ der N -Teilchen Hilbertraum neben den Zuständen $|X\rangle_\pm$ auch noch Zustände $\hat{J}_R |X\rangle$ enthält, die ein komplizierteres Verhalten bei der Vertauschung von Teilchenkoordinaten haben. Es gilt deshalb

$$\hat{J}_+ + \hat{J}_- + \hat{J}_R = \hat{1}$$

und

$$\hat{J}_+ \hat{J}_R = \hat{J}_R \hat{J}_+ = \hat{J}_R \hat{J}_- = \hat{J}_- \hat{J}_R = 0.$$

Der N -Teilchen-Hilbertraum U_N zerfällt deshalb in orthogonale Anteile U_+ , U_- und U_R

$$U_N = U_+ \oplus U_- \oplus U_R.$$

In jedem dieser Unterräume können wir ein vollständiges Orthonormalsystem (VONS) als Basis wählen.

Bei der Berechnung von Erwartungswerten oder der Spur dürfen wir, wie bereits mehrfach gesagt, natürlich nur symmetrische Zustände bei den Bosonen oder antisymmetrische Zustände bei den Fermionen betrachten. Wir können dies aber automatisch durch die vorsorgliche Verwendung des Operators \hat{J}_\pm berücksichtigen.

Wir zeigen jetzt, daß wir

$$\text{Sp}_{\pm}(\hat{A}) = \sum_{\nu} \pm \langle X_{\nu} | \hat{A} | X_{\nu} \rangle_{\pm} = \sum_{\nu} \langle X_{\nu} | \hat{J}_{\pm} \hat{A} | X_{\nu} \rangle = \text{Sp}(\hat{J}_{\pm} \hat{A})$$

schreiben können, wobei \hat{A} ein beliebiger (aber gegen die Vertauschung von Teilchenkoordinaten symmetrischer) Operator ist. Die Summe \sum_{ν} geht jeweils nur über wirklich verschiedenen Zustände $|X_{\nu}\rangle$ bzw. $|\tilde{X}_{\nu}\rangle$. Für $W(M)$ ist $\hat{A} = \hat{J}_M$, bei der Berechnung eines quantenmechanischen Erwartungswertes einer Observablen \hat{O} ist $\hat{A} = \hat{\rho} \hat{O}$, wobei $\hat{\rho}$ der Dichteoperator ist (vergleiche QM).

Da die Spur unabhängig vom gewählten vollständigen Funktionensystem ist, benutzen wir als Zustände $|X_{\nu}\rangle$ unsymmetrisierten Produktzustände von Einteilchenzuständen (α steht hier für einen Satz von Quantenzahlen, der das Einteilchenproblem vollständig beschreibt)

$$|x_{\alpha}\rangle^{(a)} \equiv |\alpha\rangle^{(a)}, \quad a = 1, 2, \dots, N, \quad \alpha = 1, 2, \dots,$$

d.h. wir betrachten die $|X_{\nu}\rangle$ eines wechselwirkungsfreien Systems.

Die Einteilchenzustände seien vollständig und orthonormiert (wir lassen den Teilchenindex a hier weg):

$$\hat{x}_{\alpha} |\alpha\rangle = x_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = \hat{1}.$$

$|X_{\nu}\rangle$ ist dann durch $(\nu = \{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N\})$ das Produkt der Einteilchenzustände

$$|X_{\nu}\rangle = |\nu_1\rangle^{(1)} |\nu_2\rangle^{(2)} \dots |\nu_N\rangle^{(N)}$$

gegeben. $|\nu_a\rangle^{(a)}$ ist der Zustandsvektor des Teilchens a , das sich im Zustand ν_a befindet.

Durch Anwendung von \hat{J}_{\pm} auf $|X_{\nu}\rangle$ erhalten wir die (anti-)symmetrischen Vektoren

$$|X_{\nu}\rangle_{\pm} = \hat{J}_{\pm} |X_{\nu}\rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \hat{P} |\nu_1\rangle^{(1)} |\nu_2\rangle^{(2)} \dots |\nu_N\rangle^{(N)} = |\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N\rangle_{\pm},$$

die allerdings noch nicht normiert sind. \hat{P} ist der Permutationsoperator, **der auf die Koordinaten der Teilchen wirkt:**

$$\hat{P} |\nu_1\rangle^{(1)} |\nu_2\rangle^{(2)} \dots |\nu_N\rangle^{(N)} = |\nu_1\rangle^{(P1)} |\nu_2\rangle^{(P2)} \dots |\nu_N\rangle^{(PN)},$$

wobei $(P1, P2, \dots, PN)$ eine Permutation des Satzes $(1, \dots, N)$ bedeutet. Der Zustand $|\tilde{X}_{\nu}\rangle_{\pm}$ ist damit vollständig durch die Besetzungszahlen n_{α} der Einteilchenzustände $|x_{\alpha}\rangle$ charakterisiert. Wir können statt die Teilchenkoordinaten zu permutieren auch die Quantenzahlen permutieren

$$|\nu_a\rangle^{(a)} |\nu_b\rangle^{(b)} \rightarrow |\nu_a\rangle^{(b)} |\nu_b\rangle^{(a)} = |\nu_b\rangle^{(a)} |\nu_a\rangle^{(b)}$$

oder allgemein

$$|X_\nu\rangle_\pm = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P |P\nu_1\rangle^{(1)} |P\nu_2\rangle^{(2)} \dots |\nu_N\rangle^{(N)}$$

Dabei wird über **alle** Permutationen des Satzes $\{\nu_1 \dots \nu_N\}$ summiert, und **nicht** nur über solche, die die Zahlenreihe ν_1, ν_2, \dots wirklich ändern.

Ein Beispiel: Sei $N = 3$ und $(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = (1, 1, 2)$, dann ist die Summe über P über alle $3! = 6$ Permutationen

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3) (\nu_2, \nu_1, \nu_3) (\nu_2, \nu_3, \nu_1) (\nu_1, \nu_3, \nu_2) (\nu_3, \nu_2, \nu_1) (\nu_3, \nu_1, \nu_2)$$

$$\text{d. h. } (1, 1, 2) (1, 1, 2) (1, 2, 1) (1, 2, 1) (2, 1, 1) (2, 1, 1)$$

zu erstrecken, von denen nur $3 = 3!/2!1!$ voneinander verschieden sind.

Zunächst bemerken wir, daß die neuen Zustände $|X_\nu\rangle_\pm$ **noch nicht auf Eins normiert sind**. Es gilt

$$\langle X_\nu | X_{\nu'} \rangle = \delta_{\nu_1 \nu'_1} \delta_{\nu_2 \nu'_2} \dots \delta_{\nu_N \nu'_N}$$

und daher

$$\begin{aligned} {}_\pm \langle X_\nu | X_{\nu'} \rangle_\pm &= \langle X_\nu | \hat{J}_\pm^2 | X_{\nu'} \rangle = \langle X_\nu | \hat{J}_\pm | X_{\nu'} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P {}^{(1)}\langle \nu_1 | {}^{(2)}\langle \nu_2 | \dots {}^{(N)}\langle \nu_N | (\pm 1)^P | P\nu'_1 \rangle^{(1)} | P\nu'_2 \rangle^{(2)} \dots | P\nu'_N \rangle^{(N)} \end{aligned}$$

Hier haben wir $\hat{J}_\pm^\dagger = \hat{J}_\pm$ sowie $\hat{J}_\pm^2 = \hat{J}_\pm$ benutzt.

Da $|\alpha\rangle$ eine orthonormierte Basis ist, gilt daher für die rechte Seite

$${}_\pm \langle X_\nu | X_{\nu'} \rangle_\pm = \frac{1}{N!} \sum_P \prod_{i=1}^N \delta_{\nu_i, P\nu'_i} (\pm 1)^P. \quad (2.5)$$

Bei **Fermionen**, bei denen jeder Zustand nur einmal besetzt ist, folgt daher für den Fall, daß der Satz $\nu = \{\nu_1 \dots \nu_N\}$ eine Permutation P von $\nu' = \{\nu'_1, \dots, \nu'_N\}$ ist

$${}_-\langle X_\nu | X_{\nu'} \rangle_- = (-1)^P \frac{1}{N!}.$$

Nur diese eine Permutation gibt in der Summe (2.5) einen von Null verschiedenen Beitrag. Normierte Funktionen sind daher die Vektoren $|\tilde{X}_\nu\rangle_- = \sqrt{N!} |X_\nu\rangle_-$. Wir können diese normierten Zustände auch in der Form

$$|\tilde{X}_\nu\rangle_- = |n_1, n_2, \dots, n_\rho, \dots\rangle_-$$

schreiben, wobei die $n_\rho = 0, 1$ die Besetzungszahl des Einteilchenzustands $|x_\rho\rangle$ angeben. In der Klammer $|\rangle$ stehen jetzt so viele Besetzungszahlen n_ρ wie es Einteilchenzustände

gibt, das können auch unendlich viele sein. Es gilt aber $\sum_{\rho=1}^{\infty} n_{\rho} = N$. Da nur die Einteilchenzustände $|\nu_1\rangle, |\nu_2\rangle, \dots, |\nu_N\rangle$ den Zustandsvektor $|X_{\nu}\rangle$ bilden, sind dementsprechend $n_{\nu_1} = n_{\nu_2} = \dots = n_{\nu_N} = 1$, alle anderen n_{ρ} sind gleich Null.

Bei **Bosonen** folgt analog aus (2.5)

$${}_+ \langle X_{\nu} | X_{\nu} \rangle_+ = \sum_P \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \delta_{\nu_i, P\nu_i} = \frac{1}{N!} \prod_{\nu=1}^{\infty} n_{\nu}!$$

wenn sich n_{ρ_i} ($= 0, 1, 2, \dots$) Teilchen im Zustand ρ_i befinden ($0! = 1$). Es ist wieder wichtig zu betonen, daß bei der Summe über P alle $N!$ Permutationen der $\nu_1 \dots \nu_N$ erfaßt werden, d.h. auch solche, die durch Vertauschung gleicher ν_i auseinander hervorgehen. Die normierten Zustände sind deshalb

$$|\tilde{X}_{\nu}\rangle_+ = \sqrt{\frac{N!}{n_{\nu_1}! \dots n_{\nu_p}!}} \cdot |X_{\nu}\rangle_+ = |n_1, n_2, \dots, n_{\rho} \dots\rangle_+$$

mit $n_{\rho} = 0, 1, 2, \dots$ und $\sum_{\nu=1}^{\infty} n_{\nu} = N$, ν_p ist der höchste besetzte Zustand. Diese Formel gilt übrigens auch für Fermionen wenn man berücksichtigt, daß für diese $n_{\rho} = 0, 1$ gilt.

Wir kehren jetzt zur Berechnung der **Spur** von Operatoren der Form $\hat{J}_{\pm} \hat{A}$ zurück. Dabei benutzen wir $[\hat{J}_{\pm}, \hat{A}]_{\pm} = 0$, da physikalisch sinnvolle Observable $\mathcal{A}(\hat{x}^{(1)} \dots \hat{x}^{(N)})$ wieder mit dem Permutationsoperator \hat{P} kommutieren müssen (da der Wert einer Observablen nicht davon abhängen darf, welches Teilchen sich in welchem Zustand befindet).

$$\text{Sp}(\hat{J}_{\pm} \hat{A}) = \text{Sp}(\hat{J}_{\pm}^2 \hat{A}) = \text{Sp}(\hat{J}_{\pm} \hat{A} J_{\pm}) = \sum_{\nu_1, \dots, \nu_N} {}_{\pm} \langle X_{\nu} | \hat{A} | X_{\nu} \rangle_{\pm}$$

Wir beginnen wieder mit **Fermionen** und zerlegen die Summe über ν_1, ν_2, \dots in $N!$ gleiche Beiträge mit einer jeweils anderen Schachtelung der ν_i :

$$\nu_1 < \nu_2 < \nu_3 \dots < \nu_N, \quad \nu_2 < \nu_1 < \nu_3 \dots < \nu_N, \quad \nu_2 < \nu_3 < \nu_1 \dots < \nu_N \text{ usw..}$$

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\hat{J}_- \hat{A}) &= \sum_{\nu_1 < \nu_2 < \dots < \nu_N} N! {}_- \langle X_{\nu} | \hat{A} | X_{\nu} \rangle_- \\ &= \sum'_{\{n_{\nu}\}} {}_- \langle n_1, n_2, \dots | \hat{A} | n_1, n_2, \dots \rangle_- \equiv \text{Sp}_-(\hat{A}), \end{aligned}$$

wobei die Summe $\sum'_{\{n_{\nu}\}}$ die Nebenbedingung $\sum_{\rho=1}^{\infty} n_{\rho} = N$ berücksichtigt. Wir können also in einem System N identischer Fermionen die Spur einer Observablen \hat{A} ganz allgemein

dadurch berechnen, daß wir die $\text{Sp}(\hat{J}_- \hat{A})$ bilden. Da $\hat{J}_- |X_\nu\rangle_- = |X_\nu\rangle_-$ gilt, bleibt das Resultat auch gleich, wenn wir die $\text{Sp}(\hat{J}_- \hat{A})$ mit dem Satz der total antisymmetrischen und normierten Funktionen bilden, d.h.

$$\text{Sp}(\hat{J}_- \hat{A}) \equiv \text{Sp}_-(\hat{A}) = \text{Sp}_-(\hat{J}_- \hat{A}).$$

Als Beispiel betrachten wir jetzt noch einmal das **ideale Fermigas**. $W(M) = \text{Sp}(\hat{J}_- \hat{J}_M)$ mit $\hat{J}_M = \sum_{\mu \in M} |X_\mu\rangle \langle X_\mu|$, wobei die $|X_\mu\rangle$ Produktzustände von Einteilchenzuständen sind, $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N)$. Dann wird

$$\begin{aligned} W(M) &= \text{Sp}(\hat{J}_- \hat{J}_M) = \text{Sp}(\hat{J}_- \hat{J}_- \hat{J}_M \hat{J}_- \hat{J}_-) \\ &= \sum_{\nu_1 < \nu_2 < \dots} \langle \tilde{X}_\nu | \sum_{\mu_1 < \mu_2 < \dots < \mu} | \tilde{X}_\mu \rangle_- \langle \tilde{X}_\mu | \tilde{X}_\nu \rangle_- \\ &= \sum'_{\{n_\nu\}} \langle n_1, n_2, \dots | \sum''_{\{n'_\mu\}} | n'_1, n'_2, \dots \rangle_- \langle n'_1, n'_2, \dots | \times | n_1, n_2, \dots \rangle_-, \end{aligned}$$

wobei $\sum''_{\{n'_\mu\}}$ die Summe über alle Zustände in M unter der Nebenbedingung $\sum n_\rho = N$ bedeutet. Damit wird

$$W(M) = \sum'_{\{n_\nu\}} \sum''_{\{n'_\mu\}} \prod_{\alpha=1}^{\infty} \delta_{n_\alpha, n'_\alpha} = \sum''_{\{n'_\mu\}} 1.$$

Wir wollen jetzt als Beispiel den früher betrachteten Fall behandeln, bei dem ein Makrozustand durch die Zahl N_i der Teilchen auf dem Energieniveau ε_i charakterisiert ist, wobei dieses g_i -fach entartet ist (d.h. $E_1 = E_2 = \dots = E_{g_1} = \varepsilon_1$, $E_{g_1+1} = E_{g_1+2} = \dots = E_{g_1+g_2} = \varepsilon_2$, etc.). Dann gilt mit $\alpha_i = g_1 + g_2 + \dots + g_i$

$$\begin{aligned} W(M) &= \sum'_{\nu \in M} \langle \dots n_\rho, \dots, n_1 | n_1, \dots, n_\rho, \dots \rangle_- \\ &= \sum''_{\{n_\mu\}} 1 = \prod_{i=1}^m \left(\sum_{n_{\alpha_i}=0}^1 \dots \sum_{n_{\alpha_i+g_i}=0}^1 \delta_{n_{\alpha_i} + n_{\alpha_i+1} + \dots + n_{\alpha_i+g_i}, N_i} \right) \\ &= \prod_{i=1}^m \binom{g_i}{N_i} \Big|_{\sum_{i=1}^m N_i = N} \end{aligned}$$

Bei **Bosonen** gilt analog

$$\text{Sp}(\hat{J}_+ \hat{A}) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots} \langle X_\nu | \hat{A} | X_\nu \rangle_+ = \sum_{\nu_1 \dots \nu_N} \langle \tilde{X}_\nu | \hat{A} | \tilde{X}_\nu \rangle_+ \frac{n_{\nu_1}! \dots n_{\nu_N}!}{N!}$$

Zu jedem Zustand $|\tilde{X}_\nu\rangle_+ = (n_{\nu_1}! \dots n_{\nu_N}! / N!)^{1/2} |X_\nu\rangle_+$ gehören in der Summe $\sum_{\nu_1 \dots \nu_N} (N! / \prod_\nu n_\nu!)$ Sätze $(\nu_1 \dots \nu_N)$, die gleichen Besetzungszahlen n_ν entsprechen.

Damit wird

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\hat{J}_+ \hat{A}) &= \sum_{\nu_1 \leq \nu_2 \leq \dots \leq \nu_N} \langle X_\nu | \hat{A} | X_\nu \rangle_+ = \sum_{\{n_\nu\}} \langle n_1, n_2, \dots | \hat{A} | n_1, n_2, \dots \rangle_+ \\ &\equiv \text{Sp}_+(\hat{A}) = \text{Sp}_+(\hat{J}_+ \hat{A}). \end{aligned}$$

Analog zu den Fermionen erhält man dann für ein wechselwirkungsfreies Gas

$$\text{Sp}(\hat{J}_- \hat{J}_M) = \sum''_{\{n_\mu\}} 1 = \prod_i \binom{g_i + N_i - 1}{N_i} \Big|_{\sum N_i = N}$$

Zusammenfassend für ein System identischer Bosonen und Fermionen können wir also das statistische Gewicht $W(M)$ des Makrozustand M als

$$W_{\pm}(M) = \text{Sp}(\hat{J}_{\pm} \hat{J}_M) = \text{Sp}_{\pm}(\hat{J}_M)$$

schreiben. Damit erhalten wir für die Boltzmann-Entropie im Makrozustand M

$$S_B(M) = k_B \ln \text{Sp}(\hat{J}_{\pm} \hat{J}_M).$$

2.6 Die Temperatur, Anschluß an die Thermodynamik

Wir betrachten jetzt n Systeme, die sich zunächst separat im **thermischen Gleichgewicht** befinden, d.h. jedes System ist bei vorgegebener Teilchenzahl $N^{(i)}$ und Energie $E^{(i)}$ im Zustand maximaler Entropie. Wir bringen jetzt die Systeme in wechselseitigen Kontakt, so daß sie **Energie**, aber keine Teilchen **austauschen können**. Das Gesamtsystem wird dann wieder in das thermische Gleichgewicht, d.h. in den Zustand maximaler Gesamtentropie übergehen. Die Energie der Subsysteme ist dann $\tilde{E}^{(i)}$, wobei Energieerhaltung gilt:⁴

$$\sum_{i=1}^n E^{(i)} = \sum_{i=1}^n \tilde{E}^{(i)} = E = \text{const}. \quad (2.6)$$

Wir suchen nun das Maximum der Gesamtentropie

$$S_B(E^{(1)}, E^{(2)}, \dots, E^{(n)}) = \sum_{i=1}^n S_B^{(i)}(E^{(i)})$$

unter der Nebenbedingung (2.6), die wir wieder mit der Methode des Lagrange-Parameters berücksichtigen.

$$\begin{aligned} & S_B(\tilde{E}^{(1)} + \Delta E^{(1)}, \tilde{E}^{(2)} + \Delta E^{(2)}, \dots) - S_B(\tilde{E}^{(1)}, \tilde{E}^{(2)}, \dots) - k_B \beta \sum_i \Delta E^{(i)} \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\left. \frac{\partial S_B^{(i)}(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}} \right|_{E^{(i)}=\tilde{E}^{(i)}} - k_B \beta \right) \Delta E^{(i)} + O((\Delta E^{(i)})^2). \end{aligned}$$

⁴Streng genommen führt das Einschalten einer Wechselwirkung zwischen den Systemen i und j zu einer zusätzlichen Wechselwirkungsenergie E_{ij} , von der wir aber annehmen wollen, daß diese klein ist. Bei kurzreichweitiger Wechselwirkung sind $E^{(i)}$ bzw. $\tilde{E}^{(i)}$ von der Ordnung $N^{(i)}$ während $E_{(ij)}$ von der Ordnung $N^{2/3}$ ist. Im thermodynamischen Limes ist $E_{(ij)}$ also vernachlässigbar

Damit die Entropie ein Maximum ist, muß

$$\left. \frac{\partial S_B^{(i)}(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}} \right|_{E^{(i)}=\tilde{E}^{(i)}} = k_B \beta \quad \forall i$$

gelten, d.h. die Ableitungen $\partial S_B^{(i)}(E^{(i)})/\partial E^{(i)}$ sind im Gleichgewicht für alle Systeme gleich. Es empfiehlt sich, dafür eine separate Größe, die **Temperatur** T einzuführen:

$$\frac{\partial S_B(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}} = \frac{1}{T} = k_B \beta$$

Alle Systeme im thermischen Gleichgewicht haben die gleiche Temperatur.

Da bei den Betrachtungen in 2.2 zur Herleitung der Gleichgewichtsverteilungen idealer Gase $k_B \Phi\{N^{(i)}\}$ bis auf additive Konstanten gerade die Boltzmann-Entropie war, ist klar, daß der Lagrange-Multiplikator in beiden Fällen die gleiche Bedeutung hat, d.h. $(k_B \beta)^{-1}$ in 2.4 entspricht auch der Temperatur. Für freie Teilchen gilt demnach $E/N = \frac{3}{2} k_B T$.

Natürlich hätte man die Gleichheit der Ableitungen $\frac{\partial S_B(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}}$ für Systeme im Gleichgewicht auch ohne die Methode der Lagrange-Multiplikatoren erhalten. Man muß dann nur die Energieerhaltung direkt berücksichtigen

$$\begin{aligned} & S_B(\tilde{E}^{(1)} + \Delta E^{(1)}, \tilde{E}^{(2)} + \Delta E^{(2)}, \dots) - S_B(\tilde{E}^{(1)}, \tilde{E}^{(2)}, \dots) = \\ & \sum_{i=1}^{n-1} \left. \frac{\partial S_B^{(i)}(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}} \right|_{E^{(i)}=\tilde{E}^{(i)}} \Delta E^{(i)} - \left. \frac{\partial S_B^{(n)}(E^{(n)})}{\partial E^{(n)}} \right|_{E^{(n)}=\tilde{E}^{(n)}} (\Delta E^{(1)} + \dots + \Delta E^{(n-1)}) \\ & \Rightarrow \frac{\partial S_B^{(i)}(\tilde{E}^{(i)})}{\partial \tilde{E}^{(i)}} = \frac{\partial S_B^{(n)}(\tilde{E}^{(n)})}{\partial \tilde{E}^{(n)}} \quad i = 1 \dots n-1 \end{aligned}$$

Sind die **Körper noch nicht im wechselseitigen Gleichgewicht**, dann folgt für die zeitliche Entwicklung der Entropie

$$\frac{dS_B}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dS_B^{(i)}}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_B^{(i)}}{\partial E^{(i)}} \frac{dE^{(i)}}{dt}$$

Betrachten wir z.B. zwei Körper, so gilt wegen $dE^{(1)}/dt = -dE^{(2)}/dt$ und damit

$$\frac{dS_B}{dt} = \frac{dS_B^{(1)}}{dt} + \frac{dS_B^{(2)}}{dt} = \left(\frac{\partial S_B^{(1)}}{\partial E^{(1)}} - \frac{\partial S_B^{(2)}}{\partial E^{(2)}} \right) \frac{dE^{(1)}}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE^{(1)}}{dt} \geq 0.$$

Es folgt daher:

$$\begin{aligned} T_1 > T_2, & \quad \frac{dE^{(1)}}{dt} \leq 0 \\ T_1 < T_2, & \quad \frac{dE^{(1)}}{dt} \geq 0, \end{aligned}$$

d.h. die Energie geht vom Körper höherer Temperatur zu dem niedriger Temperatur über.

Da wir hierbei keine Änderung von Systemparametern vornehmen, nennen wir die ausgetauschte Energie die **„Wärmeenergie“** Q oder kurz **Wärme**. Für infinitesimale Änderungen gilt offenbar für jedes der beiden Systeme ($dS_B^{(1)} = \frac{1}{T_1} dE_1$ und $dS_B^{(2)} = \frac{1}{T_2} dE_2$)

$$dE = dQ = TdS.$$

Hierbei hatten wir vorausgesetzt, daß jeder Körper für sich schon im Gleichgewicht war. Ist dies nicht der Fall, wird die Entropieänderung nicht allein durch dQ beschrieben, es gilt dann

$$TdS > dQ.$$

Als nächstes können wir den Austausch von Teilchen zulassen, so wie wir etwa den **Teilchenaustausch** zwischen Zellen des μ -Raumes zugelassen hatten.

Die Entropie ist jetzt zusätzlich eine Funktion der Teilchenzahl $N^{(i)}$. Entwickeln wir die Entropie wieder um die Gleichgewichtskonfiguration $\tilde{E}^{(i)}$, $\tilde{N}^{(i)}$, wobei wir die zusätzliche Nebenbedingung

$$\sum_{i=1}^n N^{(i)} = \sum_{i=1}^n \tilde{N}^{(i)} = N = \text{const}$$

mit dem Lagrange-Multiplikator $-\alpha k_B$ berücksichtigen, dann erhalten wir

$$\begin{aligned} S_B\{\tilde{E}^{(i)} + \Delta E^{(i)}, \tilde{N}^{(i)} + \Delta N^{(i)}\} - S_B\{\tilde{E}^{(i)}, \tilde{N}^{(i)}\} - k_B\beta \sum_{i=1}^n \Delta E^{(i)} - k_B\alpha \sum_{i=1}^n \Delta N^{(i)} = \\ \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial S_B^{(i)}(E^{(i)}, \tilde{N}^{(i)})}{\partial E^{(i)}} \Big|_{E_i=\tilde{E}^{(i)}} - k_B\beta \right) \Delta E^{(i)} + \left(\frac{\partial S_B^{(i)}(\tilde{E}^{(i)}, N^{(i)})}{\partial N^{(i)}} \Big|_{N^{(i)}=\tilde{N}^{(i)}} - k_B\alpha \right) \Delta N^{(i)} \right\} \\ + O(\Delta N^{(i)2}, \Delta E^{(i)2}, \Delta E^{(i)} \cdot \Delta N^{(i)}). \end{aligned}$$

Offenbar folgt neben der Gleichheit der Temperatur $\frac{1}{T} = k_B\beta$ jetzt auch die Gleichheit von

$$\frac{\partial S_B^{(i)}(\tilde{E}^{(i)}, N^{(i)})}{\partial N^{(i)}} \Big|_{N^{(i)}=\tilde{N}^{(i)}} = k_B\alpha = -\frac{\mu}{T}$$

wobei μ das sogenannte **chemische Potential** ist. **Im Gleichgewicht sind also die chemischen Potentiale der Systeme gleich.**

Wir können diese Betrachtungen leicht auf den Austausch anderer extensiver Größen, für die ein Erhaltungssatz gilt, erweitern. Betrachten wir z.B. einen abgeschlossenen Zylinder, der durch eine bewegliche Trennwand in zwei Kammern unterteilt ist. Durch die Trennwand sei Energie – aber kein Teilchenaustausch – möglich. Für Volumina $V^{(1)}$, $V^{(2)}$ der Kammern gilt $V^{(1)} + V^{(2)} = V = \text{const.}$ Eine vollkommen zu den obigen Fällen analoge Rechnung liefert dann

$$\frac{\partial S_B^{(1)}(\tilde{E}^{(1)}, V^{(1)})}{\partial V^{(1)}} = \frac{\partial S_B^{(2)}(\tilde{E}^{(2)}, V^{(2)})}{\partial V^{(2)}} \equiv \frac{P}{T}$$

wobei wir als neue intensive Größe den **Druck** P eingeführt haben. **Im Gleichgewicht sind also die Drücke der Systeme gleich** (falls ein Druckausgleich möglich ist).

Verallgemeinernd können wir sagen: gilt für extensive Größen O_i , die zwischen 2 (oder n) Systemen ausgetauscht werden können, ein Erhaltungssatz, $O_i^{(1)} + O_i^{(2)} = O_i = \text{const}$, dann gilt im Gleichgewicht

$$\frac{\partial S_B^{(1)}(O_i^{(1)})}{\partial O_i^{(1)}} = \frac{\partial S_B^{(2)}(O_i^{(2)})}{\partial O_i^{(2)}} \equiv \beta_i$$

Betrachten wir ganz allgemein $S_B(O_1, \dots, O_m)$, wobei die O_i extensive Größen (d.h. proportional zur Teilchenzahl) sind, die aber jetzt das Gesamtsystem oder einen hinreichend großen Teil darin beschreiben. Entwickeln wir S_B um die Gleichgewichtswerte \tilde{O}_i , $O_i = \tilde{O}_i + \Delta O_i$, dann folgt $\frac{1}{k_B} \Delta S_B \{ \Delta O_i \} = -\frac{1}{2} \sum C_{ij} \Delta O_i \Delta O_j$. Da S_B und die O_i von $O(N)$ sind, folgt $C_{ij} = \left. \frac{\partial^2 S}{\partial O_i \partial O_j} \right|_{O_i = \tilde{O}_i} = O(1/N)$. Es ist dann elementar zu zeigen, daß $\langle \Delta O_i^2 \rangle = O(N)$ ist, d.h. die typischen Abweichungen vom Gleichgewichtswert $\tilde{O}_i = O(N)$ sind von der Ordnung \sqrt{N} . Betrachtet man daher die Dichten extensiver Größen, dann sind für diese die Fluktuationen von der Ordnung $1/\sqrt{N}$ und verschwinden damit im thermodynamischen Limes $N, V \rightarrow \infty$, $V/N = \text{const}$.

Wir haben damit den Anschluß an die Thermodynamik hergestellt. Tatsächlich sind die Hauptsätze der Thermodynamik in unseren Resultaten bereits enthalten.

O. Hauptsatz: Ist System σ_1 mit den Systemen σ_2 und σ_3 im Gleichgewicht, dann sind auch die Systeme σ_2 und σ_3 im Gleichgewicht.

Wir haben dies hier für das thermische ($T_1 = T_2 = T_3$), chemische ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$) und das mechanische Gleichgewicht ($P_1 = P_2 = P_3$) gezeigt, analog existieren weitere Relationen.

1. Hauptsatz: Es gilt der Energieerhaltungssatz

$$dE = dQ + dA$$

dQ ist die dem System zugeführte Wärme, dA ist die am System geleistete Arbeit. Im Unterschied zu E sind Q und A keine Zustandsfunktionen, man kann im Nachhinein nicht entscheiden, ob die Energieerhöhung durch Zufuhr von Wärme oder am System geleistete Arbeit erfolgt ist.

2. Hauptsatz: $dQ \leq T dS$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible Prozesse gilt.

Zur **Boltzmann'schen Konstante** k_B : Historisch waren Entropie und Temperatur bereits in der Thermodynamik eingeführte Begriffe, so daß die Boltzmann'sche Konstante

$$k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg})$$

beträgt.

Einige Beispiele mögen die Größenordnungen verdeutlichen:

- Für $T = 1 \text{ K}$ ist $k_B T = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$.
- Im Bereich der Raumtemperatur hat $k_B T$ etwa den Wert $4,14 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,026 \text{ eV}$.
- $k_B T = 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ gilt für $T \approx 11600 \text{ K}$.

Für den Theoretiker ist das Mitschleppen des Faktors k_B äußerst lästig. Mit der Substitution

$$\begin{array}{l} S_B/k_B \rightarrow S_B \\ k_B T \rightarrow T \end{array}$$

können wir zu einer Formulierung der Theorie übergehen, in der $k_B = 1$ ist. Die Entropie ist dann dimensionslos während die Temperatur in Energieeinheiten gemessen wird. **Diese Konvention werden wir im Folgenden benutzen.** Durch Umkehrung dieser Substitution in allen später folgenden Ausdrücken können wir zu den konventionellen Einheiten zurückkehren.

Fazit dieses Kapitels

Als Ergebnis der vergrößernden makroskopischen Beschreibung ist es uns also gelungen, ausgehend von den (reversiblen) Gesetzen der Mechanik, die Irreversibilität der makroskopischen Prozesse zu erklären sowie Ansschluß an die Größen der Thermodynamik – Entropie, Temperatur, Wärme etc. – zu finden.

2.7 Aufgaben

1. Ising-Spinsystem

Das System bestehe aus N Ising-Spins (N gerade). Ein *Mikrozustand* des Systems sei durch die Angabe der Werte $S_i = \pm 1$ der einzelnen Spins $i = 1, \dots, N$ gekennzeichnet. Es gibt 2^N solche Zustände. Ein *Makrozustand* sei durch alle Mikrozustände mit Gesamtspin $M = \sum_i S_i$ gegeben. Ein Mikrozustand mit Gesamtspin M hat $(N - M)/2$ Spins mit $S = -1$ und $(N + M)/2$ Spins mit $S = 1$.

- Bestimmen Sie die Zahl $W(M)$ von Mikrozuständen zu M . Prüfen Sie, daß die gesamte Zahl von Mikrozuständen $W_N = \sum_M W(M)$ gleich 2^N ist.
- Finden Sie $W(M)$ im Limes $N \gg M \gg 1$ mit Hilfe der Stirling-Formel (Gaußsche Verteilung).

2. Poincarésche Wiederkehrzeit

In einem krummwandigen Behälter mit Volumen V befinde sich ein Gas aus N nichtwechselwirkenden Teilchen. Alle Teilchen haben Masse m und eine typische Geschwindigkeit v . Ihr Impuls ändert sich nur, wenn sie an der Behälterwand reflektiert werden.

- Betrachten Sie zunächst ein einziges Teilchen, das sich zu einem gewissen Zeitpunkt am Punkt $\mathbf{X} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ des Phasenraumes befinde. Da der Behälter krummwandig ist ändert sich bei jedem Stoß die Richtung des Impulses in nicht vorhersehbarer Weise. Schätzen Sie die Zeit ab, nach der das Teilchen bis auf eine Orts- und Impulsungenauigkeit δq und δp zum Ausgangspunkt \mathbf{X} zurückkehrt. Verwenden Sie dabei $V = 1\text{cm}^3$, $\delta q = 10\text{Å}$, $\delta p = 10^{-2}mv$, $v = 13 \cdot 10^4\text{cm/s}$.
- Schätzen Sie nun die Zeit ab, nach der $N = 2.7 \cdot 10^{18}$ Teilchen gleichzeitig zum jeweiligen Ausgangspunkt zurückkehren.

Bemerkung: Die angegebenen Daten sind für Helium bei 0°C .

3. Energieschale

In einem Behälter befinden sich N Teilchen eines idealen Gases. Der Makrozustand $M(E_1, E_2)$ umfasse alle Phasenraumpunkte \mathbf{X} mit $E_1 \leq \mathcal{H}(\mathbf{X}) \leq E_2$. Berechnen Sie das Phasenraumvolumen $|\Gamma(M(E_1, E_2))|$. Diskutieren Sie für große N das Phasenraumvolumen einer Schale $M((1 - \epsilon)E, E)$ mit der relativen Dicke $0 < \epsilon < 1$ im Verhältnis zum Phasenraumvolumen der Kugel $M(0, E)$.

4. Zustandsräume

Ein System bestehe aus N Teilchen, die Z verschiedene Einteilchenzustände einnehmen können. Bestimmen Sie für die folgenden drei Teilchenarten die Gesamtzahl der Mikrozustände des Systems:

- Die Teilchen seien unterscheidbar. Jede Möglichkeit, den Teilchen unabhängig voneinander einen Einteilchenzustand zuzuordnen, stelle einen Mikrozustand dar.
- Die Teilchen seien ununterscheidbar. Die Besetzungszahl n_ν sei die Anzahl der Teilchen, die den Einteilchenzustand Z_ν besitzen. Jede mögliche Realisierung der Besetzungszahlen stelle einen Mikrozustand dar. (In diesem Fall nennt man die Teilchen Bosonen.)
- Die Teilchen seien ununterscheidbar. Die Besetzungszahl n_ν soll nur die Werte $n_\nu = 0, 1$ annehmen können. Jede mögliche Realisierung der Besetzungszahlen stelle einen Mikrozustand dar. (In diesem Fall nennt man die Teilchen Fermionen.)

5. Zustandsverteilung für Bosonen

Man betrachte N wechselwirkungsfreie Bosonen (s. Aufgabe 4(b)), die auf die Einteilchenenergieniveaus E_1, \dots, E_ν, \dots verteilt sind. Der Mikrozustand des Systems ist dann durch die Angabe der Besetzungszahlen n_1, \dots, n_ν, \dots der Energieniveaus E_1, \dots, E_ν, \dots gegeben ($n_\nu \geq 0$ beliebig). Wir betrachten jetzt Gruppen von jeweils g_i benachbarten Energieniveaus $E_1, \dots, E_{g_1}, E_{g_1+1}, \dots, E_{g_1+g_2}$ usw. als quasi-entartet und bezeichnen deren Energien mit ϵ_i und deren Besetzungszahl mit N_i . Der Makrozustand M des Systems ist dann durch die Besetzungszahlen N_1, \dots, N_i, \dots gegeben, wobei die Teilchenzahl $N = \sum_i N_i$ und die Energie $E = \sum_i N_i \epsilon_i$ erhalten bleiben.

- Berechnen Sie die Zahl $W(N_1, \dots, N_i, \dots)$ der Mikrozustände zum Makrozustand M .
- Finden Sie die Besetzungszahlen \tilde{N}_i für den Makrozustand, zu dem die größte Zahl von Mikrozuständen gehört (bei gegebener Gesamtenergie $\sum_i N_i \epsilon_i = E$ und Teilchenzahl $\sum_i N_i = N$). Benutzen Sie dazu die Methode der Lagrange-Multiplikatoren wie in der Vorlesung.

- (c) Finden Sie $W(\tilde{N}_1 + \Delta N_1, \dots, \tilde{N}_i + \Delta N_i, \dots)$ als Funktion von $\Delta N_i = N_i - \tilde{N}_i$ bis zur zweiten Ordnung in ΔN_i . Hinweis: Benutzen Sie eine Entwicklung von $\ln W(\tilde{N}_1 + \Delta N_1, \dots, \tilde{N}_i + \Delta N_i, \dots)$.

6. Random Walk zwischen Wänden

Der Abend war lang und R.W. hatte mehr getrunken als ihm gut tat. Seine Freunde hatten ihn noch bis zur Breiten Straße gebracht. Von dort sollte er alleine nach Hause kommen. Das ging mehr schlecht als recht: seine Füße brachten ihn zwar mit jedem Schritt vorwärts ($x \rightarrow x + 1$), dies aber nicht sehr geradlinig ($y(x + 1) = y(x) \pm 1$) und völlig unkorreliert, siehe Skizze. Dann waren da noch die Wände, die ihn durch schmerzhaft Kollisionen halbwegs auf Kurs hielten ($|y(x)| \leq b$). Berechnen Sie die mittlere Anzahl κ von Kollisionen pro Schritt als Funktion der Breite b .

Dabei können Sie nachstehenden Schritten folgen, mit denen Sie bereits vertrauten Begriffen näherkommen:

- (a) Nehmen Sie an, seine Freunde hatten ihn bei $x = 0, y(0) = y_0$ loslaufen lassen. Fassen Sie alle von diesem Punkt ausgehenden Wege mit x Schritten Länge als Mikrozustände auf. Ein Makrozustand $M(x, y_x)$ sei durch alle Wege gegeben, die zu $y(x) = y_x$ führen. Überzeugen Sie sich davon, daß für die Anzahl $W(x, y_x)$ dieser Wege gilt:

$$W(x + 1, y_{x+1}) = \sum_{y_x} T(y_{x+1}, y_x) W(x, y_x).$$

Bestimmen Sie T . (Eine Matrix wie T wird gewöhnlich *Transfermatrix* genannt.)

- (b) Der Gesamtzahl $W(x) = \sum_{y_x} W(x, y_x)$ aller Wege mit x Schritten läßt sich die Entropie $S_b(x) = k_B \ln W(x)$ zuordnen, die von b abhängt. Sei $s_b(x) = S_b(x)/x$ die Entropie pro Schritt. Zeigen Sie, daß $s_b(x)$ für $x \rightarrow \infty$ alleine durch den größten Eigenwert von T bestimmt ist.
- (c) Berechnen Sie diesen Eigenwert mit Hilfe des Ansatzes $V(y) = \cos(\alpha y)$ oder $V(y) = \sin(\alpha y)$ für die Eigenvektoren von T . Begründen Sie diesen Ansatz!
- (d) Stellen Sie $s_b(x)$ mit der mittleren Anzahl $w_b(x)$ von Möglichkeiten pro Schritt, den Weg fortzusetzen, in Verbindung. Dann haben Sie auch die mittlere Anzahl κ von Kollisionen pro Schritt.

Schon nach wenigen blauen Flecken hatte sich R.W. gefragt, wie das wohl weitergeht. Zur Rechnung (a-d) war er nicht in der Lage. Jedoch versuchte er, da die Breite Straße breit war, κ folgendermaßen abzuschätzen:

- (e) Zuerst hat er sich überlegt, wie groß die typische seitliche Drift $\bar{y}^2(x) = [\sum_y y^2 W(x, y)] / [\sum_y W(x, y)]$ nach x Schritten ohne Wände wäre.
- (f) Dann hat er sich gedacht: mit Wänden wird es wohl durchschnittlich alle $1/\kappa$ Schritte, gegeben durch $\bar{y}(1/\kappa) \sim b$, Tuchfühlung geben.

Gar nicht so schlecht, oder? Gewisse Eindrücke sollten ihn noch länger an diesen Heimweg erinnern.

Bemerkung: Wir haben dieses Problem soeben als rein statisches Problem zu Wegen in einem zweidimensionalen Raum kennengelernt. Es ist für verschiedene physikalische Systeme von Bedeutung, z.B. gerichteten Polymeren ("directed polymer") oder auch Wirbellinien in Supraleitern. Man kann sich auch vorstellen, daß die Wände näherungsweise benachbarte Polymere darstellen. Dann führt die gegenseitige Einschränkung der Ausbreitungsmöglichkeiten zu einer Entropiereduktion und zu einer effektiven Wechselwirkung zwischen den Polymeren. Zusätzlich kann dieses Problem auch dynamisch verstanden werden, wenn man x mit der Zeit und nur y mit einer Raumrichtung identifiziert.

7. Barometrische Höhenformel

N Teilchen der Masse m befinden sich unter dem Einfluß des Gravitationspotentials mgz in einem Zylinder mit Querschnittsfläche A und Höhe H . Die gesamte potentielle Energie der Teilchen sei $E = mg\bar{z}$. Bestimmen Sie aus

der Boltzmann-Verteilung die barometrische Höhenformel, die angibt wieviele Teilchen $n(z)dz$ sich in der Höhe $z \dots z + dz$ befinden.

8. Fluktuationen im idealen Gas

Untersuchen Sie wie in Aufg. 5 die Abweichungen $\Delta N_i = N_i - \tilde{N}_i$ der Besetzungszahlen N_i von ihren wahrscheinlichsten Werten \tilde{N}_i für die drei Fälle, daß die Verteilungen durch die Boltzmann-, Bose-, und Fermistatistik gegeben sind.

Berechnen Sie dazu zuerst die Entropieänderung bei Änderung der Besetzungszahlen um ΔN_i bis zur zweiten Ordnung in den ΔN_i . Warum verschwinden die Terme, die linear in den ΔN_i sind?

Berechnen Sie dann die mittlere quadratische Abweichung $\langle (\Delta N_i)^2 \rangle$ mit Hilfe der Formel aus der Vorlesung. Wann sind diese mittleren quadratischen Fluktuationen groß bzw. klein?

9. Relativistisches Gas

Klassische relativistische Teilchen besitzen eine Energie $\epsilon(\mathbf{x}) = c|\mathbf{p}|$, wobei $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Ein nichtwechselwirkendes Gas solcher Teilchen befindet sich in einem Behälter mit Volumen L^3 .

- (a) Bestimmen Sie für ein einzelnes Teilchen das Phasenraumvolumen $|\Omega_1(E)|dE$ für Zustände mit Energie $E \leq \epsilon(\mathbf{x}) \leq E + dE$. [Hinweis: Sie können dabei z.B. $|\Omega_1(E)| = \int d^6x_1 \delta(E - \epsilon(\mathbf{x}_1))$ verwenden, wobei $\delta(z)$ die Diracsche Deltafunktion ist. Für sie gilt mit zwei beliebigen Funktionen f, g :

$$\int dz f(z) \delta(g(z)) = \sum_{\nu} f(z_{\nu}) / |g'(z_{\nu})|,$$

wobei z_{ν} die Nullstellen von g sind.]

- (b) Berechnen Sie nun durch schrittweises Hinzufügen einzelner Teilchen das Volumen $|\Omega_N(E)|dE$ für Zustände mit Energie $E \leq \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{x}_i) \leq E + dE$ im N -Teilchen-Phasenraum. [Hinweis: Sie können dabei z.B.

$$|\Omega_N(E)| = \int d^6x_N \dots \int d^6x_2 \int d^6x_1 \delta(E - \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{x}_i))$$

verwenden. Für das Folgende ist es nicht so wichtig, rein numerische Faktoren explizit zu bestimmen.]

- (c) Finden Sie die Teilchendichte $n(\mathbf{x})$ im μ -Raum. [Hinweis: Dabei können sie z.B. das N -te Teilchen herausgreifen und

$$n(\mathbf{x}_N)/N = \int d^6x_{N-1} \dots \int d^6x_2 \int d^6x_1 \delta(E - \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{x}_i)) / |\Omega_N(E)|$$

verwenden.]

- (d) Diskutieren Sie $n(\mathbf{x}_N)/N$ im Limes großer N mit fester Energie pro Teilchen $\bar{\epsilon}$. Berechnen Sie ebenfalls die Temperatur und vergleichen Sie diese mit $\bar{\epsilon}$!
- (e) Was ändert sich, wenn man als Einteilchenenergie $\epsilon(\mathbf{x}) = c|\mathbf{p}|^{\alpha}$ verwendet? (Dieses Modell kann nicht mehr als relativist. Gas bezeichnet werden, $c > 0$ ist einfach eine Konstante. Für $\alpha = 2$ beschreibt diese Modell gewöhnliche Teilchen).

Bemerkung: Diese Aufgabe liefert ein Beispiel für eine Rechnung ohne Verwendung der Methode der Lagrange-Multiplikatoren. Was käme mit dieser Methode heraus?

10. Ising-Spinsystem in einem Magnetfeld

In einem klassischen Ising-Spinsystem mit N Spins kann jeder Spin zwei Zustände $S = \pm 1$ annehmen (vergl. Aufg. 1). Wir betrachten ein solches System wechselwirkungsfreier Spins in einem äußeren Magnetfeld H . Die Energie eines einzelnen Spins i hat dann den Wert $E_i = \mu H S_i = \varepsilon_0 S_i$. Die Makrozustände seien durch die Gesamtenergie $E = M\varepsilon_0$ für $M = -N, \dots, N$ gegeben. Bestimmen Sie

- die Zahl der Mikrozustände zu einem Makrozustand,
- die Entropie $S_B(E)$,
- die Temperatur $T(E)$ für $N \gg 1$, sowie
- Energie und Entropie als Funktion der Temperatur.

11. Harmonischer Oszillator

Man betrachte ein System aus N unabhängigen eindimensionalen Oszillatoren mit Masse m und Frequenz ν . Die Hamiltonfunktion lautet dann $H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 q_i^2 \right\}$.

- Geben Sie zunächst im klassischen Grenzfall, d.h. unter Verwendung der Boltzmann-Verteilung, die Gesamtenergie E und die Entropie S in Abhängigkeit des Parameters β an (vgl. Vorlesung).
- Im quantenmechanischen Fall ergibt sich die Gesamtenergie zu $E = \frac{1}{2} N h \nu + M h \nu$ mit $M = 0, 1, 2, \dots$. Der erste Summand gibt hierbei die Energie der Grundzustandsoszillationen an und der zweite Summand repräsentiert die Energie der Anregungen. Der Makrozustand des Systems wird somit durch M charakterisiert. Geben Sie die Anzahl der möglichen Mikrozustände in Abhängigkeit von M an. Bestimmen Sie dann die Gesamtenergie E und Entropie S_B in Abhängigkeit von β .
- Prüfen Sie, ob im klassischen Limes die Ergebnisse von (b) mit denen von (a) übereinstimmen.

12. Fluktuationen von Systemen im Gleichgewicht

Zwei Systeme seien derart in Kontakt, daß Energie zwischen ihnen ausgetauscht werden kann. Die Energie des Systems $i = 1, 2$ sei E_i . Es gebe $|\Omega_i(E)| dE$ Zustände mit Energie $E \leq E_i < E + dE$. Die Kopplung der Systeme sei so schwach, daß die Gesamtenergie beider Systeme $E_{12} = E_1 + E_2$ sei.

- Betrachten Sie E_1 als Observable des Gesamtsystems. Bestimmen Sie die Anzahl der Zustände zu gegebenem E_1 und gegebener Gesamtenergie E_{12} .
- Bestimmen Sie wie in der Vorlesung den Gleichgewichtszustand \tilde{E}_1 und erstellen Sie die Gleichgewichtsbeziehung zwischen den Temperaturen der Teilsysteme.
- Betrachten Sie nun das statistische Gewicht von Fluktuationen $\Delta E_1 = E_1 - \tilde{E}_1$ um das Gleichgewicht, indem Sie die Entropie bis zur zweiten Ordnung entwickeln. Interpretieren Sie die Entwicklungskoeffizienten physikalisch. Berechnen Sie die Fluktuationen von ΔE_1 .
- Diskutieren Sie, wie die in (c) auftretenden Variablen mit der Systemgröße skalieren.

13. Dichteschwankungen

In einem Behälter mit dem Volumen V_0 befinden sich N_0 Moleküle. Für jedes Molekül sind Teilräume mit gleichem Volumen gleich wahrscheinlich.

- Bestimmen Sie für ein Teilvolumen V die Wahrscheinlichkeit (relative Häufigkeit) $W_V(N)$, daß sich N Moleküle in ihm befinden.

- (b) Wie groß ist die mittlere Anzahl $\langle N \rangle_V$ von Molekülen in V ?
- (c) Berechnen Sie das mittlere Schwankungsquadrat $\langle [N - \langle N \rangle_V]^2 \rangle_V$. Wie groß ist die relative Abweichung $\sqrt{\langle [N - \langle N \rangle_V]^2 \rangle_V} / \langle N \rangle_V$?
- (d) Betrachten Sie die Größen von (c) für $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$ mit $V = V_0$, $V = \frac{1}{2} V_0$ und $V = 10^{-6} V_0$.
- (e) Diskutieren Sie die Resultate von (a-c) im Grenzfall $V_0, N_0 \rightarrow \infty$ bei festem $n_0 = N_0/V_0$, V und N .

14. Ideales Gas

N Teilchen eines klassischen idealen Gases befinden sich in einem Behälter mit Volumen V . Ihre Hamiltonfunktion lautet $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2$.

- (a) Der Makrozustand des Systems sei durch die Teilchenzahl N , die Energie und das zugängliche Volumen V gegeben. Berechnen Sie das statistische Gewicht $W(N, E, V)$ von Zuständen mit Energie $E < \mathcal{H} < (1 + \epsilon)E$. Hierbei sei $0 < \epsilon \ll 1$ eine vorgegebene Energieauflösung.
- (b) Berechnen Sie daraus die Boltzmann-Entropie $S_B(N, E, V)$.
- (c) Berechnen Sie schließlich die Temperatur und das chemische Potential.

15. Energiefluß

Wir betrachten zwei zunächst isolierte Systeme $\nu = 1, 2$ mit den Teilchenzahlen $N^{(\nu)}$ und Energien $E^{(\nu)}$. Die Teilchen seien gemäß der Boltzmann-Verteilung auf die Einteilchenniveaus $\epsilon_i^{(\nu)}$ verteilt:

$$\frac{\tilde{N}_i^{(\nu)}}{N^{(\nu)}} = \frac{g_i^{(\nu)} e^{-\beta^{(\nu)} \epsilon_i^{(\nu)}}}{\sum_j g_j^{(\nu)} e^{-\beta^{(\nu)} \epsilon_j^{(\nu)}}}$$

wobei sich die $\beta^{(\nu)}$ aus $E^{(\nu)} = \sum_i \tilde{N}_i^{(\nu)} \epsilon_i^{(\nu)}$ ergeben.

Wir lassen jetzt Energie-, nicht aber Teilchenaustausch zwischen den Systemen zu. Welche neuen Verteilungen ergeben sich für die $\tilde{N}_i^{(\nu)}$? Diskutieren Sie das Ergebnis!

Betrachten Sie nun speziell den Fall, daß die Systeme ideale Gase seien. Berechnen Sie dafür den Energiefluß zwischen den Systemen und die Entropieänderung durch die Herstellung des Kontaktes. Verwenden Sie dazu die aus der Vorlesung bekannten Ausdrücke für Energie und Entropie des idealen Gases.

16. Projektionsoperatoren

Analog zu den Indikatoren für den klassischen Fall erfüllen die in der Vorlesung definierten quantenmechanischen Projektionsoperatoren die folgenden Relationen:

$$\hat{J}^2(M) = \hat{J}(M) \quad (*); \quad \hat{J}(M)\hat{J}(M') = \delta_{M,M'}\hat{J}(M); \quad \sum_M \hat{J}(M) = 1.$$

Beweisen Sie:

- (a) Erfüllt ein Operator $\hat{J}(M)$ die Bedingung (*), dann besitzt er nur die Eigenwerte 0 und 1.
- (b) Seien $\hat{J}(M)$ und $\hat{J}(M')$ vertauschende Projektionsoperatoren. Zeigen Sie, daß $\hat{J}(M)\hat{J}(M')$ ebenfalls ein Projektionsoperator ist.

17. Zustandszahl für Potts-Spinsystem

In einem klassischen Potts-Spinsystem mit N ($N = 3K$) Spins (siehe Zeichnung), kann sich jeder Spin in einem von drei Zuständen ($i = 1, 2, 3$) befinden. Der Mikrozustand des Systems ist dann durch die Angabe des Zustandes (1, 2 oder 3) jedes Spins gegeben. Die Gesamtbesetzungszahlen $N_i = (1/3)N + m_i$ des Spinzustands i , $i = 1, 2, 3$ definieren den Makrozustand ($m_1 + m_2 + m_3 = 0$).

- (a) Finden Sie die Gesamtzahl $W(m_1, m_2)$ von Mikrozuständen mit gegebenen (m_1, m_2) . Wieviel Mikrozustände gibt es insgesamt?
- (b) Für welche m_i^0 ist $W(m_1, m_2)$ maximal? Entwickeln Sie $\ln W(m_1, m_2)$ um m_1^0, m_2^0 bis zu Termen $(m_i - m_i^0)^2$.

18. Gerichtetes Polymer

Wir betrachten ein um 45° gedrehtes quadratisches Gitter (siehe Zeichnung). Auf diesem Gitter sei ein gerichtetes Polymer (GP) als Pfad vom Ursprung 0 in die positive t -Richtung auf dem Gitter definiert (Schritte in die negative t -Richtung seien verboten). Alle Pfade aus N Schritten enden in der gleichen Höhe t wobei der Endpunkt durch eine ganze Zahl m (den Abstand zur t -Achse) charakterisiert wird. Jeder Pfad charakterisiert einen Mikrozustand, der Makrozustand sei durch den Endpunkt des Pfades gegeben.

- (a) Finden Sie die Zahl $W(m)$ von Mikrozuständen zu einem Makrozustand. Wie groß ist die Gesamtzahl von Mikrozuständen?
- (b) Für welche m^0 ist $W(m)$ maximal? Entwickeln Sie $\ln W(m)$ um m^0 bis zu Termen $(m - m^0)^2$.

Kapitel 3

Gibbssche Ensemble-Theorie

3.1 Feine und grobe Dichte

Wir haben bisher immer ein einzelnes System betrachtet, dessen Zeitentwicklung (fast) immer zu einem Anwachsen der Boltzmann-Entropie führte.

Nun ist aber aufgrund des im Kapitel 2 Gesagten klar, daß wir ein System nicht in einem bestimmten Mikrozustand $\vec{X}_0 = \vec{X}(t = 0)$ präparieren können, sondern nur in einem Makrozustand M_0 . Zu diesem gehören natürlich alle Mikrozustände

$$\vec{X}(t = 0) \in \Gamma(M_0)$$

Diese werden sich im Laufe der Zeit verschieden entwickeln, auch wenn sie für sehr große Zeiten wieder im Gleichgewicht \bar{M} und in benachbarten Makrozuständen erscheinen werden.

Da wir nicht wissen, in welchem Mikrozustand sich unser System befindet, ersetzen wir unser System durch ein Ensemble von \mathcal{N} Systemen, wobei \mathcal{N} sehr groß sein soll. Wir können uns vorstellen, daß bei jeder Präparation des Systems in M_0 der Ausgangszustand einen neuen Punkt $\vec{X}_\nu(0)$ unseres Ensembles darstellt, insgesamt haben wir \mathcal{N} Punkte ($\nu = 1 \cdots \mathcal{N}$). Die Dichte $\rho(t = 0)$ dieser Punktwolke beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisser Anfangszustand bei der Präparation eingenommen wird.

Im Laufe der Zeit wird, wie wir in 2.3 diskutiert haben, diese Dichte auseinander laufen, obwohl das ursprünglich im Phasenraum eingenommene Volumen erhalten bleibt. Natürlich nehmen jetzt die Observablen $\{O_1 \cdots O_m\}$ nicht mehr für alle Phasenpunkte $\vec{X}_\nu(t)$ die gleichen Werte an (im Unterschied zu $t = 0$).

Es erscheint natürlich, den Erwartungswert $\langle O_i \rangle$ der Observablen O_i aus dem Mittelwert

über alle Ensemble-Trajektorien zu bestimmen:

$$\langle O_i(t) \rangle_\rho = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} O_i(\vec{X}_\nu(t), t) = \int d\Gamma \rho(\vec{X}, t) O_i(\vec{X}, t)$$

wobei wir die normierte Punktdichte ρ benutzt haben

$$\rho(\vec{X}, t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \delta(\vec{X} - \vec{X}_\nu(t))$$

Wir nennen $\rho(\vec{X}, t)$ die **“feine” Dichte**, diese genügt dem Liouville-Theorem. Diese ist natürlich nicht sehr hilfreich, da wir zur Berechnung von $\rho(\vec{X}, t)$ alle Trajektorien kennen müßten.

Wir führen deshalb noch eine **“grobe” Dichte** $\tilde{\rho}(\vec{X}, t)$ ein. Von dieser fordern wir, daß sie die gleichen Erwartungswerte wie die feine Dichte liefert

$$\langle O_i(t) \rangle_{\tilde{\rho}} = \int d\Gamma \tilde{\rho}(\vec{X}, t) O_i(\vec{X}, t) \equiv \langle O_i(t) \rangle_\rho$$

Sei $\mathcal{N}_M(t)$ die Zahl der Ensemble, die sich zur Zeit t im Makrozustand M befinden:

$$\mathcal{N}_M(t) = \mathcal{N} \int d\Gamma \rho(\vec{X}, t) J(\vec{X}, M) = \int d\Gamma \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \delta(\vec{X} - \vec{X}_\nu(t)) J(\vec{X}, M)$$

Dann können wir die grobe Dichte $\tilde{\rho}$ als

$$\tilde{\rho}(\vec{X}, t) = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M(t) J(\vec{X}, M)}{\mathcal{N} |\Gamma(M)|}$$

schreiben. Offenbar ist die grobe Dichte in den einzelnen Teilen $\Gamma(M)$ des Phasenraums konstant, im Gegensatz zur feinen Dichte, die sich filamentartig über die Energieschale verteilt.

Wir zeigen jetzt, daß $\tilde{\rho}(\vec{X}, t)$ und $\rho(\vec{X}, t)$ tatsächlich zu den gleichen Erwartungswerte führen:

$$\begin{aligned} \langle O_i(t) \rangle_{\tilde{\rho}} &= \int d\Gamma \tilde{\rho}(\vec{X}, t) O_i(\vec{X}, t) \\ &= \int d\Gamma \sum_M \frac{J(\vec{X}, M)}{\mathcal{N} |\Gamma(M)|} \mathcal{N} \int d\Gamma' \rho(\vec{X}', t) J(\vec{X}', M) O_i(\vec{X}, t) \\ &= \sum_M \underbrace{\int d\Gamma \frac{J(\vec{X}, M)}{|\Gamma(M)|}}_1 \cdot \int d\Gamma' \rho(\vec{X}', t) J(\vec{X}', M) O_i(\vec{X}', t) \\ &= \int d\Gamma \rho(\vec{X}, t) O_i(\vec{X}, t) \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

hierbei haben wir

$$J(\vec{X}', M) \cdot J(\vec{X}, M) = \begin{cases} 1 & , \vec{X}, \vec{X}' \in M \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases}$$

sowie $O_i(\vec{X}, t) = O_i(\vec{X}', t)$ für $\vec{X}, \vec{X}' \in M$ benutzt. Wir können also Erwartungswerte mit der feinen oder der groben Dichte ausrechnen. Später werden wir eine einfache Annahme über die grobe Dichte machen.

3.2 Die Gibbssche Entropie



Abbildung 3-1: Josiah Willard Gibbs (1839–1903)

Wir können jetzt die Frage nach der **Entropie des Ensembles** stellen. Dabei haben wir gewisse Freiheiten, wir wollen aber natürlich wieder den Anschluß an die Thermodynamik erhalten.

Wie in Kapitel 2 ordnen wir jeder Kopie eine Boltzmann-Entropie

$$S_B(M(\vec{X}_\nu(t))) = \ln [W(M(\vec{X}_\nu(t)))]$$

zu. Ist jede Kopie im gleichen Makrozustand M , dann ist die Entropie des Ensembles $S_{Ens} = \mathcal{N} S_B(M)$.

Im allgemeinen sind aber jeweils $\mathcal{N}_M(t) < \mathcal{N}$ Kopien im Makrozustand M . Es stellt sich heraus, daß für die Entropie des Ensembles gilt:

$$\frac{S_{Ens}}{\mathcal{N}} = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}} [S_B(M) - \ln \frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}}] = \langle S_B(M) \rangle - \left\langle \ln \frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}} \right\rangle$$

Die **Gibbssche Entropie** S_G folgt dann aus

$$S_G = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} S_{Ens}/\mathcal{N}$$

D.h. die Gibbssche Entropie unterscheidet sich von der ensemblegemittelten Boltzmann-Entropie $\langle S_B(M) \rangle$ durch einen zusätzlichen Summanden.

Wir wollen jetzt zeigen, woher der zusätzliche Summand $\left\langle \ln \frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}} \right\rangle$ kommt. Dieser hat die Bedeutung einer Mischungsentropie zwischen den Ensembles:

$$S_{Mish} = \ln \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_1! \mathcal{N}_2! \dots \mathcal{N}_{\mathcal{M}_{total}}!} \approx \ln \prod_{M=1}^{\mathcal{M}_{total}} \left(\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_M} \right)^{\mathcal{N}_M} = \sum_{M=1}^{\mathcal{M}_{total}} -\mathcal{N}_M \ln \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}}.$$

Dazu ist es zweckmäßig, vom Γ -Raum, in dem die \mathcal{N} Punkte $\vec{X}_\nu(t)$, $\nu = 1 \dots \mathcal{N}$ darstellen, zum sogenannten **Super- Γ -Raum** Γ^s überzugehen, in dem der Zustand aller \mathcal{N} Kopien durch einen Punkt $X = (\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_\mathcal{N})$ dargestellt wird, dieser hat $2f\mathcal{N}$ Dimensionen. Die Relation zwischen dem Super- Γ -Raum und dem Γ -Raum für \mathcal{N} -Kopien ähnelt der zwischen dem Γ -Raum und dem μ -Raum für ein System aus N nicht-wechselwirkenden Teilchen.

1 System: Γ -Raum (1 Punkt) \Leftrightarrow μ -Raum (N Punkte)

\mathcal{N} Kopien: Γ^s -Raum (1 Punkt) \Leftrightarrow Γ -Raum (\mathcal{N} Punkte)

Wir berechnen jetzt die Boltzmann-Entropie des Ensembles in der gleichen Weise wie in Kapitel 2 bei der Untersuchung des idealen klassischen Gases für ein System.

Ein **Super-Makrozustand** \mathcal{M} ist durch die Besetzungszahlen $\{\mathcal{N}_{M_1}, \mathcal{N}_{M_2}, \dots\}$ der einzelnen Phasenraumvolumina $\Gamma(M_1), \Gamma(M_2), \dots$ gegeben, ganz analog den Besetzungszahlen der Zellen im μ -Raum bei der Betrachtung eines einzelnen Systems. Für das von einem Supermakrozustand eingenommene Phasenraumvolumen in Γ^s folgt daher (vergl.2.4)

$$|\Gamma^s(\mathcal{N}_{M_1}, \mathcal{N}_{M_2}, \dots, \mathcal{N}_{M_i})| = \mathcal{N}! \prod_M \frac{|\Gamma(M)|^{\mathcal{N}_M(t)}}{\mathcal{N}_M(t)!}$$

d.h. die $\Gamma(M)$ und \mathcal{N}_M übernehmen die Rolle der ω_i bzw. N_i .

Die **Boltzmann-Entropie des Ensembles** ist daher

$$S_{Ens}(\mathcal{N}_{M_1}, \dots, \mathcal{N}_{M_i} \dots) = \ln \left[\tilde{c}_\mathcal{N} \frac{|\Gamma^s(\mathcal{N}_{M_1}, \dots)|}{h^{f\mathcal{N}}} \right].$$

Der Faktor $\tilde{c}_\mathcal{N} = (c_N)^{\mathcal{N}}$ korrigiert das Überzählen des Phasenraumvolumens der einzelnen Kopien.

Benutzen wir $\mathcal{N}! \simeq (\mathcal{N}/e)^{\mathcal{N}}$, dann folgt

$$S_{Ens} = \mathcal{N} \ln \frac{\mathcal{N}}{e} + \sum_M \mathcal{N}_M \ln \left[c_N \frac{|\Gamma(M)|e}{\mathcal{N}_M h^f} \right] = - \sum_M \mathcal{N}_M \ln \left[\frac{\mathcal{N}_M h^f}{c_N |\Gamma(M)| \mathcal{N}} \right].$$

Wir erhalten jetzt die **Gibbssche statistische Entropie** als

$$S_G = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{S_{Ens}}{\mathcal{N}} = - \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \ln \left[\frac{\mathcal{N}_M h^f}{c_N |\Gamma(M)| \mathcal{N}} \right]$$

oder

$$S_G = - \int d\Gamma \tilde{\rho}(\vec{X}, t) \ln [\tilde{\rho}(\vec{X}, t) h^f / c_N] = - \left\langle \ln \left(\frac{h^f}{c_N} \tilde{\rho} \right) \right\rangle$$

denn setzt man hier den früher gefundenen Ausdruck für $\tilde{\rho}$ ein,

$$\begin{aligned} S_G &= - \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \int d\Gamma \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{J(\vec{X}, M)}{|\Gamma(M)|} \ln \left[\sum_{M'} \frac{\mathcal{N}_{M'} J(\vec{X}, M') h^f}{\mathcal{N} |\Gamma(M')| c_N} \right] \\ &= \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \ln \left(\frac{\mathcal{N}_M h^f}{\mathcal{N} |\Gamma(M)| c_N} \right) \end{aligned}$$

und entwickelt den Logarithmus, so erhält man Produkte von der Form $J(\vec{X}, M) J(\vec{X}, M') J(\vec{X}, M'') \dots J(\vec{X}, M^{(n)})$, die nur von Null verschieden sind, wenn $M = M' = \dots = M^{(n)}$ gilt, d.h. man erhält man in $\int d\Gamma$ nur Beiträge für $M = M'$. Auf der rechten Seite haben wir $\int d\Gamma J(\vec{X}, M) = |\Gamma(M)|$ benutzt.

Da in der klassischen Physik die Entropie nur bis auf eine additive Konstante bestimmt werden kann, ist die Gibbssche Entropie gleich dem Erwartungswert von $-\ln \tilde{\rho}$, ein Resultat, das auch in der Quantenmechanik Bestand haben wird. (In traditionellen Einheiten erhält $\ln \tilde{\rho}$ noch einen Vorfaktor k_B).

Wir hatten gesehen, daß

$$S_G = \langle S_B(M) \rangle - \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \left\langle \ln \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \right\rangle$$

d.h. ensemblegemittelte Boltzmann-Entropie und Gibbs-Entropie differieren um einen Zusatzterm. Man kann zeigen, daß für diesen

$$0 \leq \left\langle \ln \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_M} \right\rangle \leq \ln \mathcal{M}_{total}$$

gilt, wobei \mathcal{M}_{total} die Gesamtzahl der Makrozustände mit von Null verschiedener Wahrscheinlichkeit ist.

Die linke Seite der Ungleichung ist nur dann als Gleichung erfüllt, wenn alle $\mathcal{N}_M / \mathcal{N}$ 0 oder 1 sind. Die rechte Seite der Ungleichung ist etwas schwieriger zu zeigen.

Wählt man die Makrozustände so fein, daß $\mathcal{M}_{total} \sim e^N$ (d.h. etwa ebenso fein wie die Mikrozustände) dann ist der Unterschied zwischen der S_G und $\langle S_B \rangle$ von der Ordnung N und damit von der Ordnung von S_G , S_B selbst. Wir müssen daher bei unserer vergrößerten Makrobeschreibung $\ln \mathcal{M}_{total} \ll N$ fordern.

Additivitätseigenschaft der Gibbs-Entropie:

Aus der Additivität von S_B folgt auch die Additivität von $\langle S_B \rangle$. Wir erhalten deshalb für die Gibbsche Entropie eines Systems σ , das aus zwei Subsystemen σ' und σ'' besteht:

$$S_G = S'_G + S''_G - C(t)$$

$$C(t) = \left\langle \ln \left[\frac{\mathcal{N}_{M'+M''}(t)}{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{N}^2}{\mathcal{N}_{M'}(t)\mathcal{N}_{M''}(t)} \right] \right\rangle$$

wobei $C(t)$ der Ungleichung (ohne Beweis)

$$0 \leq C(t) \leq \ln [\text{Min}(\mathcal{M}'_{total}, \mathcal{M}''_{total})]$$

genügt. Das heißt, die Gibbssche Entropie ist nicht exakt additiv. Wählen wir die Zahl der Makrozustände \mathcal{M}'_{total} , \mathcal{M}''_{total} in σ' bzw. σ'' wieder sehr viel kleiner als $\ln N'$ bzw. $\ln N''$, ist die Verletzung der Additivität vernachlässigbar.

Man kann zeigen, daß die Gibbssche Entropie nicht abnimmt.

3.3 Quantenmechanische Formulierung

Bisher waren die Untersuchungen dieses Kapitels rein klassisch. Wir wollen jetzt untersuchen, wie das Gibbssche Ensemble quantenmechanisch formuliert werden kann. Der zentrale Begriff hierbei ist die **Dichtematrix**:

Wir betrachten ein Ensemble von \mathcal{N} identischen Kopien unseres Systems mit den Mikrozuständen $|X_1\rangle, |X_2\rangle, \dots$; die Anzahl der Kopien im Zustand $|X_\nu\rangle$ sei n_ν . Dann ist der **Ensemble-Mittelwert** wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &:= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_\nu n_\nu \langle X_\nu | \hat{A} | X_\nu \rangle \quad \sum_\nu n_\nu = \mathcal{N} \\ &= \sum_\nu \frac{n_\nu}{\mathcal{N}} \sum_m \langle X_\nu | \hat{A} | m \rangle \langle m | X_\nu \rangle \\ &= \sum_{\nu, m} \langle m | X_\nu \rangle \frac{n_\nu}{\mathcal{N}} \langle X_\nu | \hat{A} | m \rangle \\ &= \sum_m \langle m | \hat{\rho} \hat{A} | m \rangle; \end{aligned}$$

nach Definition der Spur ist also

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{A})$$

wobei an die Stelle der klassischen feinen Dichte die durch v. Neumann eingeführte **Dichtematrix** (oder **Dichteoperator**)

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu} n_{\nu} |X_{\nu}\rangle \langle X_{\nu}|$$

getreten ist. $\frac{n_{\nu}}{\mathcal{N}} = p_{\nu}$ ist die Wahrscheinlichkeit, eine Kopie im reinen Zustand $|X_{\nu}\rangle$ vorzufinden. Ein Zustand, für den $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ ist, wird als **reiner Zustand** bezeichnet.

Die Dichtematrix hat folgende wichtige Eigenschaften:

Sie ist **hermitesch** ($\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$); $\hat{\rho}^+ = \sum_{\nu} p_{\nu} (|X_{\nu}\rangle \langle X_{\nu}|)^+ = \sum_{\nu} p_{\nu} (\langle X_{\nu}|^+ |X_{\nu}\rangle^+) = \hat{\rho}$

positiv definit; $\hat{\rho} \geq 0$ $\langle k | \hat{\rho} | k \rangle = \sum_{\nu} p_{\nu} |\langle k | X_{\nu} \rangle|^2 \geq 0$

außerdem hat sie die **Spur 1**.

$$\text{Sp } \hat{\rho} = \sum_{\nu, k} p_{\nu} \langle k | X_{\nu} \rangle \langle X_{\nu} | k \rangle = \sum_{\nu} p_{\nu} \langle X_{\nu} | X_{\nu} \rangle = \sum_{\nu} p_{\nu}$$

Ferner gilt für die Dichtematrix in Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned} \langle q | \hat{\rho} | q' \rangle &\equiv \langle q_1, \dots, q_g | \hat{\rho} | q'_1, \dots, q'_g \rangle \\ &= \sum_{\nu} \langle q | X_{\nu} \rangle \frac{n_{\nu}}{\mathcal{N}} \langle X_{\nu} | q' \rangle \\ &= \sum_{\nu} \frac{n_{\nu}}{\mathcal{N}} \psi_{X_{\nu}}(q, t) \psi_{X_{\nu}}^*(q', t). \end{aligned}$$

Für die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix erhält man die **von-Neumann-Gleichung** (oder auch **Quanten-Liouville-Gleichung**)

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar \mathcal{N}} \sum_{\nu} n_{\nu} \left[(\hat{\mathcal{H}} | X_{\nu} \rangle) \langle X_{\nu} | - | X_{\nu} \rangle (\langle X_{\nu} | \hat{\mathcal{H}}) \right] = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}].$$

Die hier betrachtete Dichtematrix entspricht der feinen Dichte der klassischen Beschreibung. Wir können auch wieder eine **grobe Dichtematrix** $\hat{\rho}$ einführen. Diese soll für die Makroobservablen wieder die gleichen Erwartungswerte liefern wie der (feine) Dichteoperator $\hat{\rho}$

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}) = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}).$$

Als Ansatz betrachten wir (zur Erinnerung $\hat{J}_M = \sum_{\nu \in M} |X_\nu\rangle \langle X_\nu|$ und $W(M) = \text{Sp}(\hat{J}_M \hat{J}_M)$)

$$\hat{\rho} = \sum_M \text{Sp}(\hat{J}_M \hat{\rho}) \hat{J}_M / W_\pm(M)$$

Tatsächlich,

$$\begin{aligned} \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}) &= \sum_M \text{Sp}(\hat{J}_M \hat{\rho}) \frac{\text{Sp}(\hat{J}_M \hat{J}_M \hat{O})}{\text{Sp}(\hat{J}_M \hat{J}_M)} \\ &= \sum_M O_M \text{Sp}(\hat{J}_M \hat{\rho}) = \sum_M \text{Sp}(\hat{J}_M \hat{\rho} \hat{O}) = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}) \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

$\hat{\rho}$ können wir auch in der uns bekannten Form

$$\hat{\rho} = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_M}{W_\pm(M)}$$

schreiben. Hier haben wir die Anzahl \mathcal{N}_M der Kopien im Makrozustand M eingeführt

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_M &= \mathcal{N} \text{Sp}(\hat{J}_M \hat{\rho}) = \mathcal{N} \sum_m \langle m | \hat{J}_M \hat{\rho} | m \rangle \\ &= \sum_{\nu, m} n_\nu \langle m | \hat{J}_M | X_\nu \rangle \langle X_\nu | m \rangle = \sum_\nu n_\nu \langle X_\nu | \hat{J}_M | X_\nu \rangle = \sum_{\nu \in M} n_\nu \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Schließlich können wir die Gibbssche Entropie über

$$S_G = -\text{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$$

einführen. Häufig findet man diese Entropiedefinition auch mit der feinen Dichte ρ , in diesem Fall wäre aber die Entropie zeitlich konstant.

Wir gehen von obiger Beziehung aus und zeigen die Gleichheit mit der allgemeinen Relation zwischen Gibbsscher und Boltzmann-Entropie:

$$S_G = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \left[S_B(M) + \ln \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_M} \right]$$

Hierzu setzen wir die Relation für $\tilde{\rho}$ in $S_G = -\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$ ein.

$$\hat{\rho} = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_M}{W_\pm(M)}$$

$$S_G = -\text{Sp} \left[\sum_M \left(\frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_M}{W_\pm(M)} \right) \ln \underbrace{\sum_{M'} \left(\frac{\mathcal{N}_{M'}}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_{M'}}{W_\pm(M')} \right)}_{\rho_{M'}} \right]$$

und entwickeln den Logarithmus gemäß $\ln x = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(x-1)^n}{n}$ $0 \leq x \leq 2$

Nach Ausmultiplikation der einzelnen Summanden des Logarithmus treten Terme der Form 1, $\rho_{M'}$, $\rho_{M'}^2$, $\rho_{M'} \rho_{M''}$ etc. auf. Bei der Spurbildung bleiben daher nur Beiträge mit $M = M'$, außerdem gilt $\hat{J}_M^n = \hat{J}_M$, $\hat{J}_\pm^n = \hat{J}_\pm$

$$S_G = - \sum_M \text{Sp} \left(\frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_M}{W_\pm(M)} \right) \ln \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{1}{W_\pm(M)} = - \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \ln \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N} W_\pm(M)} \quad \text{q.e.d.}$$

Man könnte in der Entropiedefinition von Gibbs auch die feine Dichtematrix verwenden, in diesem Fall bleibt die Entropie aber wieder zeitlich konstant.

$$S_G = -\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} = \langle \ln \hat{\rho} \rangle$$

$$S_G = - \int d\Gamma (\rho \ln \rho + \ln h^f / c)$$

$\frac{dS_G}{dt} = 0$ da unter zeitlicher Veränderung $d\Gamma$ und ρ konstant bleiben.

Ausgangsdichte $\rho = \rho_0 \neq 0$, sonst überall 0 \rightarrow diese Dichte bleibt im Filament konstant.

3.4 Aufgaben

1.: Dichteverteilung in Γ -Raum

Wir betrachten ein klassisches Teilchen in einer Dimension. Das Teilchen bewege sich zwischen zwei reflektierenden Wänden (etwa bei $q = 0$ und $q = L$) hin und her. Der Γ -Raum hat die Koordinaten q und p . Die Hamiltonfunktion lautet $H = p^2/2m + V_{\text{Wand}}(q)$ ($V_{\text{Wand}}(q) = 0$ für $0 < q < L$ und $V_{\text{Wand}}(q) = \infty$ für $q > L, q < 0$). Im Γ -Raum besteht die Trajektorie eines Massenpunktes mit Energie E aus den beiden Linien $p = p_0$ und $p = -p_0$, wobei $p_0 = mv_0 = \sqrt{2mE}$.

Zur Zeit $t = 0$ sei eine große Zahl von Massenpunkten gegeben, welche das zwischen q_0 und $q_0 + \Delta q$ und p_0 und $p_0 + \Delta p$ liegende Rechteck gleichmäßig füllen. Diese Fläche wird sich im Laufe der Zeit dadurch deformieren, daß die bei $p + \Delta p$ liegenden Teilchen sich etwas schneller bewegen als die bei p befindlichen ($\Delta v = \Delta p/m$). Die

zunächst rechteckige Gestalt der Fläche wird im Laufe der Zeit in ein immer flacher liegendes Parallelogramm von gleicher Grundlinie und gleicher Höhe übergehen. Durch die Reflexion an den Wänden wird an diesem Prozeß grundsätzlich nichts geändert. Nur wird die horizontale Ausdehnung des Parallelogramms schließlich so groß, daß es teilweise im oberem, teilweise im unteren Streifen liegt. In der Abb. ist die zeitliche Entwicklung der Dichteverteilung zur Anschauung gebracht: $t = 0$, $t = t_1$ stellen die ersten Stadien dar. Zur Zeit t_2 befinden sich oben und unten bereits viele Streifen, deren Abstand im Laufe der Zeit immer geringer wird.

Schätzen Sie die Zahl der Streifen nach einer Zeit $t > L/\Delta v$ (siehe Abb.) ab. Welcher Wert ergibt sich für $L = 1\text{cm}$, $t = 1\text{sec}$, $\Delta p = 0.01p_0$, $\Delta q = 10^{-7}\text{cm}$ und $v_0 = 13 \cdot 10^4\text{cm/sec}$?

Kapitel 4

Gleichgewichtsensemble

4.1 Das mikrokanonische Ensemble

Nach Präparation aller Kopien im Makrozustand M_0 kommt es zur Evolution gemäß der Hamiltonschen bzw. der Schrödinger-Gleichung. Für große Zeiten werden sich die Kopien über die Energieschale verteilt haben, so daß die grobe Dichte, die innerhalb eines $\Gamma(M)$ konstant ist, stationär, d.h. zeitlich konstant wird:

$$\tilde{\rho}(\vec{X}, t) = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M(t) J(\vec{X}, M)}{\mathcal{N} |\Gamma(M)|} \rightarrow \tilde{\rho}(\vec{X}).$$

Damit sind auch die Erwartungswerte der Makroobservablen konstant. Wir machen jetzt die plausible Annahme, daß die Zahl der Kopien in einem Makrozustand proportional zu seinem Phasenvolumen ist, d.h. $\mathcal{N}_M(t \rightarrow \infty) / |\Gamma(M)| = \mathcal{N} / \omega(E) \Delta E$, unabhängig von M . $\omega(E) \Delta E$ ist das Volumen der Energieschale $E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E$. Natürlich ist $\tilde{\rho}$ nur in der Energieschale von Null verschieden:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\vec{X}) &= \frac{\mathcal{N}_M}{|\Gamma(M)|} \sum'_M \frac{J(\vec{X}, M)}{\mathcal{N}} = \frac{J_E(\vec{X})}{\omega(E) \Delta E} \\ &= \frac{1}{\omega(E) \Delta E} \begin{cases} 1, & E \leq \mathcal{H}(\vec{X}) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned}$$

Die Summe \sum' erstreckt sich nur über Zustände in der Energieschale.

Zur Bestimmung von $\omega(E)$ integrieren wir über den zulässigen Teil des Phasenraums, wobei wir über das Volumen zwischen den beiden Energieschalen $\mathcal{H} = E$ und $\mathcal{H} = E + \Delta E$ integrieren und dann durch ΔE dividieren:

$$\omega(E) = \frac{1}{\Delta E} \int_{\mathcal{H}=E}^{\mathcal{H}=E+\Delta E} d\Omega dn = \frac{1}{\Delta E} \cdot \Delta E \int d\Omega \frac{1}{|\text{grad } \mathcal{H}|} = \int d\Gamma \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E).$$

$d\Omega$ ist ein Flächenelement der $E = \text{const}$ Fläche im Phasenraum, \mathbf{n} der Einheitsvektor senkrecht zu $d\Omega$. $dn = \frac{dE}{|\text{grad}\mathcal{H}|}$ ist der Betrag des Normalenvektors auf der $\mathcal{H} = E$ Fläche. Damit erhalten wir $\omega = \int d\Gamma \delta(\mathcal{H} - E)$ und damit für die **mikrokanonische grobe Dichte**:

$$\tilde{\rho}^{(mk)}(\vec{X}) = \frac{1}{\omega(E)} \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E) = \begin{cases} \frac{1}{\omega(E)\Delta E} & : E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases}$$

Hier bedeutet

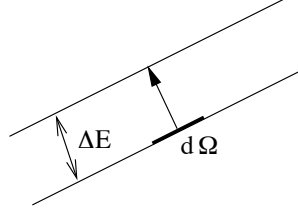


Abbildung 4-1:

$\delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E)$

$$\delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E) = \begin{cases} 1/\Delta E & \text{für } E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Im Limes $\Delta E \rightarrow 0$ geht $\delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E)$ in die Diracsche δ -Funktion über. Praktisch wollen wir immer annehmen, daß die δ -Funktion eine endliche Breite ΔE hat. In einigen Formeln kann man aber ohne Probleme den Limes $\Delta E \rightarrow 0$ ausführen. Erwartungswerte folgen dann aus

$$\langle O \rangle = \int d\Gamma \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E) \frac{1}{\omega(E)} O(\vec{X}) = \frac{1}{\omega(E)} \frac{d}{dE} \int d\Gamma \theta_{\Delta E}(E - \mathcal{H}) O(\vec{X})$$

Die θ -Funktion $\theta_{\Delta E}(E - \mathcal{H})$ ist hier durch

$$\theta_{\Delta E}(E - \mathcal{H}) = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathcal{H} < E \\ (E + \Delta E - \mathcal{H})/\Delta E & \text{für } E \leq \mathcal{H} < E + \Delta E \\ 0 & \text{für } E + \Delta E < \mathcal{H} \end{cases}$$

gegeben.

Für die Gibbssche Gleichgewichtsentropie folgt hieraus (wir benutzen die Definition der Gibbsschen Entropie)

$$S_G = - \int d\Gamma \frac{1}{\omega(E)} \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E) \ln \frac{h^f \delta(\mathcal{H} - E)}{c_N \omega(E)} = \ln \frac{c_N \Delta E \omega(E)}{h^f} = \ln Z_N^{(mk)},$$

wobei wir rechts die **mikrokanonische Zustandssumme**

$$Z_N^{(mk)} = c_N \int \frac{d\Gamma}{h^f} \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E) \cdot \Delta E = c_N \omega(E) \Delta E / h^f$$

eingeführt haben. Damit die Entropie positiv ist, muss $c_N \omega(E) \Delta E > h^f$ erfüllt sein. Die linke Seite dieser Ungleichung ist das Phasenraumvolumen in der Energieschale, korrigiert durch den Faktor $c_N = \frac{1}{N!}$, der die Vertauschung identischer Teilchen nicht als neue Konfiguration erscheinen lässt. Damit die Voraussetzungen für unsere Rechnung erfüllt sind muss dieses Phasenraumvolumen groß gegen das minimale Phasenraumvolumen für ein Teilchen h^f sein: $\Delta E \gg h^f / c_N \omega(E)$. Alle Zustände haben in $Z_N^{(mk)}$ das gleiche Gewicht. Mit $Z_N^{(mk)}$ kann die mikrokanonische Dichte in der Form

$$\tilde{\rho}^{(mk)}(\vec{X}) = c_N \frac{1}{h^f} \frac{\Delta E}{Z_N^{(mk)}} \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E)$$

geschrieben werden. Die in S_G unter dem Logarithmus auftretende Größe ist das Phasenraum-
"Volumen" der Energieschale $\Delta E \cdot \omega(E)$, multipliziert mit dem Korrekturfaktor c_N und dem Dimensionsterm h^f . Bezeichnen wir mit $\Gamma(E)$ das ganze innerhalb der Energiefläche $\mathcal{H} \leq E$ erhaltene Phasenraumvolumen $\Gamma(E) = \int_{\mathcal{H} \leq E} d\Gamma = \int d\Gamma \theta(E - \mathcal{H})$, dann ist offenbar $d\Gamma(E)/dE = \omega(E)$.

Alternativ könnte man (und dies wird von vielen Autoren gemacht) eine räumlich und zeitlich konstante feine Dichte postulieren in dem Sinn, daß eine ursprünglich im Phasenraum in $\Gamma(M_0)$ konzentrierte Dichte sich filamentartig über gesamte Energiefläche verteilt, so daß man nach langen Zeiten eine praktisch homogene Dichte erhält:

$$\rho = \frac{1}{\omega(E)} \delta(\mathcal{H} - E).$$

Diese erfüllt die Liouville-Gleichung. Solche Systeme, in denen für $t \rightarrow \infty$ in **jedem** Teilbereich der Energiefläche ein gleicher relativer Volumenanteil von Trajektorienstücken zu finden ist, nennt man **mischend**, d.h. es gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{|A(t) \cap B|}{|B|} = \frac{|A|}{|\omega|},$$

wobei $|B|$ ein festes, beliebig kleines Gebiet auf der Energiefläche ist, $|\omega|$ deren gesamter Flächeninhalt, A das Gebiet, in dem zur Zeit $t = 0$ die Dichte von Null verschieden war, und $A(t)$ die Abbildung von A zur Zeit t .

Wir haben hier die Annahme mischenden Verhaltens durch die Einführung der groben Dichte vermieden, die ohnehin in $\Gamma(M)$ räumlich konstant war. Tatsächlich existieren Systeme, die sich nicht mischend verhalten, z.B. ein System gekoppelter schwach anharmonischer Oszillatoren (KAM-Theorem: Erhaltung invarianter Tori im Phasenraum bei schwacher Störung integrierbarer Systeme). **Mischende** Systeme verhalten sich **ergodisch**, d.h. die Verweilzeit $t(A)$ einer Trajektorie in einem Gebiet A der Energiefläche verhält sich zur Gesamtzeit t wie $|A|/|\Gamma_{total}|$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t(A)}{t} = \frac{|A|}{|\omega|}.$$

Daher folgt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt O(\vec{X}(t)) = \frac{1}{|\omega|} \int d\omega O(\vec{X}).$$

Insbesondere schließt ergodisches Verhalten die Existenz eines unter der Bewegung invarianten Teilbereichs der Energieschale aus.

Bei der Aufstellung der Einsteinschen Fluktuationsformel hatten wir angenommen, daß die Verweilzeit in einem Makrozustand M proportional zu seinem Phasenraumvolumen $|\Gamma(M)|$ war, dies ist eine Form von "schwacher" Ergodizität, denn diese Gebiete $|\Gamma(M)|$ sind, im Unterschied zum oben betrachteten Gebiet A nicht beliebig klein wählbar. Sie würden es nur dann sein, wenn die Makrozustände mit den Mikrozuständen identifiziert werden würden.

Tatsächlich ist zweifelhaft, ob alle von uns beschriebenen realen Systeme im strengen Sinne mischend oder ergodisch sind. Man kann die Konsequenzen auch kaum experimentell verifizieren. Betrachtet man makroskopische Systeme, dann hängen die Gleichgewichtswerte der Makroobservablen und ihre Fluktuationen nicht von solchen Details ab, wie wir in den letzten 2 Kapiteln argumentiert haben.

Ein alternativer Zugang geht von unserer subjektiven Unkenntnis der tatsächlichen Trajektorie des Systems aus und ordnet jedem Punkt der Energiefläche eine **gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeit** und damit eine konstante feine Dichte zu. Auch hier könnte man einwenden, daß z.B. aufgrund von Erhaltungsgrößen bestimmte Regionen der Energiefläche nicht erlaubt sind etc., was wir aufgrund unserer subjektiven Unkenntnis nicht wissen (Lesen Sie hierzu auch den schönen Artikel von J.L. Lebowitz, *Physica* **194** (1993), 1-27, sowie zur ergodischen Theorie Lebowitz/Penrose, *Physics Today*, Februar 1973, p.23). **Im Weiteren werden wir aber auf eine Unterscheidung zwischen feiner und grober Dichte verzichten, wir lassen von jetzt an also die Tilde über ρ weg.**

Quantenmechanische Charakterisierung des mikrokanonischen Ensembles: es gilt, analog zum klassischen Fall, $\frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} = \frac{W(M)}{\omega^*(E)\Delta E}$. $\omega^*(E)\Delta E$ ist die Zahl der Mikrozustände in der Energieschale ΔE . Die Dichtematrix läßt sich dann in der Form

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^{(mk)} &= \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_M}{W(M)} = \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \sum_M' \hat{J}_M \\ &= \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \sum_M \sum_{\nu \in M} |X_\nu\rangle \langle X_\nu| = \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \hat{J}_E\end{aligned}$$

schreiben. Die Summe \sum' erstreckt sich wieder nur über Zustände in der Energieschale. $\hat{J}_E = \sum_M' \sum_{\nu \in M} |X_\nu\rangle \langle X_\nu| \equiv \sum_\nu' |X_\nu\rangle \langle X_\nu|$ projiziert in ΔE . ΔE darf für ein endliches quantenmechanisches System nicht zu klein sein, da noch immer eine große Zahl mikroskopischer Energieniveaus in ΔE enthalten sein muß. Ansonsten würde man einen Mikrozustand festlegen: $\Delta E \gg \delta E$, wobei δE der Abstand der Energieniveaus ist. Im Limes $N, V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const.}$ geht i.a. $\delta E \rightarrow 0$, so daß man auch ΔE klein werden lassen kann. Der Operator \hat{J}_\pm bewirkt lediglich, daß die Dichtematrix nur auf vollkommen symmetrische bzw. antisymmetrische Funktionen wirkt, auf die wir uns im Weiteren beschränken, wir können \hat{J}_\pm also weglassen. \hat{J}_E hat die Eigenschaft

$$\hat{\mathcal{H}}\hat{J}_E |X_\nu\rangle = E\hat{J}_E |X_\nu\rangle ,$$

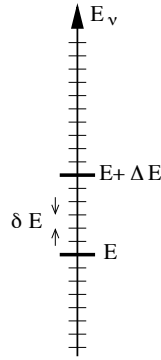


Abbildung 4-2: Energieniveaus des N -Teilchen-Systems, die Abstände der Energieniveaus skalieren wie $1/L^2$

wobei die Energie mit einer gewissen Unschärfe ΔE gemessen wird. $\hat{J}_E |X\rangle$ umfaßt also alle Zustände mit Energie zwischen E und $E + \Delta E$. Aus der Energiedarstellung $\hat{\mathcal{H}} |X_\nu\rangle = E_\nu |X_\nu\rangle$ und

$$\hat{J}_E = \sum'_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu| ,$$

wobei \sum'_ν die Summe über alle Zustände mit $E \leq E_\nu < E + \Delta E$ bedeutet, folgt

$$\text{Sp } \hat{J}_\pm \hat{J}_E = \sum_\mu \langle X_\mu | \sum'_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu| |X_\mu\rangle = \sum_\mu \sum'_\nu \delta_{\mu\nu} = \sum'_\nu 1 = \omega^*(E) \Delta E .$$

Damit läßt sich $\hat{\rho}^{(mk)}$ in der Form

$$\hat{\rho}^{(mk)} = \frac{1}{\omega^*(E) \Delta E} \sum'_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu|$$

schreiben.

\hat{J}_E läßt sich etwas salopp auch in der Form $\Delta E \delta_{\Delta E}(\hat{\mathcal{H}} - E)$ darstellen, wobei die δ -Funktion wieder i.a. eine endliche Breite ΔE haben soll. Wir können daher $\hat{\rho}$ auch in der Form

$$\hat{\rho}^{(mk)} = \frac{\delta_{\Delta E}(E - \hat{\mathcal{H}})}{\text{Sp}_\pm \delta_{\Delta E}(E - \hat{\mathcal{H}})}$$

schreiben. Hierbei ist $\delta_{\Delta E}(E - \hat{\mathcal{H}}) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta E} \sum'_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu| , & \text{falls } E < E_\nu < E + \Delta E \\ 0 , & \text{sonst} \end{cases}$.

Zusammengefaßt läßt sich die mikrokanonische Gesamtheit also in der Form

$$\hat{\rho}^{(mk)} = \frac{1}{\omega^*(E) \Delta E} \sum'_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu| = \frac{\delta_{\Delta E}(E - \hat{\mathcal{H}})}{\omega^*(E)}$$

angeben. D.h., wir haben die gleiche Formel wie in der klassischen Rechnung erhalten, wobei $\omega^*(E)$ die **Zustandsdichte** des Systems ist. (In der klassischen Rechnung können wir $\omega(E)\Delta E c_N/h^f$ mit der Gesamtzahl der Zustände in der Energieschale identifizieren, es gilt dann offenbar für die Zustandsdichte $\omega^*(E) = \omega(E)c_N/h^f$, $\omega(E)\Delta E$ war das Volumen der Energieschale.)

Analog ergibt sich für die Entropie

$$\begin{aligned} S_G &= -\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \\ &= -\sum_{\mu} \langle X_{\mu} | \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \sum_{\nu}' |X_{\nu}\rangle \langle X_{\nu}| \ln \left\{ \sum_{\rho}' |X_{\rho}\rangle \langle X_{\rho}| \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \right\} |X_{\mu}\rangle \\ &= -\sum_{\nu}' \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \ln \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} = \ln \omega^*(E)\Delta E. \end{aligned}$$

Bei Beschränkung auf symmetrisierte Zustände folgt

$$\begin{aligned} -\text{Sp } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} &= -\text{Sp} \left[\frac{\hat{J}_E}{\text{Sp } \hat{J}_E} \ln \frac{\hat{J}_E}{\text{Sp } \hat{J}_E} \right] \\ &= -\frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \left[\text{Sp}(\hat{J}_E \ln \hat{J}_E) - \text{Sp}(\hat{J}_E \ln \omega^*(E)\Delta E) \right] \\ &= \ln(\omega^*(E)\Delta E). \end{aligned}$$

Damit die Entropie positiv ist, muss $\Delta E > \frac{1}{\omega^*(E)} \sim \delta E$ sein, d.h. viele Energieeigenzustände liegen in der Energieschale.

Als **Anwendung** betrachten wir die Berechnung des Erwartungswerts der Größe

$$O_i := p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i};$$

es genügt die Untersuchung des Falles $i = 1$. Das Einsetzen in die Mittelwert-Formel ergibt

$$\left\langle p_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} \right\rangle = \frac{1}{\omega(E)} \frac{\text{d}}{\text{d}E} \underbrace{\int p_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} \text{d}p_1 \text{d}p_2 \cdots \text{d}p_f \text{d}q_1 \cdots \text{d}q_f \theta(E - \mathcal{H})}_{=: I}.$$

Berechnen wir als erstes das Integral I , das wir wegen der Identität

$$p_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} = \frac{\partial}{\partial p_1} (p_1 \mathcal{H}) - \mathcal{H}$$

in zwei Integrale aufspalten können:

$$I = \int \frac{\partial (p_1 \mathcal{H})}{\partial p_1} \text{d}p_1 \cdots \text{d}q_f \theta(E - \mathcal{H}) - \int \mathcal{H} \text{d}p_1 \cdots \text{d}q_f \theta(E - \mathcal{H}).$$

Für feste p_2, p_3, \dots, q_f ist das Integrationsgebiet ein Teil einer Parallelen zur p_1 -Achse, und zwar derjenige mit $\mathcal{H}(\vec{X}) \leq E$. An den Durchstoßpunkten der Parallelen durch die Fläche habe p_1 die Werte $p_1^I = p_1^I(p_2 \dots q_f)$ und $p_1^{II} = p_1^{II}(p_2 \dots q_f)$ (die wohlgermerkt noch von den anderen Koordinaten abhängen); \mathcal{H} hat dort nach Konstruktion den Wert E . Damit können wir die p_1 -Integration im ersten Integral ausführen:

$$\begin{aligned} \int \theta(E - \mathcal{H}) \frac{\partial(p_1 \mathcal{H})}{\partial p_1} dp_1 \dots dq_f &= \int \frac{\partial(p_1 \mathcal{H})}{\partial p_1} \theta(E - \mathcal{H}) dp_1 \dots dq_f \\ &= E \int_{\Gamma} [p_1^I \theta(E - \mathcal{H}(p_1^I, p_2, \dots)) - p_1^{II} \theta(E - \mathcal{H}(p_1^{II}, p_2, \dots))] dp_2 \dots dq_f. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Abbildung erkennt man, daß die Integration von $p_1^I - p_1^{II}$ gerade das Phasen-

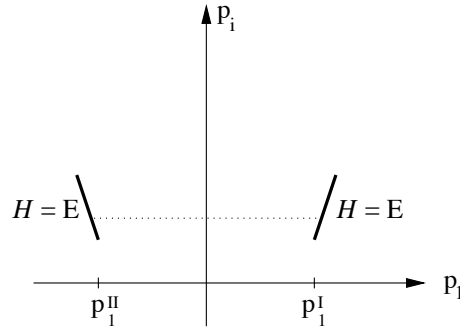


Abbildung 4-3: Integration über p_1 bei festgehaltenen Werten für p_2, p_3, \dots, q_f

raumvolumen $\Gamma(E)$ ergibt. Insgesamt ist also

$$I = E\Gamma(E) - \int_{\Gamma} \mathcal{H} \theta(E - \mathcal{H}) d\Gamma.$$

Zur Berechnung des Mittelwertes müssen wir nach E differenzieren. Beim zweiten Summanden führt das auf

$$\int \mathcal{H} \delta(E - \mathcal{H}) d\Gamma = \omega(E)E.$$

Damit können wir den Mittelwert bestimmen:

$$\begin{aligned} \left\langle p_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} \right\rangle &= \frac{1}{\omega(E)} \frac{dI}{dE} \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \left(\frac{d}{dE} (E\Gamma(E)) - \int_{\Gamma} \mathcal{H} \delta(E - \mathcal{H}) d\Gamma \right) \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \left(\Gamma(E) + E \underbrace{\frac{d\Gamma}{dE}}_{\omega(E)} - E\omega(E) \right) \\ &= \frac{\Gamma(E)}{\omega(E)} = \frac{\Gamma}{d\Gamma/dE} = \frac{dE}{d \ln \Gamma} = \left(\frac{dS_G}{dE} \right)^{-1} = T, \end{aligned}$$

hierbei haben wir $\omega(E) \cdot \Delta E \approx \Gamma(E)$ im hochdimensionalen Phasenraum benutzt. Man erkennt, daß dieses Ergebnis nicht nur für p_1 gilt, sondern auch für die anderen p_i und sogar für die q_i . Es ist also im Gleichgewicht für $i = 1, \dots, f$:

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = T.$$

Dieses Ergebnis ist als **Gleichverteilungs-** oder **Virialsatz**¹ bekannt.

Es gilt also $\sum_{i=1}^f \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = 2 \langle E_{kin} \rangle = f T$, und mit dem Hamiltonischen Gleichungen folgt

$$\frac{d}{dt} \langle q_i p_i \rangle = 0.$$

4.2 Das kanonische Ensemble

Zwei Systeme 1 und 2 mögen sich in thermischer Wechselwirkung befinden. Dabei sei 2 so groß gegenüber 1, daß der Energieaustausch an der Temperatur von System 2 keine merkliche Änderung verursacht; System 2 dient also als **Wärmebad**. Das aus 1 und 2 bestehende Gesamtsystem sei abgeschlossen. Ein Teilchenaustausch zwischen beiden Systemen wird nicht zugelassen.

Der Phasenraum des Gesamtsystems ist das (kartesische) Produkt der Phasenräume für die Untersysteme, so daß jeder Phasenpunkt die Gestalt $\vec{X} = (\vec{X}^{(1)}, \vec{X}^{(2)})$ hat. Die Hamiltonfunktion setzt sich aus denen der Teilsysteme und einem Wechselwirkungsterm zusammen:

$$\mathcal{H}(\vec{X}) = \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}) + \mathcal{H}_2(\vec{X}^{(2)}) + \mathcal{H}_{12}(\vec{X}),$$

so daß die Energie die Form

$$E = E_1 + E_2 + E_{12}$$

hat. Wenn auch die Existenz von E_{12} für den Energieaustausch entscheidend ist, werden wir diesen Term doch vernachlässigen: Wir nehmen an, daß

$$E_{12} \ll E_1 \ll E_2$$

ist. Die erste Ungleichung können wir wieder damit begründen, daß bei kurzreichweitigen Wechselwirkungen E_1 mit der dritten Potenz der Abmessungen von System 1 wächst, E_{12} aber nur quadratisch (Wechselwirkung über die Oberflächen). Die zweite drückt aus, daß System 2 als Wärmebad dient. Fortan nehmen wir also an:

$$\mathcal{H}(\vec{X}) = \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}) + \mathcal{H}_2(\vec{X}^{(2)}), \quad E = E_1 + E_2.$$

¹Eine Größe der Gestalt $q_i \frac{d\mathcal{H}}{dq_i}$ wurde früher als **Virial** bezeichnet.

Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit bestimmen, das kleine System 1 im Gleichgewicht in einem bestimmten Mikrozustand $\vec{X}^{(1)}$ vorzufinden, also die Dichtefunktion $\rho_1(\vec{X}^{(1)})$ berechnen. Aus der Wahrscheinlichkeit $\rho(\vec{X})$ für einen Zustand $\vec{X} = (\vec{X}^{(1)}, \vec{X}^{(2)})$ des Gesamtsystems ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß System 1 im Zustand $\vec{X}^{(1)}$ und System 2 in einem beliebigen Zustand ist, einfach durch Integration über alle möglichen $\vec{X}^{(2)}$:

$$\begin{aligned}\rho_1(\vec{X}^{(1)}) &= \int_{\Gamma_2} \rho(\vec{X}^{(1)}, \vec{X}^{(2)}) d\Gamma_2 = \frac{1}{\omega(E)} \int d\Gamma_2 \delta(E - \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2) \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \omega_2(E - \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)})).\end{aligned}$$

Da $\omega(E) \sim \Gamma(E)$ exponentiell groß in N ist, ist es wieder zweckmäßig, bei der weiteren Behandlung den Logarithmus von $\omega_2(E - \mathcal{H}_1)$ zu betrachten:

$$\ln[\omega_2(E - \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}))] = \ln[\omega_2(E)] - \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}) \frac{\partial}{\partial E} \ln[\omega_2(E)] + \frac{1}{2} \mathcal{H}_1^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \omega_2(E) + \dots$$

(Wegen $\mathcal{H}_1 \ll E$ können wir die höheren Terme vernachlässigen. Der eigentliche Entwicklungsparameter ist $\mathcal{H}_1^{(1)}/E \ll 1$, denn $\omega_2(E - \mathcal{H}_1) \equiv \omega_2(E(1 - \frac{\mathcal{H}_1}{E}))$. Für freie Teilchen gilt z.B. $\frac{\partial \ln \omega_2}{\partial E} = \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{N}{E} = \frac{1}{T}$, d.h. $E = (3/2)NT$ und $\frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} = -\frac{3}{2} \frac{N}{E^2} = -\frac{1}{TE}$.) Im linearen Term haben wir:

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln[\omega_2(E)] = \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T},$$

wobei T die Temperatur des Wärmebades ist. Wir erhalten also:

$$\begin{aligned}\rho_1(\vec{X}^{(1)}) &= \frac{1}{\omega(E)} \exp(\ln[\omega_2(E - \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)})])) \\ &\approx \frac{1}{\omega(E)} \exp(\ln[\omega_2(E)] - \frac{1}{T} \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)})) \\ &= \frac{\omega_2(E)}{\omega(E)} \exp(-\frac{1}{T} \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)})).\end{aligned}$$

Wir betrachten im Weiteren nur noch das System 1, so daß der Index „1“ wegfallen kann. Den Vorfaktor können wir aus der Normierung der Dichte berechnen, so daß wir nur noch Größen benötigen, die sich auf System 1 beziehen. Als Konvention führen wir wieder einen Faktor c_N ein und erhalten schließlich als Dichte der **kanonischen Verteilung**

$$\rho^{(k)}(\vec{X}) = \frac{c_N}{Z_N^{(k)} h^f} \exp(-\beta \mathcal{H}(\vec{X}))$$

mit der kanonischen N -Teilchen Zustandssumme

$$Z_N^{(k)} = \frac{c_N}{h^f} \int \exp(-\beta \mathcal{H}(\vec{X})) d\Gamma.$$

Im Folgenden wollen wir zeigen, dass die kanonische und mikrokanonische Verteilung zu den gleichen Resultaten führen. Wir beginnen mit der Verteilung $w(E)$ der Energie E , die im mikrokanonischen Ensemble vorgegeben war. Dort war $E = E_s$ vorgegeben:

$$w(E) = \delta_{\Delta E}(E - E_s).$$

Zunächst zeigen wir die Beziehung $w(E) = \langle \delta(E - \mathcal{H}) \rangle$. Tatsächlich, es gilt (diesen "Trick" kann man auch für andere Größen anwenden)

$$\langle f(\mathcal{H}) \rangle = \int d\Gamma \rho(\mathcal{H}) f(\mathcal{H}) = \int d\Gamma \int dE \delta(E - \mathcal{H}) \rho(\mathcal{H}) f(E) = \int dE w(E) f(E)$$

wobei $w(E) = \int d\Gamma \rho(\mathcal{H}) \delta(E - \mathcal{H}) = \langle \delta(E - \mathcal{H}) \rangle$. Wir berechnen jetzt explizit $w(E)$ und zeigen dabei, dass die Fluktuationen der Energie klein im Vergleich zu ihrem mittleren Wert sind.

$$\begin{aligned} w(E) = \langle \delta(E - \mathcal{H}) \rangle &= \frac{c_N}{h^f} Z_N^{-1} \int d\Gamma e^{-\mathcal{H}/T} \delta(E - \mathcal{H}) \\ &= \frac{c_N}{h^f} Z_N^{-1} e^{-E/T} \int d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}) = \frac{c_N}{h^f} Z_N^{-1} \omega(E) e^{-E/T}. \end{aligned}$$

Schreiben wir $\omega(E) = [h^f / (c_N \Delta E)] e^{S^{(mk)}(E)}$ (vergleiche das Resultat des mikrokanonischen Ensembles), dann folgt

$$\begin{aligned} w(E) &= \frac{1}{Z_N \Delta E} e^{S^{(mk)}(E) - E/T} = \frac{1}{Z_N \Delta E} e^{-F(E)/T} \\ &\approx \frac{1}{Z_N \Delta E} \exp \left\{ -\frac{F(E_s)}{T} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} (E - E_s)^2 \right\}, \end{aligned}$$

wobei wir die mikrokanonische **freie Energie** $F^{(mk)} = E - T S^{(mk)}(E)$ eingeführt haben. Da $S^{(mk)}(E)$ mit E ansteigt, $-E/T$ mit E fällt, hat die Funktion $\exp(S^{(mk)}(E) - E/T)$ einen scharfen Peak bei $E = E_s$ wobei $(\partial S^{(mk)} / \partial E)|_{E=E_s} = 1/T$ gilt. Die thermodynamische freie Energie ist daher durch $F(E_s)$ gegeben, wobei $E_s = E_s(T)$ die T -abhängige Energie des Maximums ist.

Für freie Teilchen hatten wir z.B. in Kapitel 2.3 für die Gleichgewichtsentropie

$$S_B = N \left\{ 3 \ln \frac{a}{\lambda_B} + \frac{5}{2} \right\} = N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \frac{1}{h^3} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

erhalten.

Die Energieschwankungen sind leicht berechenbar

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \langle \mathcal{H} \rangle_{\rho^{(k)}} \equiv T^2 C.$$

C ist die sogenannte Wärmekapazität. Bei der Herleitung der rechten Seite haben wir explizit die Definition des kanonischen Mittelwerts benutzt.

Wir betrachten jetzt das Skalierungsverhalten von $\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \Delta E^2$ als Funktion der Teilchenzahl N . Für große N gilt $\langle \mathcal{H} \rangle \sim N$ und damit auch $C \sim \Delta E^2 \sim N$ (T hängt nicht von N ab). D.h. die Fluktuation in Energie ΔE wächst wie \sqrt{N} , während die mittlere Energie wie N wächst. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ ist also die Fluktuation in der Energiedichte $\frac{\Delta E}{V} \sim \frac{\Delta E}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ und damit vernachlässigbar.

Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble liefern also im thermodynamischen Limes eine äquivalente Beschreibung in dem Sinn, dass die Energie in einem makroskopischen System nur Schwankungen von $O(\sqrt{N})$ zeigt. Als nächstes zeigen wir, dass auch die

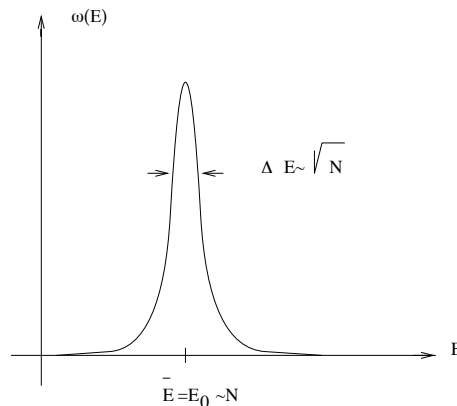


Abbildung 4-4: Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(E)$ für die Energie.

Entropien des mikrokanonischen und kanonischen Ensembles übereinstimmen.

Die Entropie eines Systems, das durch die kanonische Verteilung $\rho^{(k)}(\vec{X})$ beschrieben wird, ist (wir benutzen die Standarddefinition und $\rho^{(k)}$ von S.79)

$$\begin{aligned} S_G &= - \int d\Gamma \rho \ln \left[\rho \frac{h^f}{c_N} \right] = \int d\Gamma \frac{c_N}{h^f} Z_N^{-1} e^{-\mathcal{H}/T} \left[\frac{\mathcal{H}}{T} + \ln Z_N^{(k)} \right] \\ &= \frac{1}{T} \langle \mathcal{H} \rangle + \ln Z_N^{(k)} \end{aligned}$$

Jetzt ist $S = S(T)$, (wir lassen von jetzt an auch den Index G an S weg!) Mit $F = -T \ln Z_N^{(k)}$ führen wir die thermodynamische freie Energie ein, die der Relation

$$F = \langle \mathcal{H} \rangle - TS$$

genügt. $\langle \mathcal{H} \rangle$ ist die mittlere Energie des Systems. Ersetzen wir $\langle \mathcal{H} \rangle$ durch E , d.h. betrachten wir den thermodynamischen Limes und vernachlässigen die Fluktuationen in der Energie, dann erhalten wir die Relation der Thermodynamik

$$F = E - TS.$$

Wir zeigen zunächst, daß die **mikrokanonische** und die **kanonische** Zustandssumme durch eine **Laplace-Transformation** verbunden sind. Es gilt

$$Z^{(k)}(T) = \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} Z^{(mk)}(E) e^{-(1/T)E}, \quad (4.1)$$

die konjugierten Variablen dieser Transformation sind E und $1/T$ (vergleiche z.B. Teubner-Taschenbuch der Mathematik, S.407). Tatsächlich, mit

$$Z^{(mk)}(E) = \frac{c_N}{h^f} \int d\Gamma \delta(\mathcal{H} - E) \Delta E = e^{S^{(mk)}(E)}$$

(siehe Abschnitt 4.1) folgt durch Einsetzen in die obere Zeile

$$Z^{(k)}(T) = \frac{c_N}{h^f} \int dE \int d\Gamma \delta(\mathcal{H} - E) e^{-(1/T)E} = \frac{c_N}{h^f} \int d\Gamma e^{-(1/T)\mathcal{H}}$$

q.e.d..

Als nächstes berechnen wir die kanonische Zustandssumme aus (4.1) mittels **Sattelpunkt-näherung**

$$\begin{aligned} Z^{(k)}(T) &= \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} e^{S^{(mk)}(E) - \frac{1}{T}E} \\ &\approx e^{S^{(mk)}(E_s(T)) - \frac{1}{T}E_s(T)} \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} e^{-\frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2 S^{(mk)}}{\partial E^2} \right|_{E=E_s(T)} \cdot (E-E_s)^2}, \end{aligned}$$

wobei $E_s(T)$ aus dem Sattelpunkt (i.e. dem Maximum) des Exponenten folgt (es gelten die gleiche Gründe wie bei der Berechnung von $w(E)$):

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(S^{(mk)}(E) - \frac{1}{T}E \right) \Big|_{E=E_s(T)} = 0 \quad \text{d.h.} \quad \frac{\partial S^{(mk)}(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_s(T)} = \frac{1}{T}.$$

Nach Berechnung des Gauß-Integrals über dE erhalten wir

$$Z^{(k)}(T) \approx e^{S^{(mk)}(E_s(T)) - \frac{1}{T}E_s(T)} \left(\frac{\Delta E^2}{2\pi} \left| \frac{\partial^2 S^{(mk)}(E_s(T))}{\partial E^2} \right| \right)^{-1/2}$$

und aus der Definition der freien Energie

$$\begin{aligned} F^{(k)} &:= -T \ln Z^{(k)}(T) \\ &\approx E_s(T) - TS^{(mk)}(E_s(T)) + \frac{T}{2} \ln \left[\frac{\Delta E^2}{2\pi} \left| \frac{\partial^2 S^{(mk)}(E_s(T))}{\partial E^2} \right| \right] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Im thermodynamischen Limes $N, V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const.}$ ist der logarithmische Term (der von $O(\ln N)$ ist) klein im Vergleich zu F, E und S , die alle von der Ordnung N sind.

Wir hatten schon vorher die Relation

$$F^{(k)}(T) = \langle \mathcal{H} \rangle - T S^{(k)}(T) \quad (4.3)$$

im Rahmen des kanonischen Ensembles gezeigt. Für große N wird unsere Sattelpunktsapproximation exakt. Deshalb folgt aus (4.2) und (4.3)

$$E_s(T) - T S^{(mk)}(E_s(T)) = \langle \mathcal{H} \rangle - T S^{(k)}(T).$$

Nun hatten wir auch schon gezeigt, daß im Rahmen der Sattelpunktsnäherung

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E_s(T)$$

gilt, hieraus folgt

$$S^{(k)}(T) = S^{(mk)}(E_s(T)).$$

Es ist deshalb egal, in welchem Ensemble man die Entropie oder die Energie ausrechnet, **wenn** man zu den gleichen Variablen übergeht. Hier ist die Relation zwischen E und T durch die Sattelpunktrelation $E = E_s(T)$ gegeben.

Die Sattelpunktsnäherung und die folgende Vernachlässigung von Termen, die kleiner als $O(N)$ sind, liefert die Relationen der **Thermodynamik**, dieser Übergang gilt für extensive Makroobservable. In der Thermodynamik beginnt man (z.B.) mit der Entropie $S(E, N, V)$ und geht mit einer **Legendre-Transformation** zur freien Energie über

$$S(E, N, V) - \frac{1}{T} E \Big|_{\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}} = -\frac{F(T, N, V)}{T}.$$

Zur Erinnerung: bei der Legendre Transformation beginnt man mit dem totalen Differential z.B. der Entropie $S = S(E, N, V)$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial N} dN + \frac{\partial S}{\partial V} dV \\ &= \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \frac{p}{T} dV \\ &= d\left(E \frac{1}{T}\right) - E d\frac{1}{T} - \frac{\mu}{T} dN + \frac{p}{T} dV \end{aligned}$$

und bringt dann das totale Differential $d(E \frac{1}{T})$ auf die linke Seite

$$d\left(S - \frac{E}{T}\right) = -E d\frac{1}{T} - \frac{\mu}{T} dN + \frac{p}{T} dV =: -d\left(\frac{F}{T}\right).$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \left(\frac{F}{T}\right)_{N,V} &= E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) \rightarrow \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{T}(F - E) = -S \\ \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{F}{T}\right)_{T,V} &= \frac{\mu}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial N} \rightarrow \frac{\partial F}{\partial N} = \mu \\ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F}{T}\right)_{T,N} &= -\frac{p}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial V} \rightarrow \frac{\partial F}{\partial V} = -p. \end{aligned}$$

Man kann die Legendre–Transformation in die in der Thermodynamik übliche Form bringen, in dem man unter Benutzung der Relation $F = E - TS$ direkt das totale Differential für F aufschreibt, man erhält dann

$$dF = -S dT + \mu dN - p dV .$$

Man kann mit dieser Relation wieder eine Legendre–Transformation ausführen:

$$d(F + ST) = T dS + \mu dN - p dV =: dE ,$$

wobei $E = E(S, N, V)$ die Energie als Funktion von S, N und V angibt. Dies ist die Inversion der Relation $S = S(E, N, V)$, die wegen $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} > 0$ immer möglich ist.

In der quantenmechanischen Formulierung gestaltet sich der Übergang vom mikrokanonischen zum kanonischen Ensemble analog. Wir zerlegen das Gesamtsystem in die Subsysteme 1 und 2 mit den Hamiltonoperatoren $\hat{\mathcal{H}}_i$ und den Eigenzuständen $|X_\nu^{(i)}\rangle, i = 1, 2$:

$$\hat{\mathcal{H}}_i |X_\nu^{(i)}\rangle = E_\nu^{(i)} |X_\nu^{(i)}\rangle .$$

Wir nehmen wieder an, dass $E_\nu^{(1)} \ll E_\mu^{(2)} \forall \nu, \mu$ gilt und dass die Wechselwirkung zwischen beiden Systemen so schwach ist (prinzipiell brauchen wir sie für den Energieaustausch), dass wir sie vernachlässigen können. Dann ist $\hat{\mathcal{H}} \approx \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2$ und die Eigenzustände von $\hat{\mathcal{H}}$ haben die Form $|X_\nu^{(1)}\rangle |X_\mu^{(2)}\rangle$.

Um von der mikrokanonischen zur kanonischen Dichtematrix zu gelangen müssen wir die Spur über die Zustände des Subsystems 2 ausführen. Die mikrokanonische Dichtematrix lässt sich in folgender Form schreiben (vergleiche 4.1)

$$\hat{\rho}^{(mk)} = \sum'_{\nu, \mu} |X_\nu^{(1)}\rangle |X_\mu^{(2)}\rangle \langle X_\mu^{(2)}| \langle X_\nu^{(1)}| \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} ,$$

wobei die Summation sich über alle Zustände mit $E < E_\nu^{(1)} + E_\mu^{(2)} < E + \Delta E$ erstreckt. Die kanonische Dichtematrix ergibt sich dann aus

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(k)} &= \text{Sp}_2 \hat{\rho}^{(mk)} = \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle \langle X_\nu^{(1)}| \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \sum'_\mu \sum_\gamma |\langle X_\gamma^{(2)} | X_\mu^{(2)} \rangle|^2 \\ &= \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle \langle X_\nu^{(1)}| \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \sum'_\mu \sum_\gamma \delta_{\gamma\mu} \\ &= \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle \langle X_\nu^{(1)}| \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \omega_2^*(E - E_\nu^{(1)})\Delta E \\ &\approx \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle \langle X_\nu^{(1)}| \frac{\omega_2^*(E)}{\omega^*(E)} \exp\left(-E_\nu^{(1)} \frac{\partial \ln \omega_2^*(E)}{\partial E}\right) \\ &= \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle \langle X_\nu^{(1)}| \frac{\omega_2^*(E)}{\omega^*(E)} \exp\left(-\frac{1}{T} E_\nu^{(1)}\right) . \end{aligned}$$

Dies ist das gesuchte Resultat. $\omega^*(E)/\omega_2^*(E) = Z^{(k)}$ bestimmen wir aus der Normierung $\text{Sp } \hat{\rho}^{(k)} = 1$. Im folgenden lassen wir wieder den Index (1) weg und erhalten dann

$$\hat{\rho}^{(k)} = Z_N^{-1} \sum_{\nu} e^{-E_{\nu}/T} |X_{\nu}\rangle \langle X_{\nu}| = Z_N^{-1} e^{-\hat{\mathcal{H}}/T}$$

$$Z_N^{(k)} = \text{Sp } e^{-\hat{\mathcal{H}}/T} = \sum_{\nu} e^{-E_{\nu}/T}$$

Auf der rechten Seite haben wir die Vollständigkeitsrelation für die $|X_{\nu}\rangle$ benutzt.

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System im Zustand $|n\rangle$ befindet, ist also $p_n = Z_N^{-1} e^{-E_n/T}$. **Wir weisen darauf hin, daß in der Zustandssumme über alle Zustände (die energetisch entartet sein können) und nicht nur über alle Energieniveaus zu summieren ist.**

Als **Anwendung** können wir wieder die Zustandssumme eines Gases gleichartiger klassischer freier Teilchen in Volumen V berechnen. Die früher eingeführte 1-Teilchenzustandssumme haben wir schon berechnet (vergleiche S.22,24). Wir erhalten daher

$$Z_N^{(k)} = c_N (Z_1)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{\beta}^3} \right)^N \approx \left[\left(\frac{a}{\lambda_{\beta}} \right)^3 e \right]^N,$$

wobei die thermische de Broglie-Wellenlänge $\lambda_{\beta} = h/\sqrt{2\pi mT}$ gegeben ist. Damit folgt für die freie Energie F ($N! \approx (N/e)^N$)

$$F = -T \ln Z_N^{(k)} = -NT \left[\ln \left(\frac{a}{\lambda_{\beta}} \right)^3 + 1 \right]$$

und für die Energie (benutze die Definition des Mittelwerts!)

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \ln Z_N^{(k)} = \frac{3}{2} NT.$$

Schließlich gilt

$$S = \frac{E - F}{T} = N \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{a}{\lambda_{\beta}} \right)^3 \right)$$

und für die Wärmekapazität

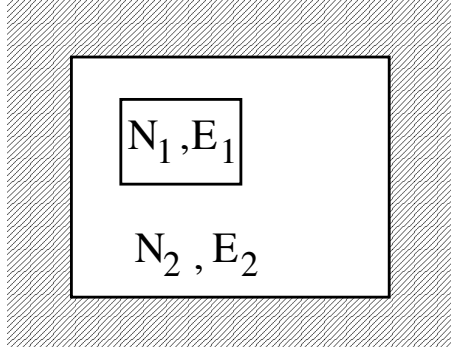
$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N.$$

Dies ist das Dulong-Petitsche Gesetz für freie Teilchen ohne innere Freiheitsgrade.

4.3 Das großkanonische Ensemble

Wir betrachten als drittes Ensemble ein abgeschlossenes System, das aus zwei Subsystemen σ_1 , σ_2 besteht, zwischen denen wir aber jetzt neben dem Energie- auch Teilchenaustausch zulassen.

Seien N_1 Teilchen im System σ_1 , N_2 im System σ_2 , $N = N_1 + N_2$, $N_1 \ll N_2$. Bezüglich der Energie gelten die gleichen Bedingungen wie für die kanonische Gesamtheit.



Wir interessieren uns wieder nur für die Eigenschaften des Systems σ_1 . Wir können dann analog zum Vorgehen bei der kanonischen Gesamtheit (wir gehen wieder von $\rho^{(mk)}$ aus)

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{X}^{(1)}, N_1) &= \binom{N}{N_1} \frac{1}{\omega(E, N)} \int d\Gamma_2 \delta(E - \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2) \\ &= \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!} \frac{1}{\omega(E, N)} \omega_2(E - \mathcal{H}_1) \end{aligned}$$

schreiben. Der Vorfaktor berücksichtigt die Zahl der Möglichkeiten, die N Teilchen auf die beiden Subsysteme zu verteilen.

Analog zur kanonischen Gesamtheit entwickeln wir

$$\frac{N!}{(N - N_1)!} \omega_2(E - \mathcal{H}_1, N - N_1)$$

nach $\frac{\mathcal{H}_1}{E}$ und $\frac{N_1}{N}$ unter Benutzung von $\ln N! \approx N \ln(N/e)$. Dazu schreiben wir diesen Ausdruck wieder als $\exp \ln \dots$ und entwickeln zunächst den Logarithmus:

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{N!}{(N - N_1)!} \omega_2(E - \mathcal{H}_1, N - N_1) \right] &= \\ \ln \omega_2(E, N) - \frac{1}{T} \mathcal{H}_1 \left(1 + O\left(\frac{E_1}{E}\right) \right) - \frac{\partial \ln \omega_2}{\partial N} \Big|_{N_1=0} N_1 \left(1 + O\left(\frac{N_1}{N}\right) \right) &+ N_1 \ln N \left(1 + O\left(\frac{N_1}{N}\right) \right). \end{aligned}$$

Hierbei haben wir

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{N!}{(N - N_1)!} &\approx N \ln \frac{N}{e} - (N - N_1) \ln \frac{N - N_1}{e} \\
 &= N \ln \frac{N}{e} - (N - N_1) \ln \frac{N}{e} \left(1 - \frac{N_1}{N}\right) \\
 &\approx N_1 \ln \frac{N}{e} + N_1 + O\left(\frac{N_1^2}{N}\right) \\
 &= N_1 \ln N
 \end{aligned}$$

benutzt. Nun war mit (vergleiche die Relation zwischen S und $\omega/N!$ im mikrokanonischen Ensemble)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial N} \ln N! &= \frac{\partial}{\partial N} \left(N \ln \frac{N}{e} \right) = \ln \frac{N}{e} - 1 = \ln N, \\
 \frac{\partial \ln \omega_2}{\partial N} - \ln N &= \frac{\partial \ln (\omega_2/N!)}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}.
 \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\rho_1(\vec{X}^{(1)}, N_1) \approx \frac{1}{N_1!} \frac{\omega_2(E, N)}{\omega(E, N)} e^{-(1/T)\mathcal{H}_1 + (\mu/T)N_1}.$$

Lassen wir wieder den Index 1 für das Subsystem weg, erhalten wir die großkanonische Ensemble-Dichte

$$\rho^{(gk)}(\vec{X}, N) = c_N \frac{1}{h^f} (Z^{(gk)})^{-1} e^{-\frac{1}{T}(\mathcal{H} - \mu N)}.$$

$Z^{(gk)}$ ist die großkanonische Zustandssumme, diese folgt aus der Normierungsbedingung $\sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N \rho^{(gk)}(\vec{X}, N) = 1$.

$$Z^{(gk)} = \sum_{N=0}^{\infty} c_N \int \frac{d\Gamma_N}{h^f} e^{-\frac{1}{T}(\mathcal{H} - \mu N)}$$

Mittelwerte von Observablen folgen damit als

$$\langle O \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma_N \rho^{(gk)}(\vec{X}, N) O(\vec{X})$$

Wir können nun die Fluktuationen in der Teilchenzahl ausrechnen. Mit $\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^{(gk)}$ erhalten wir

$$\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \sim \langle N \rangle$$

Da ΔN proportional zu \sqrt{N} ist, gilt wieder $\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, d.h. im thermodynamischen Limes können Fluktuationen in der Teilchenzahl wieder vernachlässigt werden.

Die **quantenmechanische Formulierung** verläuft analog,

$$\hat{\rho}^{(gk)} = (Z^{(gk)})^{-1} e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}} - \mu N)}, \quad \text{mit}$$

$$Z^{(gk)}(T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Sp} e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}} - \mu N)}$$

Quantenmechanisch

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_{12} \approx \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2$$

\mathcal{H}_i - Hamiltonian für jeweils N_i Teilchen

$$\hat{\mathcal{H}}_i |X_\nu^{(i)}\rangle_{N_i} = E_\nu^{(i)} |X_\nu^{(i)}\rangle_{N_i}, \quad i = 1, 2.$$

Wechselwirkung ist wieder so schwach, dass diese im Weiteren vernachlässigbar $E_{\nu, \mu} = E_\nu^{(1)} + E_\mu^{(2)}$

$$\hat{\rho}^{(mk)} = \sum'_{\nu, \mu} |X_\nu^{(1)}\rangle_{N_1} |X_\mu^{(2)}\rangle_{N_2} \langle X_\mu^{(2)} |_{N_2} \langle X_\nu^{(1)} |_{N_1} \frac{1}{\omega^*(E) \Delta E},$$

$\sum'_{\nu, \mu}$ ist Summe über $E < E_\nu^{(1)} + E_\mu^{(2)} < E + \Delta E$.

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(gk)} &= \frac{1}{\omega^*(E) \Delta E} \text{Sp} \hat{\rho}^{(mk)} \\ &= \frac{1}{\omega^*(E) \Delta E} \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle_{N_1} \langle X_\nu^{(1)} | \sum'_\mu \sum_\gamma \langle X_\gamma^{(2)} | X_\mu^{(2)} \rangle \langle X_\mu^{(2)} | X_\gamma^{(2)} \rangle \\ &= \frac{1}{\omega^*(E) \Delta E} \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle_{N_1} \langle X_\nu^{(1)} | \sum'_\mu \sum_\gamma \delta_{\gamma\mu} \delta_{\gamma\mu} \\ &= \frac{1}{\omega^*(E) \Delta E} \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle \langle X_\nu^{(1)} | \sum'_\mu 1. \end{aligned}$$

$\sum'_\mu 1 =$ Summe über alle Zustände von System 2 mit $E - E_\nu^{(1)} < E_\mu^{(2)} < E - E_\nu^{(1)} + \Delta E$.

$\sum'_\mu 1 = \omega_2^*(E - E_\nu^{(1)}) \Delta E$.

$$\hat{\rho}^{(gk)} = \frac{\omega_2^*(E - E_\nu^{(1)})}{\omega^*(E)} \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle \langle X_\nu^{(1)} |.$$

Der Vorfaktor hat genau die Form, die auch schon in der klassischen Theorie auftaucht, nur ist \mathcal{H}_1 durch $E_\nu^{(1)}$ zu ersetzen

$$\hat{\rho}^{(gk)}(\hat{X}^{(1)}, N_1) \approx \frac{\omega_2^*(E)}{\omega_*(E)} \sum_\nu |X_\nu^{(1)}\rangle \langle X_\nu^{(1)}| \exp\left(-\frac{1}{T} E_\nu^{(1)}\right) \exp\left(N_1 \frac{\mu}{T}\right).$$

Lasse jetzt wieder den Index 1 weg und schreibe den Vorfaktor als $(Z^{(gk)})^{-1}$

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^{(gk)} &= (Z^{(gk)})^{-1} \sum_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu| \exp\left(-\frac{E_\nu}{T} + N \frac{\mu}{T}\right) \\ &= (Z^{(gk)})^{-1} \exp\left(-\frac{\hat{\mathcal{H}}_N}{T} + N \frac{\mu}{T}\right) \end{aligned}$$

denn

$$\exp\left(-\frac{\hat{\mathcal{H}}_N}{T}\right) = \exp\left(-\frac{\hat{\mathcal{H}}_N}{T}\right) \sum_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu| = \exp\left(-\frac{E_\nu}{T}\right) \sum_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu|.$$

$$Z^{(gk)}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Sp} \exp\left(-\frac{\hat{\mathcal{H}}_N}{T} + \frac{N\mu}{T}\right).$$

Wir können jetzt wieder mit $-T \ln Z^{(gk)} = J(T, \mu)$ eine neue Funktion (die sogenannte Planck-Massieusche Funktion) einführen.

Berechnen wir wieder die Entropie

$$\begin{aligned} S &= - \sum_N \int d\Gamma_N \rho \ln \left[\rho \frac{h^f}{c_N} \right] \\ &= - \sum_N c_N \int \frac{d\Gamma_N}{h^f} (Z^{(gk)})^{-1} e^{-\frac{1}{T}(\mathcal{H} - \mu N)} \left[-\ln Z^{(gk)} - \frac{\mathcal{H}}{T} + \frac{\mu}{T} N \right] \\ &= -\frac{J}{T} + \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle. \end{aligned}$$

Ersetzen wir im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = \text{const}, \langle \mathcal{H} \rangle \rightarrow E, \langle N \rangle \rightarrow N$, dann folgt die Relation

$$J = E - \mu N - TS$$

Wir erwähnen abschließend, daß zwischen den Zustandssummen der einzelnen Ensemble folgende Relationen bestehen, wie man leicht nachprüfen kann.

$$Z^{(k)}(T, N) = \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} Z^{(mk)}(E, N) e^{-E/T}$$

$$Z^{(gk)}(T, \mu) = \sum_{N=0}^\infty e^{\frac{\mu}{T} N} Z^{(k)}(T, N)$$

4.4 Verallgemeinerte kanonische Verteilungen

Wir wollen jetzt das Vorgehen in den Abschnitten 4.1–4.3 verallgemeinern. Wir beginnen mit der verallgemeinerten mikrokanonischen Verteilung, bei der die Werte der **extensiven** Observablen $O_1(\vec{X}) = O_{1,0}, \dots, O_l(\vec{X}) = O_{l,0}$ festgelegt sind. (z.B. $O_1(\vec{X}) = \mathcal{H}$, $O_{1,0} = E_0$). Dann ist

$$\rho^{(mk)}(\vec{X}; O_{1,0}, \dots, O_{l,0}) = \frac{1}{\omega(O_{1,0} \dots O_{l,0})} \prod_{i=1}^l \delta(O_i(\vec{X}) - O_{i,0})$$

Kann O_i nur diskrete Werte annehmen, wie z.B. bei der Teilchenzahl, dann ist die δ -Funktion durch das Kroneckerdelta zu ersetzen. Der Nenner $\omega(O_{1,0} \dots O_{l,0})$ dient der Normierung $\int d\Gamma \rho^{(mk)} = 1$. Analog kann man eine mikrokanonische Zustandssumme

$$Z^{(mk)} = \frac{c_N}{h^f} \omega(O_{1,0} \dots O_{l,0}) \prod_i \Delta O_i$$

eingeführen, wobei die ΔO_i die Breite der " O_i -Schale" ist, analog der Breite ΔE der Energieschale, und

$$\omega(O_{1,0} \dots O_{l,0}) = \int d\Gamma \prod_{i=1}^l \delta(O_i(\vec{X}) - O_{i,0}).$$

Durch Abintegration über die Badvariablen unter Aufhebung der Erhaltung von O_i , $i = 1 \dots g$, können wir die **(gemischte) kanonische Verteilung** $\rho(\vec{X}; \beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0})$ herleiten

$$\rho(\vec{X}; \beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) = \frac{c_N}{h^f} \frac{1}{Z^{(k)}} e^{-\sum_{i=1}^g \beta_i O_i(\vec{X})} \prod_{i=g+1}^l \delta(O_i(\vec{X}) - O_{i,0}) \Delta O_i$$

mit

$$Z^{(k)}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) = \frac{c_N}{h^f} \int d\Gamma e^{-\sum_{i=1}^g \beta_i O_i(\vec{X})} \prod_{i=g+1}^l \delta(O_i(\vec{X}) - O_{i,0}) \Delta O_i$$

Die gemischte Verteilung ist durch die Vorgabe der Parameter $\beta_1 \dots \beta_g$, (oder alternativ der Mittelwerte $\bar{O}_1 \dots \bar{O}_g$ der Observablen $O_1(\vec{X}) \dots O_g(\vec{X})$), und der Werte $O_{g+1,0} \dots O_{l,0}$ der restlichen Observablen $O_{g+1}(\vec{X}) \dots O_l(\vec{X})$ festgelegt.

Aus dem **thermodynamischen Potential** (oder der **Kumulantenenerzeugenden**) $\tilde{\Phi}$

$$\tilde{\Phi}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) = -\ln Z^{(k)}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0})$$

lassen sich durch Ableitung nach β_i die Mittelwerte \bar{O}_i und weitere Kumulanten bestimmen, wobei die n -te **Kumulante** $\langle O_{i_1} \dots O_{i_n} \rangle_c$ durch

$$\frac{\partial^n \tilde{\Phi}\{\beta_i\}}{\partial \beta_{i_1} \dots \partial \beta_{i_n}} = (-1)^{n+1} \langle O_{i_1} \dots O_{i_n} \rangle_c$$

definiert ist. Beispiele für Kumulanten sind

| | | |
|-------|--|--------------------|
| $n=1$ | $\langle O_i \rangle_c = \langle O_i \rangle$ | Mittelwert |
| $n=2$ | $\langle O_i O_j \rangle_c = \langle (O_i - \langle O_i \rangle)(O_j - \langle O_j \rangle) \rangle$ | Schwankungsquadrat |
| etc. | | |

Auch der **Zusammenhang** über **Laplacetransformationen** zwischen einzelnen **Zustandssummen** ist völlig analog dem am Ende von 4.3 angegebenen. Es gilt

$$Z^{(k)}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) = \prod_{i=1}^g \int_0^{\infty} \frac{dO_i}{\Delta O_i} Z^{(mk)}(O_1, \dots, O_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) e^{-\sum_{i=1}^g \beta_i O_i}$$

Mit $Z^{(mk)}(O_{1,0}, \dots, O_{l,0}) = e^{S(O_{1,0}, \dots, O_{l,0})}$ für die Entropie folgt durch **Sattelpunktsnäherung**

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) &= -\ln \left[\prod_{i=1}^g \int \frac{dO_i}{\Delta O_i} e^{S(O_1, \dots, O_g, O_{g+1,0}, \dots, O_{l,0}) - \sum_{i=1}^g \beta_i O_i} \right] \\ &\approx -S(O_{1,s}, \dots, O_{g,s}, O_{g+1,0}, \dots, O_{l,0}) + \sum_{i=1}^g \beta_i O_{i,s} + \ln O(N) \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite sind die ersten g O_i aus der **Sattelpunktsbedingung**

$$\left. \frac{\partial S}{\partial O_i} \right|_{O_i=O_{i,s}} = \beta_i, \quad i = 1 \dots g \quad (*)$$

zu bestimmen. Im **thermodynamischen Limes** gilt also

$$\tilde{\Phi}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1} \dots O_l) = -S(O_1 \dots O_l) + \sum_{i=1}^g \beta_i O_i$$

mit $O_i = O_i(\beta_i)$, $i = 1 \dots g$ aus (*). Dieser Übergang von S zu $\tilde{\Phi}$ wird in der Thermodynamik **Legendre-Transformation** genannt. Da bei extensiven O_i im thermodynamischen Limes Fluktuationen der O_i gegenüber ihren Mittelwerten vernachlässigbar sind, werden wir in der **Thermodynamik** nicht zwischen O_i und \bar{O}_i , $O_{i,s}$ und $O_{i,0}$ unterscheiden.

Durch Ableitung von $\tilde{\Phi}$ nach $\beta_1 \dots \beta_g$ und $O_{g+1} \dots O_l$ folgt also

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \beta_i} = O_i, \quad i = 1 \dots g, \quad -\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial O_i} = \frac{\partial S}{\partial O_i} = \beta_i, \quad i = g+1 \dots l$$

wobei $\beta_{g+1} \dots \beta_l$ über die Ableitungen von S definiert ist. Damit können wir für das Differential von $\tilde{\Phi}$ schreiben

$$d\tilde{\Phi}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1} \dots O_l) = \sum_{i=1}^g O_i d\beta_i - \sum_{i=g+1}^l \beta_i dO_i.$$

Eine **alternative Herleitung** der verallgemeinerten kanonischen Verteilung ergibt sich wie folgt: Da wir gesehen hatten, daß die Entropie im Gleichgewicht den mit den Randbedingungen verträglichen größten Wert annimmt, können wir versuchen, die Verteilungsfunktion $\rho(\vec{X})$ aus der Variation der Entropie $S(\rho) = -\left\langle \ln\left(\rho \frac{h^f}{c}\right) \right\rangle$ bezüglich $\rho(\vec{X})$ auszurechnen. $S(\rho)$ ist ein **Funktional** von ρ ! Die Randbedingungen $\langle O_i \rangle = \bar{O}_i$ werden mit den Lagrange-Parametern β_i berücksichtigt.

Wir suchen also das Maximum von

$$\Phi(\rho(\vec{X}), \beta_i, \sigma) = -\int d\Gamma \rho \ln \rho + \sum \beta_i (\bar{O}_i - \langle O_i \rangle) + \sigma(1 - \langle 1 \rangle).$$

Aus

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \rho(\vec{X})} = 0 = -\ln \rho(\vec{X}) - 1 - \sum_i \beta_i O_i(\vec{X}) - \sigma$$

folgt

$$\rho(\vec{X}, \beta_1 \dots \beta_l) = \frac{c}{h^f} Z^{-1} e^{-\sum_{i=1}^l \beta_i O_i(\vec{X})}$$

wobei wir den Term $e^{-1-\sigma} = \frac{c}{h^f} Z^{-1}$ gesetzt haben. Z folgt wie immer aus der Normierung

$$Z(\{\beta_i\}) = \frac{c}{h^f} \int d\Gamma e^{-\sum_{i=1}^l \beta_i O_i(\vec{X})}.$$

Dies entspricht der oben betrachteten kanonischen Verteilung mit $g = l$.

4.5 Die Positivität der Temperatur

Wir betrachten noch einmal die kanonische Zustandssumme

$$Z_N = \sum_n e^{-E_n/T} = \sum_{E_n} g(E_n) e^{-E_n/T}.$$

wobei $g(E_n)$ die Entartung des Energieeigenwerts E_n bezeichnet. Wir wollen jetzt annehmen, daß das Energiespektrum

- i. nach unten begrenzt ist, d.h. daß ein niedrigster Eigenwert $E_0 < E_n$ existiert

- ii. nach oben unbegrenzt ist (für die kinetische Energie existiert in der Regel keine obere Schranke), d.h. $E_n \rightarrow \infty$ für $n \rightarrow \infty$.

Unter diesen Voraussetzungen existiert die Zustandssumme offenbar nur, wenn

$$T \geq 0$$

ist. Ausnahmen hiervon existieren in Systemen mit nach oben beschränktem Spektrum, wie z.B. in Spinsystemen. Bei diesen Systemen treten bei Inversion der Besetzungszahlen (kurzfristig) Zustände mit negativen Temperaturen auf.

Als nächstes betrachten wir die freie Energie bei tiefen Temperaturen

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z_N = -T \ln \left\{ e^{-E_0/T} g(E_0) \left[1 + \frac{g(E_1)}{g(E_0)} e^{-(E_1-E_0)/T} + \dots \right] \right\} \\ &= E_0 - T \ln g(E_0) - T \ln \left[1 + \frac{g(E_1)}{g(E_0)} e^{-(E_1-E_0)/T} + \dots \right] \\ &= E_0 - T \ln g(E_0) - TO \left(e^{-\Delta E/T} \right). \end{aligned}$$

Im Limes $T \rightarrow 0$ erhalten wir $F \rightarrow E_0$ und $S = -(\partial F/\partial T) \rightarrow \ln g(E_0)$. Üblicherweise gilt für die Entartung des Grundzustands in einem System mit f Freiheitsgraden $g(E_0) \sim O(f)$. Damit wird

$$\frac{S}{f} \approx \frac{\ln f}{f} \rightarrow 0 \quad \text{für } f \rightarrow \infty$$

d.h. die **Entropie pro Freiheitsgrad verschwindet bei $T = 0$** . Dies ist der Inhalt des **Nernst-schen Wärmesatzes**, der auch als **3. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet wird. Dieser hat aber nicht die gleiche universelle Gültigkeit wie der 1. und 2. Hauptsatz, da es vielfach Ausnahmen davon, z.B. in Gläsern und frustrierten Systemen gibt.

Als Beispiel betrachten wir den **Ising-Antiferromagneten** auf dem **Dreiecksgitter**. Der Hamiltonian des Systems ist durch

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle}^{\Delta} S_i S_j, \quad S_i = \pm \frac{1}{2}, \quad J > 0$$

gegeben. $\sum_{\langle ij \rangle}^{\Delta}$ bedeutet die Summation nur über Paare nächster Nachbarn auf einem Dreiecksgitter.

Da J positiv ist, versuchen sich bei $T = 0$ alle Spins antiparallel zu stellen. Dies gelingt jedoch nicht vollständig, wie die Betrachtung eines einzelnen Dreiecks bereits zeigt, bei dem der Grundzustand 6-fach entartet ist

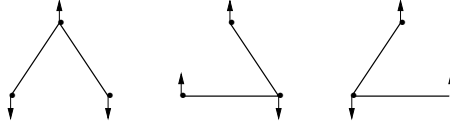


Abbildung 4-5: Grundzustandsentartung von 3 antiferromagnetisch gekoppelten Spins

+ drei Konfigurationen, in denen $S_i \rightarrow -S_i$ ersetzt ist. Da entlang einer Bindung die Spins immer parallel stehen müssen und daher nicht die Energie optimal absenken können, nennt man solch ein System **frustriert**

Ein Dreiecksgitter mit N Spins lässt sich in drei sich durchdringende Untergitter A, B, C , die ebenfalls Dreiecksgitter sind, zerlegen. Wählen wir $S = \pm 1/2$ auf Untergitter A bzw. B , dann sind die Spins auf Untergitter C noch frei. $S_i^{(c)} = \pm 1/2$ liefert jeweils die gleiche Energie, d.h. die Entartung ist von der Ordnung $2^{N/3}$ und damit

$$\frac{S}{N} \approx \frac{1}{3} \ln 2.$$

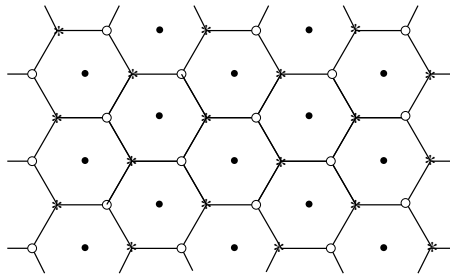


Abbildung 4-6: Aufteilung eines Dreiecksgitters in drei Untergitter $A(*)$, $B(o)$ und $C(\bullet)$.

Im Grundzustand sind die Spins entlang der gezeichneten Verbindungen antiferromagnetisch gekoppelt. Die Spinstellungen auf Untergitter C sind frei wählbar.

4.6 Aufgaben

1. Aufgabe: Eindimensionales Ising-Modell mit Wechselwirkung

Betrachtet seien $N + 1$ Spins $S_i = \pm 1$, $i = 0, 1, 2, \dots, N$, die entlang einer Linie angeordnet sind. Die Energie des Zustands $\{S\}$ sei

$$E(\{S\}) = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i-1}.$$

- (a) Betrachten Sie die Zustände mit ν gebrochenen Bindungen, d.h. es kommt ν -mal vor, daß benachbarte Spins antiparallel stehen (siehe Skizze). Bestimmen Sie die Energien E_ν und die Anzahl der Zustände zu der jeweiligen Energie E_ν .
- (b) Berechnen Sie mit Hilfe der Überlegungen von (a) die Zustandssumme

$$Z(\beta) = \sum_{\{S\}} \exp[-\beta E(\{S\})].$$

- (c) Berechnen und skizzieren Sie für $N \rightarrow \infty$ als Funktion der Temperatur: den Mittelwert der Energie, die Standardabweichung davon, und die Entropie $S(\beta) = k_B[\beta \langle E \rangle + \ln Z(\beta)]$.

2. Aufgabe: Druckensemble

Wir betrachten ein isoliertes System ($E = \text{konst.}, V = \text{konst.}$) bestehend aus einem kleinen Subsystem A , beschrieben durch den Hamiltonian H_A , und einem großen Subsystem B , das als Energie- und Volumen-„Reservoir“ fungiert. Die Subsysteme seien durch einen wärmedurchlässigen, beweglichen Stempel getrennt (siehe Skizze). Aufgrund des Energieflusses durch den Stempel sind die Energien und Volumina der Subsysteme veränderlich, erfüllen aber $V_A + V_B = V$ und $E_A + E_B = E$.

Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit $\rho_A(X_A)$ eines Mikrozustandszustands X_A des Subsystems A mit Volumen V_A und Energie E_A . Betrachten Sie dazu die mikrokanonische Entropie des Reservoirs B als Funktion von V_A und E_A und entwickeln Sie die Entropie bis zur ersten Ordnung in diesen Größen.

Kapitel 5

Ideale Gase

5.1 Klassische ideale Gase

Unter einem idealen Gas versteht man ein System, dessen Hamiltonian in eine Summe gleichartiger Untersysteme mit jeweils wenigen Freiheitsgraden zerfällt

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_i$$

wobei wir annehmen wollen, daß die Energieeigenwerte E_α von $\hat{\mathcal{H}}_i$ bekannt sind:

$$\hat{\mathcal{H}}_i |\alpha\rangle_i = E_\alpha |\alpha\rangle_i.$$

Die Gesamtenergie E eines Systems läßt sich dann in der Form

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} n_{\alpha}, \quad \sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$$

schreiben, wobei n_{α} die Besetzungszahl des Einteilchenzustands $|\alpha\rangle$ ist. In quantenmechanischen Systemen ist der Zustand dann eindeutig durch die Besetzungszahlen $\{n_{\alpha}\}$ der Einteilchenzustände α gegeben, der entsprechende normierte Zustandsvektor ist $|\{n_{\alpha}\}\rangle$. Beispiel hierfür sind wechselwirkungsfreie Gase, freie Metallelektronen, nicht-wechselwirkende Spins von Atomen im Kristallgitter etc.. Es wird sich zeigen, daß im Gegensatz zu den klassischen idealen Gasen die idealen Quantengase bestimmte nichttriviale Eigenschaften haben, die klassischen Systemen mit Wechselwirkung ähnlich sind. Um nicht separate Formeln für klassische und Quantensysteme aufschreiben zu müssen, kürzen wir $c_N \frac{1}{h^f} \int d\Gamma \rightarrow \int d\Gamma \equiv Sp$ durch die Spur Sp ab.

Da die Gasmoleküle nicht wechselwirken, kann man die N -Teilchenzustandssumme Z_N

direkt durch die 1-Teilchenzustandssumme ausdrücken

$$\begin{aligned}
 Z^{(k)}(T, N, V) &= \frac{1}{N!} Z^{(1)}(T, 1, V)^N = \frac{1}{N!} \left(\sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}/T} \right)^N \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_{n_1+n_2+\dots=N} \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} e^{-E_1 n_1/T_1} e^{-E_2 n_2/T_2} \dots \\
 &= \frac{1}{N!} \sum'_{\{n_{\alpha}\}} \frac{N!}{\prod_{\alpha} n_{\alpha}!} \prod_{\alpha} (e^{-\beta E_{\alpha}})^{n_{\alpha}} \\
 &= \sum'_{\{n_{\alpha}\}} \left(\prod_{\alpha} \frac{1}{n_{\alpha}!} \right) e^{-\sum_{\alpha} E_{\alpha} n_{\alpha}/T}.
 \end{aligned}$$

Hier haben wir den Polynomialsatz $(a_1 + a_2 + \dots + a_r)^n = \sum_{k_1+\dots+k_r=n} \frac{n!}{k_1!\dots k_r!} a_1^{k_1} a_2^{k_2} \dots a_r^{k_r}$ benutzt, n_{α} ist die Zahl der Teilchen im Zustand $|\alpha\rangle$. \sum' bedeutet, daß die Gesamtteilchenzahl in jedem Summanden gleich N ist. Der Faktor $\frac{N!}{\prod_{\alpha} n_{\alpha}!}$ gibt die Zahl der Möglichkeiten an, N Teilchen auf die Zustände $1, 2, \dots$ zu verteilen. Im klassischen Fall wird α ein kontinuierlicher Index sein und

$$\sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}/T} = \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{p}_1 dQ_1 e^{-\mathcal{H}_1/T},$$

wobei Q_1 für die Gesamtheit der inneren Freiheitsgrade steht.

Für praktische Zwecke ist es bequemer, eine Summenformel ohne Restriktion auswerten zu können. Wir gehen deshalb zur **großkanonischen Gesamtheit** über, bei der diese Beschränkung wegfällt ($\beta = 1/T$):

$$\begin{aligned}
 Z^{(gk)}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z^{(k)}(T, N, V) e^{N\mu/T} \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{n_{\alpha}\}} \prod_{\alpha} \frac{1}{n_{\alpha}!} \exp\left(-\frac{1}{T} \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}\right) \\
 &= \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} \frac{1}{n_{\alpha}!} \exp\left(-\frac{1}{T} (E_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}\right) \\
 &= e^{\sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu)}}.
 \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für das Potential

$$J = -T \ln Z^{(gk)} = -T \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu)}$$

und die mittlere Teilchenzahl im Zustand α

$$\langle n_\alpha \rangle = -\frac{\partial \ln Z^{(gk)}}{\partial \beta E_\alpha} = e^{-\beta(E_\alpha - \mu)}.$$

Dies ist die **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**, die wir schon einmal über die Maximierung der Entropie erhalten haben. Damit $\langle n_\alpha \rangle \ll 1$ gilt, muß $e^{\mu/\beta} \ll 1$ sein. Wir können als

Anwendung diese Formel weiter auswerten, wenn wir E_α in der Form

$$E_\alpha = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + E_Q^{int}$$

ansetzen. Hierbei ist $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung des Moleküls und E_Q^{int} der Energieanteil, der mit inneren Freiheitsgraden verknüpft ist. Wir können also die "Quantenzahl" in der Form $\alpha = (\mathbf{p}, Q)$ schreiben, wobei wir annehmen, daß es keine Kopplung zwischen den Translations- und den inneren Freiheitsgraden gibt (**der klassische Charakter des Gases kommt allein im Translationsanteil zum Ausdruck!**). Dann gilt

$$Z(T, 1, V) = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = \int \int \frac{d\Gamma}{h^3} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT}} \sum_Q e^{-E_Q^{int}/T}.$$

Das Integral auf der rechten Seite haben wir früher ausgewertet. Wir bekommen damit ($V = a^3 N$)

$$\begin{aligned} F(T, N, V) &= -NT \left\{ \left[3 \ln \frac{a}{\lambda_\beta} + 1 \right] + \ln \sum_Q e^{-E_Q^{int}/T} \right\} \\ &= F_{\text{transl}} + N F_{\text{int}}^{(1)} \end{aligned}$$

und $\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -3T \ln \frac{a}{\lambda_\beta} + F_{\text{int}}^{(1)}$ (beachte $a^3 = V/N!$). Besteht Q aus mehreren Quantenzahlen, so ist über alle zu summieren.

Um die freie Energie betrachten zu können, die mit der Anregung der inneren FG verknüpft ist, müssen wir eine konkrete Modellannahme machen. Wir betrachten ein **2-atomiges Molekül**, dessen Hamiltonian die Form (wir lassen auf der rechten Seite den Teilchenindex i weg)

$$\mathcal{H}_i = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2m_r} \left(p_r^2 + \frac{\hat{l}^2}{r^2} \right) + U(|\hat{\mathbf{r}}|)$$

annimmt. Die 6 Freiheitsgrade sind auf 3 Schwerpunkts-, 2 Rotations- und 1 Relativbewegung geteilt. Der Vektor \mathbf{l} steht senkrecht auf der Molekülachse.

$$m = m_1 + m_2, \quad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

\mathbf{p} ist der Impuls der Bewegung des Schwerpunktes

$$\mathbf{p} = m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + m_2 \dot{\mathbf{r}}_2$$

und der p_r der der Relativbewegung

$$p_r = m_r \dot{r}, \quad r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|.$$

Es ist zweckmäßig die Relativbewegung über die Schwingung parallel zur Verbindungsachse der beiden Atome sowie über die Rotation in zwei aufeinander senkrecht stehenden Rotationsachsen aufzuschreiben, dies entspricht den beiden mittleren Termen in \mathcal{H}_i . $U(\mathbf{r})$ beschreibt die Wechselwirkung der Atome des Moleküls, \hat{l} ist der Drehimpulsoperator mit den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ für den Operator \hat{l}^2 .

Eine Entwicklung von $U(\mathbf{r})$ um das Minimum $U(r_0)$ bis zu Termen quadratisch in $(r - r_0)$ ergibt

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_i &\approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2m_r} p_r^2 + \frac{1}{2} U''(r_0) (r - r_0)^2 + \frac{1}{2m_r} \frac{\hat{l}^2}{r_0^2} + U(r_0) + \frac{6}{2m_r} \frac{\hat{l}^2}{r_0^4} (r - r_0)^2 \\ &= \mathcal{H}_i^{(\text{tr})} + \mathcal{H}_i^{(\text{vib})} + \mathcal{H}_i^{(\text{rot})}. \end{aligned}$$

r_0 ergibt sich aus der Minimumsbedingung $U'(r_0) - \frac{1}{m_r} \hbar^2 l(l+1) r_0^{-3} = 0$. Der letzte Term ist aber klein gegenüber dem 3. Term. Tatsächlich, verwendet man die Eigenwerte von \hat{l}^2 und schätzt $U(r_0)$ mit $e_0^2/r_0 \approx \frac{\hbar^2}{m_{\text{el}} r_0^2}$ ab (m_{el} ist die Masse des Elektrons) dann folgt:

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{m_r r_0^4} / U''(r_0) \approx \frac{\hbar^2 l(l+1)}{m_r} \frac{m_{\text{el}} r_0^4}{\hbar^2 r_0^4} \Big|_{l=O(1)} \approx \frac{m_{\text{el}}}{m_r} \ll 1.$$

Die Eigenwerte $\varepsilon_n^{(\text{vib})}$ von $\mathcal{H}_i^{(\text{vib})}$ sind die des harmonischen Oszillators und beschreiben die **Vibrationsschwingungen** des Moleküls

$$E_n^{(\text{vib})} = \theta_v \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \theta_v = \hbar \sqrt{\frac{U''(r_0)}{m_r}}.$$

Die Eigenwerte $\varepsilon_l^{(\text{rot})}$ des Rotationsanteils $\mathcal{H}_i^{(\text{rot})}$ sind ebenfalls aus der Quantenmechanik bekannt

$$E_l^{(\text{rot})} = \frac{1}{2} \theta_r l(l+1), \quad \theta_r = \frac{\hbar^2}{m_r r_0^2}.$$

Das Verhältnis der Energie θ_r und θ_v läßt sich nach obiger Rechnung

$$\frac{\theta_r^2}{\theta_v^2} = \frac{\hbar^4 m_r}{m_r^2 r_0^4 \hbar^2 U''(r_0)} \approx \frac{\hbar^2 r_0^3}{m_r r_0^4 e^2} \approx \frac{m_{\text{el}}}{m_r} = \frac{m_{\text{el}}}{m_{\text{kern}}} < 10^{-4}$$

abschätzen. Damit können wir den internen Anteil der freien Energie in der Form $F_{\text{int}}^{(1)} = F_{\text{vib}}^{(1)} + F_{\text{rot}}^{(1)}$ (die "Quantenzahl" Q ist durch die beiden Komponenten n und l gegeben.)

$$F_{\text{vib}}^{(1)} = -T \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\theta_v (n + \frac{1}{2}) / T} \right)$$

$$F_{\text{rot}}^{(1)} = -T \ln \left(\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\theta_r l(l+1)/2T} \right)$$

aufschreiben, wobei der Vorfaktor $(2l+1)$ die Entartung des Energieniveaus mit dem Drehimpuls l beschreibt.

Schließlich findet man nach elementarer Rechnung (geometrische Reihe)

$$F_{\text{vib}}^{(1)} = -T \ln \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} = \frac{\theta_v}{2} + T \ln \left(1 - e^{-\theta_v/T} \right).$$

Hieraus folgt für die **Wärmekapazität pro Molekül** aus den Vibrationen

$$C_{\text{vib}}^{(1)} = -T \frac{\partial^2 F_{\text{vib}}^{(1)}}{\partial T^2} = e^{\theta_v/T} \left(\frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} \right)^2 \approx \begin{cases} \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \right), & \theta_v \ll T \\ e^{-\theta_v/T} \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2, & \theta_v \gg T. \end{cases}$$

Zur Auswertung des Rotationsteils benutzen wir für $\theta_r \ll T$ Eulers Summenformel

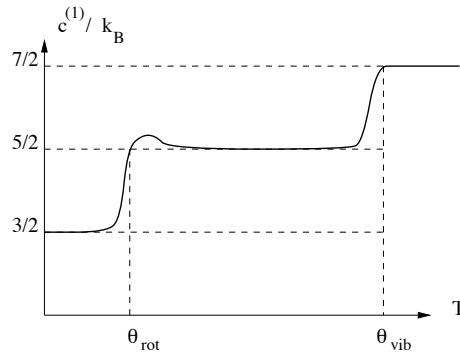


Abbildung 5-1: Spezifische Wärme eines zweiatomigen klassischen Gase

$$\sum_{n=n_1}^{n_2} f(n) = \int_{n_1}^{n_2} dn f(n) + \frac{1}{2}(f(n_1) + f(n_2)) - \frac{1}{12}(f'(n_1) - f'(n_2)) + \frac{1}{720}(f''(n_1) - f''(n_2)) + \dots$$

Wobei wir $(2l+1)e^{-\theta_r(l+1)l/2T}$ mit $f(l)$ identifizieren. Dies ergibt
 $(\int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{2T} l(l+1)} = \int_0^{\infty} dx e^{-\frac{\theta_r}{2T} x} = \frac{2T}{\theta_r}$)

$$F_{\text{rot}}^{(1)} = -T \ln \left(\frac{2T}{\theta_r} + \frac{1}{2} + \frac{1}{30} \frac{\theta_r}{T} + \dots \right)$$

und damit

$$\begin{aligned} F_{\text{rot}}^{(1)} &= -T \left\{ \ln \frac{2T}{\theta_r} + \frac{\theta_r}{6T} + \frac{1}{360} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\} \\ C_{\text{rot}}^{(1)} &= \left(1 + \frac{1}{180} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right); \end{aligned} \quad \theta_r \ll T.$$

Im umgekehrten Fall $\theta_r \gg T$ ergibt sich

$$\begin{aligned} F_{\text{rot}}^{(1)} &= -T \ln(1 + 3e^{-\theta_r/T}) \\ C_{\text{rot}}^{(1)} &= 3 \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-\theta_r/T} \end{aligned} \quad \theta_r \gg T.$$

5.2 Ideale Quantensysteme

Bei idealen Quantengasen sind die Zustände eindeutig bestimmt durch **Angabe der Besetzungszahlen** $\{n_\alpha\}$ der Einteilchenzustände mit der Energie E_α ($\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_i$). Eine weitergehende Zuordnung, etwa welches Teilchen in welchem Zustand sitzt, ist **nicht** möglich (vergleichen Sie hier die ausführliche Diskussion in Kapitel 2.5):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} |\{n_\alpha\}\rangle &= E(\{n_\alpha\}) |\{n_\alpha\}\rangle \\ E(\{n_\alpha\}) &= \sum_{\alpha} E_{\alpha} n_{\alpha}, \quad \boxed{\sum n_{\alpha} = N}. \end{aligned}$$

Aus dem Pauli-Prinzip folgt

- $n_\alpha = 0, 1$ für Fermionen
- $n_\alpha = 0, 1, \dots, N$ für Bosonen

Um die Einschränkungen bei der Berechnung der kanonischen Zustandssumme $\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$ zu vermeiden, ist es wieder zweckmäßig, die großkanonische Zustandssumme zu betrachten.

$$\begin{aligned} Z^{(gk)}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Sp e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}} - \mu N)} \\ &= \sum_{\{n_\alpha\}} \langle \{n_\alpha\} | e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}} - \mu N)} | \{n_\alpha\} \rangle = \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\sum_{\alpha} (E_{\alpha} - \mu) n_{\alpha} / T} \end{aligned}$$

$$Z^{(gk)} = \prod_{\alpha} \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\frac{1}{T}(E_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}}.$$

Der Vergleich mit $Z^{(gk)}$ für den klassischen Fall zeigt, daß hier die Faktoren $\frac{1}{n_\alpha!}$ fehlen! Bei Fermionen wird nur über $n_\alpha = 0, 1$, bei Bosonen über alle $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$ summiert, dies läuft auf eine geometrische Reihe mit dem allgemeinen Summanden $\left(e^{-\frac{1}{T}(E_\alpha - \mu)}\right)^n$ hinaus. Die Auswertung der \sum_{n_α} für Bosonen und Fermionen gibt (damit im Bosefall die Summe konvergiert, muß $E_\alpha - \mu > 0$ erfüllt sein, da dies für alle E_α , auch $E_\alpha = 0$ gilt, folgt $\mu < 0$):

$$Z^{(gk)} = \begin{cases} \prod_{\alpha} \left(1 + e^{-\frac{1}{T}(E_\alpha - \mu)}\right) & \text{für Fermionen} \\ \prod_{\alpha} \left(1 - e^{-\frac{1}{T}(E_\alpha - \mu)}\right)^{-1} & \text{für Bosonen.} \end{cases}$$

oder

$$J = -T \ln Z^{(gk)} = \mp T \sum_{\alpha} \ln \left(1 \pm e^{-\frac{1}{T}(E_\alpha - \mu)}\right) \quad \begin{array}{l} \text{Fermi} \\ \text{Bose} \end{array}$$

Für die Besetzungszahl des Niveaus α gilt

$$\langle n_{\beta} \rangle = -T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\beta}} \ln Z^{(gk)} = \frac{\partial}{\partial E_{\beta}} J = \frac{1}{Z^{(gk)}} \sum_{\{n_{\alpha}\}} n_{\beta} e^{-\sum_{\alpha} (E_{\alpha} - \mu) n_{\alpha} / T}$$

und wir reproduzieren die Fermi-Dirac bzw. die Bose-Einstein-Verteilung, die wir schon im Kapitel 2 hergeleitet haben.

$$\begin{aligned} \langle n_{\alpha} \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(E_{\alpha} - \mu)} + 1} && \text{Fermi - Dirac} \\ \langle n_{\alpha} \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(E_{\alpha} - \mu)} - 1} && \text{Bose - Einstein} \end{aligned}$$

mit $\beta = 1/T$.

Für $e^{\beta(E_{\alpha} - \mu)} \gg 1$ gehen diese wieder in die Maxwell-Boltzmann-Verteilung über.

Die Entropie folgt aus $S = -\frac{\partial}{\partial T} J|_{\mu, V}$ (vergleiche die Tabelle der thermodynamischen Potentiale) durch geradlinige Differentiation nach T und anschließende Ersetzung von $\exp \beta(E_{\alpha} - \mu)$ durch $(1/\langle n_{\alpha} \rangle) \mp 1$.

$$S = -\frac{\partial}{\partial T} J = -\sum_{\alpha} \left\{ \langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle \pm (1 \mp \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 \mp \langle n_{\alpha} \rangle) \right\}$$

wobei das obere Vorzeichen für Fermionen und das untere für Bosonen gilt.

Bei Fermionen ist die Entropie gerade die **Mischungsentropie** für $N_\alpha = \langle n_\alpha \rangle N$ Teilchen und $N'_\alpha = (1 - \langle n_\alpha \rangle)N$ Löcher.

Tatsächlich, die **Mischungsentropie** zwischen Teilchen 2er Sorten mit insgesamt N Teilchen ist ($N' = n'N$, $N'' = N - N' = N(1 - n')$):

$$S = \ln \frac{N!}{N'!N''!} \approx N' \ln \frac{N}{N'} + N'' \ln \frac{N}{N''} = -N(n' \ln n' + (1 - n') \ln (1 - n')).$$

Für die mittlere Energie erhalten wir

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle$$

und für die Wärmekapazität

$$C_V = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \left. \frac{\partial \langle n_{\alpha} \rangle}{\partial T} \right|_{V, N}.$$

Hierbei ist μ aus $N = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{\frac{1}{T}(E_{\alpha} - \mu)} \pm 1}$ zu bestimmen.

5.3 Zustandsgleichungen für ideale Quantensysteme

Zur Herleitung der Zustandsgleichungen berechnen wir das Potential $J(T, \mu, V)$ (das obere/untere Vorzeichen entsprechen Fermionen/Bosonen) für **freie Teilchen** ohne innere Freiheitsgrade: Die Zustände $|\alpha\rangle$ sind dann durch die Vorgabe des Impulses \mathbf{p} bestimmt, $E_{\alpha} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = E_{\mathbf{p}}$.

$$\frac{J}{T} = \mp \sum_{\alpha} \ln \left(1 \pm e^{-\frac{1}{T}(E_{\alpha} - \mu)} \right) = \mp \sum_{\mathbf{p}} \ln \left(1 \pm e^{-\frac{1}{T}(\mathbf{p}^2/2m - \mu)} \right).$$

Wir gehen von der Summation über \mathbf{p} zur Integration über. Dabei nehmen wir für die Einteilchenzustände $(1/\sqrt{V}) \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r})$ periodische Randbedingungen im Volumen $V = L_1 L_2 L_3$ an. Es gilt daher (siehe das Skript zur QM-Vorlesung in Kapitel 3.2)

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = h/\lambda = h \left(\frac{n_1}{L_1}, \frac{n_2}{L_2}, \frac{n_3}{L_3} \right) \quad n_i \text{ ganzzahlig.}$$

Wir können deshalb die Summe über \mathbf{p} wie folgt umformen

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots = \sum_{n_1, n_2, n_3} \dots \approx \int dn_1 dn_2 dn_3 \dots = \frac{V}{h^3} \int dp_1 dp_2 dp_3 = \frac{1}{h^3} \int_{q \in V} d^3 q d^3 p.$$

Der letzte Ausdruck rechts entspricht der **klassischen Integration im Phasenraum**. Dieses Vorgehen läßt sich leicht auf d Dimensionen verallgemeinern, wir erhalten dann

$$\sum_{\mathbf{p}} \Rightarrow \frac{V}{h^d} \int d^d p.$$

Wie sich später herausstellen wird, ist es wichtig, den Grundzustand explizit zu berücksichtigen, der ansonsten in Kugelkoordinaten das Gewicht Null bekäme (andernfalls bekommen wir später Probleme):

$$\frac{J}{T} = \mp \ln \left(1 \pm e^{+\frac{\mu}{T}} \right) \mp \frac{V}{h^d} \int_{p>0} d^d p \ln \left(1 \pm e^{-(\mathbf{p}^2/(2mT) - \mu/T)} \right).$$

Hier ist es zweckmäßig, für

$$e^{\mu/T} = z$$

als Abkürzung einzuführen. z ist die sogenannte **Fugazität**. Nach Übergang zu Kugelkoordinaten $\int d^d p = S_d \int p^{d-1} dp$; $S_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(\frac{d}{2})$ und Entwicklung des Logarithmus unter Berücksichtigung von

$$\ln(1 \pm x) = \sum_{n=1}^{\infty} -(\mp x)^n / n$$

können wir die entstehenden Integrale ausführen ($\int dx x^n e^{-ax^2} = \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{2a(\frac{n+1}{2})}$):

$$\begin{aligned} \frac{J}{T} &= \mp \ln(1 \pm z) \pm \frac{V}{h^d} S_d \int_0^{\infty} p^{d-1} dp \sum_{n=1}^{\infty} (\mp z)^n e^{-\frac{np^2}{2mT}} \frac{1}{n} \\ &= \mp \ln(1 \pm z) \pm \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V}{2h^d} \left(\frac{2mT}{n} \right)^{d/2} S_d \Gamma\left(\frac{d}{2}\right) (\mp z)^n \frac{1}{n}. \end{aligned}$$

Unter Benutzung der **thermischen de-Broglie-Wellenlänge**

$$\lambda_{\beta} = \frac{h}{(2\pi mT)^{1/2}}$$

können wir

$$\frac{J}{T} = \mp \ln(1 \pm z) \pm \frac{V}{\lambda_{\beta}^d} \sum_{n=1}^{\infty} (\mp z)^n \frac{1}{n^{1+d/2}}$$

schreiben, und mit

$$g_S(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^S}$$

ergibt dies die **thermische Zustandsgleichung** (die Teilchenzahl ist hier implizit durch μ gegeben)

$$\boxed{-\frac{pV}{T} = \frac{J(T, \mu, V)}{T} = \mp \ln(1 \pm z) \pm N \left(\frac{a}{\lambda_\beta} \right)^d g_{\frac{d+2}{2}}(\mp z)} \quad \begin{array}{l} \text{Fermi} \\ \text{Bose} \end{array} \quad (5.1)$$

wobei wir links die Gibbs-Duhem-Beziehung benutzt haben. Aus $N = -\partial J / \partial \mu$, $d\mu = d(T \ln z) = (T/z)dz$ und $z(d/dz)g_S(z) = g_{S-1}(z)$ folgt:

$$\boxed{N = \frac{z}{1 \pm z} \mp N \left(\frac{a}{\lambda_\beta} \right)^d g_{d/2}(\mp z) = \frac{z}{1 \pm z} \mp \frac{V}{\lambda_\beta^3} g_{d/2}(\mp z)} \quad (5.2)$$

In den Gleichungen (5.1) bzw. (5.2) sind J bzw. N durch die unabhängigen Variablen $T, \mu = T \ln z$ und V bestimmt. Wir betrachten (5.2) zunächst für kleine z mit $g_S(z) \approx z$, $N \approx z + N \left(\frac{a}{\lambda_\beta} \right)^d z$, d.h.

$$z \approx \left(\frac{\lambda_\beta}{a} \right)^d \ll 1, \quad \text{d.h.} \quad N \approx \frac{V}{\lambda_\beta^d} z = \frac{V}{\lambda_\beta^d} e^{-|\mu|/T}.$$

Aus (5.1) folgt durch Differentiation

$$p = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \mp T \lambda_\beta^{-d} g_{\frac{d+2}{2}}(\mp z),$$

während die Gibbs-Duhem-Beziehung $p = \pm \frac{T}{V} \ln(1 \pm z) \mp T \lambda_\beta^{-d} g_{\frac{d+2}{2}}(\mp z)$ liefert. Der zusätzliche Term $\pm \frac{T}{V} \ln(1 \pm z)$ auf der rechten Seite verschwindet allerdings im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ solange $z < 1$ ist. Auf den Fall $z = 1$ gehen wir bei der Bosekondensation ein, auch dort verschwindet dieser Summand. Wir können dann den ersten Term auf der rechten Seite von N und J gegenüber dem zweiten vernachlässigen.

Unter Verwendung von $z \approx (\lambda_\beta/a)^d$ für große Teilchenabstände erhalten wir für die **thermische Zustandsgleichung** (hierzu teilen wir (5.1) durch (5.2)):

$$\boxed{\frac{pV}{NT} \approx \frac{\mp g_{(d+2)/2}(\mp z)}{\mp g_{d/2}(\mp z)} = \frac{z(1 \mp z/2^{(d+2)/2})}{z(1 \mp z/2^{d/2})} \approx 1 \pm 2^{-\frac{d+2}{2}} \left(\frac{\lambda_\beta}{a} \right)^d} \quad \begin{array}{l} \text{Fermi} \\ \text{Bose} \end{array} \quad \lambda_\beta \ll a$$

d.h. das **Pauliprinzip wirkt bei Fermionen wie eine zusätzliche Abstoßung und bei Bosonen wie eine zusätzliche Anziehung**. (Vergleiche hierzu auch unsere Diskussion in Kap. 10.1 des Skripts Quantenmechanik!)

Die Energie $E = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta J)_{\mu/T}$ läßt sich ebenfalls leicht berechnen: Aus (5.1) folgt bei festgehaltenem z $E = \pm N a^d \lambda_\beta^{-d} g_{(d+2)/2}(\mp z) T(-d/2)$ und mit (5.1) und $\ln(1 \pm z) \ll 1$ (siehe auch Kapitel 5.7)

$$E = \frac{d}{2} p \cdot V.$$

5.4 Bose-Kondensation

Zunächst wollen wir, wie bei der Diskussion von (5.2) oben, den von $\mathbf{p} = 0$ herrührenden Term $z/(1-z)$ (wir behandeln jetzt nur Bosonen) weglassen und zeigen, daß diese Vernachlässigung zum Widerspruch führt. Wir betrachten (5.2) ohne den 1. Term, d.h. $1 = \left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d g_{d/2}(z)$, bei festem a (d.h. fester Dichte) als Funktion von T . Diese Gleichung bestimmt dann μ als Funktion von T , N und V . Mit fallendem T wird λ_β größer. Schreiben wir also

$$a^{-d} = \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_\beta^d} g_{d/2}(e^{-|\mu|/T}),$$

halten die Dichte a^{-d} fest und senken T ab, so sinkt λ_β^{-d} und dementsprechend muss $g_{d/2}(e^{-|\mu|/T})$ wachsen, d.h. $|\mu|$ muss auf Null sinken. Aus $\mu(T_c + 0, N, V) = 0$ folgt

$$\left(\frac{\lambda_\beta(T_c)}{a}\right)^d = g_{d/2}(1) = \zeta\left(\frac{d}{2}\right).$$

Hier ist $\zeta(d/2) = g_{d/2}(1)$ die Riemannsche zeta-Funktion, $\zeta(3/2) = 2.612$. Die Bedingung $\lambda_\beta = a \left(\zeta(d/2)\right)^{1/d}$ definiert eine kritische Temperatur

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{ma^2 \left(\zeta(d/2)\right)^{2/d}}, \quad \frac{2\pi}{(\zeta(3/2))^{2/3}} = 3.55.$$

Bei der weiteren Diskussion nehmen wir deshalb den 1. Term von (5.2) mit und betrachten jetzt N als fest und μ bzw. z als Funktion von N, T, V . Zunächst drücken wir z über $\langle n_0 \rangle$ aus:

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{z}{e^{E_\alpha/T} - z} \quad \text{d.h.} \quad \langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z}, \quad z = \frac{\langle n_0 \rangle}{1 + \langle n_0 \rangle}, \quad .$$

Aus (5.2) folgt dann für Bosonen (unteres Vorzeichen!)

$$N = \langle n_0 \rangle + N \left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d g_{d/2}\left(\frac{\langle n_0 \rangle}{1 + \langle n_0 \rangle}\right).$$

Es ist zweckmäßig jetzt den **Ordnungsparameter** $\eta^2 = \frac{\langle n_0 \rangle}{N}$ einzuführen, der den Anteil der Teilchen im Grundzustand beschreibt und bekommen damit

$$\eta^2 = 1 - \left(\frac{a}{\lambda_\beta} \right)^d g_{d/2} \left(\frac{\langle n_0 \rangle}{1 + \langle n_0 \rangle} \right) = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{d/2} \frac{1}{\zeta(d/2)} g_{d/2} \left(\frac{\langle n_0 \rangle}{1 + \langle n_0 \rangle} \right).$$

Es ist zweckmäßig, die T-Abhängigkeit der rechten Seite explizit hervorzuheben, in dem wir

$$\zeta \left(\frac{d}{2} \right) \cdot \left(\frac{a}{\lambda_\beta} \right)^d = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{d/2}$$

schreiben. Damit erhalten wir

$$\eta^2 = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{d/2} g_{d/2}(z)/g_{d/2}(1)$$

Die Funktion $g_{d/2}$ hat für $d = 3$ und $z \approx 1$ folgende Entwicklung

$$g_{3/2}(z) = g_{3/2}(1)(1 - 1.36\sqrt{1-z} + O(1-z))$$

Wir diskutieren nun die Lösung für η im Limes $N \rightarrow \infty$.

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \eta^2 = \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right) \quad T < T_c,$$

wobei diese Lösung nur für $T < T_c$ einen Sinn hat. In diesem Temperaturintervall ist als ein endlicher Bruchteil η^2 der Gesamtteilchenzahl N in Grundzustand, man sagt der **Grundzustand ist makroskopisch besetzt**. Die Kurve $\eta(T)$ zeigt ein nicht-analytisches Verhalten an T_c . Bei endlichen Teilchenzahlen läßt sich die obige Gleichung auch (graphisch) auswerten. Insbesondere erhält man an $T = T_c$

$$\langle n_0 \rangle \simeq 1.22 N^{2/3},$$

d.h. man erhält die gleiche Besetzung wie die angeregten Zustände. **Ergänzung:** $d = 3$:

$$\eta^2 \approx 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} (1 - 1.36\sqrt{1-z} + O(1-z)), \quad z = \frac{\eta^2 N}{1 + \eta^2 N}, \quad \sqrt{1-z} \approx \frac{1}{\eta N^{1/2}}$$

$$T = T_c : \quad \eta^3 \approx 1.36 N^{-1/2} \rightarrow \langle n_0 \rangle \approx 1.22 N^{2/3}$$

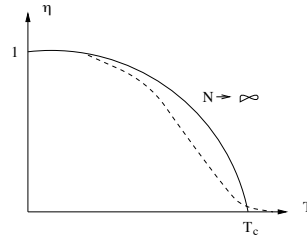


Abbildung 5-2: Der Ordnungsparameter η als Funktion T für $N < \infty$ und $N \rightarrow \infty$.

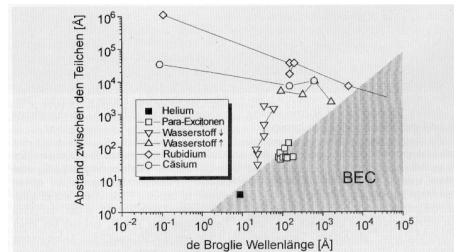


Abbildung 5-3: Experimente zur Bose-Kondensation, die Trennlinie zwischen dem schraffierten und dem ungeschraffierten Bereich entspricht $a = \lambda_\beta \left(\zeta(3/2) \right)^{-1/3} = 0.73\lambda_\beta$.

Das im Ausdruck für T_c auftretende $\zeta(d/2)$ divergiert für $d \rightarrow 2^+$, d.h. die (Phasenübergangs) Temperatur für die Bosekondensation verschwindet für $d \rightarrow 2$. Dies ist Ausdruck des Mermin-Wagner-Theorems, das aussagt, daß in Systemen mit kontinuierlicher Symmetrie in $d \leq 2$ keine spontane Symmetriebrechung bei endlichen Temperaturen möglich ist. Die Symmetriebrechung besteht hier in der endlichen Besetzung des Grundzustands ($\eta > 0$), während für alle angeregten Zustände $\langle n_\alpha \rangle / N \sim N^{-1/3}$ im Limes $N \rightarrow \infty$ verschwindet.

Trägt man die Fugazität z über $(a/\lambda_\beta)^3 = v/\lambda_\beta^3$ auf, dann ergibt sich folgendes Bild wobei

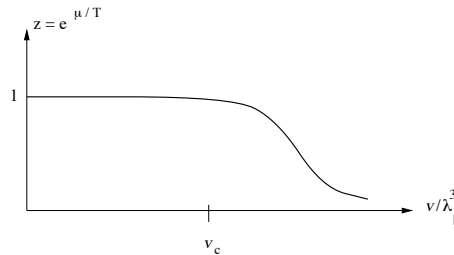


Abbildung 5-4: Fugazität des Bosegases als Funktion von $(a/\lambda_\beta)^3$.

für das kritische Volumen pro Teilchen $v_c = (0.73\lambda_\beta)^3$ gilt. Als nächstes betrachten wir verschiedene Isothermen im $p - v$ -Diagramm. Für $v > v_c$ wird p durch die thermische Zustandsgleichung im Bosefall (s. Ende Abschnitt 6.3) beschrieben. Für $v < v_c$ folgt aus der

allgemeinen Relation (5.1) mit $z = 1$ (s. Mitte Abschnitt 5.3)

$$p = -\frac{T}{V} \ln(1-z) + T\lambda_\beta^{-d} g_{(d+2)/2}(1) \approx T\lambda_\beta^{-d} \zeta\left(\frac{d+2}{2}\right),$$

d.h. **der Druck hängt nicht mehr vom Volumen ab!** Dies ist dadurch zu verstehen, daß bei einer Verkleinerung des Volumens immer mehr Teilchen in den Grundzustand mit dem Impuls Null übergehen und deshalb nicht mehr zum Druck beitragen.

Bei der Herleitung des Resultats haben wir die Relation

$$V^{-1} \ln(1-z) = -\frac{1}{vN} \ln(1+\eta^2 N) \rightarrow 0$$

für $N \rightarrow \infty$, $v = \text{const}$, benutzt.

Es ist instruktiv, schon jetzt das Bosegas mit einem realen klassischen Gas, das etwa durch die van-der-Waals-Gleichung (s. 7.1) beschrieben wird, zu vergleichen:

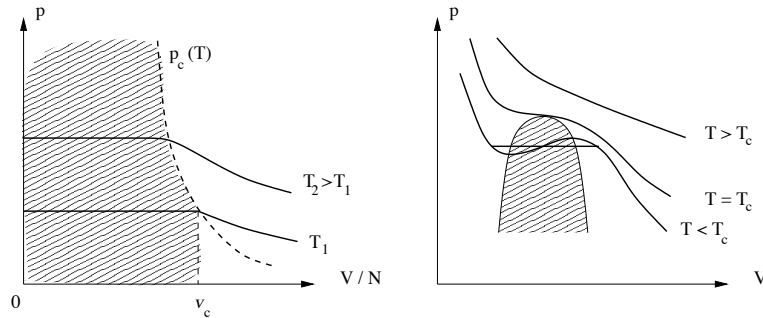


Abbildung 5-5: $p-v$ -Diagramm für Ideales Bosegas (links) und van-der-Waals-Gas (rechts)

Da der Druck des Bosegases für $v \leq v_c$ konstant ist, kann man bei gegebener Temperatur den kritischen Druck $p_c(T)$ (unter Verwendung von $v_c = (0.73\lambda_\beta)^3 = \lambda_\beta^3/\zeta(3/2)$)

$$p_c(T) = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{T}{v_c} = \zeta(5/2) \left(\frac{2\pi m}{\hbar^2}\right)^{3/2} T^{5/2}$$

nicht überschreiten. Auch hier ist der Vergleich mit dem $p-T$ -Diagramm des van-der-Waals-Gases (rechts) aufschlußreich.

Wir können über $J = -pV$ auch leicht die Entropie ausrechnen (man beachte $\frac{d}{dz} g_\nu(z) = \frac{1}{z} g_{\nu-1}(z)$):

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = N \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & T > T_c \\ \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & T < T_c. \end{cases}$$

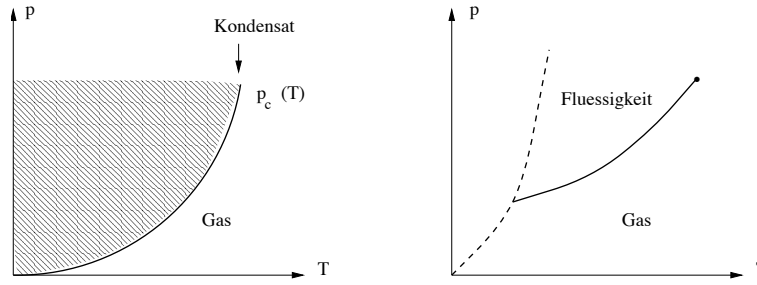


Abbildung 5-6: $p - T$ -Diagramm für das ideale Bosegas (links) und das vdW-Gas (rechts). Die Zustände in der schraffierten Fläche sind nicht erreichbar.

Die Bosekondensation ist das vielleicht einfachste Beispiel für einen Phasenübergang. Dabei müssen wir zunächst die möglichen Phasen bestimmen. Für $T > T_c^{\text{Bose}}$ existiert eine Phase, in der kein Zustand (auch nicht der mit $p = 0$) makroskopisch, d.h. zu $O(N)$ besetzt ist.

Bezüglich der weiteren möglichen Phasen gibt es zwei Betrachtungsweisen

(i.) Man versteht als weitere reine Phase den Zustand, bei dem **alle** Teilchen im Grundzustand sitzen, d.h. den Zustand $\langle n_0 \rangle = N$, $v = 0$ bei $T = 0$. In der Region $0 < T < T_c^{\text{Bose}}$ koexistieren beide Phasen ähnlich der Koexistenzregion zwischen Flüssigkeit und Gas (siehe z.B. Abschnitt 5.5). Diese Interpretation findet sich z.B. im Buch von Huang.

(ii.) Man betrachtet als Phase die gesamte Region $T < T_c^{\text{Bose}}$, in der Grundzustand makroskopisch, d.h. $\langle n_0 \rangle = O(N)$, aber nicht notwendig mit allen Teilchen besetzt ist. Diese Vorstellung ist der Betrachtungsweise bei magnetischen Phasenübergängen verwandt, bei der die Phasenübergangstemperatur durch das Auftreten einer endlichen Magnetisierung (aber nicht notwendig der Sättigungsmagnetisierung) entspricht, und weit verbreitet.

In der Interpretation (i) ist der Phasenübergang von 1. Ordnung. So springt z.B. das Volumen pro Teilchen v von $v = v_c$ auf $v = 0$, ebenso die Entropie von $S_c/N = (5/2)\zeta(5/2)/\zeta(3/2)$ auf $S = 0$. Tatsächlich kann man dann auch dP_c/dT in der Form der Clausius-Clapeyronschen Gleichung aufschreiben

$$\frac{dP_c}{dT} = \frac{5}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \frac{1}{v_c} = \frac{S_c - 0}{v_c - 0} \cdot \frac{1}{N}$$

Mit der Interpretation (ii) ist der Phasenübergang dagegen von 2. Ordnung. So zeigt die spezifische Wärme bei konstanten Volumen eine Singularität an T_c

$$\frac{C_V}{N} = \begin{cases} (15/4)(v/\lambda_\beta^3)g_{5/2}(z) - (9/4)g_{3/2}(z)/g_{1/2}(z) & , \quad T > T_c^{\text{Bose}} \\ (15/4)(v/\lambda_\beta^3)g_{5/2}(1) = 1.93 (T/T_c)^{3/2} & , \quad T < T_c^{\text{Bose}} \end{cases}$$

Für $(\partial p/\partial V)_T$ folgt für $v > v_c$

$$\frac{\partial p}{\partial V} \approx -1.08 \frac{T}{v_c^2 N} \left(1 - \frac{v_c}{v}\right)$$

und damit für die isotherme Kompressibilität

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \approx \frac{v_c}{T} \left(1 - \frac{v_c}{v} \right)^{-1}$$

d.h. K_T divergiert für $v \rightarrow v_c$! Das Verhalten weiterer Größen in der Nähe von T_c^{Bose} sowie der Zusammenhang der kritischen Exponenten wird in Gunton und Buckingham, Phys. Rev. **166**, 152 (1966) diskutiert.

5.5 Photonen im Strahlungshohlraum

Läßt man Effekte der Quantenelektrodynamik unberücksichtigt, dann sind Photonen tatsächlich ideale, d.h. wechselwirkungsfreie Bose-Teilchen (Spin 1), auf Grund der Transversalität der Wellen gehören zu jedem den Zustand charakterisierenden Impuls \mathbf{p} zwei Zustände, die beide die gleiche Energie $E_{\mathbf{p}} = c \cdot |\mathbf{p}| = \hbar\omega$ haben. Da jede Wechselwirkung zwischen den Photonen fehlt, braucht man zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts die Wechselwirkung mit Materie, die hier in Form eines Hohlraums mit der Temperatur T vorhanden ist. Andererseits darf diese Wechselwirkung nicht zu groß sein, damit die Beschreibung als ideales Gas gültig bleibt.

Da das Photonengas sein Gleichgewicht durch Absorption und Emission von Photonen auf der Oberfläche des Hohlraums einstellt, ist deren Anzahl N keine Erhaltungsgröße. N muß daher aus der Gleichgewichtsbedingung für das Gas bestimmt werden. Solche Bedingungen haben wir in 5.3 untersucht. Betrachten wir die Teilchenzahl bei gegebenen T und V als einen Parameter, der die Verteilungsfunktion parametrisiert, dann ist die kanonische Verteilung die mit der kleinsten freien Energie. Notwendige Bedingung hierfür ist also

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = 0$$

d.h. das chemische Potential des Photonengases verschwindet. Wir können jetzt $F(T, V, N_{\min}) = J(T, V, 0)$ berechnen

$$\begin{aligned} F &= T \sum_{\alpha} \ln \left(1 - e^{-E_{\alpha}/T} \right) \\ &= T \cdot 2 \frac{V}{h^3} \int d^3p \ln \left(1 - e^{-cp/T} \right) \\ &= 8\pi \frac{V}{c^3 h^3} T^4 \int_0^{\infty} dx x^2 \ln \left(1 - e^{-x} \right) \end{aligned}$$

Der Faktor 2 in der 2. Zeile rührt von den beiden Polarisationsrichtungen her. Das Integral läßt sich über partielle Integrationen auswerten

$$\int_0^{\infty} dx x^2 \ln \left(1 - e^{-x} \right) = \frac{x^3}{3} \ln \left(1 - e^{-x} \right) \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{3} \int dx \frac{x^3}{e^x - 1} = -\frac{\pi^4}{45}$$

Damit erhalten wir für die **freie Energie des Photonen-Gases**

$$F = -\frac{\pi^2}{45} V \frac{T^4}{(\hbar c)^3} = -\frac{8\pi^5}{45} T \frac{V}{\tilde{\lambda}_\beta^3} = -\frac{4}{3} \frac{\sigma_{\text{SB}}}{c} T^4 V$$

Hierbei haben wir die **de-Broglie-Wellenlänge für relativistische Teilchen** $\tilde{\lambda}_\beta = hc/T$ ($\lambda \approx h/p$, $cp \approx T$) sowie die **Stefan-Boltzmannsche Konstante** σ_{SB}

$$\sigma_{\text{SB}} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{ sec K}^4}$$

eingeführt. Die (innere) **Energie** folgt aus

$$E = F + T S = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -3F$$

und der **Druck** aus

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{E}{3V} = -\frac{F}{V}$$

sowie die **spezifische Wärme**

$$c_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{16}{c} \sigma_{\text{SB}} T^3$$

Es ist instruktiv, die **Gesamtphotonenzahl** N aus der Boseverteilung auszurechnen:

$$N = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle = \frac{2V}{h^3} \int_0^\infty d^3 p \frac{1}{e^{cp/T} - 1} = \frac{8\pi VT^3}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

d.h.

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{a^3} = 16\pi \zeta(3) \cdot \frac{1}{\tilde{\lambda}_\beta^3}$$

($\zeta(3) \simeq 1.2$). Der typische Photonenabstand a ist also von der Ordnung $a \approx \tilde{\lambda}_\beta/4$, dies ist auch die einzige Länge im Problem.

Wir leiten als nächstes die Formel für die **Energiedichte** $u(\omega)$ der Strahlung im Frequenzintervall $\omega \dots \omega + d\omega$ her. Hierzu summieren wir über alle Zustände wie am Beginn von

Kapitel 5.3 vorgeführt, wobei $\hbar\omega < \varepsilon_{\mathbf{p}} \leq \hbar(\omega + d\omega)$ gilt.

$$\begin{aligned} u(\omega)d\omega &= \frac{1}{V} \sum_{\omega < \varepsilon_{\mathbf{p}}/\hbar < \omega + d\omega} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle \varepsilon_{\mathbf{p}} \\ &= \frac{2d\omega}{h^3} \int d^3p \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{p}}/\hbar) \cdot \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{e^{\varepsilon_{\mathbf{p}}/T} - 1} \\ &= \frac{2d\omega}{h^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} 4\pi \left(\frac{\hbar}{c}\right)^3 \omega^2 \end{aligned}$$

Dies ergibt die **Plancksche Strahlungsformel**

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$$

Für $\hbar\omega \ll T$ folgt hieraus das **Rayleigh-Jeans-Gesetz**

$$u(\omega) = T \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

während für $\hbar\omega \gg T$ das **Wiensche Gesetz** folgt

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/T}$$

Das Maximum von $u(\omega)$ liegt bei

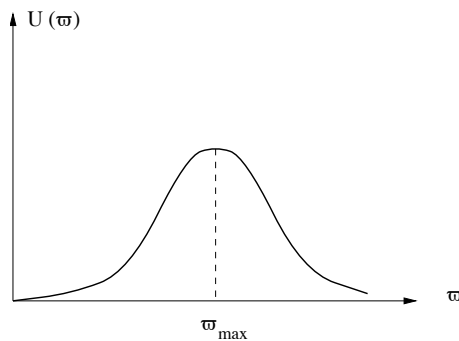


Abbildung 5-7: Energiedichte $u(\omega)$ nach der Planckschen Strahlungsformel

$$\omega_{\max} \approx \frac{2.82}{\hbar} T$$

dies ist das sogenannte **Wiensche Verschiebungsgesetz**. Bei der Sonne mit einer Oberflächentemperatur von ca. 6000K liegt $\lambda_{\max} = 2\pi c/\omega_{\max}$ bei etwa $\lambda_{\max} \approx 0,48 \cdot 10^{-4}\text{cm}$,

dies entspricht dem grünen Licht, für das das menschliche Auge maximal empfindlich ist. Glühlampen mit einer Temperatur von ca. 2000K besitzen ein $\lambda_{\max} \approx 1,46 \cdot 10^{-4} \text{cm}$, das im Infrarotbereich liegt. Es ist zu bemerken, daß obwohl Photonen Bosonen sind, keine Bose-

kondensation auftritt, die Teilchenzahl verschwindet mit $T \rightarrow 0$ einfach. Ähnliches gilt für Quasiteilchen wie Phononen, Magnonen, etc..

Wir wollen noch eine interessante Anwendung der Planckschen Strahlungsformel, nämlich ihre Anwendung bei der **kosmischen Hintergrundstrahlung** betrachten. In der Frühphase des Universums waren Strahlung und Materie, die in Form ionisierter Moleküle vorlag, im Gleichgewicht. **Diese Materie spielte gewissermaßen die Rolle des Hohlraums.** Da die Zahl der Photonen zu dieser Zeit etwa 10^{10} mal größer war als die der Elementarteilchen nennt man diesen Zustand **strahlungsdominiert**. Die Plancksche Strahlungsformel galt natürlich auch bereits zu diesem Zeitpunkt t_0 , bei dem die Temperatur den Wert $T(t_0)$ hatte. Durch die Expansion des Universums in der Folgezeit nahmen die Materie- und die Massendichte ab. Die Expansion des Weltalls läßt sich über den kosmischen Skalenfaktor $R(t)$ ausdrücken, der bei positiver ($k = 1$) Krümmung $K(t) = k/R^2(T)$ mit dem Weltradius identifiziert werden kann ($k = 0$ entspricht dem flachen Raum, $k = -1$ der negativen Krümmung). Die Materiedichte nimmt daher wie $r^{-3}(t)$ ab, die Strahlungsdichte aber wie $r^{-4}(t)$, wobei wir $r(t) = R(t)/R(t_0)$ eingeführt haben. Der Abfall der Materiedichte ist evident, der der Strahlungsdichte folgt aus der Reduktion der Energie der Photonen (sie werden langwelliger) $\omega(t) = \omega(t_0)/r(t)$.

Die mit der Expansion einhergehende Abkühlung ($T(t) \simeq T(t_0)/r(t)$) führt schließlich zur Rekombination der Ionen, damit wird aber das Strahlungsfeld weitgehend von der Materie abgekoppelt. Bei der weiteren Expansion bleibt also die Zahl der Photonen erhalten (die Zahl der Photonen war 10^{10} mal größer als die der Ionen). Wir wollen jetzt die Zahl dn_ω der Photonen im Intervall $\omega \leq \varepsilon_p/\hbar \leq \omega + d\omega$ als Funktion der Zeit betrachten. Sei deren Zahl zur Zeit t_0 :

$$dn_\omega = V(t_0) \frac{u(\omega)d\omega}{\hbar\omega} = \frac{V(t_0)}{c^3\pi^2} \omega^2 d\omega \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$$

Betrachten wir jetzt deren Zahl zu einem späteren Zeitpunkt $t > t_0$ im Frequenzintervall $\omega' \dots \omega' + d\omega'$, wobei $\omega' = \omega/r(t)$ die durch Expansion verringerte Frequenz ist. Dann gilt wegen der Erhaltung der Photonen und $V(t) = V(t_0)r^3(t)$

$$\begin{aligned} dn_\omega(t_0) = dn_{\omega'}(t) &= \frac{1}{c^3\pi^2} \frac{(\omega'r(t))^2 d(\omega'r(t))}{e^{\hbar\omega'r(t)/T(t)} - 1} V(t)r^{-3}(t) \\ &= \frac{1}{c^3\pi^2} \frac{(\omega')^2 d\omega' V(t)}{e^{\hbar\omega'/T'} - 1} \end{aligned}$$

d.h. die heutige Verteilung des Gases (das **nicht mehr** mit Materie wechselwirkt und daher an sich nicht im Gleichgewicht ist und daher auch nicht der Planckschen Strahlungsformel gehorchen müßte) ist durch die Plancksche Strahlungsformel bei der Temperatur

$$T' = T(t) = T(t_0)/r(t)$$

gegeben. Das ist ein erstaunliches Resultat, das 1965 von Penzias und Wilson durch Messung der kosmischen Mikrowellenhintergrundstrahlung experimentell bestätigt wurde. Mit

$t_0 \approx 2 \cdot 10^{-6}$ Jahre für den Zeitpunkt kurz vor der Rekombination und $t \approx 10^{10}$ Jahre sowie $r(t) \simeq 700$ sowie $T' \simeq 2,7\text{K}$ erhält man $T(t_0) \approx 1900\text{K}$, vollständige Ionisation von Wasserstoff tritt z.B. bei 4000K auf, so daß die richtige Größenordnung mit $T(t_0)$ erreicht ist. Die Anisotropie in der Mikrowellenhintergrundstrahlung erlaubt die Bestimmung der Geschwindigkeit der Erde relativ zum kosmischen Gas.

5.6 Freie Fermionen bei tiefen Temperaturen

Bei hohen Temperaturen, d.h. kleinen λ_β , verhalten sich freie Fermionen wie ein ideales Gas. Wir betrachten deshalb hier den Fall tiefer Temperaturen $\lambda_\beta \geq a$. Die mittlere Besetzungszahl eines Zustands $|\alpha\rangle$ ist durch die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\frac{1}{T}(E_\alpha - \mu)} + 1}.$$

Für $T \rightarrow 0$ wird $\langle n_\alpha \rangle = \theta(\mu - E_\alpha)$, d.h. alle Zustände bis zur Fermikante $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$ werden aufgefüllt. Bei endlichen Temperaturen kommt es zur Aufweichung der Fermikante.

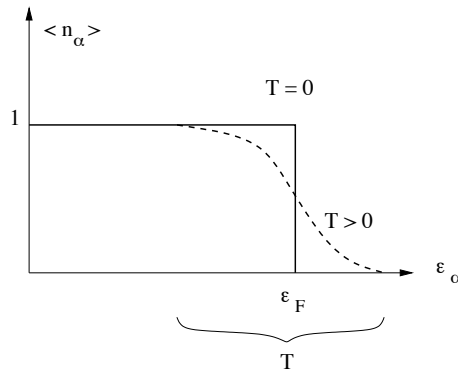


Abbildung 5-8: Fermibesetzung bei $T = 0$ und $T > 0$

Wir wollen im Weiteren die Effekte, die hieraus für die thermodynamischen Größen entstehen, untersuchen. Wir führen zunächst die **Einteilchenzustandsdichte** $\rho(\varepsilon)$ ein. Sei $N\rho(\varepsilon)d\varepsilon$ die Zahl der Einteilchenzustände zwischen den Energien ε und $\varepsilon + d\varepsilon$. Dann gilt für freie Fermionen im nichtrelativistischen Limes $E_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$

$$N\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{h^3} \int_{\varepsilon < E_{\mathbf{p}} < \varepsilon + d\varepsilon} d^3p = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp \Big|_{\mathbf{p}^2 = 2m\varepsilon}$$

oder

$$\rho(\varepsilon) = \frac{V}{N} \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, \quad \varepsilon \geq 0$$

Bei gegebenen N folgt das chemische Potential μ aus

$$\frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle = \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} = 1$$

Bei $T = 0$ gibt dies

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3}{4\pi a^3} \right)^{2/3} = \left(\frac{h^2}{2ma^2} \right) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad a = (V/N)^{1/3}.$$

Zur Auswertung dieser und ähnlicher Formeln ist es nützlich, die Differenz

$$1/(e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1) - \theta(\mu - \varepsilon)$$

für tiefe Temperaturen zu entwickeln (die sogenannte Sommerfeldentwicklung). Hierzu betrachten wir für eine beliebige Funktion $f(\varepsilon)$ das Integral

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \left(\frac{1}{e^{\frac{1}{T}(\varepsilon-\mu)} + 1} - \theta(\mu - \varepsilon) \right)$$

Mit $\varepsilon = \mu + x$ wird (wir ersetzen dann noch $x = -x'$ im 1. Term, so dass sich beide Integrale von 0 bis ∞ erstrecken)

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^0 dx f(\mu + x) \left(\frac{1}{e^{x/T} + 1} - 1 \right) + \int_0^{\infty} dx f(\mu + x) \frac{1}{e^{x/T} + 1} \\ &= \int_0^{\infty} dx \frac{f(\mu + x) - f(\mu - x)}{e^{x/T} + 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2f^{(2k-1)}(\mu)}{(2k-1)!} \underbrace{\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2k-1}}{e^{x/T} + 1}}_{(2k-1)! \eta(2k)} \\ &= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) f^{(2k-1)}(\mu) T^{2k} \\ &= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) T^{2k} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \delta(\mu - \varepsilon) f^{(2k-1)}(\varepsilon) \end{aligned}$$

$\eta(2k) = (1 - 2^{1-2k}) \cdot \zeta(2k)$; $\eta(2) = \frac{\pi^2}{12}$, $\eta(4) = \frac{7\pi^4}{720}$, ... Nach $(2k-1)$ -facher partieller Integration $\int d\varepsilon \delta(\mu - \varepsilon) f^{(2k-1)}(\varepsilon) = \int d\varepsilon \delta^{(2k-1)}(\mu - \varepsilon) f(\varepsilon)$ erhält man die **Sommerfeldentwicklung**

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{\frac{1}{T}(\varepsilon-\mu)} + 1} &= \theta(\mu - \varepsilon) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) T^{2k} \delta^{(2k-1)}(\mu - \varepsilon) \\ &\approx \theta(\mu - \varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \delta'(\mu - \varepsilon) + O(T^4) \end{aligned}$$

Wir wollen jetzt die Sommerfeldentwicklung benutzen, um das chemische Potential bei tiefen Temperaturen auszurechnen. Es gilt wegen der Erhaltung der Teilchenzahl bei Temperaturerhöhung

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left[\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} - \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \right] \\ &\approx \int_0^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \left[\theta(\mu - \varepsilon) - \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \delta'(\mu - \varepsilon) \right] \\ &= \int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon \rho(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \rho'(\mu) \approx (\mu - \varepsilon_F) \rho(\varepsilon_F) + \rho'(\varepsilon_F) \left[\frac{1}{2} (\mu - \varepsilon_F)^2 + \frac{\pi^2}{6} T^2 \right] \end{aligned}$$

und damit

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} T^2 \frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} + O(T^4)$$

Für nichtrelativistische Fermionen gilt $\rho'(\varepsilon_F)/\rho(\varepsilon_F) = 1/(2\varepsilon_F)$

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2 + O\left(\frac{T^4}{\varepsilon_F^4} \right) \right)$$

D.h. der kleine Parameter der Entwicklung ist $T^2/\varepsilon_F^2 \approx 10^{-4}$ für Elektronen bei Zimmertemperatur. Analog läßt sich die spezifische Wärme berechnen (Übungen), dabei erhält man

$$\frac{C_V}{N} = \frac{\pi^2}{3} \rho(\varepsilon_F) T + O(T^3)$$

Dies gibt für **freie nichtrelativistische Fermionen**

$$\frac{C_V}{N} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right) + O(T^3)$$

d.h. die Wärmekapazität pro Teilchen ist gegenüber dem klassischen Resultat um einen Faktor T/ε_F reduziert, da nur Zustände in der T -Umgebung von ε_F für C_V eine Rolle spielen.

Aus der Gibbs-Duhem-Beziehung $-J = p V$ und $p V = 2/3 E$ (s. 6.7) folgt für $T \rightarrow 0$

$$E = N \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) = \frac{V}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N$$

$$p = \frac{1}{5} (6\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F$$

d.h. der Druck ist bei tiefen Temperaturen unabhängig von der Temperatur, während er beim klassischen bzw. beim Bosegas bei $T \rightarrow 0$ verschwindet. (Wir haben hier spinlose Fermionen betrachtet, d.h. die Zustände waren nicht entartet.)

5.7 Zusammenfassung der Resultate für ideale Quantengase

Ziel dieses Abschnitts ist, die wesentlichen Resultate für ideale Quantengase noch einmal mit einfachen Argumenten zu reproduzieren. Da wir die Gase im thermodynamischen Limes $N, V \rightarrow \infty, \frac{V}{N} = v = a^3 = \text{const}$ betrachten, können alle intensiven Größen nur von v abhängen, nicht aber von V oder N .

Wir beginnen mit dem **klassischen** Fall. Da die Teilchen als punktförmig und nicht wechselwirkend angenommen werden (mit Ausnahme instantaner Stöße, die zum Erreichen des Gleichgewichts nötig sind), ist die einzige auftretende Länge a und die einzige Energie T .

Für die weitere Diskussion müssen wir zwischen nicht-relativistischen und ultrarelativistischen Teilchen unterscheiden. Beginnen wir mit der relativistischen Beziehung zwischen Energie $E_{\mathbf{p}}$ und Impuls \mathbf{p}

$$E_{\mathbf{p}} = c(m^2 c^2 + \mathbf{p}^2)^{1/2},$$

dann folgt im **nicht-relativistischen** Grenzfall

$$m^2 c^2 \gg \mathbf{p}^2$$

$$E_{\mathbf{p}} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m^2 c^2}} \approx mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \left(1 + O\left(\frac{\mathbf{p}^2}{m^2 c^2}\right)\right).$$

Die Ruheenergie mc^2 können wir in der Kombination

$$E_{\mathbf{p}} - \mu \simeq mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu'$$

in das chemische Potential absorbieren. Die zusätzliche physikalische Größe, die in die Theorie eingeht, ist die Masse m .

Im **ultra-relativistischen** Grenzfall

$$m^2 c^2 \ll \mathbf{p}^2, \quad \varepsilon_{\mathbf{p}} \approx c|\mathbf{p}|$$

ist dagegen die Geschwindigkeit c die zusätzliche physikalische Größe.

Zusammenfassend können wir beide Grenzfälle durch den Exponenten ν charakterisieren, der aus der Beziehung

$$\nu = \frac{\partial \ln \varepsilon_{\mathbf{p}}}{\partial \ln |\mathbf{p}|} = \begin{cases} 2, & \text{im nicht-relativ. Grenzfall} \\ 1, & \text{im ultra-relativ. Grenzfall} \end{cases}$$

folgt.

Wir suchen zunächst die **klassische thermische Zustandsgleichung** aus einer Dimensionsanalyse. Die Dimension des Drucks p ist durch

$$[p] = \left[\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \right] = \frac{MLt^{-2}}{L^{d-1}} = \frac{M}{t^2 L^{d-2}}$$

gegeben.

Für **nicht-relativistische Teilchen** muss sich der Druck aus den drei in die Theorie eingehenden Parametern m , T und a ergeben. Mit $[m] = M$, $[T] = ML^2 t^{-2}$ und $[a] = L$ folgt aus dem Ansatz

$$p \sim m^\alpha T^\beta a^\gamma$$

durch Vergleich der Dimensionen $\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = -d$ und damit

$$p = \text{const} \cdot \frac{T}{a^d}, \quad a^d = v = \frac{V}{N}. \quad (5.3)$$

Dies ist in der Tat die gesuchte Beziehung, wenn wir $\text{const} = 1$ setzen.

Für **ultra-relativistische Teilchen** geht statt m die Geschwindigkeit c ein. Der Ansatz

$$p \sim c^\alpha T^\beta a^\gamma$$

liefert jetzt $\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = -d$ und damit wieder (5.3). Allerdings ist wegen der Paarerzeugung die Teilchenzahl nicht mehr fest und deshalb a nicht vorgegeben. In diesem Fall sind a und damit der Druck p rein klassisch nicht mehr bestimmt.

Wir kommen jetzt zum **Quantenfall**. In diesem tritt \hbar als neuer Parameter auf, dieser hat die Dimension

$$[\hbar] = \frac{ML^2}{t}.$$

Die thermische Zustandsgleichung (5.3) wird jetzt eine Abänderung erfahren. Es ist klar, dass \hbar in einer **dimensionslosen Kombination** mit den Parameter der klassischen Theorie eingehen muss, da die rechte Seite von (5.3) bereits die korrekte Dimension hat.

Für **nicht-relativistischen** Fall ist diese durch

$$[\hbar] = [m^\alpha T^\beta a^\gamma] = \frac{M^{\alpha+\beta} L^{2\beta+\gamma}}{t^{2\beta}}, \quad \text{i.e. } \alpha = \beta = 1/2, \gamma = 1$$

und damit die Kombination $\frac{\hbar}{m^{1/2} a T^{1/2}} \approx \frac{\lambda_\beta}{a}$ gegeben. Es ist zweckmäßiger, hiervon das Quadrat $x = \frac{\hbar^2}{2ma^2T}$ zu betrachten.

Für den **ultra-relativistischen** Fall ist dagegen mit

$$[\hbar] = [c^\alpha T^\beta a^\gamma] = \frac{M^\beta L^{\alpha+2\beta+\gamma}}{t^{2\beta+\alpha}}, \quad \text{i.e. } -\alpha = \beta = \gamma = 1$$

die dimensionslose Größe $\hbar c/aT = \tilde{\lambda}_\beta/a$. λ_β bzw. $\tilde{\lambda}_\beta$ sind die thermischen de Broglie-Wellenlängen im nicht-relativistischen bzw. ultra-relativistischen Limes. Zwischen beiden besteht die Beziehung

$$\lambda_\beta^2 \approx \frac{\hbar^2}{mT} = \frac{\hbar c}{T} \frac{\hbar}{mc} = \tilde{\lambda}_\beta \cdot \lambda_c.$$

$\lambda_c = \hbar/mc$ ist die Comptonwellenlänge der Teilchen mit Masse M .

Zusammengefasst gilt daher für die gesuchte dimensionslose Kombination

$$x = \varepsilon_{\hbar/a}/T = \begin{cases} \hbar^2/(2ma^2T) = 0.15 T_C^{(\text{Bose})}/T = 0.33 \varepsilon_F/T = 1/(4\pi) \left(\frac{\lambda_\beta}{a}\right)^2, & \nu = 2 \\ \lambda_\beta = \hbar/\sqrt{2\pi mT} \\ c\hbar/(aT) = (1/2\pi)(\tilde{\lambda}_\beta/a) = 0.26(\tilde{\varepsilon}_F/T) & \tilde{\lambda}_\beta = ch/T, \quad \nu = 1 \end{cases}$$

Die numerischen Koeffizienten gelten für $d = 3$ Dimensionen. Die Fermienergie $\tilde{\varepsilon}_F = cp_F$ im ultrarelativistischen Fall folgt analog zum nichtrelativistischen Fall aus

$$1 = \frac{1}{N} \sum_p \langle n_p \rangle = \left(\frac{a}{h}\right)^d S_d \int_0^{p_F} p^{d-1} dp = \left(\frac{a}{h} \frac{\tilde{\varepsilon}_F}{c}\right)^d \frac{S_d}{d},$$

dies gibt für $d = 3$ $\tilde{\varepsilon}_F = 0.62(hc/a)$.

Wie aus der Beziehung für die dimensionslose Größe x zu sehen ist, kann diese auch als das Verhältnis ε_p/T mit $|\mathbf{p}| \approx \hbar/a$ gelesen werden. \hbar/a ist der typische Impuls, den ein Teilchen auf Grund der quantenmechanischen Unbestimmtheit des Ortes in einem Gebiet mit der linearen Ausdehnung a hat. Auch hierfür lassen sich wieder die Grenzfälle

- (a) $mc \gg p \approx \frac{\hbar}{a}$ oder $a \gg \frac{\hbar}{mc} = \lambda_c$ (Compton Wellenlänge des entsprechenden Teilchens) $\rightarrow \varepsilon_p \simeq \frac{p^2}{2m}$ ($\nu = 2$, nicht-relativistisch)
- (b) $mc \ll p \simeq \frac{\hbar}{a}$ oder $a \ll \lambda_c \rightarrow \varepsilon_p \approx cp$ ($\nu = 1$, ultrarelativistisch)

unterscheiden.

Die verschiedenen Fälle können im folgenden Diagramm zusammengefasst werden.

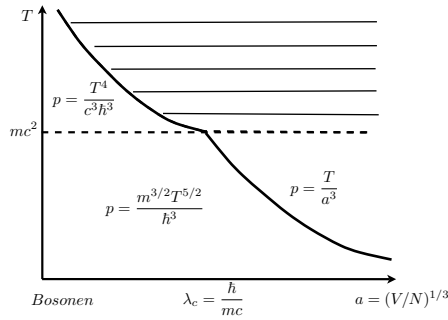


Abbildung 5-9: Phasendiagramm des idealen Bosegases. Oberhalb der Temperatur $T = mc^2$ ist der mittlere Teilchenabstand durch die relativistische de Broglie Wellenlänge gegeben.

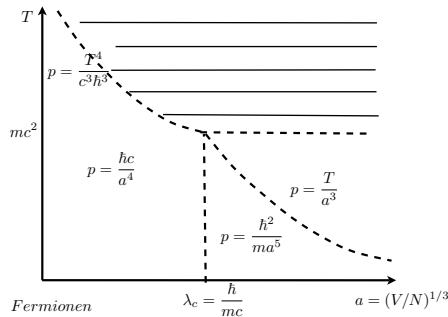


Abbildung 5-10: Phasendiagramm des idealen Fermigases.

Die **thermische Zustandsgleichung** kann dann in die Form

$$\frac{vp}{T} = \frac{pV}{NT} = f(x)$$

gebracht werden. Bei $x \rightarrow 0$, d.h. hohen Temperaturen, sollte $f(x) \rightarrow 1$ gehen, damit die klassische Zustandsgleichung wieder hergestellt wird. Für $\varepsilon_{\hbar/a} \ll T$ oder **klein**

Teilchendichten sollte eine Störungstheorie in Form einer **Dichteentwicklung** anwendbar sein, wir erhalten aufgrund des Pauliprinzips Druckerhöhung bei den Fermionen und Druckabsenkung bei den Bosonen. Dies bedeutet ($x^{d/\nu} \sim a^{-d} \sim v^{-1}$)

$$\frac{pV}{NT} \simeq 1 \pm c_{\nu,d} x^{d/\nu}, \quad \begin{array}{l} \text{Fermi} \\ \text{Bose} \end{array} \quad x \ll 1$$

Die Vorzeichen (+ für Fermionen, - für Bosonen) kann man sich wie folgt plausibel machen: Hierzu betrachten wir 2 Teilchen, die nur die Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ einnehmen können. Bei Temperaturen $T \gg |\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta|$ ist jedes Teilchen gleichwahrscheinlich in den Zuständen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$. In der **klassischen Physik** ist die Wahrscheinlichkeit, daß beide Teilchen im Zustand $|\alpha\rangle$ bzw. $|\beta\rangle$ sind, jeweils $(1/2) \cdot (1/2) = 1/4$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen in $|\alpha\rangle$ und ein Teilchen in $|\beta\rangle$ ist, ist $2 \cdot (1/2) \cdot (1/2) = 1/2$. In der **Quantenphysik** existieren bei Bosonen nur noch die drei Zustände

$$|\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2, \quad |\beta\rangle_1 |\beta\rangle_2 \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}(|\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 + |\beta\rangle_1 |\alpha\rangle_2),$$

die jeweils die Wahrscheinlichkeit $1/3$ haben. D.h., die Wahrscheinlichkeit, daß 2 Teilchen im gleichen Zustand $|\alpha\rangle$ sind, ist im Bosefall $(1/3)$ **größer** als im klassischen Fall $(1/4)$. Mit anderen Worten, die Quantenmechanik erleichtert die Doppelbesetzung von Zuständen, was sich in einer Druckreduktion gegenüber dem klassischen Fall ausdrücken muß.

Im Fermifall ist nur der Zustand $(1/2)(|\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 - |\beta\rangle_1 |\alpha\rangle_2)$ möglich, Doppelsetzung von Zuständen ist ausgeschlossen und damit sollte der Druck ansteigen. Bei **großen Teilchen-**

dichten wird der Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen gravierender. Bei **Fermionen** reicht das Pauliprinzip allein aus, einen Druck zu erzeugen. p wird deshalb **bei tiefen Temperaturen unabhängig von T** . Dies bedeutet, daß mit $f(x) \sim x^s$, $pV = NTx^s \sim T^0$ oder $s = 1$ gilt, d.h.

$$\begin{array}{l} p = \tilde{c}_{2,d} (\hbar^2/m)v^{-(2+d)/d} \sim \varepsilon_F/v, \quad \nu = 2 \\ p = \tilde{c}_{1,d} c \hbar v^{-(1+d)/d} \sim \tilde{\varepsilon}_F/v, \quad \nu = 1 \end{array} \quad \text{Fermi, } x \gg 1$$

oder interpoliert

$$p \sim \frac{\hbar c}{a^{1+d}} \left(\frac{\lambda_c}{a + \lambda_c} \right)$$

d.h. bei hohen Dichten ist bei Fermionen gegenüber der Zustandsgleichung der idealen Gase T durch ε_F zu ersetzen (vergleiche LLV, (57.7), (106.6) bzw. (61.4) und (106.7)).

Erhöht man den Druck und nimmt Annihilationsprozesse hinzu, dann läßt sich über $\hbar c/\mu = \lambda_\mu$ eine weitere Länge einführen, die dann das nunmehr unbestimmte a als einzige verbliebene Länge ersetzt (wir betrachten $T \rightarrow 0$). Dies ergibt aus $p \approx \hbar/a^{(d+1)}$:

$$p \approx \frac{c\hbar}{\lambda_\mu^{d+1}} = \frac{\mu^{d+1}}{(\hbar c)^d}$$

(siehe LLV, (106.5)).

Bei **Bosonen** sollte im Falle hoher Dichten wegen der Bosekondensation der **Druck nicht mehr vom Volumen abhängen**, d.h. mit $f(x) \sim x^s$, $p = NTV^{-1}x^s \sim V^0$ oder $s = -d/\nu$. Tatsächlich, entweder verschwinden die Teilchen im Kondensat, das selbst kein Volumen einnimmt (bei Erhaltung der Teilchenzahl) oder sie verschwinden ganz einfach aus dem System (wenn die Teilchenzahl nicht erhalten ist). Auf dieser Weise folgt

$$\begin{aligned} p &= \hat{c}_{2,d} (2m/\hbar^2)^{d/2} T^{(d+2)/2} \sim \lambda_\beta^{-d} T, & \nu &= 2 \\ p &= \hat{c}_{1,d} T^{d+1}/(c\hbar)^d \sim \tilde{\lambda}_\beta^{-d} T, & \nu &= 1 \end{aligned} \quad \text{Bose, } x \gg 1$$

oder interpoliert

$$p \sim T \tilde{\lambda}_\beta^{-d} \left(\frac{\lambda_c + \tilde{\lambda}_\beta}{\lambda_c} \right)^{d/2}$$

Mit anderen Worten, bei Bosonen ist bei hohen Dichten gegenüber der Zustandsgleichung der idealen Gase das spezifische Volumen v durch λ_β^d bzw. $\tilde{\lambda}_\beta^d$ zu ersetzen.

Wir können die Funktion $f(x) = vp/T$ graphisch als Funktion von x darstellen. Die Kon-

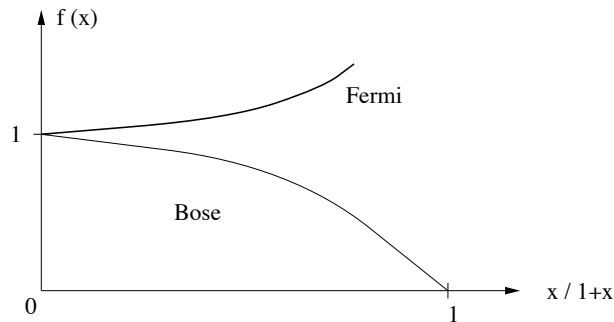


Abbildung 5-11: $f(x)$ über $x/(1+x)$

stanten c lassen sich natürlich nur über eine direkte Berechnung bestimmen.

Ist die thermische Zustandsgleichung bekannt, dann lässt sich auch leicht die innere Energie E bestimmen, denn es gilt

$$pV = NTf(x) = \frac{\nu}{d}E$$

Der Beweis dieser Beziehung ist elementar ($p^{d-1}dp = \frac{1}{d}dp^d$):

$$\begin{aligned} pV = -J &= \pm T \sum_p \ln \left(1 \pm e^{-(E_p - \mu)/T} \right) \\ &= \pm T \frac{V}{h^d} S_d \int p^{d-1} \ln \left(1 \pm e^{-(E_p - \mu)/T} \right) dp \\ &= \mp \frac{V}{h^d} S_d \int dp \frac{1}{d} p^d \left(1 \pm e^{-(E_p - \mu)/T} \right)^{-1} \left(\mp e^{-(E_p - \mu)/T} \right) \frac{\partial E_p}{\partial p} \end{aligned}$$

Mit $p \frac{\partial}{\partial p} E_p = \nu E_p$ folgt

$$pV = \frac{\nu}{d} \frac{V}{h^d} \int d^d p E_p \left(e^{(E_p - \mu)/T} \pm 1 \right)^{-1} = \frac{\nu}{d} E \quad \text{q.e.d.}$$

Abschließend betrachten wir einige **wichtige reale Systeme**, um zu entscheiden, welchen betrachteten Fällen diese zuzurechnen sind. Wir beginnen mit **nichtrelativistischen** Systemen

- (a) **Elektronen im Festkörper:** Fermionen, $a \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \gg \lambda_c/2\pi \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$, $\varepsilon_F \approx 4.5 \cdot 10^4 \text{ K}$, bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur ist man praktisch im Tieftemperaturlimites. (bei sogenannten "schweren Fermionen" mit effektiven Massen $m^* \approx (10^2 - 10^3)m_e$ kommt man auf Fermienergien $\varepsilon_F \sim 10 - 10^2 \text{ K}$, in diesem Fall kann $T > \varepsilon_F$ realisiert sein).
- (b) **Neutronen im Neutronenstern:** Fermionen, $a \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \gg \lambda_c/2\pi \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}$, $\varepsilon_F \approx 0.9 \cdot 10^{10} \text{ K}$ bei typischen Sterntemperaturen von $T \approx 10^6 \dots 10^9 \text{ K}$, d.h. auch hier liegt der "Tieftemperaturlimites" vor.
- (c) **Flüssiges Helium He^4 :** Bosonen, $a \approx 3.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \gg \lambda_c \approx (1/2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}$, $T_c^{(\text{Bose})} \approx 2.8 \text{ K}$, reale Phasenübergangstemperatur $T_c = 2.17 \text{ K}$

Der **relativistische Fall** ist

- (a) bei **allen masselosen (Quasi-) Teilchen** mit linearem Spektrum (Photonen, akustische Phononen, Magnonen in Antiferromagneten) gegeben, wobei bei Phononen und Magnonen die entsprechende Schallgeschwindigkeit statt der Lichtgeschwindigkeit c einzusetzen ist.
- (b) **Elektronen in "weißen" Zwergsternen:** Fermionen, $a = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm} \approx \lambda_c/2\pi$, $\varepsilon_F \approx 3.6 \cdot 10^9 \text{ K} \gg T \approx 10^4 \text{ K}$

Zusammenfassung: Ideale Quantengase

Energien:

- (i) P_V^V (mechanisch) $\frac{N}{V} = a^3 = \nu$, a mittlerer Teilchenabstand bei Entartungsgrad $\sigma : V \rightarrow V\sigma, a \rightarrow a\sigma^{1/3}$
- (ii) T (thermisch)
- (iii) Teilchenenergie $\tilde{E}_p = c(m^2c^2 + p^2)^{1/2} - mc^2 \approx \begin{cases} p^2/2m & ; p \ll mc \\ cp & ; p \gg mc \end{cases} \approx p^\nu$; Heisenberg: $p \sim \Delta p \approx h/a$

nicht-relativistisch ($\nu=2$): $a \gg h/mc = \lambda_m$ (Compton)

$$\tilde{E}_{h/a} = \frac{h^2}{2ma^2\sigma^{2/3}} \stackrel{\text{Bose}}{=} 0.15 k_B T_c \stackrel{\text{Fermi}}{=} 0.33 \varepsilon_F$$

ultra-relativistisch ($\nu=1$): $a \ll h/mc$

$$\tilde{E}_{h/a} = \frac{hc}{a\sigma^{1/3}}$$

- (a) Elektronen im Festkörper: $a \approx 3\text{\AA} = 3 \cdot 10^{-8} \text{cm}$
 $\lambda_{m_e} \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{cm}$, $\varepsilon_F \approx 4.5 \cdot 10^4 \text{K}$
 ("schwere" Fermionen: $m_f/m_e \approx 10^2 \dots 10^3 \rightarrow \varepsilon_F \sim 10^1 \dots 10^2 \text{K}$)
- (b) Neutronen im Neutronenstern: $a \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{cm} \gg \lambda_{m_n} \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{cm}$, $\varepsilon_F \approx 0.9 \cdot 10^{10} \text{K}$ bei typischen Sterntemperaturen $T \sim 10^6 \dots 10^9 \text{K}$
- (c) flüssiges Helium (He^4): $a \approx 3.6 \cdot 10^{-8} \text{cm} \gg \lambda_{m_{\text{He}^4}} \approx 1/2 \cdot 10^{-14} \text{cm}$, $T_c \approx 2.8 \text{K}$ (2.17K)
- (d) Magnonen im FIM (Bosonen mit $\mu = 0$)

Zustandsgleichungen:

$$-J = pV = (\nu/d)E = NTf(x) \quad x = E_{h/a}/T$$

- hohe T : Entwicklung nach kleiner Dichte $f(x) \approx 1 \pm c_{\nu,d} x^{d/\nu}$
- tiefe T : $x \ll 1$
- Fermionen: P hängt nicht von T ab, nur Pauli-Prinzip wirkt $\rightarrow f_F(x) \sim x$, $x \gg 1$
 $p = \tilde{c}_{2,d} (h^2/m)v^{-(2+d)/d} \sim \varepsilon_F/m$
 $p = \tilde{c}_{1,d} c h v^{-(1+d)/d} \sim \tilde{\varepsilon}_F/v$
- Bosonen: P hängt nicht von V ab, da Zustände beliebig oft besetzbar $\rightarrow f_B(x) \sim x^{-d/\nu}$, $x \gg 1$
 $p = \hat{c}_{2,d} (2m/h^2)^{d/2} T^{(d+2)/d} \sim \lambda_g^{-d} T$
 $p = \hat{c}_{1,d} T^{d+1} / (ch)^d \sim \tilde{\lambda}_g^{-d} T$

5.8 Aufgaben

1. Aufgabe: Ideales Fermigas

Ein Gas von Fermionen befinde sich in einem Kasten mit Volumen L^3 . Bekannterweise sind die Einteilchenzustände (bei periodischen Randbedingungen) durch Wellenvektoren $\mathbf{k} = (2\pi/L)\mathbf{z}$ mit Quantenzahlen $\mathbf{z} \in \mathbb{N}^3$ gegeben. Die zugehörigen Einteilchenenergien lauten $\epsilon_{\mathbf{z}} = \hbar^2 \mathbf{k}_{\mathbf{z}}^2 / 2m$. Die Besetzungszahl $n_{\mathbf{z}} = 0, 1$ gibt an, wieviele Fermionen sich in dem Einteilchenzustand \mathbf{z} befinden. Ein Mikrozustand $\{n\}$ hat die Teilchenzahl $N(\{n\}) = \sum_{\mathbf{z}} n_{\mathbf{z}}$ und Energie $E(\{n\}) = \sum_{\mathbf{z}} n_{\mathbf{z}} \epsilon_{\mathbf{z}}$.

- (a) Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme

$$Z(V, \beta, \mu) = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E(\{n\}) + \beta \mu N(\{n\})}$$

und das entsprechende Potential $\Omega(V, \beta, \mu) = -\beta^{-1} \ln Z(V, \beta, \mu)$. Im Limes großer Volumina können Sie $\sum_{\mathbf{z}} \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3k$ ersetzen. Begründung?

- (b) Bestimmen Sie aus Ω die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Omega$, die mittlere Energie $\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ und die Entropie $S = \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \Omega - \mu \langle N \rangle)$.
- (c) Überprüfen Sie, daß dieses Ergebnis im Limes $\mu \rightarrow -\infty$ mit dem klassischen Resultat übereinstimmt. Erinnern Sie sich zum Vergleich an Aufgabe 14, mit deren Hilfe Sie die klassische Entropie durch die Temperatur und das chemische Potential ausdrücken können.

2. Aufgabe: Zweiatomige Moleküle

Die kanonische Zustandssumme eines idealen Gases aus N zweiatomigen, heteronuklearen Molekülen () ist näherungsweise ein Produkt

$$Z = \frac{1}{N!} [z_{\text{trans}} z_{\text{rot}} z_{\text{vib}}]^N.$$

Hierbei bedeuten z_{trans} , z_{rot} bzw. z_{vib} die Beiträge der Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls.

- (a) Bestimmen Sie z_{rot} und z_{vib} mit den Rotations- und Vibrationsenergien

$$\epsilon_j^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots; \quad \epsilon_n^{\text{vib}} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Hinweis: Verwenden Sie die charakteristischen Temperaturen $\Theta_{\text{rot}} = \hbar^2 / 2Ik_B$ und $\Theta_{\text{vib}} = \hbar\omega / k_B$. Achten Sie bei der Berechnung von z_{rot} auf die $(2j+1)$ -fache Entartung der Rotationsniveaus.

- (b) Bestimmen Sie für niedrige und hohe Temperaturen im Vergleich zu Θ_{rot} und Θ_{vib} die Beiträge der Molekülrotationen und -schwingungen zur freien Energie $f(T)$ und spezifischen Wärme $C(T) = T \frac{\partial S}{\partial T}$ je Molekül. Skizzieren Sie $C^{\text{vib}}(T)$ und $C^{\text{rot}}(T)$. Hinweis: Ersetzen Sie möglicherweise bei hohen Temperaturen Summen durch Integrale! (Begründung!)
- (c) Wie lautet z_{rot} für homonukleare Moleküle ()?

3. Aufgabe: Spezifische Wärme des Festkörpers

Wir betrachten das einfachste Modell, das sogenannte Debye Modell, das den Beitrag von Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme eines Festkörpers beschreibt. In diesem Modell können solche Schwingungsanregungen als sogenannte Phononen (die der Bose-Statistik gehorchen) mit Impuls \vec{p} und Energie $\epsilon_i(\vec{p}) = c_i |\vec{p}|$ aufgefaßt werden, wobei c_i eine Schallgeschwindigkeit ist. In einem isotropen Festkörper gibt es zu jedem Impuls eine

longitudinale Phononenmode (mit Schallgeschwindigkeit c_l) und zwei transversale Moden (jeweils mit Schallgeschwindigkeit c_t). Der Phononenimpuls ist durch die Gitterkonstante a nach oben beschränkt: $|\vec{p}| \leq h/a$. Die Hamiltonfunktion lautet dann: $H = \sum_i \sum_{\vec{p}} \epsilon_i(\vec{p})$

Finden Sie die Temperaturabhängigkeit des Phononenbeitrags zur spezifischen Wärme C_V im Limes niedriger ($T \ll T_D$) und hoher ($T \gg T_D$) Temperaturen. Hierbei ist $T_D = h\bar{c}/ak_B$ die Debye Temperatur zur mittleren Schallgeschwindigkeit $3\bar{c}^{-3} = c_l^{-3} + 2c_t^{-3}$.

4. Aufgabe: Entropie eines Fermigases für tiefe Temperaturen

Berechnen Sie für das ideale Fermigas die Entropie im Grenzfall niedriger Temperaturen. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik.

5. Aufgabe: Entropie des idealen Bosegases

Berechnen Sie die Entropie S des idealen Bosegases sowie die spezifische Wärme C_v oberhalb und unterhalb des Punktes der Bosekondensation, sowie die isotherme Kompressibilität als Funktion des spezifischen Volumens $v = V/N$ in der Nähe von v_c , $v - v_c \ll v_c$. $v_c(T)$ ist der kritische Wert von v , bei dem die Bosekondensation einsetzt ($v_c = \lambda_T^3/\sigma\zeta(3/2)$).

Wenn Sie richtig gerechnet haben, ist S am Kondensationspunkt stetig und verschwindet bei $v = 0$ bzw. $T = 0$. C_v zeigt einen Sprung in der ersten Ableitung und κ_T divergiert. Betrachtet man daher die Region $v < v_c$ als neue Phase (und nicht als Mischphase von Kondensat und Gas in angeregten Zuständen), dann ist die Bosekondensation ein Phasenübergang 2. Ordnung.

Betrachtet man dagegen nur den Zustand als neue Phase, in dem alle Teilchen im Kondensat sind, (wegen des fehlenden Repulsion entspricht dieser Zustand nur dem spezifischen Volumen $v = 0$), dann ist die Bosekondensation für alle Isothermen ein Phasenübergang 1. Ordnung. Zeigen Sie, daß die Formel für den Druck des Bosegases mit endlichem Kondensatanteil $P(T) = (\sigma\zeta(5/2)/h^3)(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}$ an $T_c(v)$ die Clausius-Clapeyronsche Gleichung erfüllt.

Hinweis: $g_{3/2}(z)/g_{3/2}(1) \approx 1 - 1.36\sqrt{1-z} + O(1-z)$, wobei $g_a(z) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-a} z^n$.

6. Aufgabe: Virialsatz und Adiabaten der idealen Quantengase

In dieser Aufgabe werden einige Eigenschaften der idealen Quantengase behandelt, die unabhängig davon gelten, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

- (a) Zeigen Sie, daß aus dem großkanonischen Potential und der Inneren Energie idealer Quantengase

$$J = -pV = \mp \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln(1 \pm z e^{-\beta\epsilon_{\vec{p}}}) \quad \text{und} \quad E = \sum_{\vec{p}} \frac{\epsilon_{\vec{p}}}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_{\vec{p}}} \pm 1}$$

die Beziehung $pV = \frac{2}{d} E$ folgt, wobei $1/\beta = k_B T$, $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{1}{2m} p^2$ und $z = \exp(\mu/k_B T)$.

Hinweis: Ersetzen Sie die Summation in d Raumdimensionen durch eine Integration gemäß $\sum_{\vec{p}} \leftrightarrow \int dp p^{d-1}$.

- (b) Zeigen Sie, daß die adiabatische Kompressibilität (d.h. die Kompressibilität bei konstanter Entropie) gegeben ist durch $p\kappa_S = \frac{1}{1+2/d}$.
- (c) Zeigen Sie, daß in drei Dimensionen für isentropische Zustandsänderungen (d.h. Zustandsänderungen ohne Änderung der Entropie) eines idealen Quantengases die folgenden "Adiabatengleichungen" gelten:

$$pT^{-\frac{5}{2}} = \text{const.}, \quad VT^{\frac{3}{2}} = \text{const.}, \quad pV^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$$

Vergleichen Sie diese mit den klassischen Gleichungen.

7. Aufgabe: Pauli-Paramagnetismus

Im äußeren Magnetfeld B sind die Einteilchenenergien $\epsilon_{\vec{p},\sigma}$ der Leitungselektronen für beide Spinrichtungen $\sigma = \pm 1$ (parallel oder antiparallel zum Magnetfeld) unterschiedlich:

$$\epsilon_{\vec{p},\sigma} = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \sigma \mu_B B.$$

$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$ ist das Bohr'sche Magneton. Für die beiden Spineinstellungen ergeben sich damit unterschiedliche Besetzungszahlen $\langle n_{\vec{p},\sigma} \rangle$ bei gleichem chemischen Potential μ .

Magnetisierung und Suszeptibilität sind definiert durch

$$M = \mu_B \cdot (\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle) \quad \text{mit} \quad N_\sigma = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},\sigma}, \quad \chi = \chi(T, B) = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{T, N}.$$

- (a) Man zeige: $\chi(T, 0) = N \mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho'(\epsilon) n(\epsilon)$. Die Größen der rechten Seite beziehen sich auf den Fall $B = 0$ und sind aus der Vorlesung bekannt. $\rho(\epsilon)$ ist die Einteilchen-Zustandsdichte, $n(\epsilon)$ die Fermifunktion zum chemischen Potential μ .
- (b) Entwickeln Sie mit der in der Vorlesung angegebenen Methode $\chi(T, 0)$ bis zur Ordnung T^2 einschließlich. Die Gesamtteilchenzahl N ist dabei vorgegeben, d.h. es ist auch die Temperaturabhängigkeit von μ zu berücksichtigen. Gewinnen Sie ein explizites Ergebnis für den Fall $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m}$.

Kapitel 6

Wechselwirkende Systeme

6.1 Cluster- und Virial-Entwicklung für ein klassisches Gas

Bei der Untersuchung idealer klassischer und Quantengase traten bisher zwei fundamentale Längenskalen, nämlich der mittlere Teilchenabstand $a = (V/N)^{1/3}$ und die de Broglie-Länge $\lambda_\beta = h/(2\pi mT)^{1/2}$ auf. Diesen entsprechen die zwei fundamentalen Energieskalen T und $T(\lambda_\beta/a)^2 = 2\pi\hbar^2/(2ma^2) \sim T_c^{\text{Bose}}, \varepsilon_F$. Wir betrachten jetzt zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \sum_{i < j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j).$$

Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß die Wechselwirkungs-Energie nur vom Abstand abhängt, z.B.

$$U(\vec{r}) = U(|r|) = U(r) = \begin{cases} \infty & : r < r_0 \text{ (hard core)} \\ U_0 \ll T & : r \geq r_0 \\ 0 & : r \gg r_0 \end{cases}$$

Die Theorie des wechselwirkenden System enthält offenbar zwei neue Parameter r_0, U_0 von denen wir annehmen, daß $U_0/T \ll 1$, d.h. das System soll nur schwach wechselwirken. Zusätzlich wollen wir uns im Weiteren auf den Fall beschränken, bei dem

$$\lambda_\beta \ll r_0 \ll a$$

gilt, d.h. wir können die **Quantennatur der Objekte vernachlässigen**, müssen jedoch die Wechselwirkung berücksichtigen. Ausgangspunkt der Untersuchung ist die großkanoni-

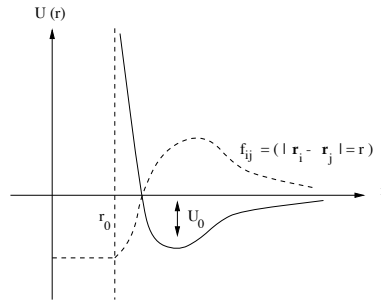


Abbildung 6-1: Wechselwirkungspotential der Gasmoleküle

sche Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z^{(gk)}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{d\Gamma}{h^{3N}} e^{-\beta(\mathcal{H}(\vec{\mathbf{X}}, N) - \mu N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^N Q(T, V, N), \quad z = e^{\beta\mu}. \end{aligned}$$

Letzteres Resultat bekommen wir nach Integration über $p_1, \dots, p_f = \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$ (vergleiche S.77). Was bleibt ist die Berechnung des **Konfigurationsintegrals**

$$Q(T, V, N) = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-\beta \sum_{i < j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}.$$

Zur Berechnung von $Q(T, V, N)$ benutzen wir die Cluster-Entwicklung von Ursell und Mayer (1939), die eine systematische Störungsentwicklung bis zu beliebig hoher Ordnung darstellt. Hierzu schreiben wir $\exp(-\beta U_{ij}) = f_{ij} + 1$, wobei wir als Abkürzung $U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = U_{ij}$ benutzt haben. Das Konfigurationsintegral läßt sich dann in der Form (bemerke: für $\beta U \rightarrow 0$ geht $f \rightarrow 0!$):

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \int_V d^3 r_1 \dots d^3 r_N \prod_{i < j} (f_{ij} + 1) \\ &= \int_V d^3 r_1 \dots d^3 r_N [1 + (f_{12} + f_{13} \dots f_{N-1, N}) \\ &\quad + (f_{12} f_{13} + \dots) + \dots] \end{aligned}$$

darstellen. Grafisch kann man die Summe wie folgt veranschaulichen: jedem Molekül wird ein Punkt i zugeordnet, jedem Faktor f_{ij} eine Verbindungslinie zwischen den Punkten i und j . Insgesamt gibt es $2^{N(N-1)/2}$ Summanden. Jede Verbindung repräsentiert den Ausdruck $\int d^3(r_i - r_j) f_{ij}$, da der Integrand nur von $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ abhängt, d.h. wir schließen die Integration mit in die graphische Darstellung ein.

Zusammenhängende Teile eines Graphen nennt man **Cluster**, Beiträge verschiedener Cluster multiplizieren sich einfach, da sie keine gemeinsamen Integrationsvariablen haben,

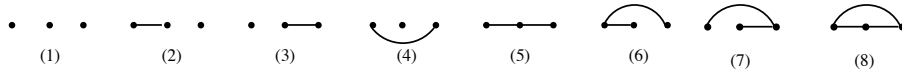


Abbildung 6-2: Grafische Darstellung des Konfigurationsintegrals im Fall $N = 3$. $Q(T, V, 3) = 1 + f_{12} + f_{23} + f_{31} + f_{12}f_{23} + f_{12}f_{31} + f_{23}f_{31} + f_{12}f_{23}f_{31}$

d.h. der Beitrag jedes Graphen faktorisiert in Beiträge von Clustern. Offenbar sind die Beiträge von topologisch äquivalenten Clustern zu Q gleich. Im obigen Beispiel für $N = 3$ sind dies jeweils die Beiträge der Diagramme (1), (2)–(4), (5)–(7) und (8). Wir betrachten deshalb im weiteren nur **topologisch verschiedene Cluster**. Die kleinsten topologisch verschiedenen Cluster sind in Bild 7.3 dargestellt. Numeriere der Index α topologisch verschiedene

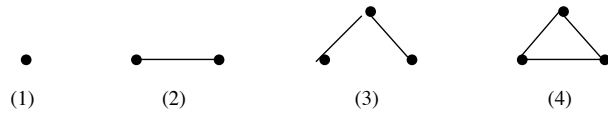


Abbildung 6-3: Topologisch verschiedene Cluster bis $N = 3$.

Cluster und enthalte der α -te Cluster l_α ($l_\alpha = 1, 2, \dots$) Punkte sowie ein N -Punkte-Graph den α -ten Cluster m_α mal ($m_\alpha = 0, 1, 2, \dots$), dann gilt

$$\sum_{\alpha} l_{\alpha} m_{\alpha} = N .$$

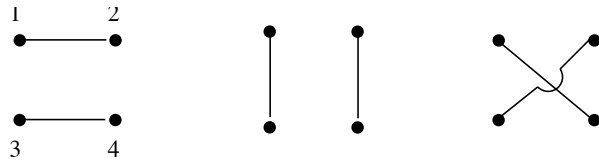


Abbildung 6-4: Topologisch äquivalente Graphen mit $N = 4$ $l_2 = 2$, $m_2 = 2$

Um die Anzahl der topologisch äquivalenten Graphen zu bestimmen vertausche man zunächst alle Teilchen. Dies ergibt $N!$ Möglichkeiten. Damit hat man aber Graphen überzählt: man erhält nämlich denselben N -Teilchen Graphen, wenn man (a) gleiche Cluster vertauscht, dies ergibt $m_\alpha!$ Möglichkeiten und (b) innerhalb eines Clusters gewisse Permutationen durchführt, die den Cluster in sich überführen. Dies ergibt $S_\alpha^{m_\alpha}$ Möglichkeiten. S_α ist die sogenannte **Symmetriezahl**, das ist die **Ordnung der Symmetriegruppe des Clusters**. Wir summieren deshalb nun nicht mehr über alle Graphen, sondern nur noch über alle topologisch verschiedenen Graphen mit dem Vorfaktor

$$\frac{N!}{\prod_{\alpha} S_{\alpha}^{m_{\alpha}} \cdot m_{\alpha}!} .$$

Das Konfigurationsintegral läßt sich damit in der Form

$$Q(T, V, N) = \sum' \frac{N!}{\prod_{\alpha} S_{\alpha}^{m_{\alpha}} m_{\alpha}!} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{m_{\alpha}} = \sum'_{\{m_{\alpha}\}} \frac{N!}{\prod_{\alpha} S_{\alpha}^{m_{\alpha}} m_{\alpha}!} \prod_{\alpha} c_{\alpha}^{m_{\alpha}}$$

schreiben, wobei \sum' die Summe über die topologisch inäquivalenten Graphen mit $\sum_{\alpha} l_{\alpha} m_{\alpha} = N$ bedeutet. Die niedrigsten **Clusterintegrale** c_i sind wie folgt definiert

$$\begin{aligned} c_1 &= \int d^3 r = V \\ c_2 &= V \int d^3 r_{12} f(r_{12}), \quad f_{12} = f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\ c_3 &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 f(|r_1 - r_2|) f(|r_2 - r_3|) \\ c_4 &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 f_{12} f_{23} f_{31} \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

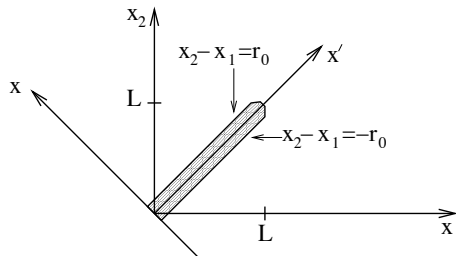
Die Integration in $c_2 = \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ läßt sich wie folgt ausführen:
Nach Einführung von Schwerpunkt- und Relativkoordinaten

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \\ \mathbf{r}' &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

($\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 = \mathbf{r}^2 + \mathbf{r}'^2$, d.h. die Transformation ist orthogonal) können wir c_2 in der Form

$$c_2 = \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \int_{V'} d^3 r' \int_{V''} d^3 r f(|\mathbf{r}|)$$

umschreiben. Die Integrationsvolumen V' und V'' ergeben sich aus folgendem Bild (wir betrachten nur den 1-dimensionalen Fall, die Dimension in $d > 1$ verläuft entsprechend.) Es gilt $0 \leq x_{1,2} \leq L$. Die Integrationsgrenzen für x und x' ergeben sich aus dem Bild. Wir



berücksichtigen nun, dass die Integration über x von Null verschiedene Beiträge nur in

dem schraffierten Bereich $-mr_0 < x < mr_0$ liefert, wobei für die Reichweite der Wechselwirkung $r_0 \ll L$ gilt, m ist von der Ordnung Eins. Tatsächlich: $f(\mathbf{r}) = e^{-\frac{U(r)}{r}} - 1$ verschwindet für $|\mathbf{r}| \gg r_0$, da dann $U(\mathbf{r})$ verschwindet. In diesem Fall können wir die Integration über x von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken, die Integration über x' läuft von 0 bis $\sqrt{2}L$. Ersetzen wir schließlich $x = \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{x}$ und $x' = \sqrt{2}\tilde{x}'$, $dx dx' = d\tilde{x} d\tilde{x}'$, dann erstreckt sich die \tilde{x}' -Integration von 0 ... L , damit wird

$$c_2 \approx \int_V d^3\tilde{r} \int_V d^3\tilde{r}' f(|\tilde{\mathbf{r}}|) = V \int_V d^3r f(|\mathbf{r}|) \quad \text{q.e.d.}$$

Damit ergibt sich

$$Z^{(gk)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{z^N}{\lambda_\beta^{3N}} \sum_{\{m_\alpha\}}' \frac{N!}{\prod_\alpha S_\alpha^{m_\alpha} m_\alpha!} \prod_\alpha c_\alpha^{m_\alpha} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_\alpha\}}' \prod_\alpha \frac{c_\alpha^{m_\alpha}}{S_\alpha^{m_\alpha} m_\alpha!} \left(\frac{z}{\lambda_\beta^3} \right)^{l_\alpha m_\alpha}.$$

Wir gehen jetzt zur Summe über alle topologisch inäquivalente Graphen ohne Nebenbedingung über (vergleiche Kapitel 5.1):

$$Z^{(gk)} = \sum_{\{m_\alpha\}} \prod_\alpha \left(\frac{z}{\lambda_\beta^3} \right)^{l_\alpha m_\alpha} \frac{c_\alpha^{m_\alpha}}{S_\alpha^{m_\alpha} m_\alpha!} = \prod_\alpha \sum_{m_\alpha=0}^{\infty} \frac{1}{m_\alpha!} \left[\left(\frac{z}{\lambda_\beta^3} \right)^{l_\alpha} \frac{c_\alpha}{S_\alpha} \right]^{m_\alpha} = e^{\sum_\alpha \left(z/\lambda_\beta^3 \right)^{l_\alpha} c_\alpha / S_\alpha}$$

und erhalten somit

$$-J = \frac{1}{\beta} \ln Z^{(gk)} = pV = \frac{1}{\beta} \sum_\alpha \left(\frac{z}{\lambda_\beta^3} \right)^{l_\alpha} \frac{c_\alpha}{S_\alpha}.$$

Hierbei wird über alle **topologisch inäquivalenten** Cluster-Graphen summiert.

Wir schreiben nun die Summe über die topologisch verschiedenen Cluster

$$-\frac{J}{NT} = \frac{pv}{T} = \frac{v}{V} \sum_\alpha \left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3} \right)^{l_\alpha} \frac{c_\alpha}{S_\alpha v^{l_\alpha}}$$

in eine Summe über alle l -Teilchen-Cluster um:

$$\frac{pv}{T} = \sum_l B_l \left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3} \right)^l$$

mit

$$B_l = \frac{1}{V} v^{1-l} \sum_{i (l_i=l)} \frac{c_i}{S_i}.$$

$$B_1 = \left(\frac{1}{V}\right) \frac{c_1}{S_1} = 1 \quad v = \frac{V}{N} \quad (\text{Abb. 7.2 : 1})$$

$$B_2 = \left(\frac{1}{V^2} N\right) \frac{1}{2} V \int d^3 r f(r) = \frac{1}{2v} \int d^3 r f(r) \quad (\text{Abb. 7.2 : 2 - 4})$$

($\sim O\left(\frac{r_0^3}{a^3}\right)$ da f dimensionslos), $S_2 = 2 = 2!$

$$B_3 = \left(\frac{N^2}{V^3}\right) \left\{ \frac{1}{2} c_3 + \frac{1}{6} c_4 \right\} \quad (\text{Abb. 7.2 : 5 - 8})$$

etc..

Der allgemeine Term B_l ist von der Ordnung $(r_0/a)^{3(l-1)}$.

Unser Ziel ist, die thermische Zustandsgleichung ($v = a^3$) in der Form

$$\frac{pv}{T} = \Phi\left(\frac{U_0}{T}, \frac{r_0^3}{v}\right)$$

aufzuschreiben, wobei Φ sich in einer Potenzreihe in $\left(\frac{r_0^3}{v}\right)$, d.h. in eine Reihe nach der Dichte $\rho \sim 1/v$ schreiben lässt. Hierzu müssen wir das chemische Potential μ eliminieren, indem wir es über die Teilchenzahl N ausdrücken.

Die Teilchenzahl folgt aus ($d\mu = T dz/z$)

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = N \sum_l B_l l \left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3}\right)^l,$$

d.h. z bestimmt sich aus (N ist noch in $v = V/N$ enthalten) der folgenden Beziehung:

$$\boxed{1 = \sum_l l B_l \left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3}\right)^l} \quad (6.1)$$

Durch **Elimination** von vz/λ_β^3 aus (6.1) erhält man eine **Entwicklung der Zustandsgleichung nach Potenzen von r_0/a** , die sogenannte **Virialentwicklung**. Zum Beispiel folgt bei Beschränkung auf $l = 1, 2$:

$$1 = 1 \frac{vz}{\lambda_\beta^3} + 2B_2 \left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3}\right)^2 \approx \frac{vz}{\lambda_\beta^3} \left(1 + c \frac{r_0^3 z}{\lambda_\beta^3}\right).$$

Mit $\frac{vz}{\lambda_\beta^3} = x$ folgt

$$x^2 + \frac{1}{2B_2} x - \frac{1}{2B_2} = 0$$

$$x = -\frac{1}{4B_2} \pm \sqrt{\frac{1}{(4B_2)^2} + \frac{1}{2B_2}} \approx 1 - 2B_2, \quad B_2 \ll 1$$

Die **Virialentwicklung** lautet dann

$$\frac{pV}{NT} = \sum_{l=1}^{\infty} A_l(T, v).$$

A_l sind die sogenannten **Virialkoeffizienten**. Diese sind von der Ordnung $(r_0/a)^{3(l-1)}$. Es gilt $A_1 = 1$; $A_2 = -B_2$ (von 2 Beiträgen); $A_3 = 4B_2^2 - 2B_3$; $A_4 = -20B_2^3 + 18B_2B_3 - 3B_4$.

Häufig wird die Virialentwicklung als Potenzreihenentwicklung in $(N/V)\lambda_\beta^3$ geschrieben, was irreführend ist.

Wir betrachten jetzt die niedrigste nichttriviale Ordnung der Virialentwicklung

$$\frac{pV}{NT} = 1 - B_2 = 1 - \frac{1}{2v} \int d^3r f(r).$$

Zur Berechnung des Integrals nehmen wir eine spezielle Potentialform an

$$U(r) = \begin{cases} +\infty & : r < r_0 \\ -U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & : r > r_0. \end{cases}$$

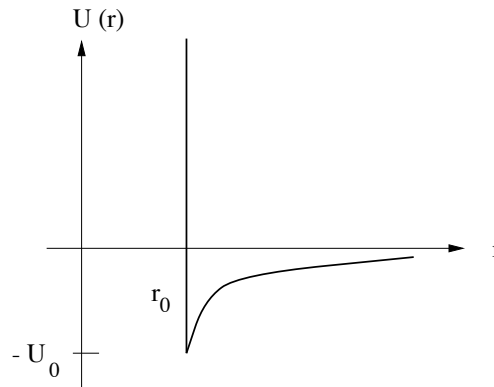


Abbildung 6-5: Potential $U(r)$

Sei ferner $U_0 \ll T$, dann erhalten wir

$$\begin{aligned} \int d^3r f(r) &= 4\pi \int_0^{\infty} r^2 dr \left(e^{-\frac{U(r)}{T}} - 1 \right) \approx \\ &\approx 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr (-1) + 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 dr \frac{U_0}{T} \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \approx -\frac{4\pi}{3} r_0^3 \left(1 - \frac{U_0}{T}\right) \end{aligned}$$

und damit die gewünschte Form der thermischen Zustandsgleichung

$$\frac{pv}{T} = \left(1 + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{r_0}{a}\right)^3 \left(1 - \frac{U_0}{T}\right)\right) \equiv f\left(\frac{U_0}{T}, \frac{r_0^3}{v}\right).$$

Eine kleine Umformung ergibt:

$$v \left(p + \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{r_0^3}{v^2} U_0 \right) = T \left(1 + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{r_0}{a} \right)^3 \right) \approx \frac{T}{1 - (2\pi/3)(r_0/a)^3},$$

dies ist die Van-der-Waals-Gleichung

$$\left(p + \frac{2\pi U_0 r_0^3}{3 v^2} \right) \left(v - \frac{2\pi}{3} r_0^3 \right) = T$$

oder

$$\left(p + \frac{A}{v^2} \right) (v - B) = T.$$

mit $A = (2\pi/3)U_0 r_0^3$, $B = (2\pi/3)r_0^3$, die wir bereits in Abschnitt ?? diskutiert haben. Wir können diese Gleichung auch in der Form

$$pv \left(1 + \frac{2\pi U_0 r_0^3}{3 pv v} \right) \left(1 - \frac{2\pi r_0^3}{3 v} \right) = T$$

schreiben, in der die Korrekturen zur idealen Gas-Gleichung besonders klar sichtbar werden. Für $r_0 \ll a (= v^{1/3})$ und $U_0 \lesssim pv \approx T$ sind die Korrekturen offenbar klein und die oben beschriebene Entwicklung ist gerechtfertigt.

6.2 Die Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus

Wir haben bisher nicht bzw. schwach wechselwirkende Systeme untersucht. In diesem Abschnitt betrachten wir ein System mit starker Wechselwirkung. Solche Systeme sind i.a. nicht exakt lösbar. Die einfachste **nichttriviale Näherungsmethode** zur Lösung von stark wechselwirkenden Systemen ist die Molekularfeld- oder Mean-Field-Theorie, die ihrer Struktur nach eine **selbstkonsistente Theorie** ist. Hierbei wird das Gesamtsystem in ein kleines Untersystem und den Rest aufgeteilt. Die Wechselwirkung zwischen Untersystem und Rest wird durch die Wirkung eines mittleren Feldes, das durch Mittelung über das Restsystem bestimmt wird, beschrieben.

Wir betrachten als Beispiel den **Ising-Ferromagneten**, der durch den Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i H_i S_i$$

definiert ist. Das magnetische Feld H_i enthält schon das Dipolmoment der Spins, d.h. $H_i = \mu_B B_i$, B_i ist das wahre Feld. S_i, S_j sind Ising-Spins ($S_i = \pm 1$) auf einem Gitter, $J_{ij} \geq 0$. Für $H_i \equiv 0$ ist der **Grundzustand** durch $S_i = 1 \forall i$ (oder $S_i = -1 \forall i$) gegeben, dieser wird bei $T = 0$ eingenommen und hat die Gesamtmagnetisierung $\mathbf{M} = \sum_i \langle S_i \rangle / V = \pm N/V$.

Bei sehr hohen Temperaturen $T \gg J_{ij}$ wird der Energieunterschied zwischen der Parallel- und der Antiparallelstellung unbedeutend und das System wird den Zustand maximaler Unordnung (und Entropie) einnehmen, dem entspricht $\mathbf{M} = 0$. Dies ist der Fall schwacher Wechselwirkung. Durch Absenken der Temperatur erreicht man dann den Fall starker Wechselwirkung $J_{ij} \gtrsim T$.

In der einfachsten Form der **Molekularfeldnäherung** (MFA) besteht das Untersystem aus einem einzelnen Spin, entsprechend dem oben gesagten wird \mathcal{H} durch den Molekularfeld-Hamiltonian \mathcal{H}^{MF} ersetzt

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^{\text{MF}} = - \sum_i S_i (H_i + \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle) + \text{const.}$$

Dies kann wie folgt gerechtfertigt werden. Wir zerlegen S_i in seinen Mittelwert plus eine Fluktuation δS_i

$$S_i = \langle S_i \rangle + \delta S_i,$$

wobei wir nur die quadratischen Terme in δS_i im Hamiltonian vernachlässigen

$$S_i S_j = S_i \langle S_j \rangle + S_j \langle S_i \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \delta S_i \delta S_j$$

Diese Terme beschreiben simultane Abweichungen $\delta S_i, \delta S_j$ von den Mittelwerten $\langle S_i \rangle, \langle S_j \rangle$ an verschiedenen Gitterpunkten i und j . Die durch solche Terme beschriebenen **Korrelationseffekte** werden in der Molekularfeldnäherung also vernachlässigt. Der Hamiltonian in MFA lautet damit

$$\mathcal{H}^{\text{MF}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle - \sum_i H_i^{\text{MF}} S_i$$

mit dem Molekularfeld

$$H_i^{\text{MF}} = H_i + \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle.$$

Im Rahmen der Molekularfeldnäherung ersetzen wir also \mathcal{H} durch \mathcal{H}^{MF} .

Die Berechnung der Zustandssumme ist für dieses Ein-Spin-Problem elementar. Wir erhalten für die **magnetische freie Enthalpie** (diese Bezeichnung liegt nahe, weil hier, ähnlich

zur Situation bei Gasen, die intensive Variable H_i (dort p) vorgegeben ist).

$$\mathcal{G}(T, \{H_i\}, \{\langle S_i \rangle\}) = -T \ln Z = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle - T \sum_l \ln \left[2 \cosh \left[\frac{1}{T} (H_l + \sum_j J_{lj} \langle S_j \rangle) \right] \right].$$

Tatsächlich ist \mathcal{G} noch nicht die thermodynamisch korrekte freie Enthalpie, da sie außer von den H_i von den Parametern $\langle S_i \rangle$ abhängt. Der Mittelwert $\langle S_i \rangle$ lässt sich elementar berechnen, da alle Spins entkoppelt sind:

$$\langle S_i \rangle = \tanh \frac{1}{T} (H_i + \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle) \quad (6.2)$$

Diese Gleichung für die N Erwartungswerte $\langle S_i \rangle$, $i = 1 \dots N$, ist selbstkonsistent zu lösen.

Das gleiche Resultat erhält man, wenn man das Minimum von \mathcal{G} berechnet

$$0 = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \langle S_i \rangle} = \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle - \sum_l \left(\tanh \frac{1}{T} (H_l + \sum_j J_{lj} \langle S_j \rangle) \right) J_{li}.$$

Nach Multiplikation mit dem Element J_{ri}^{-1} der zu \mathbf{J} inversen Matrix \mathbf{J}^{-1} und Summation über i folgt die vorangegangene Beziehung zwischen H_i , T und den $\langle S_i \rangle$. Die wahre freie Enthalpie $G(T, \{H_i\})$ folgt durch Einsetzen dieses Resultats in $\mathcal{G}(T, \{H_i\}, \{\langle S_i \rangle\})$. Existieren mehrere Lösungen von (6.2), dann ist die mit dem minimalen Wert von \mathcal{G} die physikalisch realisierte.

Der Vollständigkeit halber berechnen wir noch die **freie Energie**. Hierzu benutzen wir (6.2) und drücken H_i über $\langle S_i \rangle$ aus.

$$\begin{aligned} F(T, \{\langle S_i \rangle\}) &= G(T, \{H_i\}) + \sum_i H_i \langle S_i \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle - TN \ln 2 + \frac{1}{2} T \sum_i \ln (1 - \langle S_i \rangle^2) + \sum_i m_i T \operatorname{arctanh}(\langle S_i \rangle) \\ &\approx -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle - TN \ln 2 + \frac{1}{2} T \sum_i \left(\langle S_i \rangle^2 + \frac{1}{6} \langle S_i \rangle^4 \right). \end{aligned}$$

Tatsächlich hat (6.2) eine überraschend große Anzahl von (i.a. räumlich inhomogenen Lösungen). Wir wollen aber annehmen, daß bei freien Randbedingungen und $H_i = H$, $J_{ij} = J(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) > 0$ die minimale freie Energie durch die homogene Lösung $\langle S_i \rangle = m$, $\forall i$ gegeben ist (man kann das zeigen).

Gleichung (6.2) nimmt dann die Form

$$h + \frac{T_c}{T} m = \operatorname{arctanh} m \approx m + \frac{m^3}{3} + \frac{m^5}{5} + \dots \quad (6.3)$$

an. Hier haben wir $h = H/T$ und $T_c = \sum_j J_{ij}$ eingeführt.

Wir betrachten zunächst den Fall $h = 0$, dann ist $m = 0$ immer eine Lösung von (6.3). Daneben existieren für $T < T_c$ zwei weitere Lösungen $\pm m_0$, die für $m \ll 1$ sich in der Form

$$m_0^2 \approx 3 \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right), \quad T < T_c$$

schreiben lassen (am einfachsten benutzt man zur Lösung von (6.3) eine grafische Darstellung bei der man die linke und die rechte Seite über m aufträgt und die Schnittpunkte der Kurven diskutiert).

Man überzeugt sich überdies, daß m_0 die Lösung ist, die für $T < T_c$ \mathcal{G} minimiert: Für $m = 0$ ist $\mathcal{G}(T, 0, 0) = -TN \ln 2$ während für $m \ll 1$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(T, 0, m) &= \frac{1}{2} NT_c m^2 - TN \ln 2 \cosh \frac{T_c}{T} m \\ &\approx -TN \ln 2 - \frac{NT_c}{2} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) m^2 + \frac{NT}{12} \left(\frac{T_c}{T} m \right)^4 \end{aligned}$$

folgt. Hierbei haben wir

$$\ln \cosh x \approx \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^4}{8} = \frac{x^2}{2} - \frac{1}{12} x^4$$

benutzt. Einsetzen von m_0^2 ergibt

$$G(T, 0) \equiv \mathcal{G}(T, 0, m_0) \simeq -TN \ln 2 - \frac{3}{4} T_c N \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)^2 < \mathcal{G}(T, 0, 0).$$

Welche der beiden Lösungen $m_0 = \pm \sqrt{3(T_c/T - 1)}$ ausgewählt wird, hängt von dem Anfangszustand unseres System ab.

Im endlichen Feld läßt sich die Lösung $m(H)$ analog aus (6.3) erhalten. Insbesondere folgt für $T = T_c$ und $h \ll 1$

$$h \approx m^3/3$$

Die magnetische isotherme Suszeptibilität $\chi = (\partial m / \partial h)_{h=0, T}$ folgt aus Differentiation von (6.3) nach m . Wir erhalten

$$\chi^{-1} \approx 1 - \frac{T_c}{T} + m_0^2.$$

Für $T \gtrless T_c$ folgt mit $m_0 = 0$ bzw m_0^2

$$\chi = \begin{cases} (1 - T_c/T)^{-1} & , \quad T > T_c \\ (1/2)(T_c/T - 1)^{-1} & , \quad T < T_c. \end{cases}$$

Durch Differentiation von $\mathcal{G}(T, 0, m_0) \equiv G(T, 0)$ nach T erhält man an T_c keinen Entropiesprung, wohl aber einen Sprung in der Wärmekapazität s.o. $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$

$$\Delta C_{H=0} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{T=T_{c+}} + T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{T=T_{c-}} \approx -\frac{3}{2}N,$$

d.h. der Phasenübergang ist von 2. Ordnung.

Wir wollen jetzt noch eine räumlich **inhomogene** Situation untersuchen, indem wir annehmen, daß H_i vom Gitterplatz abhängt. Wir entwickeln wieder die rechte Seite von (6.2) für kleine h_i und m_i . Wir beginnen zunächst mit dem Fall $T > T_c$:

$$m_i \approx h_i + \sum_j J_{ij} m_j \frac{1}{T}$$

Zur Vereinfachung ist es jetzt zweckmäßig anzunehmen, daß

$$J_{ij} = \begin{cases} J & : \quad i, j \quad \text{nächste Nachbarn} \\ 0 & : \quad \text{sonst} \end{cases}$$

gilt. Weiter schreiben wir explizit m_i als $m(\mathbf{r}_i)$ etc.. Dann erhalten wir

$$m(\mathbf{r}_i) = h(\mathbf{r}_i) + \frac{J}{T} \sum_{\langle j \neq i \rangle} (m(\mathbf{r}_i) + m(\mathbf{r}_j) - m(\mathbf{r}_i)).$$

oder mit $Jz = T_c$, $z = 2d$ ist die Zahl der nächsten Nachbarn

$$m(\mathbf{r}_i) \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) = h(\mathbf{r}_i) + \frac{J}{T} \{ m(\mathbf{r}_i + a\mathbf{e}_1) + m(\mathbf{r}_i - a\mathbf{e}_1) - 2m(\mathbf{r}_i) + \\ + \dots + m(\mathbf{r}_i + a\mathbf{e}_d) + m(\mathbf{r}_i - a\mathbf{e}_d) - 2m(\mathbf{r}_i) \}$$

Wir gehen jetzt zu einer Kontinuumsbeschreibung über ($\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}$), die Ausdrücke in den geschweiften Klammern lassen sich dann als 2. Ableitungen schreiben

$$m(\mathbf{r}) \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) = h(\mathbf{r}) + \frac{J}{T} \Delta m(\mathbf{r})$$

Für $T = T_c$ ist dies gerade die Poissongleichung. Mit $h(\mathbf{r}) = h\delta(\mathbf{r})$ hat diese die Lösung

$$m(\mathbf{r}) = \frac{h}{4\pi r} \frac{T}{J}, \quad r \gg a.$$

Die Beschränkung auf $r \gg a$ folgt aus der Benutzung der Kontinuumsnäherung. Für $T > T_c$ folgt

$$m(\mathbf{r}) = \frac{h}{4\pi r} \frac{T}{J} e^{-r/\xi}$$

mit $\xi^2 \approx J/[T(1 - (T_c/T))]$. ξ ist die sogenannte **Korrelationslänge**, die an T_c divergiert. Regionen mit linearen Ausdehnungen $L \gg \xi$ sind oberhalb von T_c nicht korreliert.

Die entsprechende Rechnung unterhalb von T_c verläuft ähnlich.

Wir weisen abschließend darauf hin, daß die Resultate der MF-Theorie für ein Isingssystem mit **unendlicher** Reichweite, $J_{ij} = J/N \quad \forall i, j$, exakt werden.

Die soeben erhaltenen Potenzgesetze lassen sich durch Einführung sogenannter **kritischer Exponenten** verallgemeinern. Dazu ist es zweckmäßig, die **reduzierte Temperatur** $\tau = (T - T_c)/T_c$ einzuführen. Die kritischen Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sind dann wie folgt definiert

$$h = 0 \quad , \quad \begin{cases} C \sim |\tau|^{-\alpha} & , \quad (\alpha_{MF} = 0) \\ m_0 \sim |\tau|^\beta & , \quad (\beta_{MF} = 1/2) \\ \chi \sim |\tau|^{-\gamma} & , \quad (\gamma_{MF} = 1) \\ \xi \sim |\tau|^{-\nu} & , \quad (\nu_{MF} = 1/2) \end{cases}$$

$$T = T_c \quad , \quad m_0 \sim h^{1/\delta} \quad , \quad (\delta_{MF} = 3).$$

Zwischen den kritischen Exponenten lassen sich allein aufgrund thermodynamischer Relationen Ungleichungen herleiten, die jedoch immer (bis auf pathologische Fälle) in ihrem Grenzfall (d.h. in Form einer Gleichung) erfüllt sind. Zum Beispiel gelten

$$\begin{aligned} \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \\ \beta\delta &= \beta + \gamma \\ \nu d &= 2 - d \end{aligned}$$

etc. (Vergleiche Standardwerke zur Theorie der Phasenübergänge!) Tatsächlich werden für viele magnetische Systeme experimentell sehr ähnliche Werte beobachtet

$$\alpha_{\text{exp}} \approx 0, \quad \beta_{\text{exp}} \approx \frac{1}{3}, \quad \gamma_{\text{exp}} \approx \frac{4}{3}, \quad \delta_{\text{exp}} \approx 5,$$

die doch erheblich von den oben gefundenen Werten der MF-Theorie abweichen. Außerdem hängen – im Gegensatz zu den MF-Werten – die kritischen Exponenten von der Raumdimension ab. Onsagers berühmte exakte Lösung des 2-dimensionalen Isingmodells ergab

$$\alpha_{2D} = 0 \text{ (log)}, \quad \beta_{2D} = \frac{1}{8}, \quad \gamma_{2D} = \frac{7}{4}, \quad \delta_{2D} = 15.$$

Ein weiterer Nachteil der MF-Theorie besteht darin, daß sie immer einen Phasenübergang liefert, unabhängig von der Dimension des Systems. Man kann sich jedoch leicht überlegen, daß in $d = 1$ Dimensionen bei allen endlichen Temperaturen keine spontane Magnetisierung auftreten kann. Hierzu betrachten wir eine Spinkette mit N Spins. Der Grundzustand ist zweifach entartet, $S_i = \pm 1 \quad \forall i$.

Wir wollen jetzt zeigen, dass bei allen endlichen Temperaturen die Magnetisierung verschwindet. Zur Probe zerlegen wir den zunächst angenommenen (die Mean-Field-Näherung legt das nahe) ferromagnetischen Zustand in $n + 1$ Domänen endlicher Ausdehnung, in denen die Spins parallel sind (mit alternierendem Vorzeichen) und wir pro Spinpaar die Energie $-J$ gewinnen. Am Rand der Domäne springt der Spin jeweils von $+1$ auf -1 bzw. von -1 auf $+1$, dies kostet die Energie $2J$.

Bei n Domänenwänden im System ist deren freie Energie durch

$$F = E - TS = 2Jn - T \ln \binom{N+1}{n}$$

gegeben. $\binom{N+1}{n}$ ist die Zahl der Möglichkeiten, n Wände in den $(N+1)$ Zwischenräumen den Spins zu plazieren. Mit Hilfe der Stirlingschen Formel ersetzen wir

$$\ln \binom{N+1}{n} = (N+1) \ln(N+1) - n \ln n - (N+1-n) \ln(N+1-n).$$

Die mittlere Zahl der Wände folgt aus $\frac{\partial F}{\partial n} = 0$ und ergibt für den mittleren Abstand l zwischen zwei Wänden ($N \gg 1$)

$$l = \frac{Na}{m} \approx a \left(e^{\frac{2J}{T}} + 1 \right).$$

Da dieser für alle endlichen Temperaturen auch endlich ist, folgt, dass die mittlere Magnetisierung in thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ verschwindet. (Versuchen Sie, dieses Argument in $d = 2$ zu wiederholen!)

6.3 Die Renormierungsgruppenmethode

Wir hatten im letzten Abschnitt gesehen, daß die MF-Approximation, die die Korrelationen in den Abweichungen der Spins von ihren Mittelwerten vernachlässigt, in einigen wichtigen Aspekten Artefakte liefert, nämlich einen Phasenübergang in $d = 1$ Dimensionen und kritische Exponenten, die nicht von der Dimension abhängen und z.B. in $d = 2$ Dimensionen beträchtlich von Onsagers exakten Werten abweichen.

Wir wollen jetzt eine ebenfalls approximative Methode benutzen, die der MF-Approximation durch die Berücksichtigung von Korrelationseffekten überlegen ist: die **Renormierungsgruppen(RG)-Methode**. Grundidee aller RG-Verfahren ist die sukzessive Eliminierung von Freiheitsgraden durch eine partielle Ausführung der Spur bei der Berechnung der Zustandssumme

$$Z = \text{Sp} \exp -\mathcal{H}/T.$$

Wir führen die Methode hier direkt am Beispiel der besonders einfachen **Migdal-Kadanoff-Ortsraumrenormierung** vor. Wir betrachten dazu ein Isingmodell mit der Kopplung J nur

zwischen den nächsten Nachbarn auf einem d -dimensionalen hyperkubischen Gitter mit der Gitterkonstanten a :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j$$

$\sum_{\langle ij \rangle}$ steht für die Summation über Paare nächster Nachbarn. Es ist zweckmäßig statt J die Kopplungskonstante $K = J/T$ im Weiteren zu betrachten, da nur K in der Zustandssumme

$$Z = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} e^{-K \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j} = \sum_{\{S\}} \prod_{\langle ij \rangle} e^{-K S_i S_j}$$

auftritt. Das RG-Verfahren läßt sich nun in folgende Schritte zerlegen.

1. Wir verschieben jeweils $(b-1)$ Kopplungen K_α (wir verallgemeinern unser Modell von Anfang an auf den Fall, daß die Kopplung vom Richtungsindex abhängt) in den Richtungen $\alpha = 2, \dots, d$, so daß $(b-1)$ Spins in 1-Richtung nun nurmehr untereinander gekoppelt sind (vergleiche Bild 7.6 a) und f), für den Fall $b = 2$). Damit vergrößern sich die Bindungen in die Richtungen $\alpha = 2, \dots, d$ um den Faktor b . Wir müssen deshalb die Kopplungskonstanten mit dem Richtungsindex α indizieren. Nach dem 1. Schritt erhalten wir also als neue Kopplungskonstante K'_α

$$K'_1 = K_1$$

$$K'_\alpha = bK_\alpha \quad \alpha = 2, \dots, d$$

2. Wir eliminieren jetzt die "Zwischenspins", die jeweils nur noch 2 nächste Nachbarn haben. Wir beginnen wieder mit dem Fall von drei Spins S_1, S_2, S_3 , von denen S_2 nur mit S_1 und S_3 gekoppelt sind. Wir eliminieren jetzt den Spin S_2 aus Z . Dies läuft auf die Auswertung von

$$\sum_{S_2 = \pm 1} e^{K'_1 S_1 S_2 + K'_1 S_2 S_3} = e^{K'_1(S_1 + S_3)} + e^{-K'_1(S_1 + S_3)} \equiv e^{K''_1 S_1 S_3 + C}$$

hinaus. Wir haben rechts den resultierenden Ausdruck wieder in Form einer 2-Spin-Wechselwirkung zwischen S_1 und S_3 mit einer neuen Kopplungskonstanten K''_1 sowie einem Beitrag $-T \cdot C$ zur freien Energie geschrieben.

Mit der Wahl $S_1 = S_3 = \pm 1$ folgt $\exp(2K'_1) + \exp(-2K'_1) = \exp(K''_1 + C)$ während die Wahl $S_1 = -S_3 = \pm 1$ $2 \exp(0) = \exp(-K''_1 + C)$ liefert. Dies ergibt $\cosh(2K'_1) = \exp(2K''_1)$ und $4 \cosh(2K'_1) = \exp(2C)$ oder $K''_1 = (1/2) \ln \cosh 2K'_1$.

Es ist zweckmäßiger, diese Relation in der Form $\tanh K''_1 = \tanh^2 K'_1$ zu schreiben, denn es gilt

$$\begin{aligned} \tanh K''_1 &= \frac{\sqrt{\cosh 2K'_1} - 1 / \sqrt{\cosh 2K'_1}}{\sqrt{\cosh 2K'_1} + 1 / \sqrt{\cosh 2K'_1}} = \frac{\cosh^2 2K'_1 - 1}{\cosh^2 2K'_1 + 1} \\ &= \frac{\sinh^2 K'_1 + \cosh^2 K'_1 - 1}{\sinh^2 K'_1 + \cosh^2 K'_1 + 1} = \frac{2 \sinh^2 K'_1}{2 \cosh^2 K'_1}. \end{aligned}$$

Das Resultat läßt sich auf den Fall der Elimination von $(b - 1)$ "Zwischenspins" verallgemeinern. Dies ergibt als Resultat des 2. Schritts der RG-Transformation (Bild 7.6 c)

$$\begin{aligned} \tanh K_1'' &= (\tanh K_1')^b \\ K_\alpha'' &= K_\alpha' = bK_\alpha, \quad \alpha = 2 \dots d. \end{aligned}$$

Man sieht dies am Beispiel von $b = 4 = 2 \cdot 2$ am leichtesten. Von 5 hintereinanderliegenden Spins eliminiert man zunächst die Spins 2 und 4, dies gibt eine effektive Kopplung zwischen den Spins 1 und 3, bzw. 3 und 5. Anschließend eliminiert man Spin 3 auf die gleiche Weise.

3. Wir wiederholen jetzt die Schritte 1. und 2. für die Richtung $\alpha = 2$, dies ergibt (Bild 7.6 (d))

$$\begin{aligned} K_1''' &= bK_1'' \\ \tanh K_2''' &= \tanh^b K_2'' \\ K_\alpha''' &= bK_\alpha'', \quad \alpha = 3 \dots d. \end{aligned}$$

4. Wir wiederholen jetzt die Schritte 1. und 2. für die restlichen Richtungen $\alpha = 3 \dots$ bis $\alpha = d$. Wir erhalten damit für die Kopplungskonstante in α -Richtung:

$$K_\alpha''' = b^{d-\alpha} \operatorname{arctanh} [\tanh (b^{\alpha-1} K_\alpha'')]^b. \quad (6.4)$$

Als Resultat der 4 Schritte haben wir wieder ein Isingmodell auf einem hyperkubischen Gitter erhalten, diesmal mit der Gitterkonstanten $b a$ und der Kopplungskonstanten K_α''' . Es bleibt zu bemerken, daß die approximative Rekursionsformel (6.4) auf bestimmten hierarchischen Gittern (sogenannten Berkgittern) exakt wird.

Wir können jetzt das Verfahren der Schritte 1–4 immer wieder wiederholen, nach n Wiederholungen hat das Gitter die Gitterkonstante $\tilde{a} = b^n a$ und die Kopplungskonstante

$$K_\alpha(b\tilde{a}) = b^{d-\alpha} \operatorname{arctanh} \left[\tanh (b^{\alpha-1} K_\alpha(\tilde{a})) \right]^b \quad (6.5)$$

Beginnen wir mit einer Kopplungskonstanten K , dann wird unter wiederholter Transformation (6.5) $K_\alpha(\tilde{a})$ für $K < K_c$ nach $K_1^* = 0$ und für $K > K_c$ nach $K_2^* = \infty$ iteriert. Beginnen wir mit $K = K_c$, dann ist auch $K(\tilde{a}) = K_c$. Die drei Fixpunkte der Transformation beschreiben offenbar die paramagnetische ($K_1^* = 0$), bzw. die ferromagnetische Phase ($K_2^* = \infty$). $K_3^* = K_c = J/T_c$ entspricht dem Phasenübergangspunkt.

Zur weiteren analytischen Auswertung betrachten wir den Skalenfaktor $b = 1 + \delta b$ und die Dimension formal als nichtganzzahlige kontinuierliche Variable. Dann können wir mit $b\tilde{a} = (1 + \delta b)\tilde{a} = \tilde{a} + \delta\tilde{a}$ (6.5) nach \tilde{a} differenzieren. Ein einfache, aber etwas mühselige Rechnung liefert die sogenannte **RG-Flußgleichung** für die Kopplungskonstante $K_\alpha(\tilde{a}) \equiv K(\tilde{a}) \forall \alpha$

$$\frac{\partial K(\tilde{a})}{\partial \ln \tilde{a}} = (d-1)K(\tilde{a}) + \frac{1}{2} (\sinh 2K(\tilde{a})) \ln (\tanh K(\tilde{a})) \equiv \beta(K(\tilde{a}))$$

Die rechte Seite (die sogenannte β -Funktion) beschreibt die Änderung der Kopplungskonstanten unter der RG-Transformation.

Eine qualitative Diskussion der Flußgleichung liefert folgenden Befund:

$$\beta(K) \approx \begin{cases} K(d-1 + \ln K) & , \quad K \ll 1 \\ (d-1)K - 1/2 & , \quad K \gg 1 \end{cases}$$

denn:

$$\begin{aligned} \ln(\tanh K) &\sim \ln K_1 \sinh 2K \sim 2K, \quad K \ll 1 \\ \frac{1}{2} \sinh(2K) \ln \tanh K &= \frac{1}{2} \sinh(2K) \ln \frac{1 - e^{-2K}}{1 + e^{-2K}} \\ &\approx -\frac{1}{4} e^{2K} (1 - e^{-4K}) e^{-2K} \cdot 2 = -\frac{1}{2}, \quad K \gg 1 \end{aligned}$$

Für $(d-1) \ll 1$ folgt daher $K_c \approx 1/(2(d-1))$ oder $T_c \approx 2(d-1)J$, in Übereinstimmung mit unserem Domänen-Argument aus 7.2, nachdem es in einer Dimension keinen Phasenübergang geben sollte.

Wir hatten in 6.2 gesehen, dass in $d = 1$ im Isingmodell der ferromagnetische Grundzustand bei endlichen Temperaturen in einen Multidomänenzustand zerfällt, der Abstand der Domänenwände ist von der Ordnung $l \approx ae^{2J/T}$ für $T \rightarrow 0$. Das System ordnet sich erst bei $T = 0$, l kann man als Korrelationslänge betrachten, die also exponentiell in $T - T_c$ divergiert

$$\xi \approx l \approx a^{2J/(T-T_c)}, \quad T_c = 0. \quad (6.6)$$

Bisher haben wir immer ein Potenzgesetz für die Korrelationslänge angenommen (und auch erhalten)

$$\xi \approx a \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right)^{-\nu}, \quad K_c = J/T_c.$$

Wir können aber tatsächlich eine Limesdarstellung für die Exponentialfunktion angeben:

$$y = e^x = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (1 + \epsilon x)^{1/\epsilon}. \quad (6.7)$$

Mit

$$\epsilon = d - 1 = \frac{1}{\nu}, \quad T_c = 2(d-1)J, \quad x = \frac{2J}{T - T_c} \quad (6.8)$$

und unseren Ergebnissen der Renormierungsgruppe folgt, dass sich die Korrelationslänge für kleine $\epsilon = d - 1$ tatsächlich in der Form

$$\xi \approx a(1 + \epsilon x)^{1/\epsilon} \sim \left(1 + \frac{T_c}{T - T_c} \right)^\nu \quad (6.9)$$

darstellen läßt. Im Limes $\epsilon \rightarrow 0$, d.h. $d \rightarrow 1$ folgt aus (6.8) und (6.9) tatsächlich (6.6).

Für $d = 2, 3$ und 4 ergeben die Nullstellen der β -Funktion $K_c = 0.441$, $K_c = 0.140$ bzw. $K_c = 0.05$.

Für $d = 2$ sind zum Vergleich der exakte Wert $K_c = (1/2) \ln(1 + \sqrt{2}) \simeq 0.441$ (!) und der Wert der MF-Theorie $K_c^{\text{MF}} = 0.25$, d.h. die MF-Theorie überschätzt T_c und damit die Tendenz zur Ordnung.

Wir wollen jetzt den Fluß der Kopplungskonstanten in der Nähe des instabilen Fixpunktes $K_3^* = K_c$ untersuchen. Für $|K - K_c| \ll K_c$ können wir $\beta(K)$ linearisieren

$$\frac{\partial K}{\partial \ln \tilde{a}} = \beta(K_c) + \beta'(K_c)(K - K_c) + O((K - K_c)^2)$$

und mit $\beta(K_c) = 0$ läßt sich diese Gleichung elementar integrieren. Mit $K(a) = K$ und $K(\xi) \approx 0$ (wir betrachten den Fall $K < K_c$, d.h. $T > T_c$) folgt

$$\int_K^0 \frac{dK}{K - K_c} = \int_a^\xi \beta'(K_c) d \ln \tilde{a}$$

oder

$$\xi = a \left(\frac{K_c}{K_c - K} \right)^{1/\beta'(K_c)} = a \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^\nu$$

d.h. $\nu = 1/\beta'(K_c)$.

Für $d - 1 \ll 1$ finden wir $\nu \approx 1/(d - 1)$. In $d = 2, 3, 4$ gibt die Migdal-Kadanoff-Methode $\nu = 1.33$, $\nu = 1.05$ und $\nu = 1.01$, während Onsagers exakte Lösung in $d = 2$ $\nu = 1$ ergibt. Man kann zeigen, daß in $d = 4$ Dimensionen ν seinen MF-Wert $\nu = 1/2$ annimmt, d.h. die hier vorgestellte Methode überschätzt systematisch die Werte für den Exponenten ν , sie liefert aber den richtigen Trend in der Abhängigkeit der Exponenten von d sowie das Verschwinden des Phasenübergangs in $d = 1$.

6.4 Aufgaben

1. Aufgabe: Reales Gas

Für ein reales Gas niedriger Dichte kann die Zustandsgleichung durch eine Entwicklung nach der Dichte erhalten werden (Virialentwicklung). In niedrigster, über das ideale Gas hinausgehender Ordnung ergibt sich

$$PV = Nk_B T \left(1 + B(T) \frac{N}{V} \right)$$

(a) Zeigen Sie, daß die Wärmekapazität die Form

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B - \frac{N^2 k_B}{V} \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{d}{dT} B(T) \right)$$

haben muß.

Hinweis: Verwenden Sie, daß das reale Gas im Limes $V \rightarrow \infty$ ideal wird. Betrachten Sie $(\partial C_V / \partial V)_T$.

(b) Berechnen Sie die Energie $E(T, V)$ und die Entropie $S(T, V)$.

(c) Welche Bedingungen muß die Funktion $B(T)$ erfüllen, damit das Gas stabil ist?

2. Aufgabe: Van der Waals Gas

Die Zustandsgleichung eines realen Fluidums sei über einen weiten Temperaturbereich gut durch die van der Waals Beziehung

$$P(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

wiedergegeben, wobei $v = V/N$ und $a, b > 0$.

- (a) Diskutieren Sie die Isothermen im (P, v) -Diagramm. Eine der Isothermen (bei $T = T_c$) besitzt einen Sattelpunkt (bei $v = v_c$ und $P = P_c$). Bestimmen Sie die Parameter v_c , P_c und T_c dieses kritischen Punktes.
- (b) Bestimmen Sie die isotherme Kompressibilität für festes $v = v_c$ als Funktion der Temperatur. Wie verhält sie sich bei T_c ?
- (c) Bestimmen Sie den Verlauf des Zweiphasengebietes in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes mit Hilfe der Maxwell-Konstruktion. Entwickeln Sie dazu die Zustandsgleichung soweit wie erforderlich nach kleinen Abweichungen der Temperatur und des Volumens von den kritischen Werten.

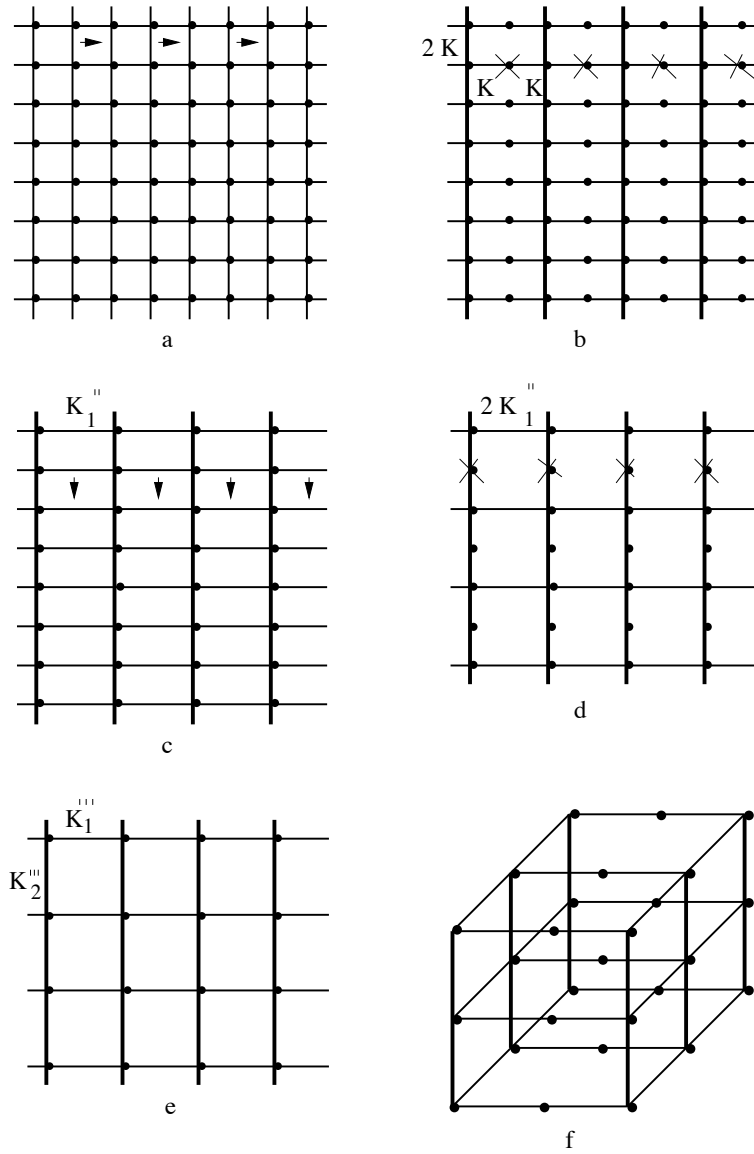
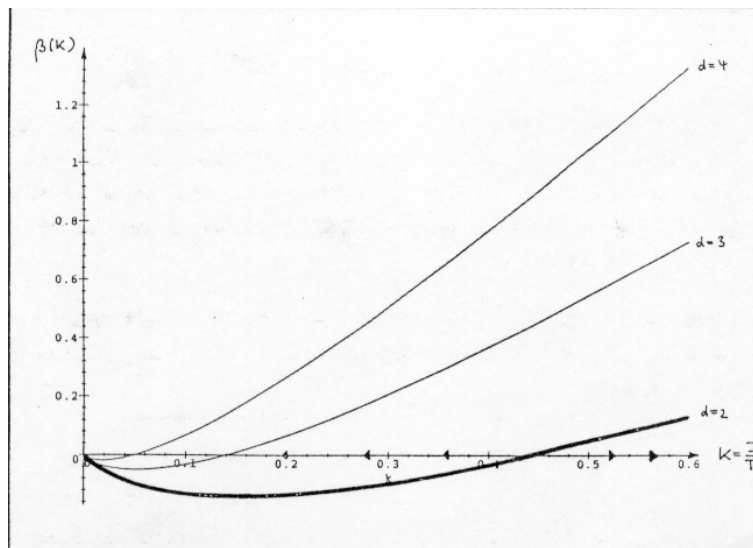


Abbildung 6-6: Migdal-Kadanoff-Renormierung

Abbildung 6-7: $\beta(K)$ für verschiedene Dimensionen