

Vorlesungsskript Statistische Mechanik

Thomas Lauermann und Raphael Straub

21. Februar 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbetrachtungen	5
1.1	Wahrscheinlichkeitstheorie	5
1.1.1	Definitionen	5
1.1.2	Der Zentrale Grenzwertsatz	10
1.2	Quantenstatistik	12
1.2.1	Wiederholung der Quantenmechanik vieler Freiheitsgrade	12
1.2.2	statistischer Dichteoperator; reine Zustände & Gemische	14
1.2.3	(Un-)abhängige Subsysteme	18
1.2.4	VON-NEUMANN-Gleichung	22
1.3	Klassische Statistik	23
1.3.1	Der Phasenraum	23
1.3.2	Liouville-Theorem und Liouville-Gleichung	24
1.4	Wichtige Gesamtheiten (Ensemble)	26
1.4.1	Das Beispiel paramagnetischer Salze	26
1.4.2	Der kanonische Dichteoperator	26
1.4.3	Fortsetzung des Curie-Paramagnetismus	28
1.4.4	Das klassische monoatomare ideale Gas	37
1.4.5	Mikrokanonischer Dichteoperator / Wahrscheinlichkeitsdichte	37
1.4.6	Fortsetzung: ideales Gas	39
1.5	Korrelationsfunktionen und Strukturfaktoren	42
1.5.1	Motivation	42
1.5.2	Dichtefluktuationen für den klassischen Fall	43
1.5.3	Schwankungen makroskopischer additiver Größen	53
2	Konzepte & Postulate der statistischen Mechnik	55
2.1	thermisches Gleichgewicht	55
2.1.1	Systeme	55
2.1.2	Thermisches Gleichgewicht	57
2.1.3	Postulat: 'gleiche apriori Wahrscheinlichkeit' (LAPLACE)	57
2.1.4	BOLTZMANN Entropie	61
2.1.5	Kanonische Gesamtheit	62
2.2	Die verallgemeinerte großkanonische Gesamtheit	67
2.2.1	Beipiele großkanonischer Gesamtheiten	69
2.3	Gibbssche Entropieformel und Informationsentropie	73
2.3.1	Additivität	74
2.3.2	Kleinsche Ungleichung	75
2.3.3	Mikrokanonische Gesamtheit	76
2.3.4	Kanonische Gesamtheit	76

2.3.5	Partielle Gleichgewichte in der verallgemeinerten Großkanonischen Gesamtheit	77
2.3.6	Zeitabhängigkeit der Entropieen	80
3	Thermodynamik	81
3.1	0 ^{ter} Hauptsatz & Temperatur	81
3.2	1 ^{ter} Hauptsatz, Arbeit & Wärme	82
3.3	2 ^{ter} Hauptsatz & Irresibilität	83
3.4	3 ^{ter} Hauptsatz & absoluter Nullpunkt	86
3.5	Thermodynamischer Limes	87
4	Quantengase	91
4.0	Erinnerung an die Zustandssumme des harmonischen Oszillators	91
4.1	Ununterscheidbarkeit und Quantenstatistik	93
4.1.1	Das PAULI-Prinzip	94
4.1.2	Besetzungszahlen n & Großkanonische Gesamtheit	95
4.1.3	Die Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Verteilungsfunktion	99
4.2	Fast Entartetes FERMI-Gas	103
4.3	BOSE-Gase	106
4.3.1	chemisches Potential nicht-erhaltener Teilchen	106
4.3.2	Photonen	107
4.3.3	Bose-Einstein-Kondensation	109
5	Wechselwirkende Systeme und Phasenübergänge	115
5.1	Überblick	115
5.2	Perturbative Näherungsverfahren	120
5.2.1	Das Potential der mittleren Arbeit	120
5.2.2	Die Virialentwicklung	123
5.3	Selbstkonsistente Variationserfahren	125
5.3.1	Molekularfeld-Theorie	125
5.3.2	Anwendung auf das Ising-Modell	126
5.4	Isingartige Phasenübergänge	132
5.4.1	Existenz geordneter Phasen	132
5.4.2	Spontane Symmetriebrechung	133
5.4.3	Universalität	133

Kapitel 1

Vorbetrachtungen

1.1 Wahrscheinlichkeitstheorie

siehe Skript zum IK IV Sommersemester 2005 (<http://huygens.physik.uni-konstanz.de>)

1.1.1 Definitionen

n Größen ξ_i , $i = 1 \dots n$ bilden einen reellen n -dimensionalen **Zufallsvektor** $\underline{\xi}$, wenn die Wahrscheinlichkeit, dass $\underline{\xi}$ Werte im Bereich $[\underline{x}, \underline{x} + d\underline{x}]$ annimmt, gegeben ist durch $P_n(\underline{x}) d^nx_1 \dots dx_n = P_n(\underline{x}) d^nx$, wobei die *gemeinsame* Wahrscheinlichkeitsdichte erfüllen muss:

- i) $P_n(\underline{x}) \geq 0$ Die Wahrscheinlichkeit ist nicht negativ
- ii) $\int d^nx P_n(\underline{x}) = 1$ (Normierung)
wobei $\int d^nx \dots = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \dots$

Bemerkungen:

- Die Menge aller möglichen Werte $\underline{x}$ (Ereignisse) heißt **Ereignismenge**.
- Diskrete Werte $\underline{x}^\alpha \in \{\underline{x}^{(1)}, \dots, \underline{x}^{(N)}\}$ (d.h. N mögliche Werte) können durch DIRAC-Delta-Maße wie folgt beschrieben werden:

$$P_n(\underline{x}) = \sum_{\alpha=1}^N P_\alpha \delta(\underline{x} - \underline{x}^\alpha) \quad (1.1)$$

mit $P_\alpha \geq 0$ und $\sum_{\alpha=1}^N P_\alpha = 1$

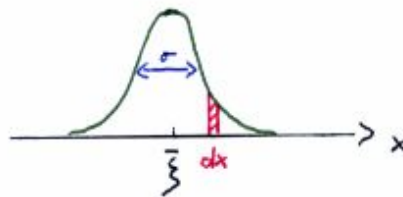
Definitionen wichtiger Größen:

- Mittelwert:

$$\langle \underline{\xi} \rangle = \int d^nx \underline{x} P_n(\underline{x}) = \bar{\underline{\xi}} \quad (1.2)$$

- totales Schwankungsquadrat (Varianz):

$$\begin{aligned}
 \sigma^2 &:= \Delta \xi^2 := \langle (\xi - \bar{\xi})^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^n x (x_i - \bar{\xi}_i)^2 P_n(x) \\
 &= \sum_{i=1}^N \int d^n x (x_i^2 - 2x_i \bar{\xi}_i + \bar{\xi}_i^2) P_n(x) \\
 &= \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2
 \end{aligned} \tag{1.3}$$



$P(x) dx$ ist die Wahrscheinlichkeit für ξ Werte in $[x, x + dx]$ anzunehmen. Diese ist messbar durch die relative Häufigkeit:

$$\frac{Z \text{ (Messungen von } x \text{ in } [x, x + dx])}{\text{Gesamtzahl der Messungen}} = W$$

für viele Messungen.

- Einzel-Varianz:

$$\sigma_i^2 = \langle (\xi_i - \bar{\xi}_i)^2 \rangle$$

- (relative) Streuung:

$$\frac{\sigma}{|\bar{\xi}|}$$

- Korrelation:

$$K_{ij} = \langle (\xi_i - \bar{\xi}_i) \cdot (\xi_j - \bar{\xi}_j) \rangle = \int d^n x (x_i - \bar{\xi}_i) \cdot (x_j - \bar{\xi}_j) P_n(x) = K_{ji} \tag{1.4}$$

Bemerkungen:

- Die Korrelation ist eine symmetrische Matrix und hat somit (vgl. lineare Algebra) reelle Eigenwerte. Ihre Eigenvektoren bilden ein Orthogonalsystem. Dies bedeutet wiederum, dass lineare Transformationen der ξ_i auf $\xi'_i = \sum_j A_{ji} \xi_j$ existieren, so dass die Matrix:

$$\underline{\underline{K'}} = A^T \underline{\underline{K}} A$$

diagonal ist.

- $\underline{\underline{K}}$ ist positiv definit, d.h. für einen beliebigen Vektor $\underline{a} \in \mathbb{R}^n$ ist folgendes erfüllt:

$$0 \leq \sum_{ij=1}^N a_i K_{ij} a_j \quad (1.5)$$

Beweis:

Es muss auf jeden Fall gelten:

$$\sum_{ij} a_i \langle (\xi_i - \bar{\xi}_i) (\xi_j - \bar{\xi}_j) \rangle a_j = \langle A^2 \rangle \geq 0$$

wobei $A = A(\underline{\xi}) = \sum_{i=1}^n a_i (\xi_i - \bar{x}_i)$.

Durch geschickte Wahl von A kann man daraus folgern:

- * i) Wir wählen zunächst $a_i = \delta_{ii_0}$ d.h. der Vektor $\underline{a}$ ist ausser an der i_0 -ten Komponente (wo er 1 ist) Null. dann folgt trivialerweise:

$$K_{i_0 i_0} = \langle (\xi_{i_0} - \bar{\xi}_{i_0})^2 \rangle = \sigma_{i_0}^2 \geq 0$$

- * ii) Sind die Komponenten i_1 und i_0 von $\underline{a}$ Eins und alle anderen Null, d.h. $a_i = \delta_{ii_0} \pm \delta_{ii_1}$, so folgt:

$$K_{i_0 i_0} + K_{i_1 i_1} \pm 2K_{i_0 i_1} \geq 0$$

Dies bedeutet, dass die *Kreuzkorrelationen* kleiner sind, als die *Selbstkorrelationen*:

$$|K_{i_0 i_1}| \leq \frac{1}{2} (K_{i_0 i_0} + K_{i_1 i_1})$$

- Aus den obigen Überlegungen ergibt sich auch der Zusammenhang mit der Varianz als Summe der Selbstkorrelationen zu:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n K_{ii} = \text{Sp } \underline{\underline{K}} \quad (1.6)$$

- Die charakteristische Funktion ist für $\underline{k} \in \mathbb{R}^n$ definiert über:

$$\varphi(\underline{k}) = \langle \exp\{i \underline{k} \cdot \underline{\xi}\} \rangle = \int d^n x \exp\{i \underline{k} \cdot \underline{x}\} P_n(\underline{x}) \quad (1.7)$$

Sie ist also die FOURIER-Transformierte von $P_n(\underline{x})$.

Im Folgenden wollen wir zur Vereinfachung diese charakteristische Funktion im Eindimensionalen betrachten.

- $\varphi(\underline{k})$ heißt auch *Momentengenerierende*, wobei das m -te Moment lautet:

$$\langle \xi^m \rangle = \int dx x^m P(x) \quad (1.8)$$

Falls die Momente existieren, d.h. $|\langle \xi^m \rangle| \leq \infty$, gilt:

$$\varphi(k) = \langle \exp ik\xi \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} (ik)^m \langle \xi^m \rangle \quad (1.9)$$

also berechnet sich das m -te *Moment* aus:

$$\langle \xi^m \rangle = \left(-i \frac{\partial}{\partial k} \right)^m \ln \varphi(k) \Big|_{k=0}$$

- $\varphi(k)$ bestimmt die sogenannten *Kummulanten* über:

$$\varphi(k) = \exp \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \underbrace{\langle \xi^m \rangle}_* \quad (1.10)$$

Dabei ist $*$ die m -te Kummulante. Diese ist eine geschickte Kombination aller Momente mit Ordnung $m' < m$. Für die ersten drei Kummulanten gilt:

$$\begin{aligned} \langle \xi^{(1)} \rangle_c &= \langle \xi \rangle = \bar{\xi} \\ \langle \xi^{(2)} \rangle_c &= \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2 = \sigma^2 \\ \langle \xi^{(3)} \rangle_c &= \langle \xi^3 \rangle - 3 \langle \xi^2 \rangle \langle \xi \rangle + 2 \langle \xi \rangle^3 \\ &\vdots \end{aligned}$$

Die erste Kummulante ist also der Mittelwert, die zweite die Varianz.

Beweis:

Durch Taylorreihenentwicklung um $k = 0$

$$\varphi(k) = 1 + ik \langle \xi \rangle - \frac{1}{2} k^2 \langle \xi^2 \rangle - \frac{i}{6} k^3 \langle \xi^3 \rangle + \dots \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} \varphi(k) &= \exp \left(ik \langle \xi^1 \rangle_C - \frac{k^2}{2} \langle \xi^2 \rangle_C - \frac{i}{6} \langle \xi^3 \rangle_C + \dots \right) \\ &= 1 + ik \langle \xi^1 \rangle_C - \frac{1}{2} k^2 (\langle \xi^2 \rangle_C + \langle \xi^1 \rangle_C^2) - \frac{i}{6} k^3 (\langle \xi^3 \rangle_C + 3 \langle \xi^2 \rangle_C \langle \xi^1 \rangle_C + \langle \xi^1 \rangle_C^3) + \mathcal{O}(k^4) \end{aligned} \quad (1.12)$$

Vergleichen wir nun die k -Ordnungen:

$$\begin{aligned} \langle \xi^1 \rangle_C &= \langle \xi \rangle \\ \langle \xi^2 \rangle_C &= \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2 = \sigma^2 \\ \langle \xi^3 \rangle_C &= \langle \xi^3 \rangle + 3 \langle \xi \rangle^2 \langle \xi \rangle - 3 \langle \xi^2 \rangle \langle \xi \rangle - \langle \xi^3 \rangle \end{aligned}$$

Kumulanten charakterisieren Wahrscheinlichkeitsdichten präziser als Momente.

- **Variablentransformationen:**

Sei die Zufallsvariable η eine Funktion der ξ , $\eta = f(\xi)$, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass η Werte im Intervall $[y, y + dy]$ annimmt, gegeben durch

$$P_\eta(y) = \langle \delta(y - f(\underline{\xi})) \rangle = \int d^n x \delta(y - f(\underline{x})) P_{\eta\xi}(\underline{x}) \quad (1.13)$$

Damit haben wir:

$$P_\eta(y) dy = \int_* d^n x P_n(\underline{x})$$

*: Werte von x , so dass $x \leq f(x) \leq y + dy$.

Beispiel:

Wir betrachten die Summe $\zeta = \xi + \eta$ zweier Zufallsvariablen mit gemeinsamer Wahrscheinlichkeitsdichte $P_z(x, y)$

$$P_\zeta(z) = \langle \delta(z - f(\xi + \eta)) \rangle = \int dx dy P_z(x, y) \delta(z - x - y) \quad (1.14)$$

was zu einer einfachen Bezeichnung der charakteristischen Funktion führt:

$$\begin{aligned} \varphi_\zeta(k) &= \langle e^{ik\zeta} \rangle = \int dz e^{ikz} P_\zeta(z) \\ &= \int dx dy dz e^{ikz} P_z(x, y) \delta(z - x - y) \\ &= \int dx dy e^{ik(x+y)} P_z(x, y) \end{aligned} \quad (1.15)$$

Dies kann man auch schreiben als:

$$\varphi_\zeta(k) = \varphi_{\xi, \eta, 2} \left(\underline{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k \\ k \end{pmatrix} \right) \quad (1.16)$$

$$\text{wobei} \quad \varphi_{\xi, \eta, 2}(\underline{k}) = \int dx dy e^{ik_x x + ik_y y} P_z(x, y) \quad (1.17)$$

Definition:

Zwei Untermengen $\{\xi_1, \dots, \xi_r\}$ und $\{\xi_{r+1}, \dots, \xi_n\}$ mit $1 < r < n$ von Zufallsvariablen heißen unabhängig, wenn gilt:

$$P_n(x_1 \dots x_n) = P_r(x_1 \dots x_r) \cdot P_{n-r}(x_{r+1} \dots x_n) \quad (1.18)$$

Satz:

Die Korrelationen zwischen unabhängigen Variablen verschwinden, d.h. sie sind unkorreliert. Umgekehrt gilt allerdings nicht, dass unkorrelierte Variablen unabhängig sein müssen.

Beweis:

Seien ξ_i und ξ_j aus den unabhängigen Untermengen, also $1 \leq i \leq r$ und $r+1 \leq j \leq n$, dann folgt:

$$\begin{aligned}
K_{ij} &= \int d^n x P_r(x_1 \dots x_r) \cdot P_{n-r}(x_{r+1} \dots x_n) \cdot (x_i - \bar{\xi}_i)(x_j - \bar{\xi}_j) \\
&= \left(\int d^r x P_r(\underline{x})(x_i - \bar{\xi}_i) \right) \cdot \left(\int d^{n-r} x P_{n-r}(\underline{x})(x_j - \bar{\xi}_j) \right) = 0
\end{aligned} \tag{1.19}$$

(Wobei hier die Notation von $\bar{\xi}$ zu $\bar{\xi}$ gewechselt hat.)
weil wegen der Definition von $\bar{\xi}$ beide große Klammern = 0 sind.

1.1.2 Der Zentrale Grenzwertsatz

Die Summe $\zeta_n = \sum_{i=1}^n \xi_i$ von n unabhängigen Zufallsvariablen $\xi_1, \dots, \xi_n$ mit endlichen Mittelwerten und endlichen Varianzen, d.h.

$$\langle \xi_i \rangle = \bar{\xi}_i < \infty$$

und

$$\langle (\xi_i - \bar{\xi}_i)^2 \rangle = \sigma_i^2 < \infty$$

(d.h. sowohl $\langle \xi_i \rangle$ als auch σ_i^2 existieren und sind betragsmässig kleiner als ∞), dann besitzt ζ_n für große n eine GAUSS-verteilung:

$$P_\zeta(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Sigma_n^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(z - \bar{\zeta}_n)^2}{2\Sigma_n^2}\right) \tag{1.20}$$

mit dem Mittelwert

$$\bar{\zeta}_n = \sum_{i=1}^n \bar{\xi}_i$$

und der Varianz

$$\Sigma_n^2 = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2$$

Für (zur Vereinfachung) gleichverteilte ξ_i finden wir also eine sehr enge Verteilung mit verschwindender Streuung, weil Gleichverteilung $\bar{\zeta}_n = n\bar{\xi}$ und $\Sigma_n^2 = n\sigma^2$ bedeutet und die Streuung mit wachsendem n immer geringer wird:

$$\frac{\Sigma_n}{|\bar{\zeta}_n|} = \frac{\sqrt{n}\sigma}{n|\bar{\xi}|} \propto \frac{1}{\sqrt{n}} \tag{1.21}$$

Bemerkungen:

- Die Voraussetzungen waren: Unabhängige ξ_i und endliche Mittelwerte bzw. Varianzen, was zu einer GAUSSverteilung mit $\bar{\zeta}_n \propto n$ und $\Sigma_n^2 \propto n$ führt; d.h. dass 2 Kumulanten also die Wahrscheinlichkeitsdichte P_ζ festlegen.
- Der zentrale Grenzwertsatz ist wichtig für die statistische Mechanik und die Thermodynamik, wo n im Bereich 10^{23} liegt, da die dort auftretenden Mengen- (oder extensive) Größen solche additiven Größen sind. Wir haben also viele kleine unabhängige Beiträge zu einer extensiven Größe.

Beispiele:

- Teilchenzahl N
- gesamte kinetische Energie $E_{kin} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i}$
- die Gesamtenergie $E_{kin} + E_{pot} = E$ mit paarweiser Wechselwirkung

$$\begin{aligned}
 E_{pot} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} U(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N U(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N U_i(\underline{r}_i, \{\underline{r}\})
 \end{aligned} \tag{1.22}$$

mit U_i , der potentiellen Energie des i -ten Teilchens.

Der Zentrale Grenzwertsatz verlangt Unabhängigkeit, was in der Statistischen Mechanik durch Unkorreliertheit von Teilchen in großem Abstand, d.h. $|r_i - r_j| \gg \xi$ (die sogenannte Korrelationslänge) beschrieben wird.

Wir betrachten nun drei Fälle und untersuchen, wann die Statistische Mechanik angewandt werden kann und wann nicht:

- **Fall A:** Kurzreichweitige Potentiale und hohe Temperatur $\Rightarrow$ Statistische Mechanik und GAUSSverteilung
- **Fall B:** Kurzreichweitige Potentiale und niedrige Temperatur $\Rightarrow$ Statistische Mechanik aber keine GAUSSverteilung
- **Fall C:** Langreichweitige Potentiale, z.B. Gravitation $\Rightarrow$ Statistische Mechanik versagt hier.

Beweis:

Für (zur Vereinfachung) gleichverteilte, unabhängige ξ_i (mit $\bar{\xi}$ und σ^2) betrachten wir

$$\eta_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n (\xi_i - \bar{\xi})$$

mit unabhängigen P_n .

η_n hat die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$P_\eta(y) = \int d^n x P_n(x) \delta \left(y - \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{\xi}) \right)$$

wobei der Mittelwert

$$\bar{\xi} = \int dx x P_1(x)$$

ist und die Varianz

$$\sigma^2 = \int dx (x - \bar{\xi})^2 P_1(x)$$

Die charakteristische Funktion erfüllt also

$$\begin{aligned}
 \varphi_\eta(k) &= \int dy e^{iky} P_\eta(y) \\
 &= \int dx_1 \dots dx_n P_1(x_1) \dots P_1(x_n) \cdot \exp \left(\frac{ik}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{\xi}) \right) \\
 &= \left(e^{\frac{-ik}{\sqrt{n}} \bar{\xi}} \cdot \underbrace{\int dx e^{\frac{ik}{\sqrt{n}} x} P_1(x)}_{\varphi_\xi(\frac{k}{\sqrt{n}})} \right)^n
 \end{aligned} \tag{1.23}$$

Verwenden wir nun die Kumulanten von $\varphi_\xi(\frac{k}{\sqrt{n}})$:

$$\varphi_\xi\left(\frac{k}{\sqrt{n}}\right) = \exp \left(\frac{ik}{\sqrt{n}} \bar{\xi} - \frac{k^2}{2n} \sigma^2 - \frac{ik^3}{6n^{1.5}} \langle \xi^3 \rangle_C + \dots \right)$$

so folgt ($\bar{\xi}$ fällt raus):

$$\varphi_\eta(k) = \exp \left(-\frac{k^2}{2} \sigma^2 + \mathcal{O}(n^{-\frac{1}{2}}) \right) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} e^{-\frac{k^2 \sigma^2}{2}}$$

und mit FOURIER-Rücktransformation erhalten wir:

$$P_\eta(y) = \int \frac{dk}{2\pi} \cdot e^{-iky} e^{\frac{k^2 \sigma^2}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte von $\xi_n = n\bar{\xi} + \sqrt{n}\eta_n$ folgt gemäß Variablentransformation

$$P_\xi(z) = \langle \delta(z - n\bar{\xi} - \sqrt{n}\eta_n) \rangle \tag{1.24}$$

1.2 Quantenstatistik

1.2.1 Wiederholung der Quantenmechanik vieler Freiheitsgrade

Mögliche Zustände $|\Psi\rangle$ eines quantenmechanischen Systems von f Freiheitsgraden sind Elemente aus einem Hilbertraum $\mathcal{H}$, also $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$ und sie sollen normiert sein:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

Der Hilbertraum $\mathcal{H}$ besitzt eine Orthonormalbasis bezeichnet mit

$$\{n_1, \dots, n_f\} = \{|\underline{n}\rangle\}$$

Die Zeitabhängigkeit ist gegeben durch die SCHRÖDINGER-Gleichung für den unitären Zeitevolutionsoperator U :

$$\begin{aligned}
 i\hbar \partial_t U(t, t_0) &= H(t) U(t, t_0) \\
 \text{mit } U(t = t_0, t_0) &= 1
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

wobei $H(t) = H(t)^\dagger$ der HAMILTON-Operator ist.

In der Vorlesung IKIV wurden bereits die beiden Betrachtungsweisen SCHRÖDINGER- und HEISENBERG-Bild eingeführt:

Ist ein Operator nicht von sich aus schon zeitabhängig, so bekommt er im SCHRÖDINGER-Bild keine Zeitabhängigkeit hinzu. Die Zeitabhängigkeit steckt hier in der Wellenfunktion:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= |\psi(t)\rangle_S = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \\ A_S(t) &= A_S = A \end{aligned} \quad (1.26)$$

Im HEISENBERG-Bild dagegen trägt der Operator die ganze Zeitabhängigkeit und die Wellenfunktion ist zeitlich konstant:

$$|\psi(t)\rangle_H = |\psi(t_0)\rangle \quad (1.27)$$

$$A_H(t) = U^{-1}(t, t_0) A_S(t) U(t, t_0) \quad (1.28)$$

Zum Beweis betrachtet man die Ableitung des HEISENBERG-Operators und erhält:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A_H(t) &= \frac{i}{\hbar} (H A_H - A_H H) + (\partial_t A)_H = \frac{i}{\hbar} [H, A] + (\partial_t A)_H \\ \Rightarrow A_H(t) &= e^{iHt/\hbar} A_S e^{iHt/\hbar} \end{aligned}$$

Beispiele:

- Ein freies Teilchen in einer Box mit dem Volumen $V = L^3$ mit der periodischen Randbedingung für seine Wellenfunktion:

$$\psi(\underline{r} + L\hat{e}) = \psi(\underline{r})$$

Seine HAMILTON-Funktion bei drei Freiheitsgraden lautet:

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

zu der Orthonormalbasis

$$\left\{ \underline{k}; \underline{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}; n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \right\}$$

- Für das Wasserstoffatom gilt mit den Indizes e für Elektron und p für Proton:

$$H = \frac{p_p^2}{2m_p} + \frac{p_e^2}{2m_e} - \frac{c}{|\underline{r}_e - \underline{r}_p|}$$

mit der Orthonormalbasis

$$\{|\underline{P}, n, l, m\rangle\}$$

wobei $\underline{P}$ der Schwerpunktsimpuls ist.

- Zwei nichtwechselwirkende Spins besitzen im Magnetfeld die HAMILTON-Funktion:

$$H = -\gamma \frac{\hbar}{2} (\underline{\sigma}_1 + \underline{\sigma}_2) \cdot \underline{B}(t)$$

zu der Orthonormalbasis

$$\{|\uparrow\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2; |\downarrow\downarrow\rangle; |\uparrow\downarrow\rangle; |\downarrow\uparrow\rangle\}$$

1.2.2 statistischer Dichteoperator; reine Zustände & Gemische

- (A) Erwartungswerte

Der hermitesche Operator A auf $\mathcal{H}$ hat den Erwartungswert $\langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_{\underline{n}, \underline{n}'} c_{\underline{n}'}^* c_{\underline{n}} \langle \underline{n}' | A | \underline{n} \rangle$

im *reinen* Zustand $|\psi\rangle$, falls für diesen gilt:

$$|\psi\rangle = \sum_{\underline{n}} c_{\underline{n}} |\underline{n}\rangle \quad \in \mathcal{H} \quad (1.29)$$

Dabei sind die $c_{\underline{n}}$ seine Entwicklungskoeffizienten. In einem reinen Zustand lautet der Erwartungswert in Matrixdarstellung:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Sp} (A |\psi\rangle \langle \psi|) = \text{Sp} (A \varrho_{\psi}) \quad (1.30)$$

mit dem **Dichteoperator** eines reinen Zustands:

$$\varrho_{\psi} := |\psi\rangle \langle \psi| \quad (1.31)$$

schreibt man:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Sp} (A \varrho_{\psi})$$

Zum Beweis muss man die Spur von $A \varrho_{\psi}$ in Matrix-Darstellung in der Orthonormalbasis $\{|\underline{n}\rangle\}$ ausrechnen:

$$\text{Sp} (A \varrho_{\psi}) = \sum_{\underline{n}'} \langle \underline{n}' | A \varrho_{\psi} | \underline{n}' \rangle$$

Durch das Einfügen der dyadischen Eins zwischen dem Operator A und dem Dichteoperator ϱ_{ψ} erhält man:

$$\begin{aligned} \text{Sp} (A \varrho_{\psi}) &= \sum_{\underline{n}, \underline{n}'} \langle \underline{n}' | A | \underline{n} \rangle \overbrace{\langle \underline{n} | \psi \rangle}^{c_{\underline{n}}} \overbrace{\langle \psi | \underline{n}' \rangle}^{c_{\underline{n}'}^*} \\ &= \sum_{\underline{n}, \underline{n}'} c_{\underline{n}} c_{\underline{n}'}^* \langle \underline{n}' | A | \underline{n} \rangle \\ &= \sum_{\underline{n}'} \langle \underline{n}' | c_{\underline{n}'}^* | A \sum_{\underline{n}} c_{\underline{n}} | \underline{n} \rangle \\ &= \langle \psi | A | \psi \rangle \end{aligned}$$

- (B) Spurrechenregeln (zur Vereinfachung sei $\mathcal{H}$ endlich dimensional)

Die Spur eines Operators ist definiert als:

$$\text{Sp} A := \sum_{\underline{n}} \langle \underline{n} | A | \underline{n} \rangle$$

Es gelten die folgenden Rechenregeln:

- a) Die Spur ist invariant unter zyklischer Vertauschung:

$$\begin{aligned}\text{Sp } (AB) &= \sum_{\underline{n} \underline{n}'} \langle \underline{n} | A | \underline{n}' \rangle \langle \underline{n}' | B | \underline{n} \rangle = \text{Sp } (BA) \\ \text{Sp } (ABC) &= \text{Sp } (CAB) = \text{Sp } (BCA)\end{aligned}$$

- b) Invarianz unter Basiswechsel:

Geht man zu einer neuen Orthonormalbasis $\{|\tilde{m}\rangle\}$ mit $|\tilde{m}\rangle = \sum_{\underline{n}} U_{\underline{m} \underline{n}} |\underline{n}\rangle$ über,

wobei U der unitäre Transformationsoperator ist, so folgt mit der Tatsache, dass $\tilde{A} = UAU^{-1}$ (vgl. $U^\dagger \underbrace{UAU^{-1}}_{=\tilde{A}} U = A$ sowie durch zweimaliges Einführen

der dyadischen Eins: $1 = \sum_m |\tilde{m}\rangle \langle \tilde{m}|$:

$$\begin{aligned}\text{Sp } A &= \sum_{\underline{n}} \langle \underline{n} | A | \underline{n} \rangle = \sum_{\underline{n}} \langle \underline{n} | U^\dagger \tilde{A} U | \underline{n} \rangle \\ &= \sum_{\underline{n}, \underline{\tilde{m}}, \underline{\tilde{m}'}} \underbrace{\langle \underline{n} | U^\dagger | \underline{\tilde{m}} \rangle}_* \underbrace{\langle \underline{\tilde{m}} | \tilde{A} | \underline{\tilde{m}'} \rangle}_{**} \langle \underline{\tilde{m}'} | U | \underline{n} \rangle = \star\end{aligned}$$

Der Term wird nun hinter die beiden anderen gestellt, so dass $**$ nach vorne rutscht.

Mit $\sum_{\underline{n}} \langle \underline{\tilde{m}'} | U | \underline{n} \rangle \langle \underline{n} | U^\dagger | \underline{\tilde{m}} \rangle = \delta_{\underline{\tilde{m}} \underline{\tilde{m}'}}$ folgt weiter:

$$\star = \sum_{\underline{\tilde{m}}} \langle \underline{\tilde{m}} | A | \underline{\tilde{m}} \rangle$$

- c) Spur & Eigenwerte:

Die Spur eines diagonalisierbaren Operators A ist die Summe seiner Eigenwerte a_i , weil A für Eigenzustände $|a_i\rangle$ diagonal ist, und man A auch schreiben kann, als:

$$A = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i| \quad (1.32)$$

• (C) Der Dichteoperator eines reinen Zustands ϱ erfüllt:

- $\varrho = \varrho^\dagger$ (hermitesch)
- ϱ ist positiv, d.h. $\langle \varphi | \varrho | \varphi \rangle \geq 0 \quad \forall |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$
- $\text{Sp } \varrho = 1$ (Norm)
- $\text{Sp } \varrho^2 = 1$ (rein)

Bemerkung: $\varrho_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$ ist rein.

Beweis:

Man kann leicht nachweisen, dass die oberen vier Eigenschaften erfüllt sind:

Die Matrix $(\varrho_\psi)_{\underline{n}, \underline{n}'} = \langle \underline{n} | \psi \rangle \langle \psi | \underline{n}' \rangle$ ist hermitesch, weil:

$$(\varrho_\psi^\dagger)_{\underline{n} \underline{n}'} = \varrho_{\underline{n}' \underline{n}}^* = \langle \underline{n}' | \psi \rangle^* \langle \psi | \underline{n} \rangle^* = (\varrho_\psi)_{\underline{n} \underline{n}'}$$

Außerdem ist:

$$\langle |\varrho_\psi| \varphi \rangle = |\langle \varphi | \psi \rangle|^2 \geq 0$$

sowie:

$$\text{Sp } \varrho_\psi = \sum_{\underline{n}} \langle \underline{n} | \varphi \rangle \langle \psi | \underline{n} \rangle = \sum_{\underline{n}} c_{\underline{n}} c_{\underline{n}}^* = \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

und:

$$\text{Sp } \varrho_\psi^2 = \text{Sp } |\psi\rangle \underbrace{\langle \psi | \psi \rangle}_{=1} \langle \psi | = \text{Sp } \varrho_\psi = 1$$

• (D) Gemische

Ein quantenmechanisches System liege mit der Wahrscheinlichkeit $\tilde{p}_i$ in verschiedenen (reinen) nicht interferenzfähigen Zuständen $|\psi_i\rangle$ vor.

In einem solchen Gemisch lautet der Mittelwert eines Operators A :

$$\langle A \rangle := \sum_{i=1}^I \tilde{p}_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle \quad (1.33)$$

Er setzt sich also zusammen aus dem statistischen Mittelwert und dem quantenmechanischen Erwartungswert von A im Zustand $|\psi_i\rangle$.

Als Wahrscheinlichkeit muss $\tilde{p}_i$ die folgenden Bedingungen erfüllen:

- $0 \leq \tilde{p}_i \leq 1$
- $\sum_{i=1}^I \tilde{p}_i = 1$

Beispiele hierfür sind:

- M stoßende Teilchen in einer Box
- Der Strahl polarisierter Teilchen deren Position nicht kontrolliert wird.
- quantenmechanisches System in Kontakt mit Wärmebad

Mit dem Dichteoperator

$$\varrho := \sum_{i=1}^I \tilde{p}_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (1.34)$$

lautet der Mittelwert:

$$\langle A \rangle = \text{Sp } \varrho A \quad (1.35)$$

Durch Einfügen der dyadischen Eins erhält man:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{\underline{n} \underline{n}'} \langle \underline{n} | \varrho | \underline{n}' \rangle \langle \underline{n}' | A | \underline{n} \rangle \\ &= \sum_{\underline{n} \underline{n}'} \langle \underline{n}' | A | \underline{n} \rangle \sum_{i=1}^I \tilde{p}_i \underbrace{\langle \underline{n} | \psi_i \rangle}_{c_{\underline{n}(i)}} \underbrace{\langle \psi_i | \underline{n}' \rangle}_{c_{\underline{n}'}^{(i)*}} \end{aligned}$$

In der hinteren Summe liegt der Unterschied zum reinen Zustand (in der Matrix-Darstellung von ϱ).

Definition:

Ein (statistischer) Dichteoperator ϱ auf $\mathcal{H}$ erfüllt die folgenden Eigenschaften:

- $\varrho = \varrho^\dagger$ (hermitesch)
- ϱ ist positiv, d.h. $\langle \varphi | \varrho | \varphi \rangle \geq 0 \quad \forall |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$
- $\text{Sp } \varrho = 1$ (Norm)

Der statistische Mittelwert eines beliebigen Operators A lautet dann im Zustand ϱ :

$$\langle A \rangle = \text{Sp } \varrho A$$

Bemerkungen:

- Zur Vereinfachung wird angenommen, dass $\mathcal{H}$ nicht unendlich-dimensional sei.
- $\varrho = \sum_i \tilde{p}_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ ist der Dichteoperator und seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit lautet:

$$\langle x | \varrho | x \rangle = \sum_{i=1}^I \tilde{p}_i |\langle x | \psi_i \rangle|^2$$

• **(E) Eigenschaften von ϱ**

– **a) Eigenwerte & Eigenzustände**

Die dyadische Zerlegung $\varrho = \sum_{n=1}^{\nu} \varrho_n |n\rangle \langle n|$ existiert mit $\varrho |n\rangle = p_n |n\rangle$ sowie $\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$. Die Eigenwerte p_n geben die Wahrscheinlichkeit an, dass der Eigenzustand $|n\rangle$ im Gemisch vorliegt, somit muss für diese gelten:

$$0 \leq p_n \leq 1 \quad \& \quad \sum_{n=1}^{\nu} p_n = 1$$

Bemerkung:

ϱ ist diagonal in den Eigenzuständen $|n\rangle$ (aber nicht notwendigerweise in den $|\psi_i\rangle$, weil $\langle \psi_i | \psi_j \rangle \neq 0$ möglich ist)

Die $|n\rangle$, wobei n für mehrere Quantenindizes stehen kann, sind Vielteilchen-Zustände:

$$|n\rangle = \sum_{\underline{n}} c_{\underline{n}}^{(n)} |\underline{n}\rangle \in \mathcal{H} \quad (1.36)$$

spannen aber i.A. nicht $\mathcal{H}^n$ auf.

Beweis:

Die Tatsache, dass ϱ hermitesch ist, liefert $\varrho = \sum_{n=1}^{\nu} p_n |n\rangle \langle n|$ mit orthonormierter Eigenbasais von ϱ . Weil laut Voraussetzung $\langle \varphi | \varrho | \varphi \rangle = \sum_n p_n |\langle \varphi | n \rangle|^2 \geq 0 \quad \forall |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ gilt, muss $p_n \geq 0$ sein. Außerdem muss die Spur des Dichteoperators gleich Eins sein und wegen $\text{Sp } \varrho = 1 = \sum_n p_n$ folgt somit $p_n \leq 1$ was zu zeigen war.

– b) **reine Zustände:**

Gehört ϱ zu einem reinen Zustand (also $\text{Sp } \varrho^2 = 1$), dann gelten folgende Aussagen:

- * i) $\varrho^2 = \varrho$ (d.h. ϱ ist ein Projektor)
- * ii) $p_{n_0} = 1$ und $p_n = 0$ sonst
- * iii) ϱ hat den Rang 1

Beweis:

Die Aussagen i)-iii) sind äquivalent, aus $\varrho = |n_0\rangle\langle n_0|$ folgt sofort, dass $\text{Sp } \varrho^2 = 1$ gilt.

Ist nun anders herum $\text{Sp } \varrho^2 = 1$, so hat ϱ^2 die Eigenwerte $p_n^2 \leq p_n$ für $p_n \leq 1$. Somit ist aber $1 = \sum_n p_n^2 \leq \sum_n p_n = 1$, was nur mit "=" erfüllt sein kann und damit ist gezeigt, dass $p_{n_0} = 1$ & $p_n = 0$ sonst gelten muss.

– c) **Die Dichteoperatoren bilden eine konvexe Menge**

Unter einer konvexen Menge kann man sich einen Kreis oder eine Ellipse vorstellen. Man nennt die Menge konvex, weil jeder Punkt der Menge mit jedem anderen Punkt der Menge verbunden werden kann, so dass der Weg komplett in der Menge liegt. Auf dem Rand des Kreises liegen reine Zustände innerhalb Gemische! Die mathematische Definition lautet:

Sind ϱ_1 & ϱ_2 zwei unterschiedliche Dichteoperatoren, so sind auch alle Kombinationen $\varrho_x = x\varrho_1 + (1-x)\varrho_2$ mit $0 \leq x \leq 1$ (d.h. konvexe Kombinationen) Dichteoperatoren. ϱ ist genau dann rein, wenn man den Zustand nicht als konvexe Kombination zerlegen kann.

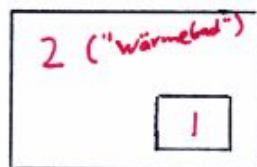
1.2.3 (Un-)abhängige Subsysteme

Abbildung 1.1: Subsystem 2 entspricht thermodynamischen Wärmebad

$\mathcal{H}$ sei ein f -dimensionaler Produkt-HILBERT-Raum: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ zweier Subsysteme, wobei $\mathcal{H}_1$ r -dimensional und $\mathcal{H}_2$ $(f - r)$ -dimensional sei.

Spannen nun die $|\underline{n}_1\rangle_1$ den $\mathcal{H}_1$ und die $|\underline{n}_2\rangle_2$ den $\mathcal{H}_2$ auf, so bilden die Produktzustände:

$$\begin{aligned} \{|\underline{n}\rangle\} &= |\underline{n}_1\rangle + |\underline{n}_2\rangle_2 \\ \text{mit} \quad \underline{n}_1 &= \begin{pmatrix} n_{11} \\ \vdots \\ n_{1r} \end{pmatrix} \\ \&n_2 &= \begin{pmatrix} n_{2r+1} \\ \vdots \\ n_{2f} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

eine Orthonormalbasis zu $\mathcal{H}$.

• **(A) Subsysteme & reduzierte Dichteoperatoren**

ϱ gehöre zu einem reinen Zustand in $\mathcal{H}$, so gilt:

$$\begin{aligned} \varrho &= |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{\underline{n}} c_{\underline{n}} |\underline{n}\rangle \sum_{\underline{n}'} c_{\underline{n}'}^* \langle\underline{n}'| \\ &= \sum_{\underline{n} \underline{n}'} c_{\underline{n}} c_{\underline{n}'}^* |\underline{n}\rangle\langle\underline{n}'| \\ &= \sum_{\underline{n}_1 \underline{n}'_1 \underline{n}_2 \underline{n}'_2} c_{\underline{n}_1 \underline{n}_2} c_{\underline{n}'_1 \underline{n}'_2}^* |\underline{n}_1\rangle_1 |\underline{n}_2\rangle_2 \langle\underline{n}'_1|_1 \langle\underline{n}'_2|_2 = \star \end{aligned}$$

mit $\sum_{\underline{n}} |c_{\underline{n}}|^2 = 1$.

Wir wollen nun den Mittelwert eines Operators A_1 betrachten, der nur im Subsystem 1, d.h. auf den $\mathcal{H}_1$, wirkt, d.h.:

$$A = A_1 \otimes \underline{I}_2$$

Der Operator A_1 lässt die Zustände in $\mathcal{H}_2$ unberührt und verändert nur die im ersten Subsystem:

$$A_1 |\underline{n}\rangle = (A_1 |\underline{n}_1\rangle_1) \otimes \underline{I}_2 |\underline{n}_2\rangle_2 = \sum_{\underline{n}'_1} \alpha_{\underline{n} \underline{n}'_1} |\underline{n}'_1\rangle_1 |\underline{n}_2\rangle_2$$

Wir postulieren, dass der Mittelwert von A_1 mit Hilfe des *reduzierten* Dichteoperators ϱ_1 auf $\mathcal{H}_1$ geschrieben werden kann, wobei:

$$\varrho_1 = \text{Sp}_2 \varrho = \sum_{\underline{n}_2} \langle\underline{n}_2|_2 \varrho |\underline{n}_2\rangle_2 \quad (1.37)$$

Dies bedeutet, dass man über das Subsystem 2 aufintegriert bzw. absummiert.

Setzt man nun ϱ aus $\star$ ein, so erhält man:

$$\varrho_1 = \sum_{\underline{n}_1 \underline{n}'_1} |\underline{n}_1\rangle_1 \langle\underline{n}'_1|_1 \sum_{\underline{n}_2} c_{\underline{n}_1 \underline{n}_2} c_{\underline{n}'_1 \underline{n}_2}^* \quad (1.38)$$

Beweis:

Zunächst soll bewiesen werden, dass ϱ_1 ein Dichteoperator ist, dazu muss man die

Eigenschaften die ein Dichteoperator erfüllen muss überprüfen:

$\varrho = \varrho^\dagger$ geht aus der Definition hervor.

$$\text{Sp}_1 \varrho_1 = \sum_{\underline{n}_1} \langle \underline{n}_1 | \varrho_1 | \underline{n}_1 \rangle = \sum_{\underline{n}_1 \underline{n}_2} \langle \underline{n} | \varrho | \underline{n} \rangle = \text{Sp } \varrho = 1$$

Bleibt also noch zu überprüfen, ob ϱ_1 positiv ist.

Dazu betrachten wir einen Zustand $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_1$ mit $|\varphi\rangle = \sum_{\underline{n}_1} d_{\underline{n}_1} |\underline{n}_1\rangle_1$. Es folgt:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \varrho_1 | \varphi \rangle_1 &= \sum_{\underline{n} \underline{n}'} d_{\underline{n}_1}^* d_{\underline{n}_1} c_{\underline{n}} c_{\underline{n}'}^* \\ &= \sum_{\underline{n}_2} |A_{\underline{n}_2}|^2 \geq 0 \\ \text{mit } A_{\underline{n}_2} &= \sum_{\underline{n}_1} d_{\underline{n}_1} c_{\underline{n}_1 \underline{n}_2} \end{aligned}$$

Letzendlich gilt noch zu zeigen, wie man mit diesem reduzierten Dichteoperator den Erwartungswert von A_1 berechnet, dazu verwendet man wieder den "Trick" eine dyadische Eins einzuschieben zwischen ϱ und A_1 :

$$\begin{aligned} \langle A_1 \rangle &= \text{Sp } (\varrho A_1) = \sum_{\underline{n}_1 \underline{n}_2 \underline{n}_1' \underline{n}_2'} \langle \underline{n}_1 | \varrho | \underline{n}_1' \rangle \underbrace{\langle \underline{n}_2 | A_1 | \underline{n}_2' \rangle}_{\sum_{\underline{n}_2} \langle \underline{n}_2 | \varrho | \underline{n}_2 \rangle \langle \underline{n}_1' | \underline{n}_2' \rangle} \underbrace{\langle \underline{n}_2' | \underline{n}_2 \rangle}_{=\delta_{\underline{n}_2' \underline{n}_2}} \\ &= \sum_{\underline{n}_1 \underline{n}_1'} \langle \underline{n}_1 | \varrho_1 | \underline{n}_1' \rangle \langle \underline{n}_1' | A_1 | \underline{n}_1 \rangle = \sum_{\underline{n}_1} \langle \underline{n}_1 | \varrho_1 A_1 | \underline{n}_1 \rangle \\ &= \text{Sp}_1 \varrho_1 A_1 \end{aligned}$$

wobei schon in * verwendet wurde, dass A_1 nur auf $\mathcal{H}_1$ wirkt.

Damit ist gezeigt, dass man den Mittelwert des Operators A_1 wie folgt berechnet:

$$\langle A_1 \rangle = \text{Sp}_1 \varrho_1 A_1 \quad (1.39)$$

Bemerkung:

Da ϱ_1 und A_1 nur auf den Zustand aus $\mathcal{H}_1$ (d.h. Subsystem 1) wirken, kann $\text{Sp}_1 \varrho_1 A_1$ bestimmt werden, ohne dass man etwas über das Subsystem 2 weiß. Allerdings gehen dadurch Informationen verloren, so kann man aus ϱ_1 nicht mehr den kompletten ϱ finden.

• (B) Unabhängigkeit & Gemische

Definition:

Zwei Subsysteme eines quantenmechanischen Systems heißen *unabhängig*, wenn $\varrho = \varrho_1 \otimes \varrho_2$ gilt (d.h. wenn der Dichteoperator des gesamten Systems sich aus dem Tensorprodukt der reduzierten Dichteoperators der beiden Subsysteme zusammensetzt.)

Das bedeutet für die Matrixdarstellung von ϱ :

$$\begin{aligned} \langle \underline{n} | \varrho | \underline{n}' \rangle &= \langle \underline{n}_1 |_1 \langle \underline{n}_2 |_2 \varrho_1 \otimes \varrho_2 | \underline{n}'_1 \rangle_1 | \underline{n}'_2 \rangle_2 \\ &= \langle \underline{n}_1 |_1 \varrho_1 | \underline{n}'_1 \rangle_1 \otimes \langle \underline{n}_2 |_2 \varrho_2 | \underline{n}'_2 \rangle_2 \end{aligned} \quad (1.40)$$

Satz:

Gehört der reduzierte Dichteoperator ϱ_1 zu einem reinen Zustand, dann muss das Subsystem 1 vom Rest (hier Subsystem 2) unabhängig sein.

Beweis:

Zu zeigen ist die Behauptung

$$\text{Sp}_1 \varrho_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \varrho = \varrho_1 \otimes \varrho_2$$

Ein beliebiger Dichteoperator auf $\mathcal{H}$ lautet in der Eigenbasis (mit den Eigenwerte p_n):

$$\varrho = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|$$

wobei $|n\rangle = \sum_{\underline{n}} c_{\underline{n}}^{(n)} |\underline{n}\rangle$ die Orthonormalbasis von $\mathcal{H}$ ist. Somit kann ϱ mit $|\underline{n}\rangle = |\underline{n}_1\rangle_2 |\underline{n}_2\rangle_2$ ϱ geschrieben werden als:

$$\varrho = \sum_{n \underline{n} \underline{n}'} p_n \left(c_{\underline{n}'}^{(n)} \right)^* \left(c_{\underline{n}}^{(n)} \right) |\underline{n}\rangle\langle \underline{n}'|$$

Geht man damit in die Definition des reduzierten Dichteoperators :

$$\varrho_1 = \text{Sp}_2 \varrho = \sum_{\underline{n}_2} \langle \underline{n}_2 |_2 \varrho | \underline{n}_2 \rangle_2$$

so erhält man für ϱ_1 :

$$\varrho_1 = \sum_{n \underline{n}_1 \underline{n}_1'} p_n |\underline{n}_1\rangle_1 \langle \underline{n}_1'|_1 \sum_{\underline{n}_2} \left(c_{\underline{n}_1' \underline{n}_2}^{(n)} \right)^* c_{\underline{n}_1 \underline{n}_2}^{(n)}$$

Da ϱ_1 rein sein soll, muss natürlich auch gelten: $\varrho_1 = |\psi\rangle_1\langle\psi|_1$.

Man kommt nun im Beweis weiter voran, wenn man die Orthonormalbasis in $\mathcal{H}$ so wählt, dass $|\psi\rangle_1 = |\underline{n}_1^{(0)}\rangle_1$ ist, dann müssen nämlich alle anderen Summanden verschwinden:

$$\begin{aligned} \varrho_1 &= |\underline{n}_1^0\rangle_1 \langle \underline{n}_1^0|_1 \\ 0 &= \sum_{n \underline{n}_2} p_n \left(c_{\underline{n}_1' \underline{n}_2}^{(n)} \right)^* c_{\underline{n}_1 \underline{n}_2}^{(n)} \quad \text{für } \underline{n}_1 \neq \underline{n}_1^{(0)} \neq \underline{n}_1' \end{aligned}$$

Bei der speziellen Wahl von $\underline{n}_1 = \underline{n}_1' \neq \underline{n}_1^0$ sieht man:

$$\sum_{n \underline{n}_2} P_n |c_{\underline{n}_1 \underline{n}_2}^{(n)}|^2 = 0$$

was bedeutet, dass $c_{\underline{n}_1 \underline{n}_2} = 0$ für alle $\underline{n}_2$ & $\underline{n}_1 \neq \underline{n}_1^0$. Damit erhält der Dichteoperator die folgende Darstellung:

$$\begin{aligned} \varrho &= \sum_n \sum_{\underline{n}_2 \underline{n}_2'} p_n \left(c_{\underline{n}_1' \underline{n}_2}^{(n)} \right)^* \cdot c_{\underline{n}_1^0 \underline{n}_2}^{(n)} |\underline{n}_1^0\rangle_1 |\underline{n}_2\rangle_2 \langle \underline{n}_1^0|_1 \langle \underline{n}_2'|_2 \\ &=: \underbrace{|\underline{n}_1^0\rangle_1 \langle \underline{n}_1^0|_1}_{\text{reiner Zustand auf } \mathcal{H}_1} \otimes \varrho_2 =: \varrho_1 \otimes \varrho_2 \end{aligned}$$

Fazit:

Reduzierte Dichteoperatoren ϱ_1 eines Subsystems sind fast immer Gemische, vor allem wenn sie in Kontakt mit der "Umgebung" sind. Beim Licht, macht diese Tatsache gerade den Unterschied zwischen einer Lampe und einem Laser aus, während aus einer Lampe nur gemischte Zustände emittiert werden, approximiert ein Laser in hohem Grade einen reinen Zustand.

Fast immer gibt es Korrelationen zwischen den Subsystemen 1 und 2 (Wechselwirkungen). Gemische liegen auch dann vor, wenn das Subsystem 2 unkontrolliert ist und deshalb viele/alle seiner Zustände annimmt. (Ein Beispiel hierfür ist die Übungsaufgabe 9)

Bemerkung:

Für den Operator A_1 können Korrelationen definiert werden:

$$K_{ij} = \langle \Delta A_i \Delta A_j \rangle = \text{Sp} (\Delta A_i \Delta A_j \varrho) \quad (1.41)$$

mit $\Delta A_i = A_i - \langle A_i \rangle$

Diese Korrelationen erfüllen $K_{ij} = 0$ wenn A_i auf $\mathcal{H}_1$ und A_j auf $\mathcal{H}_2$ wirken und die Subsysteme 1 & 2 unabhängig sind.

Beweis:

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \text{Sp} (\varrho_1 \otimes \varrho_2 \cdot \Delta A_i \Delta A_j) \\ &= \text{Sp}_1 (\varrho_1 \Delta A_i) \cdot \text{Sp}_2 (\varrho_2 \Delta A_j) = 0 \end{aligned}$$

Auf Grund der Definition von ΔA_i

Für nicht kommutierende Operatoren A_i & A_j ist $K_{ij} \neq K_{ji}$ möglich. (subtiler Unterschied der Quantenmechanik) wiederum gilt aber:

$$\sum_{ij} \alpha_i^* \tilde{K}_{ij} \alpha_j = \sum_{ij} (\text{Sp} (\varrho \Delta A_i^* \Delta A_j)) \alpha_i^* \alpha_j \geq 0 \quad (1.42)$$

$$= \text{Sp} (\varrho |X|^2) \quad (1.43)$$

$$\text{mit} \quad X = \sum_i \alpha_i \Delta A_i$$

1.2.4 Von-Neumann-Gleichung

Die Zeitentwicklung eines reinen Dichteoperators $\varrho = |\psi\rangle\langle\psi|$ folgt aus der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\begin{aligned} \partial_t \langle\psi(t)| &= \frac{i}{\hbar} \langle\psi(t)| H(t) \\ i\hbar \partial_t \varrho(t) &= i\hbar \partial_t |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \\ &\stackrel{*}{=} H(t) \varrho(t) - \varrho(t) H(t) \\ &= [H, \varrho] \end{aligned}$$

In * wurde die Produktregel verwendet.

Werden im Gemisch $\varrho = \sum_i \tilde{p}_i |\psi\rangle\langle\psi_i|$ die $\tilde{p}_i$ als konstant angenommen, so gilt dort ebenfalls:

$$\partial_t \varrho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \varrho(t)] \quad (1.44)$$

Dies ist die VON-NEUMANN-Gleichung.

Bemerkung:

Im HEISENBERG-Bild gilt $\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{i}{\hbar} [H, A_H]$ mit umgekehrten Vorzeichen. Dies ist eine Andeutung darauf, dass ρ kein geöhnlicher (HEISENBERG) Operator ist. Eigentlich ist der Dichteoperator eine Abbildung, die allen Operatoren ihren Mittelwert zuordnet, und davon abhängt in welchem quantenmechanischen Mikrozustand das System ist.

Bemerkung:

- Wenn $\rho = \rho(H) \Rightarrow \partial_t \rho = 0$ weil eine Funktion des Hamiltonoperators mit diesem kommutiert.

1.3 Klassische Statistik

1.3.1 Der Phasenraum

Dem Makrozustand eines N-Teilchen-Systems wird eine Wahrscheinlichkeitsdichte (Phasenraumverteilungsfunktion)

$$\rho(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N, \underline{p}_1, \dots, \underline{p}_N, t) = \rho(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}, t) = \rho(\Gamma) \quad (1.45)$$

im 6N-dimensionalen Phasenraum zugeordnet, so dass

$$\rho(\Gamma_N) d\Gamma_N$$

mit

$$d\Gamma_N = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \cdot \prod_{i=1}^N d^3r_i d^3p_i$$

(dem normierten Phasenraumvolumenelement) die Wahrscheinlichkeit ist, dass das System den Mikrozustand mit

$$(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}) \in [(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}, \{\underline{r} + d\underline{r}\}, \{\underline{p} + d\underline{p}\})]$$

annimmt. Die Normierung $\frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}}$ folgt aus der Quantenstatistik.

Der Mittelwert einer beliebigen Funktion $A(\Gamma_N)$ im Phasenraum lautet:

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma_N \rho(\Gamma_N) A(\Gamma_N) \quad (1.46)$$

Liegt der Makrozustand genau in einem Mikrozustand vor, d.h. sind alle Orte und Impulse bekannt, lautet ρ :

$$\rho_{micro} = h^{3N} N! \prod_{i=1}^N \delta(\underline{r}_i - \underline{r}_i(t)) \delta(\underline{p}_i - \underline{p}_i(t)) \quad (1.47)$$

wobei die $\underline{r}_i(t)$ und $\underline{p}_i(t)$ der Trajektorie der Teilchen entspricht. In diesem Fall ist der Mittelwert einer solchen beliebigen Funktion im Phasenraum:

$$\langle A \rangle = A(\{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\}) \quad (1.48)$$

Bemerkungen:

- Da ρ eine Wahrscheinlichkeitsdichte ist, gilt die Diskussion von § 1.1 (z.B. ρ erfüllt also $\rho \geq 0$ und Normierung auf 1)

1.3.2 Liouville-Theorem und Liouville-Gleichung

Die Bewegung der Teilchen folgt aus den Hamilton-Gleichungen

$$\dot{\underline{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \underline{p}_i} \quad \text{und} \quad \dot{\underline{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \underline{r}_i}$$

Die Zeitentwicklung eines Makrozustandes ($\rho \, d\Gamma_N$) besteht aus

- a) ... der Zeitabhängigkeit des Phasenraumvolumenelementes
- b) ... der Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte ρ

weil die Wahrscheinlichkeit von beiden Faktoren abhängt. Das Liouville-Theorem sagt nun aus, dass das Phasenraumvolumenelemente zeitlich konstant ist unter den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen.

$$d\Gamma_N(t) = \text{const.} \quad (1.49)$$

Um dies zu beweisen, schauen wir uns die Jacobi-Determinante der Variablentransformation an:

$$\{\underline{r}(t_0)\}, \{\underline{p}(t_0)\} \xrightarrow{H.Gl.} \{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\}$$

Hier erhalten wir also aus den Anfangswerten die Lösung der hamiltonschen Bewegungsgleichungen. Die Behauptung ist nun:

$$J = \frac{\partial(\{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\})}{\partial(\{\underline{r}(t_0)\}, \{\underline{p}(t_0)\})} = 1$$

Den Beweis hierzu führen wir im Eindimensionalen:

$$\frac{d}{dt} J(t) = \frac{d}{ds} J(t+s)|_{s=0} = \frac{d}{ds} \frac{\partial(r(t+s), p(t+s))}{\partial(r_0, p_0)}|_{s=0} = \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial(r(t+s), p(t+s))}{\partial(r_0, p_0)} \cdot \frac{(\partial r(t), p(t))}{\partial(r_0, t_0)} \right)$$

und mit den Gleichungen

$$\begin{aligned} r(t) &= r_0 + \frac{\partial H}{\partial p}|_{r_0, p_0} + \mathcal{O}(t^2) \\ p(t) &= p_0 - \frac{\partial H}{\partial q}|_{r_0, p_0} + \mathcal{O}(t^2) \end{aligned}$$

folgt:

$$\frac{d}{dt} J(t) = \frac{d}{dt} \det \begin{pmatrix} 1 + \frac{\partial^2 H}{\partial r \partial p}|_{r_0, p_0} \cdot t & \frac{\partial^2 H}{\partial p^2}|_{r_0, p_0} \cdot t \\ \frac{\partial^2 H}{\partial r^2}|_{r_0, p_0} \cdot t & \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial r}|_{r_0, p_0} \cdot t \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 H}{\partial r \partial p}|_{r_0, p_0} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial r}|_{r_0, p_0} = 0$$

Daraus folgt die Aussage $J(t) = 1$, was zu beweisen war.

Bemerkungen:

- Der Grund, dass die statistische Mechanik im Phasenraum nur im Phasenraum arbeitet ist die Tatsache, dass wir nur $\rho(\Gamma_N, t)$ berücksichtigen müssen.

Die Liouville-Gleichung:

Die Wahrscheinlichkeitsdichte erfüllt mit der Poisson-Klammer:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \{H, \rho\} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial \underline{r}_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \underline{p}_i} - \frac{\partial H}{\partial \underline{p}_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \underline{r}_i} \quad (1.50)$$

Beweis:

Da die Volumenelemente $d\Gamma_n(t)$ im Phasenraum entlang einer Trajektorie konstant sind, nicht enden und sich nicht schneiden, folgt aus der Forderung, dass Wahrscheinlichkeit $W = \rho d\Gamma_N = \text{konst.}$ entlang einer Trajektorie sein soll, die Erhaltung von ρ :

$$\begin{aligned} 0 &= \rho(\{\underline{r}(t + dt)\}, \{\underline{p}(t + dt)\}, t + dt) - \rho(\{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\}, t) = \delta \varrho \\ &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial \underline{r}_i} \dot{\underline{r}}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \underline{p}_i} \dot{\underline{p}}_i \right) dt \\ &\stackrel{*}{=} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial \underline{r}_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \underline{p}_i} - \frac{\partial \rho}{\partial \underline{p}_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \underline{r}_i} \right) dt \end{aligned} \quad (1.51)$$

In * wurden die HAMILTONSchen Bewegungsgleichungen eingesetzt. **Bemerkung:**

- Die Zeitabhängigkeit eines Mittelwertes $\langle A \rangle$ hat zwei Interpretationen.

$$\langle A \rangle(t) = \int d\Gamma_N(t_0) \rho(\Gamma_N(t_0), t_0) A(\{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\})$$

...eine Trajektorie mit den Startwerten $\{\underline{r}(t_0)\}, \{\underline{p}(t_0)\}$, oder

$$\langle A \rangle(t) = \int d\Gamma_N(t) \rho(\underline{r}_0(\{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\}), \underline{p}_0(\{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\})) A(\{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\})$$

... in Abhängigkeit von $\{\underline{r}(t)\}, \{\underline{p}(t)\}$ aber mit rückwärts laufender Trajektorie, welche allerdings die Anfangsbedingungen erfüllt

- Wenn $\rho = \rho(H, t)$, dann gilt $\frac{\partial}{\partial t} \rho = 0$, wegen:

$$\{\rho(H, t), H\} = 0$$

1.4 Wichtige Gesamtheiten (Ensemble) und einführende Beispiele

1.4.1 Das Beispiel paramagnetischer Salze

Hierbei handelt es sich um Kristalle mit nichtwechselwirkenden lokalisierten magnetischen Momenten $\underline{M}_i$. In externen magnetischen Feldern richten sich diese aus und weisen eine Magnetisierung $\underline{M}$ auf. Beobachtungen sind:

- Die magnetische Suszeptibilität ist definiert durch $\chi_m = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{M_c^2}{k_B T}$ mit der Curiekonstanten M_c^2 . Diese Formel wurde aus experimentellen Befunden abgeleitet.
- Die Curie-Konstante ist positiv und lässt sich schreiben als

$$0 < \frac{M_c^2}{k_B} = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_B^2}{k_B} \cdot konst.$$

mit μ_B als bohrschem Magneton und $\frac{N}{V}$ als Dichte der magnetischen Momenten.

- Die Magnetisierung ist nicht von zwei Variablen unabhängig, da gilt:

$$M(T, B) = M\left(\frac{B}{T}\right)$$

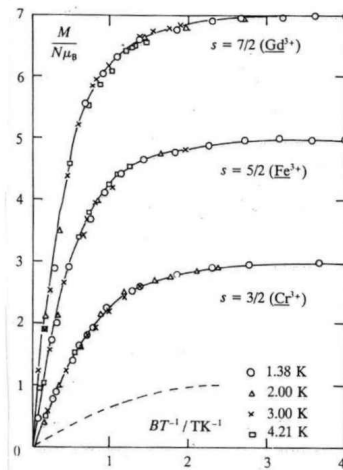
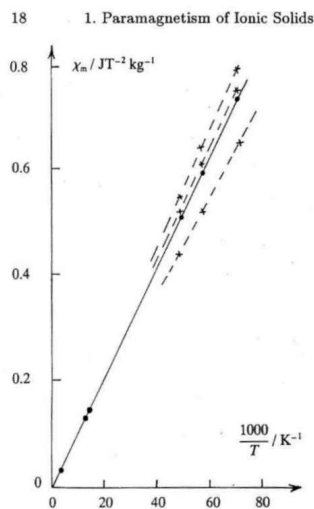


Abbildung 1.2: Magnetisierungskurven

Unsere zentrale Annahme ist: Die magnetischen Momente wechselwirken nicht untereinander. Deshalb nehmen wir als Beispiel für folgende Überlegungen.

1.4.2 Der kanonische Dichteoperator

Das folgende System sei im thermodynamischen Gleichgewicht.

Abbildung 1.3: System aus zwei Subsystemen

Wir betrachten die erhaltene Gesamtenergie. Sie lautet:

$$E = E_1 + E_2 + U_{WW}$$

Die Energien in den Subsystemen kommt von den systeminternen Wechselwirkungen. Die Wechselwirkung der beiden Subsysteme funktioniert natürlich nur über die Grenzschicht. Daraus gilt für das Volumen:

$$U_{WW} \propto V^{\frac{2}{3}}$$

da die Fläche nur quadratisch skaliert, während das Volumen mit der dritten Potenz anwächst. Es gilt also im Grenzfall:

$$E \rightarrow E_1 + E_2 \quad \text{für} \quad V \rightarrow \infty$$

wie bei zwei unabhängigen Subsystemen, welche eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho = \rho_1 \otimes \rho_2$$

besitzen. Die Energie als einzige Erhaltungsgröße legt die Forderung nahe, dass:

$$\rho(E) = \rho_1(E_1) \otimes \rho_2(E_2)$$

Unter Annahme identischer Funktionen ρ_i , da die Unterteilung ja künstlich war, folgt:

$$\rho(E) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E} \quad (1.52)$$

Dies ist eine eindeutige Lösung mit der Normierung

$$Z(\beta) = \text{Sp} (e^{-\beta E}) \quad (1.53)$$

und der unbestimmte Parameter kann (klassisch) aus dem Mittelwert $\langle E \rangle$ bestimmt werden, also

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp} E \cdot e^{-\beta E} \quad \text{oder} \quad \langle E \rangle = \int d\Gamma_N \rho(\Gamma_N) E$$

Annahme: Auch die Verteilung auf mikroskopische Energieniveaus sei durch diese Verteilungsfunktion charakterisiert. Mit dem HAMILTONoperator H und der Orthonormalbasis $\{|\underline{n}\rangle\}$ des HILBERTraums haben wir:

$$\begin{aligned} \rho(\beta) &= \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H} \\ Z(\beta) &= \text{Sp} e^{-\beta H} \end{aligned} \quad (1.54)$$

In Matrix-Darstellung sieht das folgendermaßen aus:

$$Z(\beta) = \sum_{\underline{n}} \langle \underline{n} | e^{-\beta H} | \underline{n} \rangle$$

und berücksichtigt man die Eigenwertgleichung

$$H |\underline{n}\rangle = E_n |\underline{n}\rangle$$

folgt daraus:

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} \cdot w_n = \sum_n \langle n | e^{-\beta H} | n \rangle \cdot w_n \quad (1.55)$$

wobei das w_n für die Entartung des E_n -ten Niveaus steht.

Damit erhalten wir für den Mittelwert:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \text{Sp } \rho_\beta H = \frac{1}{Z} \sum_n w_n E_n e^{-\beta E_n} = \frac{-1}{Z} \partial_\beta \sum_n w_n e^{-\beta E_n} = \frac{-1}{Z} \partial_\beta Z(\beta) \\ &= -\partial_\beta \ln Z(\beta) \end{aligned} \quad (1.56)$$

Der Parameter β wird als $\beta = \frac{1}{k_B T}$ mit der BOLTZMANN- Konstanten $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ und der absoluten Temperatur T identifiziert werden.

Wenn das System von weiteren extern kontrollierten (z.B. dem Volumen) oder gar elektromagnetischen (z.B. die magn. Flussdichte) Größen abhängt, so ändert sich H gemäß $\partial_V H \neq 0$ bzw. $\partial_B H \neq 0$ und ρ_β wird damit zu $\rho_\beta(T, V, B)$. Die damit bestimmten Mittelwerte

- Druck $\langle P \rangle = P(V, T, B) = -\text{Sp } \rho_\beta \frac{\partial H}{\partial V}$
- Magnetisierung $\langle M \rangle = M(V, T, B) = -\text{Sp } \rho_\beta \frac{\partial H}{\partial B}$

haben wichtige physikalische Bedeutung.

1.4.3 Fortsetzung des Curie-Paramagnetismus

[A] Das Modell:

Wir betrachten N nicht wechselwirkende magnetische Momente $\underline{\mu}_i$ mit $i = 1, \dots, N$ und der Größe $\underline{\mu}_i = \mu_B \cdot \underline{\sigma}_i$, wobei die σ die Pauli-Matrizen im gegebenen Magnetfeld (z.B. in z-Richtung) sind, und das System im Kontakt mit einem Wärmebad (Phononen) ist, welches die Temperatur festlegt. Es liegt also eine kanonische Gesamtheit vor.

Der Hamiltonoperator lautet:

$$H = \sum_{i=1}^N \mu_B B \sigma_{z,i}$$

Der Hilbertraum ist 2^N -dimensional und hat die Orthonormalbasis:

$$\{|\sigma_1 \dots \sigma_N\rangle = |\sigma_1\rangle_1 |\sigma_2\rangle_2 \dots |\sigma_N\rangle_N\}$$

welche die Eigenwerte $\sigma_i = \pm 1$ haben. Der kanonische Dichteoperator für dieses System lautet:

$$\rho_\beta = \frac{1}{Z(\beta, B, N)} \cdot e^{-\beta \mu_B B \sum^N \sigma_{z,i}} \quad (1.57)$$

mit der Abkürzung $\varepsilon = \frac{\mu_B B}{k_B T} = \beta \mu_B B$, welche das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie entspricht. Die Zustandssumme in Matrixdarstellung lässt sich schreiben als

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=-1}^1 \sum_{\sigma_2=-1}^1 \dots \sum_{\sigma_N=-1}^1 \langle \sigma_1 \dots \sigma_N | e^{-\varepsilon \sum^N \sigma_{z,i}} | \sigma_1 \dots \sigma_N \rangle \\ &= \left(\sum_{\sigma_1=-1}^1 (\langle \sigma_1 | e^{-\varepsilon \sigma_{z,1}} | \sigma_1 \rangle) \right) \dots \left(\sum_{\sigma_N=-1}^1 (\langle \sigma_N | e^{-\varepsilon \sigma_{z,N}} | \sigma_N \rangle) \right) \end{aligned} \quad (1.58)$$

also haben wir die einfache Relation, da alle Spins äquivalent sind

$$Z(N) = (Z_1)^N$$

mit

$$Z_1 = \sum_{\sigma_1=-1}^1 \langle \sigma_1 | e^{-\varepsilon \sigma_{z,1}} | \sigma_1 \rangle$$

Dies gilt allgemein für N unabhängige identische Subsysteme mit Z_1 als Zustand eines einzigen Subsystems. Hier haben wir:

$$Z_1 = e^{-\varepsilon} + e^{+\varepsilon}$$

was nichts anderes bedeutet als:

$$\frac{1}{Z_1} \langle \sigma_i | e^{-i\sigma_i} | \sigma_i \rangle = P_1(\sigma_i = \pm 1) = \frac{1}{Z_1} e^{\mp \varepsilon}$$

Dieser Faktor ist einfach nur die Wahrscheinlichkeit, dass der Spin nach oben oder nach unten zeigt. Diese können wir klassisch schreiben als:

$$p_1(\sigma_i = \pm 1) = \frac{1}{e^{-\varepsilon} + e^{+\varepsilon}} \cdot e^{\pm \varepsilon} \quad (1.59)$$

Das klassische Analogon hierzu: Wegen der Unterscheidbarkeit der Spins und weil alle Operatoren kommutieren ist das Problem äquivalent zum klassischen Problem von N Versuchen, wo mit $p_i(+1)$ der Wert $+1$ und mit der Wahrscheinlichkeit $p_i(-1)$ der Wert -1 im i -ten Versuch angenommen wird.

[B] Ergebnisse:

- (i) Die mittlere Energie ist:

$$E = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^N = N \mu_B B \cdot \frac{e^{-\varepsilon} - e^{+\varepsilon}}{e^{-\varepsilon} + e^{+\varepsilon}} = \frac{N}{Z_1} \text{Sp}_i \frac{\varepsilon}{\beta} \sigma_{z,i} \cdot e^{-\varepsilon \sigma_{z,i}} = \text{Sp} \rho_\beta H$$

- (ii) Die mittlere Magnetisierung lässt sich ebenso bestimmen:

$$\begin{aligned}\langle M \rangle &= \frac{1}{Z} \text{Sp} \left(-\mu_B \sum_{i=1}^N \sigma_{z,i} \right) \cdot e^{-\varepsilon \sum \sigma_{z,j}} = \frac{\mu_B}{Z} \partial_\varepsilon \underbrace{\text{Sp} e^{-\beta H}}_Z \\ &= \mu_B \partial_\varepsilon \ln Z = \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \ln Z\end{aligned}$$

also ist

$$\langle M \rangle = \frac{\partial}{\partial B} \frac{1}{\beta} \ln Z$$

- (iii) Die magnetische Suszeptibilität bei $B = 0$ erhält man mittels TAYLOR-Entwicklung aus:

$$\langle M \rangle = N \mu_B \frac{2\varepsilon}{2 + \dots} \doteq N \mu_B^2 \frac{B}{k_B T} + \dots$$

und sie lässt sich bestimmen zu

$$\chi_m = \frac{1}{V} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \Big|_{B=0} = \frac{N}{V} \mu_B^2 \frac{1}{k_B T}$$

Dies nennt man das CURIE-Gesetz, ein Beispiel für ein Dissipationsfluktuationstheorem, da gilt:

$$\begin{aligned}\langle \Delta M^2 \rangle &= \langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = \langle M^2 \rangle \Big|_{B=0} = \mu_B^2 \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \right)^2 \ln Z \Big|_{B=0} \\ &= \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \Big|_{B=0} = \langle \Delta M^2 \rangle\end{aligned}\tag{1.60}$$

Die Änderung des Mittelwerts bei einer Änderung des äußeren Feldes ist also das Produkt aus $\frac{1}{k_B T}$ mit der Größe der Fluktuationen.

- (iv) Entropie $S := -k_B \text{Sp } \varrho \ln \varrho$
Die Definition der Entropie sowie eine Diskussion darüber folgt weiter unten.
Wir erinnern uns an die bisherigen Ergebnisse in der kanonischen Gesamtheit:

$$\begin{aligned}Z_1 &= e^{-\varepsilon} + e^{+\varepsilon} \\ \langle E \rangle &= E = N \mu_B B \tanh \varepsilon = N \mu_B B \frac{e^{-\varepsilon} - e^{+\varepsilon}}{e^{-\varepsilon} + e^{+\varepsilon}} \\ \text{mit } \varepsilon &:= \beta \mu_B B = \frac{\mu_B B}{k_B T} \\ \varrho_\beta &= \frac{1}{Z} e^{-\beta H}\end{aligned}$$

Damit erhalten wir:

$$\frac{S}{k_B} = -\text{Sp } \varrho_\beta \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta H} \right)$$

mit den Rechenregeln für den Logarithmus folgt dann weiter:

$$\frac{S}{k_B} = -\text{Sp } \varrho_\beta (-\ln Z - \beta H) = \beta \langle H \rangle + \text{Sp } \varrho_\beta \ln Z = \beta \langle H \rangle + \ln Z$$

Dabei gilt das letzte Gleichheitszeichen, weil der Logarithmus von Z eine Zahl ist und man mit $\text{Sp } \varrho \ln Z$ den Mittelwert dieser Zahl bildet, der sich selbstverständlich nicht von der Zahl unterscheidet.

Allgemein in der kanonischen Gesamtheit gilt also:

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) \quad (1.61)$$

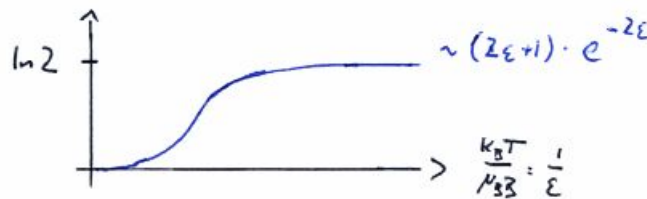
Und speziell in dem von uns betrachteten Fall erhalten wir:

$$\frac{S}{k_B} = N \cdot \left(\ln(e^{-\varepsilon} + e^{\varepsilon}) + \varepsilon \frac{e^{-\varepsilon} - e^{\varepsilon}}{e^{-\varepsilon} + e^{\varepsilon}} \right)$$

Dies lässt sich durch Multiplikation mit 1 sowie durch "sortieren" umordnen zu:

$$\begin{aligned} \frac{S}{Nk_B} &= -\frac{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} \ln \frac{1}{e^{-\varepsilon} + e^{\varepsilon}} - \frac{e^{-\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} \ln e^{-\varepsilon} - \frac{e^{\varepsilon}}{e^{-\varepsilon} + e^{\varepsilon}} \ln e^{\varepsilon} \\ &= -\left[\frac{e^{\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} \ln \frac{e^{\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} + \frac{e^{-\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} \ln \frac{e^{-\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} \right] \end{aligned} \quad (1.62)$$

Damit haben wir die Eigenwertdarstellung von S zu einem Spin, der mit der Wahrscheinlichkeit $p_1(\sigma_i = \pm 1) = \frac{e^{\pm \varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}}$ in Richtung up bzw. down zeigt.



Graphisch diskutieren wir $\frac{S}{Nk_B}$, dabei haben wir N in dem Nenner gewählt, da S eine extensive Größe ist und somit mit N skaliert.

Für kleine Temperaturen $T \rightarrow 0$ erkennt man, dass $\frac{S}{k_B N}$ ein nicht-analytisches Verhalten annimmt, da sich $\exp -\frac{1}{x}$ nicht als TAYLOR-Reihe entwickeln lässt- $\frac{S}{k_B N}$ verhält sich in diesem Bereich wie $\exp -\frac{\Delta E}{k_B T}$. Solches Verhalten tritt immer auf bei endlichen Energieabständen $\Delta E = 2\mu_B B$ der angeregten Zustände über dem Grundzustand.

- (v) spezifische Wärme

Wir wollen diesen Abschnitt mit der Motivation zur spezifischen Wärme beginnen, damit klar wird, wie häufig diese Größe von Nutzen ist.

Die spezifische Wärme $C = C(\beta, N, B)$ ist eine Funktion der Temperatur, der Zahl der Spins und des Magnetfelds. Sie ist definiert als Änderung der Energie bei einer infinitesimalen Temperaturänderung:

$$C(\beta, B, N) := \frac{\partial E(T, B, N)}{\partial T} \quad (1.63)$$

Sie ist eine wichtige Größe in der kanonischen Gesamtheit, da sie bis auf einen Vorfaktor der Varianz der Energiefluktuation entspricht:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = T \cdot \frac{\partial S(\beta, N, B)}{\partial T} \quad (1.64)$$

$$= \frac{1}{k_B T^2} \langle (H - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (1.65)$$

Zum Beweis dieser Relationen betrachten wir mit Blick auf das postulierte Ergebnis die zweite Ableitung des Logarithmus der Zustandssumme und verwenden das weiter vorne gezeigte: $\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\langle E \rangle$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \ln Z &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{\frac{\partial \beta}{\partial T}} \cdot \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \\ &= k_B T^2 \cdot C(T, B, N) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \text{Sp } H e^{-\beta H} = \underbrace{\frac{1}{Z} \text{Sp } H e^{-\beta H}}_{=\langle E \rangle} \cdot \underbrace{\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z}_{=-\langle E \rangle} + \frac{1}{Z} \text{Sp } H^2 e^{-\beta H} \\ &= \langle H^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (H - \langle E \rangle)^2 \rangle \end{aligned}$$

Dies liefert die einfachste Methode um die spezifische Wärme zu berechnen:

$$C(\beta, N, B) = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \ln Z \quad (1.66)$$

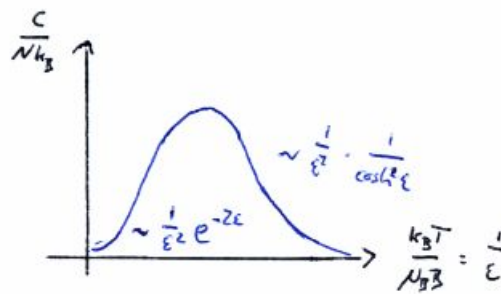
Gleichzeitig gilt:

$$\begin{aligned} T \cdot \frac{\partial S(\beta, B, N)}{\partial T} &= -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial \beta} k_B (\ln Z(\beta, B, N) + \beta E(\beta, B, N)) \\ &= -\frac{1}{T} \left(-\langle E \rangle + \langle E \rangle + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right) \\ &= -\frac{1}{k_B T^2} \cdot \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \end{aligned}$$

C misst also die Varianz der Energiefluktuation in der kanonischen Gesamtheit. Speziell wieder in dem von uns betrachteten Fall ergibt sich C zu:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\mu_B B}{k_B T^2} \cdot \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \varepsilon} = \frac{N \mu_B^2 B^2}{k_B T^2} \cdot \frac{1}{\left(\cosh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \right)^2}$$

Die wichtigste Aussage ist, dass C mit N skaliert.



Jede Größe, die mit N skaliert nennen wir eine extensive Größe, somit ist auch die spezifische Wärme eine extensive Größe. (Wie schon im zentralen Grenzwertsatz, ist die Energie eine additive Größe.)

Wir betrachten nun zwei Fälle:

- Im ersten Fall ist $k_B T \gg \mu_B B$:
Hier sind die Spins ohnehin ungeordnet, somit ändert eine Temperaturänderung ΔT die Energie kaum. ($C \propto \frac{1}{T^2}$ weil $\langle \Delta E^2 \rangle \approx N \mu_B^2 B^2 = \text{const.}$)
- Im zweiten Fall ist $k_B T \ll \mu_B B$:
Die Energie geht in diesem Grenzfall gegen die untere Grenze, d.h. die Spins ordnen sich parallel zum angelegten Magnetfeld und sind sozusagen eingefroren. Eine Temperaturänderung ΔT kann keine Spins bewegen.
Das Verhalten von $\frac{C}{Nk_B}$ im zweiten Grenzfall wird beim *paramagnetischen Kühlen* verwendet.

Anmerkung:

Dieses einfache Modell von unabhängigen Spins liefert nur Paramagnetismus und bietet keinen Übergang zum Ferromagnetismus.

• [C] Diskussion & Thermodynamik:

Nun wollen wir den Zusammenhang zwischen statistischer Mechanik und der Thermodynamik beleuchten.

Wir rufen in Erinnerung:

$$Z = \text{Sp } e^{-\beta H} = Z(\beta, B, N) \quad \text{weil } H = - \sum_{i=1}^N \mu_B B \sigma_{z,i}$$

$$\& \langle E \rangle = E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, B, N) = E(\beta, B, N)$$

Damit ergibt sich:

$$\ln Z(\beta, B, N) + \beta E = \ln Z(\beta) - \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \right) \beta = \frac{S(E, N, B)}{k_B} \quad (1.67)$$

Wir sehen, dass dies eine LEGENDRE-Transformation ist, da eine Funktion von β zu einer Funktion der Energie wird, in dem $-\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \beta$ abgezogen wird.

$S(E)$ ist somit die Entropie der Thermodynamik mit der Rücktransformation:

$$\ln Z = \frac{S(E)}{k_B} - \beta E = \frac{S(E)}{k_B} - \beta(E)E \quad (1.68)$$

wobei

$$\beta(E) = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S(E, N, B)}{\partial E} \quad (1.69)$$

die zur Energie gehörende konjugierte Größe ist.

Wegen:

$$\frac{E}{\mu_B B N} = \frac{e^{-\varepsilon} - e^{\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} = \mp \left(1 - \frac{2e^{\pm\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} \right)$$

ist:

$$p_1(\sigma_i = \pm 1) = \frac{e^{\mp\varepsilon}}{e^{\varepsilon} + e^{-\varepsilon}} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{E}{N\mu_B B} \right)$$

Somit folgt für $\frac{S}{k_B N}$ (s. auch Aufgaben 11 & 16):

$$\frac{S}{k_B N} = \frac{1+r}{2} \ln \frac{2}{1+r} + \frac{1-r}{2} \ln \frac{2}{1-r} \quad (1.70)$$

Daraus folgt nun:

$$\beta = \frac{\partial S/k_B}{\partial E} = \frac{1}{\mu_B B} \cdot \frac{\partial S/k_B N}{\partial r} = \frac{1}{2\mu_B B} \ln \frac{1-r}{1+r}$$

Anmerkungen:

Für $|E| < N\mu_B B$ wird also $S \approx k_B \ln \underbrace{2^N}_*$. Dabei ist * die Gesamtzahl aller möglichen Einstellungen.

Aufgabe 16 beschreibt das exponentielle Anwachsen der Zahl von Spineinstellungen bei gegebener Energie:

$$W(E \leq H \leq E + \Delta E) \propto e^{S/k_B}$$

S misst also die Anzahl der möglichen Mikrozustände (das sind die möglichen Einstellungen), d.h. S ist ein Maß für die Unordnung des Systems.

Im mikrokanonischen Ensemble wird sich ergeben:

$$S = -k_B \text{Sp } \varrho \ln \varrho \quad (1.71)$$

wobei mikrokanonisch $\varrho = \frac{1}{W}$ gilt. Also ist die Entropie eines idealen Gases gegeben durch:

$$S = -k_B \underbrace{\text{Sp } \varrho \ln \frac{1}{W}}_{const.} = -k_B \ln \frac{1}{W} \underbrace{\text{Sp } \varrho}_{=1} = -k_B \ln \frac{1}{W} = k_B \ln W = Z \quad (1.72)$$

$$= -k_B \sum_{n=1}^N \frac{1}{W(E_n)} \ln \frac{1}{W(E_n)} = -k_B \ln \frac{1}{W} \underbrace{\sum_{n=1}^N \frac{1}{W}}_{=1, \text{ Normierung}} = k_B \ln W \quad (1.73)$$

Diese einfache Interpretation, dass die Entropie dem Logarithmus der Zustandssumme entspricht, gilt aber nur mikrokanonisch.

Es ist ein 'Artefakt' des Modells, dass $\beta < 0$ für $E > 0$ gelten muss. Dies hängt damit zusammen, dass das Modell ein oberstes Energieniveau $E \leq N\mu_B B$ auf Grund der Tatsache, dass es nur endlich viele Energieniveaus gibt.

Experimentell ist der Fall $\beta < 0$ nur dann realisierbar, wenn das System von anderen Freiheitsgraden abgekoppelt ist und völlig isoliert betrachtet werden kann. (Ein Beispiel hierfür sind Laser, wo dies gerade der Fall ist.)

Allerdings wird sich ein negatives β -System immer so verhalten, als ob es eine Temperatur hat, die größer ist als jedes andere System $T > \infty$. Hat das negative β -System beispielsweise alle Spins nach oben (up) geklappt und versucht man seine Temperatur zu messen, so kommt es im Zeitpunkt der Messung in Kontakt mit anderen Freiheitsgraden. Dadurch werden mit der Zeit die meisten Spins umgeklappt und die Energie die in den Spin-up Einstellungen gespeichert war, wird frei gegeben. Man registriert also eine sehr hohe Temperatur bei der Messung.

Zusammenfassung von Aufgabe 16 & §1.4.3:

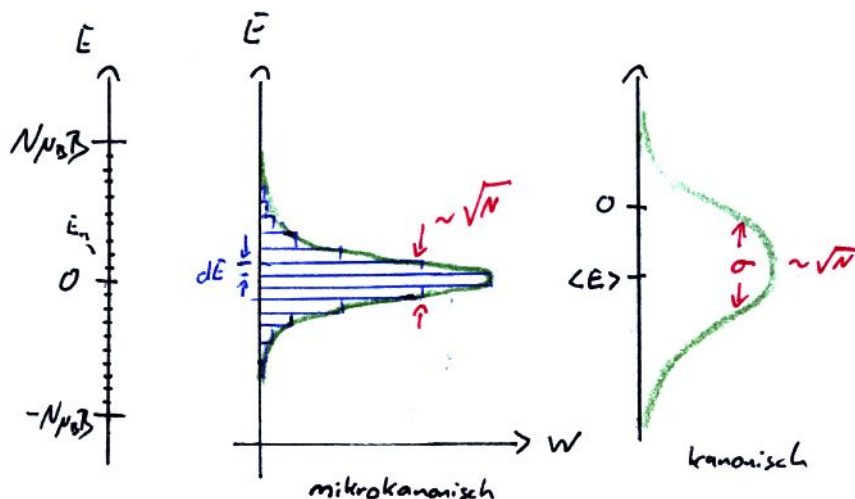


Abbildung 1.4: a) 40 Spins geben $2^{40} \approx 10^{11}$ mögliche Einstellungen aber nur $2N + 1$ Energieeigenwerte; b) mikrokanonisch: Die Anzahl der Zustände, die ins Intervall $e + dE$ passen; c) kanonisch

Für die kanonische Zustandssumme gilt:

$$Z = (e^{\epsilon} + e^{-\epsilon})^N = \sum_{n=0}^{2N} \binom{N}{n} e^{-\mu_B B \beta (-N + 2n)}$$

Man erkennt also die mikrokanonische Zustandssumme $\binom{N}{n}$ wieder.

Sowohl die mikrokanonische, als auch die kanonische Betrachtung liefern identische Ergebnisse (z.B. für die Entropie S) im thermodynamischen Grenzfall ($N \rightarrow \infty$). Das dafür immer wieder verwendete Argument ist, dass die Streuung $\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ auch in der kanonischen Betrachtung unendlich dünn wird für $N \rightarrow \infty$.

Den Übergang von der mikrokanonischen Betrachtung zur kanonischen kann am Beispiel eines einzelnen Spins im thermodynamischen Gleichgewicht demonstriert werden:

Wir betrachten die marginale Wahrscheinlichkeit, dass der Spin i unabhängig von allen anderen den Eigenwert $\sigma_i = \pm 1$ annimmt.

Dazu verwenden wir, dass die gemeinsame Wahrscheinlichkeit dem Produkt aus marginaler Wahrscheinlichkeit und konditioneller Wahrscheinlichkeit der $n - 1$ anderen Spins unter der Voraussetzung, dass $\sigma_i = \pm 1$ bekannt ist, entspricht also:

$$p_1(\sigma_i = \pm 1) = p_N(E, \sigma_1 \dots \sigma_N) / p_{N-1}(\sigma_1, \dots, \sigma_{i-1}, \sigma_{i+1}, \dots, \sigma_N | \sigma_i = \pm 1) \quad (1.74)$$

o.B.d.A. kann man $\sigma_i = \sigma_N$ setzen (da ja kein Spin irgendwie sich von den anderen auszeichnet):

$$p_1(\sigma_i = \pm 1) = p_N(E, \sigma_1 \dots \sigma_N) / p_{N-1}(\underbrace{\sigma_1, \dots, \sigma_{N-1}}_{\sigma^{N-1}} | \sigma_i = \pm 1) \quad (1.75)$$

Wegen der Unabhängigkeit der Spins ist die Bedingung innerhalb der konditionellen Wahrscheinlichkeit überflüssig geworden und es gilt:

$$\begin{aligned} p_{N-1}(E, \sigma^{(N-1)} | \sigma_i = \pm 1) &= p_{N-1}(E \mp \mu_B B, \sigma^{(N-1)}) \\ &= \frac{1}{W} \end{aligned}$$

Wobei W die Zahl der Einstellungsmöglichkeiten von $N - 1$ Spins bei gegebenem $E' = E \mp \mu_B B$ ist.

Beispielsweise bei Ferromagneten gilt die Vereinfachung der konditionellen Wahrscheinlichkeit nicht mehr, da dort die Spins sich immer parallel zueinander einstellen wollen und man somit damit rechnen muss, dass sich unter Messung von $\sigma_i = 1$ auch alle anderen Spins in dieselbe Richtung einstellen $\sigma_i = \sigma_n = 1$.

Mit:

$$p_N \propto e^{-\frac{S(E, N, B)}{k_B}}$$

folgt:

$$k_B \ln p_1(\sigma_i = \pm 1) = S(E \mp \mu_B B, N - 1) - S(E, N) \quad (1.76)$$

Da im thermodynamischen Grenzfall (große N) $N - 1 \approx N$ ist, reicht es aus, eine TAYLOR-Entwicklung um $E \mp \mu_B B = E$ zu machen:

$$\begin{aligned} k_B \ln p_1(\sigma_i = \pm 1) &\doteq \mp \underbrace{\frac{\partial S(E, B, N)}{\partial E}}_{\beta} \mu_B B + \dots \\ &= \mp \beta \mu_B B \end{aligned}$$

Mit der Normierung von p_1 , d.h. mit $\frac{1}{Z_1}$ folgt:

$$p_1(\sigma_i = \pm 1) = \frac{1}{Z_1} e^{\mp \beta \mu_B B} \quad (1.77)$$

Dies ist die kanonische Wahrscheinlichkeit, dass die Einstellung nicht bei fester Energie,

sondern im Gleichgewicht (Energieaustausch) mit anderen Spins vorliegt.

Um S zu interpretieren benutzen wir den **2. Hauptsatz**:

Die Magnetische Arbeit, wenn das $\underline{B}$ -Feld um $d\underline{B}$ geändert wird sei definiert als:

$$\delta W = - \langle M \rangle d\underline{B} \quad (1.78)$$

Über die Bildung des totalen Differentials erhält man dann für die Energieänderung:

$$d \langle E \rangle = d(- \langle M \rangle B) = \delta W - B d \langle M \rangle =: \delta W + \underbrace{\delta W}_{\text{Wärmeänderung}}$$

Weil außerdem:

$$d \ln Z(\beta, B) = - \langle E \rangle d\beta + \beta \langle M \rangle dB$$

sowie:

$$\ln Z = \frac{S}{k_B} - \beta \langle E \rangle$$

gilt, folgt:

$$\begin{aligned} \beta \langle M \rangle dB &= d \ln Z + \langle E \rangle d\beta \\ &= d \left(\frac{S}{k_B} \right) - d(\beta \langle E \rangle) + \langle E \rangle d\beta \\ &= d \left(\frac{S}{k_B} \right) - \beta d \langle E \rangle \\ &= d \left(\frac{S}{k_B} \right) - \beta d(- \langle M \rangle B) \\ &= d \left(\frac{S}{k_B} \right) + \beta B d \langle M \rangle + \beta \langle M \rangle dB \end{aligned}$$

Durch Vergleich erhält man dann also:

$$\delta Q = -B d \langle M \rangle = \frac{1}{\beta k_B} dS = T dS \quad (1.79)$$

Dies bedeutet, dass $T dS$ die Rolle der Wärmeänderung (Entropie in der Thermodynamik) spielt.

1.4.4 Das klassische monoatomare ideale Gas

Das klassische ideale Gas besteht aus N nichtwechselwirkenden Punktladungen im Volumen V mit erhaltener Gesamtenergie:

$$H(\Gamma_N) = E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

1.4.5 Mikrokanonischer Dichteoperator / Wahrscheinlichkeitsdichte

Der Wert der (erhaltenen) Energie sei bekannt, und $\varrho_m(E)\Delta E$ sei die Wahrscheinlichkeit dass die Energie Werte im Intervall $[E - \Delta E, E]$ annimmt.

Da wir keine weiteren Aspekte des Systems kennen, müssen wir zunächst postulieren, dass alle Zustände des Systems, welche auf die Energie E führen gleich wahrscheinlich sind. Wir postulieren also die so genannte *gleiche a priori Wahrscheinlichkeit*, welche ein wichtiges Konzept der statistischen Mechanik darstellt.:

$$\varrho_m(E)\Delta E = \frac{1}{W} \quad (1.80)$$

Mit W der Zahl aller möglichen Mikrozustände mit Energie $\in [E - \Delta E, E]$.

Da alle Zustände gleich wahrscheinlich sind, entspricht die Normierung der Zustandssumme.

Treten weitere externe Parameter auf, so wird:

$$\varrho_m = \varrho_m(E, V, N, B, \dots)$$

In der klassischen Statistik wird W mit dem Volumen im Phasenraum interpretiert, um es zu bestimmen muss man über alle Orte & Impulse integrieren, für welche gilt:

$$E - \Delta E \leq H(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}) \leq E$$

wobei das Volumenelement im Phasenraum

$$dV = d^3r d^3p \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!}$$

lautet. Damit berechnet sich W als:

$$W = \prod_{i=1}^N \int d^3r_i \int d^3p_i \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} = \int \prod_{i=1}^N d^3r_i d^3p_i \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} =: \int d\Gamma_N \quad (1.81)$$

wobei der Integrationsbereich wie oben beschrieben $E \leq H(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}) \leq E + \Delta E$ ist. Für $\Delta E \rightarrow 0$ wird dieses Integral zu:

$$W = \int d\Gamma_N \delta(E - H(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}))$$

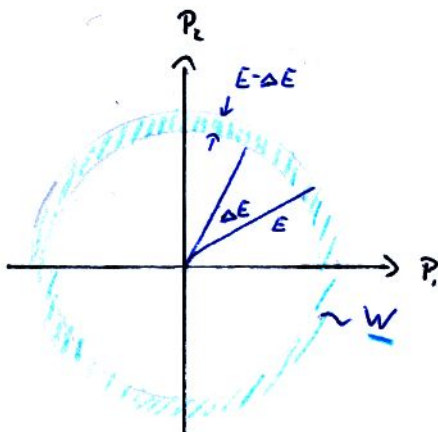
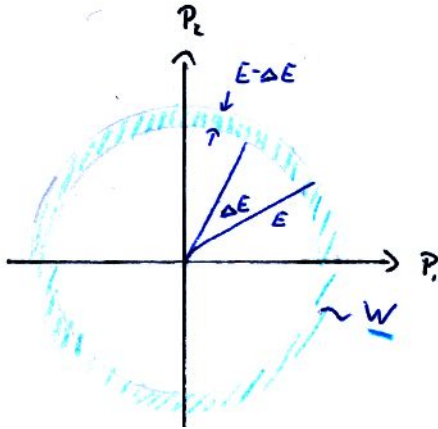


Abbildung 1.5: alle Zustände im Energieband sind gleich wahrscheinlich

1.4.6 Fortsetzung: ideales Gas

- [A] Zustandssumme etc.



Im $6-N$ dimensional Phasenraum gilt:

$$W(E) = \Omega(E) - \Omega(E - \Delta E) \quad (1.82)$$

wobei $\Omega(E)$ die Anzahl aller Zustände (entspricht dem Phasenraumvolumen) mit $H \leq E$ ist.

Zur Berechnung von Ω führt man Polarkoordinaten im $3N$ -dimensionalen $\{p\}$ -Raum ein:

$$P^2 = \sum_{i=1}^N p_i^2 \leq 2mE$$

ist die Länge des $3N$ -dimensionalen Vektors.

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{h^{3N} N!} \theta(E - H) \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_0^{\sqrt{2mE}} dP P^{3N-1} \int d\Omega_{3N} \end{aligned}$$

Für das Oberflächenelement der $3N$ -dimensionalen Kugel findet man (s. etwa Aufgabe 24):

$$d\Omega_{3N} = \frac{3N\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

also insgesamt:

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\left(\frac{\sqrt{2\pi m E}}{h} \right)^3 V \right)^N \quad (1.83)$$

Verwendet man nun noch die STIRLING-Formel:

$$N! \approx \left(\frac{N}{e} \right)^N \quad (1.84)$$

so erhält man:

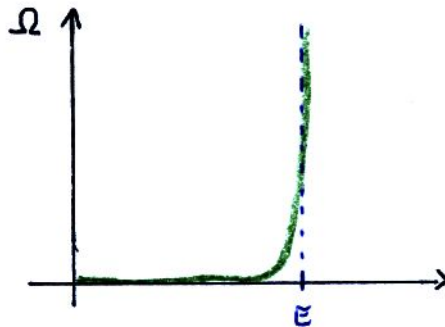
$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} \right)^N \quad (1.85)$$

Man beobachtet $\Omega(E) \approx W(E)$. Also sind die extremalen Wahlmöglichkeiten $\Delta E = E$ und $\Delta E \rightarrow 0$ äquivalent zu:

$$\underbrace{W}_{\Delta E \rightarrow 0} = \int d\Gamma_N \delta(E_H) \rightsquigarrow \Omega(E) \cdot \frac{3N}{2E}$$

Der Unterschied $\frac{W}{\Omega} = \frac{3N}{2E}$, was bei weiterer Rechnung (z.B. $S = k_B \ln W$) völlig irrelevant ist, da $\Omega(E)$ exponentiell mit N wächst und wir den thermodynamischen Grenzfall $N \rightarrow \infty$ betrachten.

In diesem Grenzfall liegt das ganze Volumen der Kugel quasi nahe an der Oberfläche, weshalb wir meistens $\Omega(E)$ verwenden.



Ω ist eine enorm steile Funktion, erst wenn man nahe an E ist, sieht man die Funktion, ist sie aus ihrem Rauschen heraus gekommen, steigt sie sehr steil an.

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &:= \ln W \doteq \ln \Omega(E) + \mathcal{O}\left(\ln \frac{N\Delta E}{E}\right) \\ \Rightarrow S(E, N, V) &= Nk_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} \right] + \mathcal{O} \end{aligned} \quad (1.86)$$

(SACKUR-TETRODE-Gleichung für ideale Gase)

Diese Gleichung legt die Thermodynamik, die wir kennen, fest. Wir erinnern uns:

$$\frac{1}{k_B} \cdot \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{E}$$

Also erhalten wir für die Energie die bekannte Beziehung:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (1.87)$$

Für den Druck gilt:

$$P = T \cdot \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = k_B T \cdot \frac{N}{V}$$

und die Ableitung nach der Teilchenzahl gibt das chemische Potential:

$$\mu = -T \cdot \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} = -T \cdot \frac{S}{N} + \frac{5}{2} k_B T = k_B T \cdot \ln \frac{P \lambda_T^3}{k_B T}$$

Die letztere Gleichung nennt man auch GIBBS-DUHEM-Beziehung

• [B] **Zusammenhang mit der Thermodynamik**

- (i) Die GIBBSsche Fundamentalform

Aus den partiellen Ableitungen folgt (weil $dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \dots$):

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \\ \Rightarrow dE &= T dS - P dV + \mu dN \end{aligned} \quad (1.88)$$

die sogenannte GIBBS-Fundamentalform.

Fazit: Die Interpretation von $S = k_B \cdot \ln W$ als Entropie der Thermodynamik führt auf die thermodynamischen Relationen fürs Ideale Gas. Wir können die Entropie also interpretieren als Zahl der Zustände, die mit einer gegebenen Energie zusammenfallen. Sie ist also ein Maß dafür, welche Unordnung in einem System herrscht.

- (ii) Die absolute Temperatur $T = \frac{1}{k_B \beta}$

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass zwei Subsysteme im thermischen Gleichgewicht die selbe Temperatur haben, wenn sie Energie austauschen können. Den Beweis wollen wir hier für ein Teilchen des idealen Gases im thermischen Kontakt mit den anderen durchführen:

$$\begin{aligned} p_1(\underline{r}_i, \underline{p}_i) &= \left(\int \prod_{j=1, j \neq i}^N d^3 r_j d^3 p_j \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^3 N} \cdot \theta \left(E - \frac{\underline{p}_i^2}{2m} - \sum_j \frac{\underline{p}_j^2}{2m} \right) \right)^{-1} \\ &\propto \left(\int dp p^{3N-4} \right)^{-1} \propto \left(1 - \frac{\underline{p}_i^2}{2mE} \right)^{\left(\frac{3N}{2} - 2 \right)} \end{aligned} \quad (1.89)$$

mit p_1 als marginaler Wahrscheinlichkeit und $\underline{p}_i$ dem Impuls des i-ten Teilchens. Und mit dem Grenzwert

$$\left(1 - \frac{\alpha}{x} \right)^x \rightarrow e^{-\alpha} \quad \text{für } x \rightarrow \infty$$

folgt:

$$p_1(\underline{r}_i, \underline{p}_i) = \frac{1}{Z_1} \exp \left(-\frac{\underline{p}_i^2}{\frac{4}{3} m \frac{E}{N}} \right)$$

was mit $\frac{3E}{2N} = \beta = \frac{1}{k_B T}$ wird zu

$$p_1(\underline{r}_i, \underline{p}_i) = \frac{1}{Z_1} \cdot e^{-\frac{\underline{p}_i^2}{2mk_B T}} \quad (1.90)$$

Dies ist die kanonische Maxwell-Verteilung. Sie definiert die Temperatur T als absolute Temperatur. Als Messvorschrift kann man definieren:

- * Bringe das ideale Gas in Kontakt
- * Im thermischen Gleichgewicht hat das Teilchen die Temperatur T
- * Messe z.B. $E = N \cdot \frac{3}{2} k_B T$

1.5 Korrelationsfunktionen und Strukturfaktoren

1.5.1 Motivation

Der Makrozustand eines Systems sei durch den Dichteoperator ρ gegeben. Für $i = 1, \dots, I$ Größen bzw. Operatoren A_i , die erhalten seien (d.h. $[H, A_i] = 0$), sind die Korrelationen

$$K_{ij} = \langle \delta A_i, \delta A_j \rangle = \text{Sp } \rho (A_i - \langle A_i \rangle)(A_j - \langle A_j \rangle) \quad (1.91)$$

Die K_{ij} sind wichtig.

Bemerkung: Zur Definition von K_{ij} , wenn die Größen nicht erhalten sind, also $[H, A_i] \neq 0$ siehe Aufgabe 31.

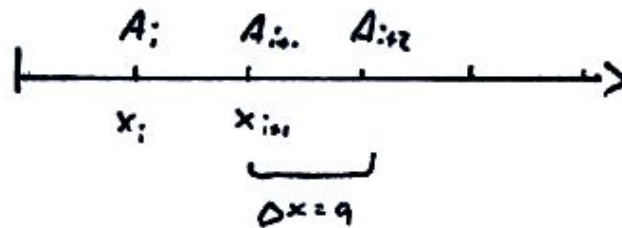


Abbildung 1.6: Zuordnung entlang der x-Achse

Gehören die A_i zu identischen Größen (z.B. Spin $\frac{1}{2}$) entlang der x-Achse wie man auf dem Bild sehen kann, dann entspricht die Differenz $i - j$ einem Abstand $x_{ij} = x_i - x_j = (i - j)a$ und damit erhält man die sogenannte Korrelationsfunktion, die in unserem Beispiel ortsabhängig ist:

$$K_{ij} = K(x_i, x_j)$$

Sie ist definiert auf einem Gitter.

Definition:

Wir nennen ein System homogen oder translationsinvariant, wenn gilt:

$$\langle A_i \rangle = \langle A_j \rangle \quad \text{für alle } i, j$$

Hier hängt die Korrelationsfunktion nur vom Abstand ab.

$$K_{ij} = K(x_i, x_j) = K_{i-j}$$

Für Beispiele betrachte man die Aufgaben 27 bis 30.

Bemerkungen:

- Homogen bedeutet, dass es entlang der Kette keinen ausgezeichneten Punkt gibt, das System also vollkommen translationsinvariant ist. In der Wahrscheinlichkeitstheorie nennt man eine solche Folge von identischen Zufallsvariablen stationär.
- Wenn mit geeigneten Randbedingungen H lautet:

$$H = \sum_i h_0(A_i) + \sum_i h_1(A_i, A_{i+1}) + \sum_i h_2(A_i, A_{i+2}) + \dots \quad (1.92)$$

wir also nur Paar-Wechselwirkung mit den Nachbarn haben und eventuell durch ein externes Feld und es gilt: $\rho = \rho(H)$, dann kann das System homogen sein, andernfalls liegt eine spontane Brechung der Symmetrie vor. Der Beweis geht über die Translationsinvarianz von H . Wir können also alle Indizes verschieben: $i' = i - \Delta$. H bleibt deshalb invariant, weil über alle Indizes summiert wird.

1.5.2 Dichtefluktuationen für den klassischen Fall

• [A] Die Dichtekorrelationsfunktion

Für N Teilchen mit den Positionen $\underline{r}_i$ mit $i = 1, \dots, N$ gibt

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)$$

die fluktuierende Dichte am Ort $\underline{r} \in \mathbb{R}^3$ an (wobei $\rho(\underline{r}, \{\underline{r}_i\})$ auch eine Funktion im Phasenraum ist). Sei $\rho(\Gamma)$ eine zeitunabhängige klassische Verteilungsfunktion mit

$$\langle \dots \rangle = \int d\Gamma \rho(\Gamma)$$

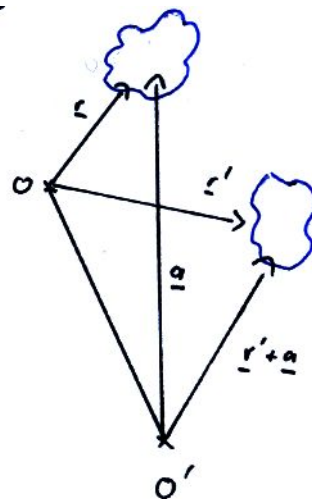
Dann ist $n(\underline{r}) = \langle \rho(\underline{r}) \rangle$ die mittlere Teilchendichte am Ort $\underline{r}$ und die Dichtefluktuation, bzw. die Korrelationsfunktion ist dann:

$$S(\underline{r}, \underline{r}') = \langle \delta\rho(\underline{r}) \delta\rho(\underline{r}') \rangle \quad (1.93)$$

Definition:

In einem homogenen System gilt:

$$\begin{aligned} n(\underline{r}) &= n(\underline{r} + \underline{a}) \quad \text{für alle } \underline{a} \\ S(\underline{r} + \underline{a}, \underline{r}' + \underline{a}) &= S(\underline{r} - \underline{r}') \end{aligned} \quad (1.94)$$



Zum Beweis betrachten wir $\underline{a} \rightarrow 0$. Durch Taylorentwicklung haben wir den Übergang:

$$n(\underline{r} + \underline{a}) - n(\underline{r}) \rightarrow \underline{a} \cdot \nabla n = 0$$

n ist also konstant und es gilt:

$$\int d^3r = N = \text{konst.}$$

Definition:

In einem isotropen System gilt, dass $S(\underline{r} - \underline{r}') = S(|\underline{r} - \underline{r}'|)$.

Bemerkung:

$S(\underline{r})$ beschreibt, wie eine Dichtefluktuation $\delta\rho(\underline{r})$ im Abstand r vom Ursprung (durch Wahl von $\underline{r}' = 0$) mit einer anderen Dichtefluktuation im Ursprung zusammenhängt (korreliert ist). Wir erwarten:

$$S(\underline{r} - \underline{r}') = \langle \delta\rho(\underline{r})\delta\rho(\underline{r}') \rangle \xrightarrow{|\underline{r}-\underline{r}'| \rightarrow \infty} \langle \delta\rho(\underline{r}) \rangle \langle \delta\rho(\underline{r}') \rangle = 0$$

Wir erwarten also, dass die beiden Dichtefluktuationen unabhängig werden.

• **[B] Paarverteilungsfunktion im homogenen isotropen System**

Die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ ist eine anschauliche Größe, die Dichtefluktuationen beschreibt.

Definition:

Durch die Größe $S(r)$ ist $g(r)$ folgendermaßen definiert:

$$S(r) = \underbrace{n^2(g(r) - 1)}_{*} + \underbrace{n\delta(\underline{r})}_{**} \quad (1.95)$$

$S(r)$ zerfällt also in zwei Teile:

* Korrelationsanteil durch Wechselwirkung der Teilchen

** Selbstkorrelation (der Abstand zu sich selbst ist ja 0)

Satz:

$g(\underline{r}) \frac{d^3r}{V}$ ist die konditionelle Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen (bzw. sein Mittelpunkt) im Volumenelement d^3r um den Ort $\underline{r}$ liegt, wobei gegeben sei, dass am Ursprung ein anderes Teilchen sitzt.

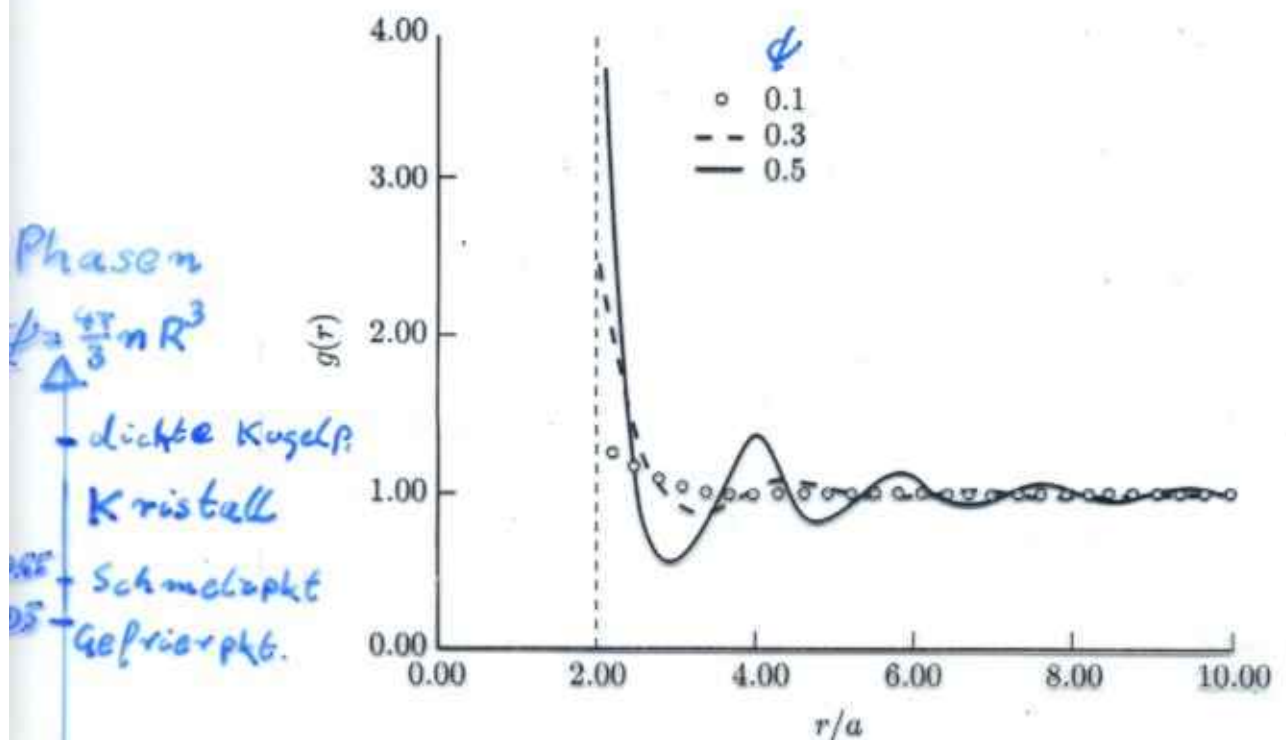
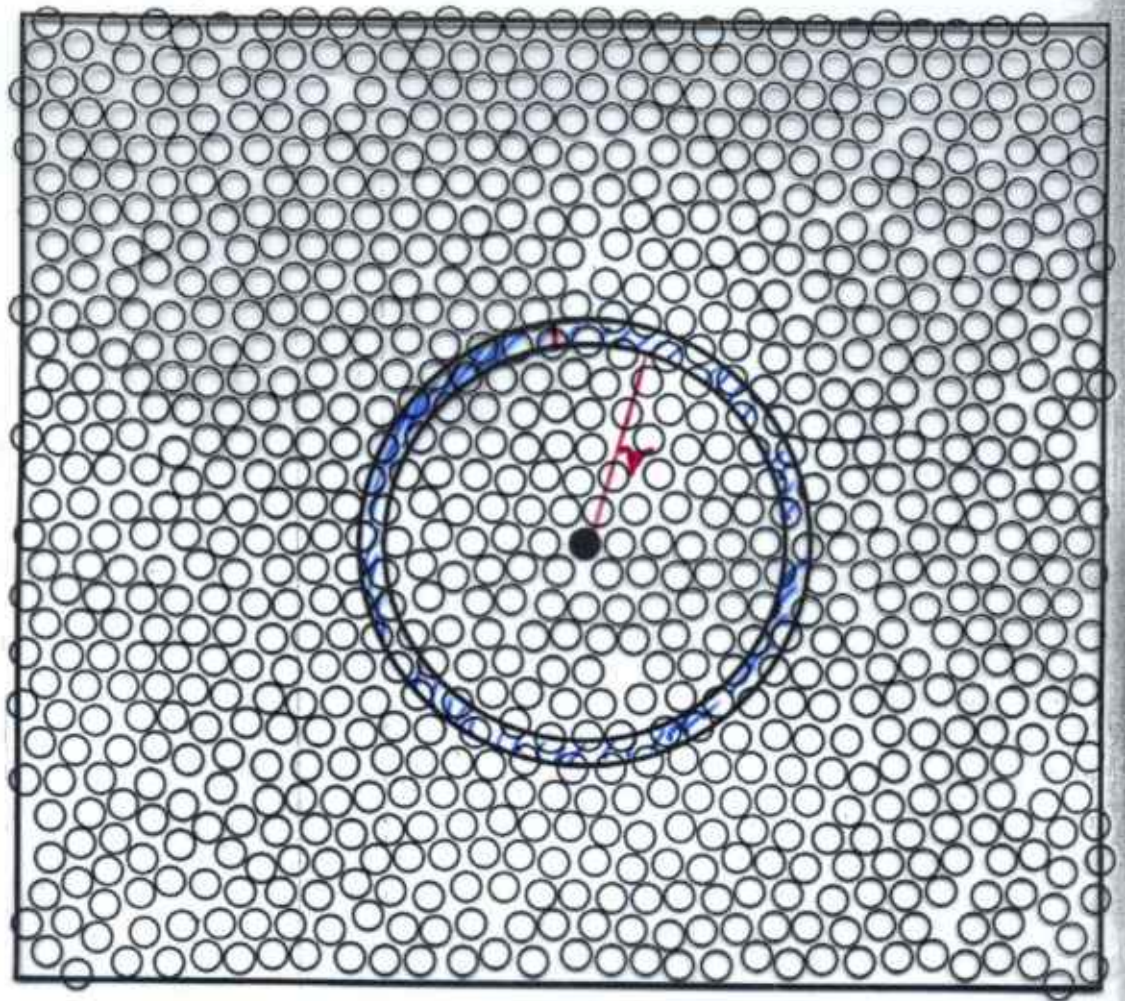


Fig. 2.4.1. The radial distribution function for a hard-sphere fluid for three different volume fractions (i.e., ratio of volume occupied by hard spheres to total volume). These curves were generated numerically using the Percus-Yevick equation.

Chaikin L

$g(r)$ lässt sich in dem Beispiel aus Abbildung 1.5.2 leicht bestimmen, in dem Man einfach die Teilchen zählt, welche sich in der eingezeichneten Ringfläche befinden und dann durch die Anzahl der Teilchen teilt, die sich bei einer homogenen Verteilung innerhalb dieser Fläche befinden sollten (dies ist gerade die Fläche multipliziert mit der Teilchendichte). Diese Division ist auf Grund der Normierung notwendig.

Für einen relativen Abstand $\frac{r}{a} < 2$ ist die Wahrscheinlichkeit ein anderes Teilchen zu finden gleich Null, hier kann sich ja kein Mittelpunkt eines Teilchen aufhalten, weil zwei Teilchenmittelpunkte mindestens so weit entfernt sein müssen, wie der Durchmesser eines Teilchen ($a_{min} = 2r$).

Beweis:

Wir wollen nun die Darstellung von $S(\underline{r}, \underline{r}')$ mittels $g(\underline{r})$ beweisen. Da S nur vom Abstand der beiden Dichtefluktuationen abhängt ($S = S(\underline{r} - \underline{r}')$) gilt:

$$\langle \delta \varrho(\underline{r}) \delta \varrho(0) \rangle + n^2 = S(r) + n^2 = \sum_{ij}^N \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \delta(\underline{r}_j) \rangle$$

Also gilt bei einer Verschiebung von $\underline{r}_i \rightarrow \underline{r}_i - \underline{r}'$, dass $\langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_i + \underline{r}') \delta(\underline{r}_j - \underline{r}') \rangle$ unabhängig von $\underline{r}'$ ist. Damit kann man S schreiben als:

$$\begin{aligned} S(r) + n^2 &= \frac{1}{V} \int d^3 r' \sum_{ij} \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_i + \underline{r}') \delta(\underline{r}_j - \underline{r}') \rangle \\ &= \frac{1}{V} \int d^3 r' \sum_{ij} \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_i + \underline{r}_j) \delta(\underline{r}_j - \underline{r}') \rangle \\ &= \frac{1}{V} \sum_{i=j=1}^N \int d^3 r' \langle \delta(\underline{r}) \delta(\underline{r}_i - \underline{r}') \rangle + \frac{1}{V} \sum_{i,j;i \neq j} \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_i + \underline{r}_j) \delta(\underline{r}_j - \underline{r}') \rangle \\ &= \frac{N}{V} \sum_i \delta(\underline{r}) + \frac{1}{V} \sum_{i,j;i \neq j} \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_i + \underline{r}_j) \rangle \end{aligned}$$

und wegen Äquivalenz der Teilchen gilt:

$$\frac{N}{V} \delta(\underline{r}) + \frac{N}{V} \sum_{j \neq 1} \langle \delta(\underline{r} + \underline{r}_j - \underline{r}_1) \rangle \stackrel{!}{=} n \delta(\underline{r}) + n^2 g(r)$$

Damit haben wir also $g(r)$ gefunden:

$$g(r) = \frac{1}{n} \sum_{j=2}^N \langle \delta(\underline{r} - \underbrace{(\underline{r}_j - \underline{r}_1)}_*) \rangle \quad (1.96)$$

* ist der Abstand des j-ten Teilchens von $\underline{r}_1$ (Ursprung).

$ng(r)$ ist also die mittlere Dichte anderer Teilchen im Abstand r vom Teilchen 1 welches am Ursprung festgehalten wird.

Die Normierung folgt aus:

$$\frac{1}{V} \int d^3 r g(\underline{r}) \stackrel{!}{=} \frac{1}{nV} \sum_{j \neq 1} \int d^3 r \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_j + \underline{r}_1) \rangle = \frac{1}{N} (N-1) = 1 - \frac{1}{N} \xrightarrow{N \approx 10^{23}} 1 \quad (1.97)$$

Man erwartet auch, dass:

$$g(r \rightarrow \infty) = \sum_{j \neq 1} \frac{1}{n} \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_j) \rangle = \frac{1}{nV} \int d^3r \sum_{j \neq 1} \langle \delta(\underline{r} + \underline{r}' - \underline{r}_j) \rangle = 1 - \frac{1}{N}$$

Für große r muss auch $\underline{r}_j$ groß sein und im Vergleich dazu ist $\underline{r}_1$ vernachlässigbar. Für große Abstände erwarten wir also, dass der Ort des ersten Teilchens keine Rolle mehr spielt für die Wahrscheinlichkeit am Ort $\underline{r}$ ein Teilchen zu finden.

• [C] **Beispiel: Ein fast ideales Gas:**

– (i) Definition:

Ein ideales Gas ist gegeben durch $g(r) \equiv 1$, wobei der Wert aus der Normierung folgt.

Abbildung 1.8: zum idealen Gas

Die Wahrscheinlichkeit, in $\frac{d^3r}{V}$ zu sitzen ist unabhängig vom Teilchen am Ursprung und von den anderen. Somit folgt im idealen Gas:

$$S(r) = n\delta(\underline{r})_i$$

– (ii) Ein verdünntes Gas mit harten Kugeln (Radius R):

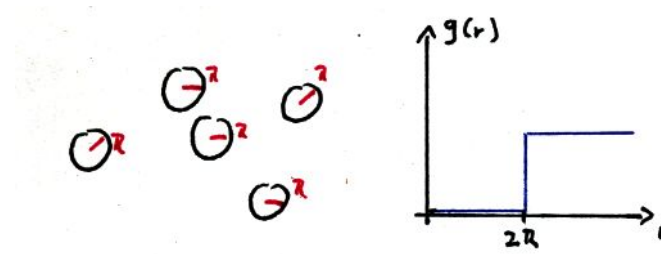


Abbildung 1.9: verdünntes Gas

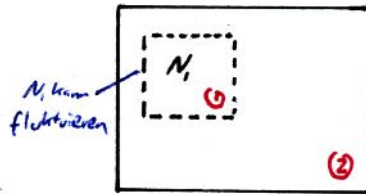
Wegen der starken Verdünnung, d.h. wegen der sehr kleinen Teilchendichte: $\frac{N}{V} \rightarrow 0$, ist die Wahrscheinlichkeit für Teilchen j unabhängig von anderen Teilchen $k \neq j$, $k \neq 1$. Ab einem Abstand von $a = 2R$ ist die Wahrscheinlichkeit unabhängig von r (also konstant), weil beide Kugeln nicht überlappen. Für $a < 2R$ ist die Wahrscheinlichkeit 0 wegen dem ausgeschlossenen Volumen.

$$\Rightarrow g(r) = \begin{cases} 0 & r < 2R \\ 1 & r \geq 2R \end{cases} \quad (1.98)$$

$$S(r) = n\delta(r) - n^2\Theta(2R - r) \quad (1.99)$$

mit der HEAVISIDE-Stufenfunktion Θ

– iii) Zustandsgleichung:



Im Subsystem 1 fluktuierende Teilchenzahl:

$$\delta N_1 = \int_{V_1} d^3r \delta \varrho(\underline{r})$$

durch einsetzen der Fluktuationsfunktion erhält man dann:

$$\begin{aligned} \langle \delta N_1^2 \rangle &= \int_{V_1} d^3r \int_{V_1} d^3r' S(\underline{r} - \underline{r}') \\ &= \int_{V_1} d^3r \int_{V_1} d^3r' \langle \delta \varrho(\underline{r}) \delta \varrho(\underline{r}') \rangle \\ &= V_1 \int_{V_1} d^3r S(\underline{r}) \\ &= \begin{cases} V_1 n = N_1 & \text{id. Gas} \\ N_1 (1 - n 4\pi \int_0^{2R} dr r^2) & \text{Gas harter Kugeln} \end{cases} \end{aligned}$$

Für das Gas harter Kugeln verwenden wir $\phi = \frac{4\pi}{3} N R^3 \frac{1}{V}$ und erkennen, dass wir für $\frac{N}{V} \rightarrow 0$ d.h. $\phi \ll 1$ den Beginn einer TAYLOR-Entwicklung gefunden haben:

$$\begin{aligned} \langle \delta N_1^2 \rangle &= N_1 \left(1 - 8 \frac{4\pi}{3} n R^3 \right) \\ &\doteq N_1 (1 - 8\phi + \mathcal{O}(\phi^2)) \end{aligned}$$

Zusammenfassend gilt also fürs ideale Gas:

$$\langle \delta N_1^2 \rangle = N_1 \quad (1.100)$$

vgl. zentraler Grenzwertsatz:

$$\frac{\sqrt{\langle \delta N_1^2 \rangle}}{N_1} \approx \frac{1}{\sqrt{N_1}}$$

und für harte Kugeln (mit TAYLOR-Entwicklung) (wenn man nach der nächsten Ordnung aufhört):

$$\langle \delta N_1^2 \rangle = N_1 (1 - 8\phi + \mathcal{O}(\phi^2))$$

Mit der thermodynamischen Beziehung siehe §3.4 gilt im Subsystem 1 (Indizes werden weggelassen):

(vgl. mit $\langle \delta E^2 \rangle = -\frac{\partial E}{\partial \beta}$)

$$\langle \delta N^2 \rangle = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle (T, V, \mu)}{\partial \mu} \quad (1.101)$$

$$= k_B T V \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \quad \text{weil nur } \langle N \rangle \text{ und } V \text{ extensive Größen sind}$$

$$\stackrel{\text{Euler-Theorem}}{=} k_B T V \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu}$$

wegen der GIBBS-DUHEM-Relation:

$$\text{mit } \mu = \mu(T, P) \Rightarrow \frac{\partial n(T, P)}{\partial P} = \frac{\partial n(T, \mu)}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu(P, T)}{\partial P}$$

und mit $P = P(T, \mu)$:

$$\frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P} = \left(\frac{\partial P(T, \mu)}{\partial \mu} \right)^{-1} = \frac{1}{n}$$

Weil in der großkanonischen Gesamtheit gilt:

$$\Omega = -P(T, \mu)V$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -N$$

folgt:

$$-\frac{\partial P(T, \mu)}{\partial \mu} = -\frac{N}{V}$$

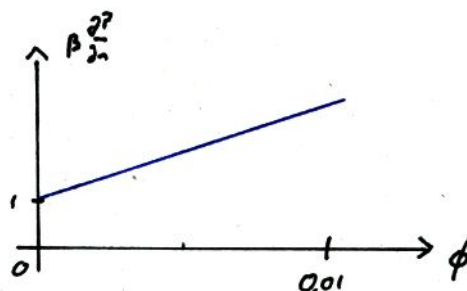
somit folgt allgemein:

$$\langle \delta N^2 \rangle = k_B T N \frac{\partial n(T, P)}{\partial P} =: k_B T N \kappa_T \quad (1.102)$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität ist.

Hier gilt also:

$$\frac{\partial P(T, n)}{\partial n} = \frac{N k_B T}{\langle \delta N^2 \rangle} \doteq k_B T (1 + 8\phi + \mathcal{O}(\phi^2))$$



Bemerkung:

- * Ideales Gas $PV = Nk_B T$ gilt, wenn $g(r) \equiv 1$ (Das ideale Gas ist immer gut bei großer Verdünnung)
- * Repulsion (hier das ausgeschlossene Volumen; Abstoßung) erhöht den Druck P

• [D] **Exkurs: Streutheorie** (Licht, Röntgenstrahlung, Neutronen)

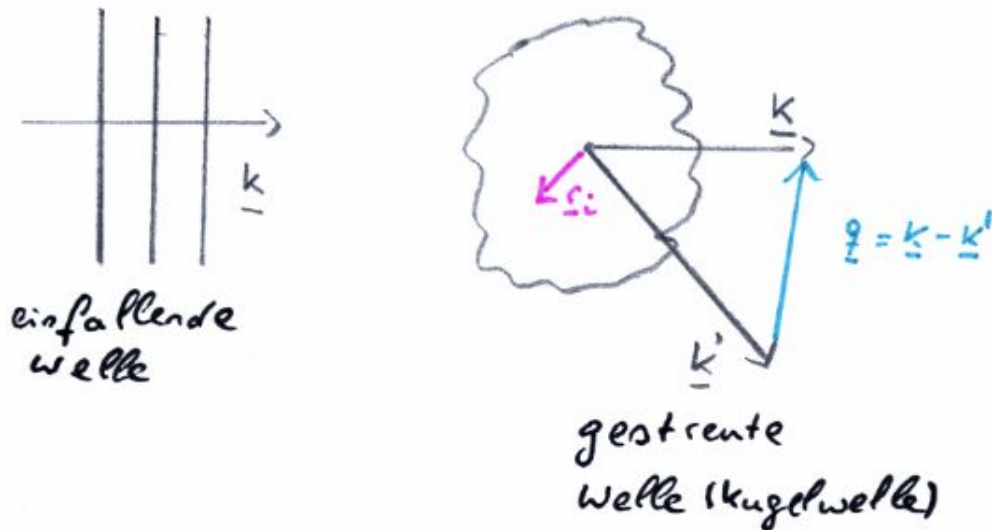


Abbildung 1.10: Streuexperimente

Hier bezeichnen wir den Wellenvektorübertrag mit $\underline{q} = \underline{k} - \underline{k}'$. Bei elastischer Streuung muss zusätzlich gelten, dass der gestreute Vektor $\underline{k}'$ genau so lang ist wie der einfallende Wellenvektor $\underline{k}$. Hier gilt die BRAGG-Beziehung (vgl. Festkörperphysik) mit

$$q^2 = |\underline{q}|^2 = |\underline{k} - \underline{k}'|^2 = 2k^2 - 2k^2 \cdot \cos \vartheta = 4k^2 \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$$

mit $k = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{ein}}}$ gilt:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_{\text{ein}}} \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}$$

Die Amplitude am Detektor in Fernfeldnäherung (Die Richtung der Position $\underline{r}$ ist parallel zu $\underline{k}'$) erhalten wir aufgrund der Streuung am Teilchen i (mit dem Ort $\underline{r}_i$) in der sogenannten BORNschen Näherung:

$$A^{\text{ausl}} \propto \frac{1}{r} \cdot \underbrace{e^{i\underline{k}'(\underline{r}-\underline{r}_i)}}_{*} \cdot \underbrace{e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}_i}}_{**} \cdot f(\underline{k}, \underline{k}')$$

*: auslaufende Kugelwelle

** : einlaufende Welle A am Ort $\underline{r}_i$

wobei f die Streuamplitude aus der Atomphysik ist, die hier für uns jedoch uninteressant ist. Die totale Amplitude, die wir aus der Streuung an allen Teilchen erhalten, ist nun

$$\Rightarrow A^{ausl} \propto \frac{f}{r} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (1.103)$$

Der Detektor misst nun die Intensität

$$I \propto \left| \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 = \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

wobei das Minuszeichen durch das komplexe Konjugieren herrührt. Bei großen Streuvolumina muss hier mit dem Dichteoperator $\rho(\underline{r})$ gemittelt werden:

$$\langle I \rangle \propto \hat{S}(\underline{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle \quad (1.104)$$

Es interessiert uns also lediglich die Proportionalität der Intensität zum Strukturfaktor $\hat{S}$.

- [E] Der Strukturfaktor

$$\hat{S}(\underline{q}) = \frac{1}{N} \cdot \langle \left| \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \rangle \geq 0$$

Bemerkung: Streuung ist traditionell die wichtigste Methode, um die Korrelationsfunktion zu messen. Der Strukturfaktor $\hat{S}(\underline{q})$ ist die Fouriertransformierte der Dichtefluktuation. Es gilt:

$$\hat{S}(\underline{q}) = \frac{1}{N} \int d^3r \, d^3r' \, e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \cdot S(\underline{r}, \underline{r}') + \frac{(\hat{n}(\underline{q}))^2}{N}$$

Im homogenen Fall wird dies zu (s. Aufgabe 34):

$$\hat{S}(\underline{q}) = 1 + n \int d^3r \, e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \cdot (g(\underline{r}) - 1) + N \delta_{\underline{q},0}$$

Hierbei ist $\delta_{\underline{q},0}$ als KRONECKERdelta aufzufassen. Es ist also $\hat{S}(\underline{q}) - 1$ die Fouriertransformierte von $g(\underline{r}) - 1$ für $\underline{q} \neq 0$. Der Beweis geht über:

$$\begin{aligned} \int d^3r \, d^3r' \, e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \cdot S(\underline{r}, \underline{r}') &= \int d^3r \, d^3r' \, e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \cdot \left(\sum_{i,j} \langle \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \cdot \delta(\underline{r} - \underline{r}_j) \rangle - n(\underline{r}) n(\underline{r}') \right) \\ &= N \hat{S}(\underline{q}) - (\hat{n}(\underline{q}))^2 \end{aligned}$$

im homogenen System gilt nun:

$$N \hat{S}(\underline{q}) - N^2 \delta_{\underline{q},0} = Nn \int d^3r e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} \cdot (g(\underline{r}) - 1) - N\delta_{\underline{q},0}$$

Bemerkungen:

Kohärente Streuung...

- ... tritt z.B. im Kristall bei langreichweitiger Ordnung auf liefert $I \propto N \hat{S} \propto N^2$ wie beim Gitter mit N Gitterstrichen und folgt aus $(\hat{n}(\underline{q}))^2$
- ... entspricht der Röntgenstreuung an Kristallen zur Bestimmung des Gitters. Im Kristall ist langreichweitige Ordnung definiert durch

$$\langle \rho(\underline{r}) \rangle = n(\underline{r}) = n(\underline{r} + \underline{L})$$

für die Gittervektoren $\underline{L}$

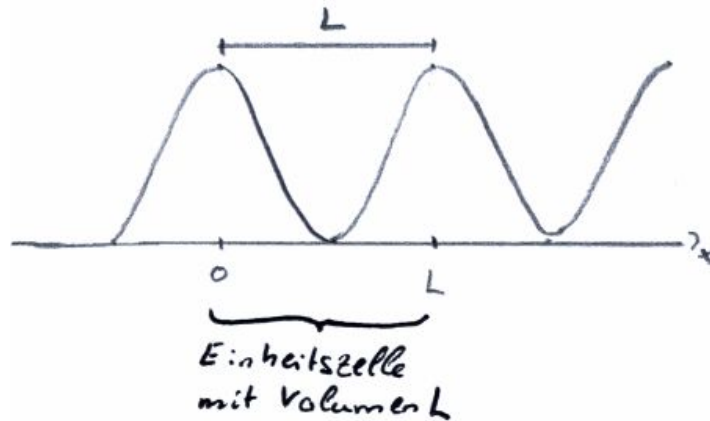


Abbildung 1.11: Periodische Dichtefunktion

$$\hat{n}(\underline{q}) = \int d^3r n(\underline{r}) \cdot e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} = \frac{V}{V_{EZ}} \int d^3r n(\underline{r}) \cdot e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}} \Big|_{e^{i\underline{q} \cdot \underline{L}} = 1}$$

mit $e^{i\underline{q} \cdot \underline{L}} = 1$ für einen reziproken Gittervektor $\underline{q} = \underline{G}$. Daraus folgt für uns:

$$\hat{n}(\underline{q}) = \frac{V}{V_{EZ}} \cdot \hat{n}(\underline{G}) \delta_{\underline{q},\underline{G}} \quad (1.105)$$

Damit haben wir die Proportionalität der Intensität mit N^2 :

$$I \propto N \hat{S}(\underline{q}) \propto (\hat{n}(\underline{q}))^2 \propto N^2$$

Im homogenen Fall tritt kohärente Streuung nur für $\underline{q} = 0$ auf, sonst geben die Dichtefluktuationen Streuung $I \propto N$, also $\hat{S} \propto 1$. Unabhängige, d.h. nicht langreichweitig geordnete Dichtefluktuationen streuen gemäß dem Zentralen Grenzwertsatz nur in der Ordnung N .

- Im homogenen Subsystem 1 gilt

$$\hat{S}(q \rightarrow 0) \rightarrow \frac{\langle \delta N_1^2 \rangle}{N_1} = k_B T \cdot \frac{\partial n(T, P)}{\partial P}$$

wobei die Ableitung die isotherme Kompressibilität darstellt. Damit kann man $\frac{\hat{S}(q)}{k_B T}$ als wellenlängenabhängige Kompressibilität interpretieren.

- Fürs Ideale Gas gilt $\hat{S}(q) = 1$ für $q \neq 0$. Die Intensität ergibt sich durch die Summation der einzelnen Intensitäten (inkohärente Addition der Intensitäten) weil die Positionen alle unkorreliert sind.

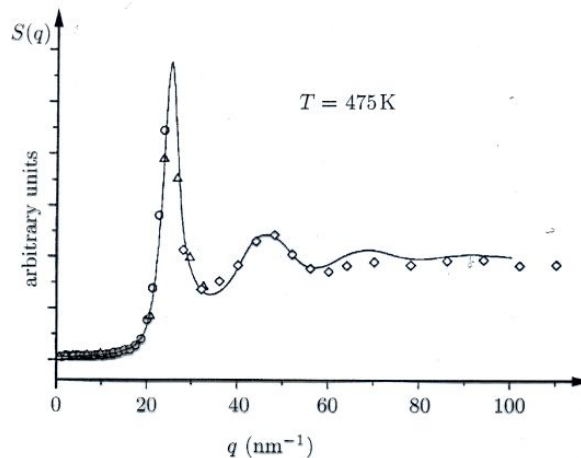


Figure 3.11 The structure factor of liquid lithium measured at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) at Grenoble, France.

Abbildung 1.12: Strukturfaktor

1.5.3 Schwankungen makroskopischer additiver Größen

Additive Größen entsprechen den extensiven Variablen der Thermodynamik, die mit der Teilchenzahl skalieren. Nehmen wir z.B. eine makroskopische Größe A . (Wir erhalten solche Größen über die Integration über ihre Dichte $a(\underline{r})$.)

$$A = \int d^3r a(\underline{r})$$

Betrachten wir den homogenen Fall:

$$\langle A \rangle = \int d^3r \langle a(\underline{r}) \rangle = V \langle a \rangle = N \cdot \frac{\langle a \rangle}{n}$$

A ist somit extensiv. Als Beispiel kommen Energie, Magnetisierung und Fluktuationen in Frage

$$S_A(\underline{r} - \underline{r}') = \langle \delta a(\underline{r}) \delta a(\underline{r}') \rangle \xrightarrow{|\underline{r} - \underline{r}'| \rightarrow \infty} \langle \delta a(\underline{r}) \rangle \langle \delta a(\underline{r}') \rangle = 0$$

Die Dichten $a(\underline{r})$ & $a(\underline{r}')$ werden also unabhängig voneinander, wenn der Betrag des Abstands die Korrelationslänge ξ überschreitet. Die Schwankungen der makroskopischen Variable A erfüllen also:

$$\langle \delta A^2 \rangle = \int d^3r \, d^3r' \, S_A(\underline{r} - \underline{r}') = V \int d^3r \, S_A(\underline{r})$$

woraus folgt:

$$\langle \delta A^2 \rangle \propto N \cdot \frac{\xi^3 \cdot \text{konst.}}{n} = V \xi^3 \cdot \text{konst.}$$

Die Streuung dafür ergibt sich zu:

$$\frac{\sqrt{\langle \delta A^2 \rangle}}{\langle A \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.106)$$

Typischerweise gilt also der zentrale Grenzwertsatz, weil die $\delta a(\underline{r})$ für große $|\underline{r} - \underline{r}'| > \xi$ unabhängig sind.

Kapitel 2

Konzepte & Postulate der statistischen Mechanik

2.1 thermisches Gleichgewicht

Bemerkung:

- Im Folgenden verwenden wir die Quantenmechanische Sprechweise (d.h. das Zählen von Niveaus), da diese intuitiver ist. Nicht triviale Kommutatoren $[A, B] \neq 0$ werden ignoriert; siehe Aufgabe 31.
- Ziel der statistischen Mechanik ist die Beschreibung eines realen Vielteilchensystems mit N Teilchen (wobei N groß ist)

2.1.1 Systeme

Die statistische Mechanik definiert Klassen von Systemen durch Angabe des HILBERT-Raums $\mathcal{H}$, des HAMILTON-Operators H & eines Dichteoperators ϱ .

- **[A] Isolierte Systeme**

Der HAMILTON-Operator H enthalte nur innere Kräfte (d.h. Operatoren auf $\mathcal{H}$). Unendlich hohe Potentiale (d.h. $U = \infty$ für Orte außerhalb des Volumens V , vergleiche etwa dem unendlich hohen Potentialtopf der Quantenmechanik) isolieren das System, somit kommt das Volumen V ins Spiel.

Alle folgenden Systeme können als Subsystem eines größeren isolierten Systems betrachtet werden. Die statistische Mechanik unterscheidet die Subsysteme danach, wie das Subsystem sich an der Grenze zu anderen Systemen verhält. Isolierte Systeme sind nur eine Idealisierung und können in der Realität so nicht existieren.

- **[B] Offenes (Sub-)System**

Der Gesamt-HAMILTON-Operator ist nicht symmetrisch aufgeteilt und lautet:

$$H = \underbrace{H_1}_* + \underbrace{H_2}_{**} + \underbrace{U}_{***} \quad (2.1)$$

*: H_1 enthält alle Operatoren auf $\mathcal{H}_1$, aber auch noch wenige Operatoren f_α auf $\mathcal{H}_2$, d.h. alle kontrollierbaren externen Kräfte.

** : Operator auf $\mathcal{H}_2$

*** : U ist die Kopplung zwischen den Subsystemen 1 und 2 durch Wechselwirkungen über die Oberfläche zu Subsystem 1.

Bemerkung:

- In U steckt z.B. auch der Teilchenaustausch & die potentiellen Wechselwirkungen z.B. $U(r_i - R_j)$ wobei r_i aus Subsystem 1 und R_j aus Subsystem 2 ist.
- Die Kopplung U zwischen beiden Subsystemen soll immer 'klein' sein, so dass die Gesamtenergie E , d.h. der Erwartungswert des Gesamt-HAMILTON-Operators sich ergibt aus der Summe der Erwartungswerte der beiden Subsystem-HAMILTON-Operatoren :

$$E \approx E_1 + E_2$$

(E_i ist die Gesamtenergie von Subsystem i)

Jedoch gilt nicht $E_i = \text{const.}$, weil selbst für $[H_1, H_2] = 0$ (es wäre auch $[H_1, H_2] \neq 0$ möglich, da $[f_\alpha, H_2] \neq 0$ sein kann, weil f_α ja auf $\mathcal{H}_2$ wirkt) gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle H_i \rangle &\stackrel{*}{=} \frac{d}{dt} \text{Sp } \varrho(t) H_i \stackrel{**}{=} \frac{-i}{\hbar} \text{Sp } \{[H, \varrho] H_i\} \\ &\stackrel{***}{=} \frac{i}{\hbar} \text{Sp } \{\varrho [H, H_i]\} = -\frac{i}{\hbar} \text{Sp } \{[H_i, U]\} \stackrel{i.a.}{\neq} 0 \end{aligned}$$

* : SCHRÖDINGER-Bild

** : VON-NEUMANN-Gleichung aus §1.2.4

*** : zyklisches Vertauschen in der Spur

Durch die Kopplung fluktuieren E_1 und E_2 .

- In die Berechnung von U muss mit eingehen, um was für eine Art von Wechselwirkung es sich handelt (LENARD-JONES-Wechselwirkung, VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung etc.)
- Die Operatoren f_α in $\mathcal{H}_1$ beschreiben mechanische, elektromagnetische, chemische Kräfte, die wir kennen & kontrollieren können. Es gibt davon wenige. Ein Beispiel sind geladene Teilchen in Subsystem 2, welche ein elektrisches Feld $\underline{E}$ erzeugen, das wiederum von den Teilchen in Subsystem 1 gespürt wird.

Abbildung 2.1: Beispiel bekannter und kontrollierbarer Kräfte

Analoges folgt durch ein Magnetfeld $\underline{B}$. Ein weiteres Beispiel wäre ein zeitabhängiges Volumen, welches durch einen mechanischen Stempel realisiert wird, oder ein Schwerepotential, wobei dann Subsystem 2 der Erde entspricht.

• [C] Geschlossenes (Sub-)System im thermischen Kontakt

Dieses System hat die selben Eigenschaften wie das offene Subsystem aus [B], nur tritt hier kein Teilchenaustausch auf, d.h. die Teilchenzahl N_1 ist konstant; U beschreibt als Kopplung lediglich den Energieaustausch.

- **[D] 'adiabatisch' isoliertes (Sub-)System**

Dieses System befindet sich nicht im thermischen Kontakt zu anderen Systemen. Folglich gilt hier $U = 0$. Jedoch kann die Energie E_1 variieren, da H_1 die externen Kräfte/Operatoren f_α , welche auf $\mathcal{H}_2$ definiert sind (z.B. zeitabhängig: $f_\alpha(t) = e^{iHt/\hbar} f_\alpha e^{-iHt/\hbar}$), enthält.

Beispiele hierfür sind: $\underline{E}(t), \underline{B}(t), V(t)$.

2.1.2 Thermisches Gleichgewicht

Gestützt auf Erfahrungen postulieren wir:

Ein isoliertes System strebt für lange Zeiten ins 'thermische Gleichgewicht', d.h. in einen zeitunabhängigen Makrozustand, d.h. ein Zustand dieses Vielteilchensystems, welcher durch den Dichteoperator ($\varrho \neq \varrho(t)$) gegeben ist, der durch wenige makroskopische Größen (Symbol X_i , zusammengefasst zu $\underline{X}$) charakterisiert ist, d.h. $\varrho = \varrho(\underline{X})$.

Gilt die VON-NEUMANN-Gleichung, so folgt $\dot{\varrho} \propto [H, \varrho] = 0$, was realisiert wird, durch:

$$\varrho = \varrho(H)$$

Die Abhängigkeit des Dichteoperators von H ist natürlich nicht zwingend notwendig, es liegt jedoch nahe dies zu postulieren, da eine Funktion von H auf jeden Fall mit H kommutiert.

Besitzt das System weitere Erhaltungsgrößen (z.B. Teilchenzahl N , Impuls $\underline{G}$, Drehimpuls $\underline{L}$), dann wäre es ein Zufall, wenn ϱ nicht von diesen Größen abhängen würde, es wird also gelten:

$$\varrho = \varrho(H, N, \underline{G}, \underline{L}, \dots) \quad (2.2)$$

Diese Erhaltungsgrößen sind extensiv, da sie aus Summation der Beiträge aller Teilchen resultieren.

Realistischerweise gibt es immer eine Ungenauigkeit in der Kenntnis der extensiven Größe; z.B. ΔE .

Im Folgenden sei unser System immer nicht-symmetrisch, so dass die Erhaltungsgrößen, welche auf Grund der Symmetrie zustande kommen, wie $\underline{G}, \underline{L}$, nicht vorhanden sind. Häufig verhindern also fehlende Symmetrien das Vorliegen erhaltener Größen, so dass der Dichteoperator nur noch von H, N & V abhängt.

Manchmal, d.h. in geordneten Phasen (z.B. im Kristall $\langle n(r) \rangle \neq \text{const.}$, Ferromagnet $\langle \underline{M} \rangle|_{B=0} \neq 0$) kommen (extensive) *Ordnungsparameter* dazu. Die wenigen makroskopischen Parameter legen die 10^{23} mikroskopischen Freiheitsgrade natürlich nicht fest.

2.1.3 Postulat: 'gleiche apriori Wahrscheinlichkeit' (Laplace)

Wir betrachten weiter ein isoliertes System.

Definition:

Eine Messung definieren wir als Beobachtung des Systems über die Zeit T . (Nur über das Zeitintervall T muss die Idealisierung gelten, dass das System isoliert ist etc., was ganz nützlich ist.)

Wir nennen ein System 'thermisch', mit 'thermischen Fluktuationen/Rauschen', bzw. wir

sagen, die thermische Energie $k_B T$ ist nicht vernachlässigbar, wenn es nicht in einem Mikrozustand sitzt, sondern:

- die Trajektorie im Phasenraum (klassisch)
- die zeitliche Abfolge von Zuständen, bezeichnet durch ihre Quantenzahlen (quantenmechanisch)

viele/alle Mikrozustände annimmt.

Abbildung 2.2: a) 2-d Phasenraum (klassisch) b) Zustände eines 2-dim harmonischen Oszillators (qm)

Die Trajektorie springt also zwischen verschiedenen Phasenraumelementen, nur wenn dies der Fall ist, kann die statistische Mechanik angewandt werden.

Teilt man den klassischen Phasenraum in kleine Volumenelemente auf, so ist die Trajektorie eine Abfolge der vielen kleinen Volumina.

Man führt also eine Unterteilung der Menge der Mikrozustände in Kästchen durch. Diese Unterteilung soll genau so gewählt werden, dass eine (Mess-)Größe A_i in einem solchen Kästchen nahezu konstant ist.

Eine Messung ergibt typischerweise das 'Zeitmittel', was besagt, dass die gemessene Größe

$$\langle A \rangle_{(z)} = \frac{1}{J} \sum_{i=1}^J A_i \approx \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t)$$

mit der J Zahl der Kästchen im Beobachtungszeitraum T . (Es gibt noch weitere Messungen, die hier jedoch nicht behandelt werden, da diese die relevanteste ist.)

Wenn das System ν verschiedene Mikrozustände annehmen kann, gilt also:

$$\langle A \rangle_{(z)} = \sum_{\mu=1}^{\nu} \underbrace{\frac{i(\mu)}{J}}_{*} \underbrace{\langle \mu | A | \mu \rangle}_{**} \quad (2.3)$$

mit:

*: relative Häufigkeit des Zustandes $|\mu\rangle$, was nichts anderes ist, als die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand $|\mu\rangle$ angenommen wird.

**: Wert von A in einem Mikrozustand $|\mu\rangle$

Mit der Interpretation von * als Wahrscheinlichkeit wird der Mittelwert als so genanntes 'Scharmittel' interpretiert:

$$\langle A \rangle := \sum_{\mu} \langle \mu | A | \mu \rangle p_{\mu} \quad (2.4)$$

Die Wahrscheinlichkeiten p_{μ} müssen auf Eins normiert sein: $\sum_{\mu} p_{\mu} = 1$ Die Wahrscheinlichkeit p_{μ} des Mikrozustands μ in der Gesamtheit aller Mikrozustände ist mit dem Dichteoperator ϱ wie folgt verknüpft:

$$\varrho |\mu\rangle = p_{\mu} |\mu\rangle \quad (2.5)$$

Der Unterschied zwischen dem Scharmittel und dem Zeitmittel kommt daher, dass im Zeitmittel nicht alle von uns gebildeten Kästchen im Phasenraum vor, währendem beim Scharmittel alle Kästchen mit einer relativen Häufigkeit besetzt sind. Das Problem der statistischen Mechanik ist es nun die Verbindung zwischen der Trajektorie beim Zeitmittel und dem Scharmittel herzustellen. Dieses Problem ist allerdings bis heute noch nicht gelöst.

Postulat:

In einem isolierten System in einem Makrozustand gegeben durch $E, N, V, \underline{X}$ (mit Ungenauigkeiten $\Delta E, \Delta N, \dots$) sind alle möglichen Mikrozustände gleich wahrscheinlich im thermischen Gleichgewicht.

Wegen der Normierung ist mit der Zahl der Mikrozustände $W = W(E, N, V, X)$ mit Energieeigenwerten E_n im Fenster unserer Ungenauigkeit ($E_n \in [E - \Delta E, E]$):

$$\varrho(E, N, V, \underline{X}) = \frac{1}{W} \quad (2.6)$$

Ntürlich müssen auch alle anderen Parameter $N, V, \underline{X}$ im geforderten Bereich liegen. **Bemerkungen:**

- Aus diesem Postulat folgt die gesamte statistische Mechanik.
- Der Makrozustand entspricht einer ungeordneten Verteilung aller möglichen Mikrozustände, wobei ungeordnet bedeutet, dass alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind und von daher gleich behandelt werden müssen, d.h. man hat die maximale Unordnung vorliegen.
- Dieses Prinzip wurde in der Wahrscheinlichkeitsrechnung das erste Mal von LAPLACE verwendet, weswegen es von Mathematikern häufig als LAPLACE'sches Prinzip bezeichnet wird.
- Diese Gesamtheit heißt 'mikrokanonisch'
- Siehe Beispiel §1.4.1 (N unabhängige Spins können 2^N Konfigurationen einnehmen.) Schon ab $N \approx 400$ Spins, was in der Festkörperphysik keine bedeutend große Menge an Spins ist, wird $2^{400} \approx 10^{100}$ und (mit einer realistischen Werten für die Übergangszeit zwischen zwei Mikrozuständen $t \approx 10^{-12}\text{s}$) ist die Zeit, alle diese Konfigurationen (mit der Trajektorie, d.h. im Experiment) zu durchlaufen unrealistisch groß (das Universum ist erst $\tau \approx 10^{18}\text{s}$ alt). Die Gleichsetzung von Zeitmittel und Scharmittel ist das Thema der modernen Forschung ("Ergoden-Theorem"). Die statistische Mechanik kann nicht aus der klassischen Mechanik & der Quantenmechanik abgeleitet werden. Obiges Postulat, welches noch völlig in der Luft hängt, ist der Startpunkt der statistischen Mechanik.
- Wichtig ist, dass $W(E)$ eine sehr starke Funktion von E ist, typischerweise ist $W(E) \propto E^N$ mit $N \approx 10^{23}$

Beweis:

Sei $\Omega(E, N)$ die Zahl der Mikrozustände mit $E_n \leq E$ für N Teilchen

Fast immer zerfällt das System in $\frac{N}{n}$ unabhängige Subsysteme mit n Teilchen, weil

räumlich die Korrelationen zerfallen, wenn $\Delta r \gg \xi$ (ξ ist die so genannte Korrelationslänge). Damit folgt:

$$\Omega(E, N) \stackrel{*}{=} \left[\Omega\left(\frac{E}{N/n}, n\right) \right]^{\frac{N}{n}} =: \underbrace{\left(\omega\left(\frac{E}{N}, n\right) \right)}_{**}^N \quad (2.7)$$

* hier wurde in beiden Ausdrücken die selbe Bezeichnung Ω gewählt, weil die Unterteilung in ähnliche Subsysteme erfolgt.

** ist die Anzahl der Zustände eines n -Teilchen Systems.

Selbst wenn $\omega(E)$ nur langsam mit E varriert, z.B. $\omega(E) \rightarrow E \cdot c$ für $E \rightarrow 0$ folgt:

$$\Omega(E \rightarrow 0) \longrightarrow \left(\frac{E}{N} \right)^N$$

Damit kann aber der Unterschied zwischen $\Omega(E)$ & $W(E)$ im folgenden Sinne vernachlässigt werden:

$$\ln W(E, \Delta E) \approx \ln \Omega(E) + \underbrace{\mathcal{O}\left(\ln\left(\frac{\Delta E}{E} N\right)\right)}_{\approx 0} \quad (2.8)$$

Im Folgenden behalten wir also die an sich nötige Differenz ΔE im Hinterkopf können allerdings ihren Wert vernachlässigen. Wir postulieren:

$$\varrho(E, \underline{X}) = \frac{1}{\Omega(E, \underline{X})}$$

mit Ω der Zahl der Zustände mit dem Energieeigenwert $E_n \leq E$.

- Die Energiespektren sind die Energieeigenwerte E_n (Eigenwerte von H):
Wir erwarten nicht entartete Niveaus mit:

$$E_0 \approx 0 \leq E_n < \infty$$

untere Grenze: E_0 obere Grenze ist ∞ , da die kinetische Energie nicht beschränkt ist. (siehe allerdings Spin-Systeme)

Eine Entartung erfordert mehrere mit dem HAMILTON-Operator kommutierende Operatoren ($[H, A_i] = 0$), wie dies zum Beispiel bei den Drehimpulsoperatoren der Fall ist (L^2, L_z liefern $(2l+1)$ -fache Entartung im Zentralpotential). Dies kann allerdings durch eine kleine Änderung an H verhindert werden, womit eine Begründung dafür geliefert wurde, dass die Niveaus nicht entartet sind. Die unabhängigen Spins bilden wieder ein Gegenbeispiel.

2.1.4 Boltzmann Entropie

- [A] **Definition:**

Die BOLTZMANN Entropie eines isolierten Systems ist definiert durch:

$$S = S(\underbrace{E, \underline{X}}_*) = k_B \ln \underbrace{W(E, \underline{X})}_{**} \quad (2.9)$$

*: Erhaltungsgrößen (Ordnungsparameter); extensive Größen

k_B : BOLTZMANN-Konstante

** : Zahl der Zustände mit $E_n \in [E - \Delta E, E]$

- [B] **EIGENSCHAFTEN:**

- S ist extensiv, da für zwei unabhängige Susysteme mit Ω_1 & Ω_2 (hier wurde ausgenutzt, dass die Betrachtung einfacher wird, wenn man anstatt W_1 und W_2 zu Ω_1 & Ω_2 über geht) gilt:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

mit $\Omega_i = e^{\frac{S_i}{k_B}}$ (was durch Umschreiben der Definition hervor geht) folgt:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \Omega_1 \Omega_2 \\ S &= S_1 + S_2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$(2.11)$$

$\frac{N}{n}$ -fache Anwendung dieses Arguments (wie in Gleichung (2.7)) ergibt:

$$S \propto N \quad (2.12)$$

- S ist maximal, wenn keine inneren Hemmungen in H vorliegen. **Beweis:** Eine innere Hemmung entspricht einer Einschränkung der Mikrozustände (d.h. einem Eingriff in das System, so dass gewisse Mikrozustände ausgeschlossen sind). Logischerweise gilt:

$$\begin{aligned} \Omega(E, \underline{X}, \text{in. Hemm.}) &< \Omega(E, \underline{X}) \\ \Leftrightarrow S(E, \underline{X}, \text{in. Hemm.}) &< S(E, \underline{X}) \end{aligned}$$

Dies ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, weil ein isoliertes System adiabatisch isoliert ist.

S ist maximal bedeutet, dass die maximale Zahl der Zustände vorliegt, dass das System also in einem Zustand maximaler Unordnung ist.

- Man findet, dass S monoton steigend ist, falls E nach oben unbeschränkt ist:

$$\frac{\partial S(E, \underline{X})}{\partial E} > 0 \quad (2.13)$$

– S erfüllt auch die GIBBS'sche Formel:

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \text{Sp} (\varrho \ln \varrho) \stackrel{\varrho=1/W}{=} -k_B \sum_n \varrho(E_n) \ln \varrho(E_n) \\
 &= -k_B \sum_n \frac{1}{W(E_\alpha)} \delta_{E_n \in [\dots]} \ln \frac{1}{W(E_\alpha)} \\
 &= -k_B \ln \frac{1}{W} \underbrace{\sum_{=1} \dots}_{=1} = k_B \ln W(E)
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

wobei über alle Zustände mit $E_n \in [E_\alpha - \Delta E, E_\alpha]$ summiert wird.

Zum Abschluss des mikrokanonischen Ensembles werden noch einige Ableitungen der Entropie diskutiert:

- Temperatur:

$$\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} = \frac{1}{T(E)}$$

- chemisches Potential:

$$\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} = -\frac{\mu(E, \underline{X})}{T}$$

- Druck:

$$\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} = \frac{P(E, \underline{X})}{T}$$

Die Identifikation dieser Ableitungen erfolgt durch Vergleich mit dem idealen Gas in der Thermodynamik. Daraus folgt die GIBBS'sche Fundamentalform des vollständigen Differentials von S :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \underline{\xi} \cdot d\underline{X} \tag{2.15}$$

2.1.5 Kanonische Gesamtheit

- **[A] Gibbs'sche Dichteoperatoren & kanonische Zustandssumme**

Wir unterteilen unser isoliertes System in zwei Subsystem, wobei der Energiegehalt des Subsystems 2 sehr viel größer als der des Subsystems 1 sei. (d.h. $E_2 \gg E_1$). Außerdem nehmen wir zur Vereinfachung an, dass das Subsystem 2 ein ideales Gas sei. Beide Subsysteme sind im thermischen Gleichgewicht. Wir wollen in diesem Abschnitt das allgemeine Material (Subsystem 1), d.h. dessen Wahrscheinlichkeitsdichte verstehen. Zwischen den beiden Subsystemen besteht thermischer Kontakt, d.h. es existiert eine kleine Kopplung $U \ll E_i$, welche den Energieaustausch ermöglicht. Allerdings gibt es keinen Teilchenaustausch, d.h. $N_1 = \text{const.}$

$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2$$

wobei E_{tot} ein fester Wert ist und die beiden Energien E_1 & E_2 Mittelwerte sind, da die Energie der Subsysteme fluktuiert.

Uns interessiert nun die Wahrscheinlichkeit, dass das Subsystem das Energieniveau $E_{1,n}$ einnimmt:

$$\varrho_1(E_{1,n}) = \sum_m \varrho_{tot}(E_{tot}) \quad (2.16)$$

wobei mit m über alle Zustände von Subsystem 2 summiert wird, welche eine Energie $E_{2,m}$ mit $E_{tot} - E_{1,n} - \Delta E_{2,m} \leq E_{tot} - E_{1,n}$ haben

Damit bekommt man sofort das Ergebnis:

$$\varrho_1(E_{1,n}) = \frac{W_2(E_{tot} - E_{1,n})}{W_{tot}(E_{tot})}$$

wobei W der Zahl der Zustände entspricht; W_2 der der Zustände des zweiten Subsystems.

Da W proportional zu e^{S/k_B} und somit auch zu E^N ist, wächst sie stark an und die TAYLOR-Reihe für S hat damit eine bessere Konvergenzeigenschaft, und weil $E_2 \gg E_n$ ist, gilt:

$$\begin{aligned} k_B \ln \varrho_1(E_{1,n}) &= S_2(\underbrace{E_2 + E_1}_{=E_{tot}} - E_{1,n}) - S_{tot}(E_1 + E_2) \\ &\doteq const. + \frac{\partial S_2(E_2, \underline{X})}{\partial E_2} (E_1 - E_{1,n}) + \mathcal{O}(\Delta E_{1,n}^2) \end{aligned}$$

Weiter folgt mit der Abkürzung:

$$\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} = \beta k_B = \frac{1}{T}$$

welche durch das ideale Gas definiert ist:

$$\varrho_1(E_{1,n}) =: \varrho_\beta(\underline{X}) = \frac{1}{Z(\beta, \underline{X})} e^{-\beta E_{1,n}} \quad (2.17)$$

oder in Operatorschreibweise:

$$\begin{aligned} \varrho_\beta &= \frac{1}{Z(\beta, \underline{X})} e^{-\beta H_1} \\ Z(\beta, \underline{X}) &= \sum_n e^{-\beta E_{1,n}} = \text{Sp } e^{-\beta H_1} \end{aligned} \quad (2.18)$$

mit H_1 dem HAMILTON-Operator von Subsystem 1.

Wir haben also eine Wahrscheinlichkeitsverteilung mit einer von Subsystem 2 (Wärmebad) gegebenen Temperatur. Dieses Ensemble ist weitaus nützlicher als das mikrokanonische, da dort ausschließlich isolierte Systeme betrachtet werden konnten, was experimentell kaum realisierbar ist. Im kanonischen Ensemble dagegen ist der thermische Kontakt erlaubt.

Bemerkung:

$$Z(\beta) = \underbrace{\sum_n}_{*} e^{-\beta E_n} = \underbrace{\sum_E}_{**} W(E) e^{-\beta E}$$

*: hier sind die Energie-Niveaus E_n gemeint. **: Bei dieser Notation handelt es sich um Energiebereiche $[E - \Delta E, E]$ und $W(E)$ ist die Anzahl der Zustände in diesem Bereich.

Im kontinuierlichen Grenzfall $\Delta E \ll k_B T$ (welcher dadurch als sinnvoll erscheint, dass ansonsten alle $E > 2\Delta E$ sozusagen 'ausgefroren' wären) kann die RIEMANN-Summe durch das RIEMANN-Integral ersetzt werden:

$$Z(\beta) = \int_{E_0}^{\infty} \frac{dE}{\Delta E} W(E) e^{-\beta E} \quad (2.19)$$

o.B.d.A. kann man die untere Integralgrenze (Energie im Grundzustand) $E_0 = 0$ setzen. Dann spricht man von einer LAPLACE-Transformationen, welche analog zur FOURIER-Transformation sind. (aber mit $\beta = -i\omega$)

- Das Problem mit der Grundzustandsenergie beispielsweise beim harmonischen Oszillator wird dadurch gelöst, dass man nur Energieunterschiede betrachtet.
- Völlig analog beschreibt $\varrho_{p,\beta} = \frac{1}{Z} e^{-\beta pV}$ in Aufgabe 38 mit der Normierung $Z(p,\beta) = \int \frac{dV}{\Delta V} Z(V,T) e^{-\beta pV}$ ein Subsystem 1, dessen Energie & Volumen fluktuiert.
- Analoge Überlegungen werden in Aufgabe 41 behandelt.

• **[B] Freie Energie $F(T,V,N)$ & Boltzmann-Entropie**

Im Folgenden wird der Index 1 weggelassen, da ausschließlich das Subsystem 1 betrachtet wird.

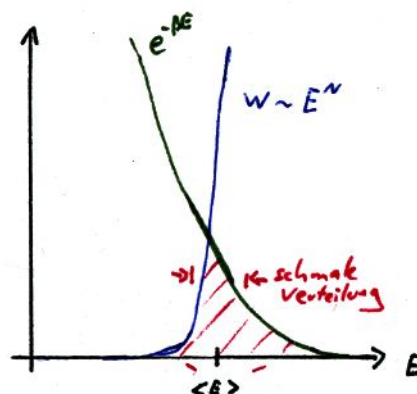
Mit der kanonischen Zustandssumme $Z(\beta, V, N, \underline{X})$ definieren wir:

$$Z(\beta, \underline{X}) =: e^{-\beta F(T, \underline{X})} \quad (2.20)$$

$$\Leftrightarrow F(T, \underline{X}) := -k_B T \ln Z(\beta, \underline{X}) \quad (2.21)$$

F ist die freie Energie und damit ein GIBBS-Potential.

Wegen $\langle E \rangle =: E(T, \underline{X}) = \frac{1}{Z} \text{Sp } H e^{-\beta H} \stackrel{A31}{=} -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Sp } e^{-\beta H} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, \underline{X})$ und wegen des bekannten Verhaltens, dass $W(E) e^{-\beta E}$ im thermodynamischen Grenzfall eine enge Verteilung wird



gilt:

$$\begin{aligned} e^{-\beta F} &= \sum_E W(E) e^{-\beta E} \\ &= \sum_E e^{S(E)/k_B} e^{-\beta E} \\ &\approx e^{S(\langle E \rangle)/k_B} e^{-\beta \langle E \rangle} \end{aligned}$$

mit $\Delta E \ll \langle E \rangle$.

also:

$$F(T, \underline{X}) \approx E(T, \underline{X}) - TS(E(T, \underline{X}), \underline{X}) \quad (2.22)$$

Bemerkung:

Die Güte dieser Näherung wird in Aufgabe 40 bestimmt. Die Näherung wird exakt im thermodynamischen Grenzfall ($N \rightarrow \infty$), d.h. wenn alle extensiven/erhaltenen Größen $\underline{X} \rightarrow \infty$ gehen, da $\underline{x} = \frac{\underline{X}}{N} = \text{const.}$.

$F = E - TS$ ist äquivalent zu:

$$\ln Z(\beta, \underline{X}) - \beta(-E(\beta, \underline{X})) \approx S(E(\beta, \underline{X}), \underline{X}) \cdot \frac{1}{k_B} \quad (2.23)$$

wobei $-E(\beta, \underline{X}) = \frac{\partial \ln Z(\beta, \underline{X})}{\partial \beta}$

was eine LEGENDERE-Transformation ist.

Bemerkung:

– Diese Gleichung erlaubt die Entropie $S(T, \underline{X})$ auch über:

$$\frac{\partial F(T, \underline{X})}{\partial T} = \frac{\partial E(T, \underline{X})}{\partial T} - S - T \cdot \underbrace{\frac{\partial S(\langle E \rangle, \underline{X})}{\partial \langle E \rangle}}_{= \frac{\partial S_1(E_1, \underline{X})}{\partial E_1} = \frac{1}{T}} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -S(T, \underline{X})$$

zu bestimmen.

$$Z = \sum_E \underbrace{W(E) e^{-\beta E}}_{P(E)} \approx W(\langle E \rangle) e^{-\beta \langle E \rangle} \quad (2.24)$$

mit $\beta = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$ & $W(E) = e^{S/k_B}$ Der Mittelwert $\langle E \rangle$ erfüllt:

$$p(E = \langle E \rangle) = \max. \quad (2.25)$$

$$\& \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (2.26)$$

Beweis:

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial p}{\partial E} \right|_{\langle E \rangle} &\stackrel{!}{=} 0 \\
 0 &\stackrel{!}{=} \frac{\partial p}{\partial E} = \underbrace{p(E)}_{>0} \frac{\partial}{\partial E} \ln p \\
 &\propto \frac{\partial}{\partial E} (S(E)/k_B - \beta E) \\
 &= \frac{\partial S}{\partial E} - \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

Im thermischen Gleichgewicht (d.h. $p(E)|_{\langle E \rangle} = \max$) ist $T_1 = T_2$ für Subsysteme im thermischen Kontakt.

Wir wollen jetzt noch ein Mal die LEGENDRE-Transformation genauer betrachten, d.h. wir untersuchen $\ln Z(\beta)$ mit $E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = E(\beta)$. Wenn $\frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} > 0$ ist, kann $E(\beta)$ nach $\beta(E)$ aufgelöst werden und damit erhält man:

$$\ln Z(\beta) + \beta E(\beta) = S(\beta(E))/k_B = S(E)/k_B$$

mit $\beta(E) = \frac{\partial S}{\partial E} > 0$ kann man auch die inverse LEGENDRE-Transformation bestimmen und erhält wieder:

$$S(E)/k_B - E\beta(E) = \ln Z(\beta(E)) = \ln Z(\beta)$$

Bemerkung:

Beide Gesamtheiten (mikrokanonisch & kanonisch) sind durch invertierbare Transformationen verknüpft. Diese Verknüpfung gilt im thermodynamischen Grenzfall ($N \rightarrow \infty$), d.h. sie enthalten völlig äquivalente Informationen. Alternativ kann $S(T, \underline{X})$ bestimmt werden aus:

$$\begin{aligned}
 e^{\frac{S(\langle E \rangle)}{k_B}} &\approx e^{\beta \langle E \rangle} \cdot Z(\beta) \\
 \Rightarrow S(\beta) &= S(E(\beta)) = k_B \cdot (\beta \text{Sp } \rho H + \ln Z(\beta)) = k_B \cdot \left(-\ln \frac{1}{Z(\beta)} - \text{Sp } \rho_\beta H \ln e^{-\beta H} \right) \\
 &= -k_B \text{Sp } \rho_\beta \ln \rho_\beta
 \end{aligned}$$

Dies entspricht der bekannten GIBBSschen Entropie Formel

$$S(T, \underline{x}) = -k_B \text{Sp } \rho_\beta \ln \rho_\beta$$

Bemerkungen:

- Weitere Mittelwerte ergeben sich im thermodynamischen Grenzfall analog:

$$\frac{\partial F(T, N, \underline{x})}{\partial N} = -\mu(T, N)$$

also haben wir das Differential

$$dF(T, V, N, \underline{X}) = -S dT - P dV + \mu dN + \xi d\underline{X} \quad (2.27)$$

Diese Funktion beschreibt die Thermodynamik bei gegebener Temperatur

- Im thermodynamischen Grenzfall dürfen wir, weil die relativen Streuungen gegen 0 gehen, gleichsetzen mit dem mikrokanonischen Ausdruck.

$$\mu(E, N, \underline{X}) = -T \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N}$$

was auf einen kanonischen Mittelwert führt:

$$\mu(T) = \langle \mu(E) \rangle_{\text{kanon.}} \approx \mu_{\text{mikrokan.}}(\langle E \rangle_{\text{kanon.}}) = \mu(E(T))$$

Andernfalls muss

$$\langle \mu \rangle = \sum_n \mu(E_n) \cdot e^{-\beta E_n}$$

berechnet werden.

- **[C] Energiefluktuationen:**

Der thermodynamische Grenzfall (siehe Aufgabe 40) für $N \rightarrow \infty$ erlaubt es uns, die relativen Streuungen zu vernachlässigen, weil gilt:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sqrt{\langle (H - \langle E \rangle)^2 \rangle} \ll \langle E \rangle \\ \langle (H - \langle E \rangle)^2 \rangle &= -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} \\ &= k_B T^2 \cdot C(\beta, \underline{X}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

mit der Wärmekapazität, welche gemäß Beobachtungen extensiv ist:

$$C \propto N$$

findet man

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.29)$$

Äquivalent dazu ist, dass eine endliche Korrelationslänge ξ vorliegt, so dass

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \int d^3r \, d^3r' \, \langle \delta\epsilon(r) \delta\epsilon(r') \rangle \approx V \int d^3(r - r') \, S_\epsilon(\underline{r} - \underline{r}') \propto V \xi^3 \propto N$$

wobei wir den zentralen Grenzwertsatz wieder erkennen.

2.2 Die verallgemeinerte großkanonische Gesamtheit

Wir betrachten wieder ein isoliertes Gesamtsystem. Betrachtet sei Subsystem 1, welches mit Subsystem 2 Energie (thermischer Kontakt), Teilchen (offen) und mechanische (oder auch elektromagnetische) Arbeit austauschen kann. Letztere Forderung bedeutet, dass

wir in unserem Hamiltonoperator externe Kräfte f_α in $\mathcal{H}_1$ enthält, die Operatoren auf $\mathcal{H}_2$ sind. Dieser Austausch sieht so aus, dass gilt:

$$\rho_1(E_{1,n}, N_1, \underline{X}_1) = \frac{W_2(E_{tot} - E_{1,n}, N_{tot} - N_1, \underline{X}_{tot} - \underline{X}_1)}{W_{tot}(E_{tot}, N_{tot}, \underline{X}_{tot})} \quad (2.30)$$

wobei $E_{1,n}$ das n -te Energieniveau, N_1 die Teilchenzahl und $\underline{X}_1$ sonstige Erhaltungsgrößen im Subsystem 1 sind. Ist Subsystem 2 nun sehr viel größer als 1, so können wir im $\ln \varrho$ eine TAYLOREntwicklung machen:

$$\Rightarrow k_B \ln \rho_1 - \text{konst.} = -\frac{\partial S_2}{\partial E_2} E_{1,n} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} N_1 - \sum_\alpha \frac{\partial S_2}{\partial X_{2,\alpha}} X_{1,\alpha} \quad (2.31)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht, in dem der maximale Wert von ρ_1 angenommen wird, gilt dann:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} &= \frac{1}{T(E_2, N_2, \underline{X}_2)} \\ \frac{\partial S_2}{\partial N_2} &= -\frac{\mu(E_2, N_2, \underline{X}_2)}{T} \\ \frac{\partial S_2}{\partial X_{2,\alpha}} &= \frac{\xi_\alpha(\underline{X}, [f_\alpha])}{T} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Hier ist ξ_α die zu X_α konjugierte Variable, in unserem Beispiel also eine externe Kraft. Die Ableitungen in Subsystem 2 können mit dem idealen Gas interpretiert bzw. gemessen werden. Im folgenden möchten wir den Index 1 unterdrücken:

$$\Rightarrow \rho_{vgk} = \frac{1}{Z(\beta, \mu, \xi)} \cdot e^{-\beta H + \beta \mu N - \beta \sum_\alpha \xi_\alpha X_\alpha} \quad (2.33)$$

mit der verallgemeinerten großkanonischen Zustandssumme

$$Z(\beta, \mu, \xi) = \text{Sp } e^{-\beta(H - \mu N + \sum_\alpha \xi_\alpha X_\alpha)} \quad (2.34)$$

Wie man sieht ist im Exponenten der Hamiltonoperator von Subsystem 1 ohne externe Kräfte, der Teilchenzahloperator N und Operatoren auf $\mathcal{H}_2$, die die externen Kräfte von Subsystem 2 enthalten.

Bemerkung:

Quantenmechanisch wird die Spur berechnet durch die Eigenwerte der hermiteschen N -Teilchen-Operatoren $H_N = H + \underline{\xi} \cdot \underline{X}$ mit der Eigenwertgleichung:

$$H_N |n\rangle_N = E_n |n\rangle_N$$

und der Zustandssumme

$$Z(\beta, \mu, \underline{X}) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_N} e^{-\beta E_n} \cdot e^{\beta \mu N} = \sum_N Z(\beta, N, \underline{\xi}) \cdot e^{\beta \mu N}$$

wobei $E_n = E_n^0 + \underline{\xi} \cdot \underline{X}_N$ ist.

2.2.1 Beispiele großkanonischer Gesamtheiten

- [A] Dichteoperator, Zustandssumme und Potential

Es gilt:

$$\frac{1}{Z(\beta, \mu, \xi)} \cdot e^{-\beta(H - \mu N)}$$

mit der oben definierten Zustandssumme

$$Z(\beta, \mu, V) = \text{Sp } e^{-\beta(H - \mu N)} = \sum_N Z(\beta, N, V) \cdot e^{\beta \mu N}$$

Diese Größen lassen uns das großkanonische Potential definieren:

$$A(T, \mu, V) = -k_B T \ln Z(\beta, \mu, V) \quad (2.35)$$

- [B] Mittelwerte und Entropie

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{Z} \text{Sp } N e^{-\beta(H - \mu N)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \text{Sp } e^{-\beta(H - \mu N)} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z(\beta, \mu, V) = - \frac{\partial A(T, \mu, V)}{\partial \mu} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Hier sieht man, dass sich ein Mittelwert auf das großkanonische Potential zurückführen lässt.

Die statistische Mechanik besteht nun darin, diese Spur zu berechnen.

Im thermodynamischen Grenzfall können wir wieder eine Näherung verwenden:

$$e^{-\beta A} = \sum_{E, N} W(E, N) \cdot e^{-\beta(E - \mu N)}$$

wobei $W = e^{\frac{S}{k_B}}$ die Zahl der Zustände im Energiebereich $[E - \Delta E, E]$ und mit einer Teilchenzahl im Bereich $[N - \Delta N, N]$ ist. Es folgt:

$$e^{-\beta A} = e^{\frac{S(\langle E \rangle, \langle N \rangle, V)}{k_B}} \cdot e^{-\beta \cdot (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle)}$$

Damit erhalten wir die Gleichung:

$$-A(T, \mu, V) = T \cdot S(E(T, \mu, V), N(T, \mu, V)) - \beta \cdot E(T, \mu, V) + \beta \mu \cdot N(T, \mu, V) \quad (2.37)$$

wobei wir im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ das Ergebnis

$$N(T, \mu, V) \rightarrow \langle N \rangle = - \frac{\partial}{\partial \mu} A(T, \mu, V)$$

haben. Analog zum Nachtrag zum kanonischen Ensemble aus §2.2[C] folgt im großkanonischen aus der Zustandssumme:

$$Z_{gk}(T, \mu, V) = \sum_{E, V} \underbrace{e^{S/k_B} e^{-\beta(E - \mu N)}}_{p(E, N)}$$

mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(E, N)$, dass:

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} p(E, N) \right|_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} = 0 \quad (2.38)$$

$$\& \quad \left. \frac{\partial}{\partial N} p(E, N) \right|_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} = 0 \quad (2.39)$$

$p(E, N)$ ein Maximum einnimmt, also folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N} p &= p \partial_N \ln p \\ \propto \frac{\partial S}{\partial N} + k_B \beta \mu &\stackrel{!}{=} 0 \Leftrightarrow \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \end{aligned}$$

Fazit:

Im thermischen Gleichgewicht besitzen zwei offene Subsysteme, die untereinander im Kontakt stehen, dieselbe Temperatur und dasselbe chemische Potential. A ist also durch zwei LEGENDRE-Transformationen mit der Entropie S verknüpft, oder nur mit einer LEGENDRE-Transformation mit der freien Energie $F(T, N, V)$. Dies bedeutet wiederum:

$$A(T, \mu, V) - \mu(-N(T, \mu, V)) = F(T, N, V) \quad (2.40)$$

mit $N(T, \mu, V) = -\frac{\partial A(T, \mu, V)}{\partial \mu}$.

Die Umkehrung der LEGENDRE-Transformation lautet:

$$F(T, N, V) - \underbrace{N \frac{\partial F(T, N, V)}{\partial N}}_{=: \mu(T, N, V)} = A(T, \mu, V) \quad (2.41)$$

Wiederum läuft beim Übergang von einer Gesamtheit mit der Erhaltungsgröße $\underline{X}$ zu einer Gesamtheit für ein Subsystem 1, welches diese Größe $\underline{X}$ durch Kontakt mit einem zweiten Subsystem 2 (d.h. einem so genannten Wärmebad) austauschen kann, eine LEGENDRE-Transformation der Potentiale:

$$A^{(1)}(X) \longrightarrow A^{(2)}(\xi) \quad (2.42)$$

und eine LAPLACE-Transformation der Zustandssummen.

$$\begin{aligned}
Z(\xi) &= \sum_X Z(X) e^{-\xi x} \\
&= \frac{1}{\Delta X} \underbrace{\int_0^\infty dX Z(X) e^{-\xi X}}_* \quad (2.43)
\end{aligned}$$

$\frac{1}{\Delta X}$ ist eine kleine Ungenauigkeit, welche für große $N \rightarrow \infty$ irrelevant wird.

** ist eine eindeutige LAPLACE-Transformation. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$Z(N)$ Zustandssumme	$\leftrightarrow$	$k_B \ln Z(N)$ Potential	
$\downarrow$	Teilchenaustausch	$\downarrow$	
$Z(\mu) = \frac{1}{\Delta N} \int_0^\infty dN Z(N) e^{\beta \mu N}$		$\ln Z(\mu) = \ln Z(N) - \frac{\partial \ln(Z)}{\partial N} N$ $= \ln Z(N) - \mu N \beta$	
$Z(\mu)$	$\leftrightarrow$	$k_B \ln Z(\mu)$	

Die statistische Mechanik arbeitet auf der linken Seite des MATHIEU'schen Schemas, die Thermodynamik mit ihrem Grenzfall $N \rightarrow \infty$ auf der rechten Seite.

Die BOLTZMANN-Entropie ergibt sich im thermodynamischen Grenzfall zu:

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial A(T, \mu, V)}{\partial T} &= S(T, \mu, V) + \left(T \frac{\partial S(\langle E \rangle, \langle N \rangle, V)}{\partial \langle E \rangle} - 1 \right) \cdot \frac{\partial E(T, \mu, V)}{\partial T} \\
&\quad + \left(T \frac{\partial S(\langle E \rangle, \langle N \rangle, V)}{\partial N} + \mu \right) \cdot \frac{\partial N(T, \mu, V)}{\partial T} \quad (2.44)
\end{aligned}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht und Grenzfall gilt also:

$$\frac{\partial A(T, \mu, V)}{\partial T} = -S(T, \mu, V) \quad (2.45)$$

Das großkanonische Potential hat also das totale Differential:

$$dA = -S dT - N d\mu - P dV \quad (2.46)$$

In der Thermodynamik hatten wir bereits die GIBBS-DUHEN-Beziehung kennen gelernt:

$$dE = T dS + \mu dN - P dV$$

aus der EULER-Beziehung folgte weiter:

$$dE = d(TS - PV + \mu N)$$

sowie:

$$A = E - TS - \mu N = -PV = -P(T, \mu)V$$

also folgt:

$$\begin{aligned} dP &= -\frac{\partial A/V}{\partial T} dT - \frac{\partial A/V}{\partial \mu} d\mu \\ &= \frac{S}{V} dT + \frac{N}{V} d\mu \end{aligned}$$

Die Entropie S folgt auch wieder aus der GIBBS'schen Formel:

$$\begin{aligned} -k_B \text{Sp } \varrho_{gk} \ln \varrho_{gk} &= k_B \ln Z_{gk} + k_B \text{Sp } \varrho_{gk} \beta (H - \mu N) \\ &= -\frac{A}{T} + \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle = S(T, \mu, V) \end{aligned} \quad (2.47)$$

• [C] **Fluktuationen in der verallgemeinerten großkanonischen Gesamtheit**

Die Teilchenzahlsuszeptibilität ergibt sich durch:

$$\chi_N := \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (2.48)$$

$$= \frac{\partial N(T, \mu, \xi)}{\partial \mu} \quad (2.49)$$

mit μ einem Beispiel der verallgemeinerten Kräfte ξ .

Die weitere Rechnung führt auf:

$$\begin{aligned} \chi_N &= \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta \mu} \right)^2 \ln Z(\beta, \mu, \underline{\xi}) \\ &= \int_0^\beta d\eta \langle \Delta N \Delta N(i\hbar\eta) \rangle \end{aligned}$$

wobei hier das Ergebnis aus Aufgabe 31 verwendet wurde. Und $\Delta N(i\hbar\eta)$ die "Pseudo-HEISENBERG"-Schreibweise ist:

$$\Delta N(i\hbar\eta) = e^{-i\frac{H_1}{\hbar}(i\hbar\eta)} \Delta N e^{i\frac{H_1}{\hbar}(i\hbar\eta)}$$

und H_1 der HAMILTON-Operator des Subsystems 1 mit externen Kräften ist:

$$H_1 = H_{1,0} - \mu N - \underline{\xi} \cdot \underline{X}$$

Mittelwerte werden berechnet über:

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_{gk}} \text{Sp } e^{-\beta H_1} \dots$$

Falls die beiden Operatoren N und H_1 kommutieren ($[H_1, N] = 0$), d.h. falls die Teilchenzahl unter H_1 erhalten ist, folgt:

$$\Delta N(i\hbar\eta) = \Delta N = \text{const.}$$

und damit für die Teilchenzahlsuszeptibilität:

$$\chi_N = \frac{1}{k_B T} \langle \Delta N^2 \rangle \quad (2.50)$$

Bemerkung:

- Eine Fluktuations-Dissipations-Relation, d.h. eine kleine Antwort des Systems auf eine kleine Störung ist proportional zu der Größe der Fluktuationen ums Gleichgewicht.
- in §1.5.2 [C] wurde dies verwendet
- In Aufgabe 42 wurde gezeigt, dass in der verallgemeinerten Großkanonischen Gesamtheit gilt:

$$\chi_{ij}^0 = \chi_{x_i, x_j}^0 = \frac{\partial}{\partial \beta \xi_i} \langle x_j \rangle \Big|_{\xi=0} = \frac{\partial}{\partial \beta \xi_i} \frac{\partial}{\partial \beta \xi_j} \ln Z \quad (2.51)$$

$$= \sum_{n,m} \langle n | \Delta x_i | m \rangle \langle m | \Delta x_j | n \rangle \frac{e^{-\beta \varepsilon_m} - e^{-\beta \varepsilon_n}}{\underbrace{\varepsilon_n - \varepsilon_m}_{\geq 0}} \quad (2.52)$$

wobei die ε_m die Eigenwerte von $H_{1,0}$ sind.

Hieraus ist offensichtlich, dass $\chi_{ij}^0 = \chi_{ji}^0$ symmetrisch ist und $\chi_{ij}^{0*} = \chi_{x_i^\dagger, x_j^\dagger}^0$.

Dies bedeutet, dass die durch $k_B T \chi_{ij}^0$ definierten Fluktuationsmatrizen positiv definit sind:

$$k_B T \sum_{ij} a_i^* \chi_{ij} a_j \geq 0 \quad (2.53)$$

Somit ist $\ln Z$ eine echt konkave Funktion, wofür man eine LEGENDRE-Transformation durchziehen darf.

Falls $[x_j, H] = 0$ ist, folgt:

$$\begin{aligned} \langle m | \Delta x_j | n \rangle &\propto \delta_{mn} \\ \& \chi_{ij}^0 &= \frac{\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle|_{r=0}}{k_B T} \end{aligned}$$

2.3 Gibbssche Entropieformel und Informationsentropie

In jeder Gesamtheit, die wir bisher hatten, haben wir gefunden, dass sich die BOLTZMANN-Entropie im thermischen Gleichgewicht aus der GIBBSSchen Formel ergibt. Mit dieser können wir allgemein, d.h. auch nicht im thermischen Gleichgewicht, eine „Informationsentropie“ S' definieren:

$$S' = -k_B \text{Sp } \rho \ln \rho \quad (2.54)$$

Dabei muss der Dichteoperator ρ nicht unbedingt ein System im Gleichgewicht beschreiben. Die statistische Mechanik folgt aus dem Postulat:

Die Informationsentropie eines isolierten Systems besitzt im thermischen Gleichgewichtszustand ihren maximalen Wert. Dieser ist dann die BOLTZMANN-Entropie der Thermodynamik.

$$S = \max S'$$

Bemerkungen:

- S' ist also im Allgemeinen nicht die Entropie eines Systems im Gleichgewicht, wie wir es von der Thermodynamik gewohnt sind
- S' heißt auch SHANNON-Entropie. In der Quantenmechanik heißt sie VON NEUMANN-Entropie

Zur Informationsentropie behandeln die folgenden Abschnitte wichtige Eigenschaften.

2.3.1 Additivität

[A] Reine Zustände und konvexe Summen

Mit der Orthonormalbasis eines beliebigen Dichteoperators

$$\rho|n\rangle$$

mit $0 \leq p_i \leq 1$ und $\sum p_i = 1$ folgt sofort:

$$S' = -k_B \sum_n \langle n|\rho \ln \rho|n\rangle = -k_B \sum_n p_n \ln p_n \quad (2.55)$$

Abbildung 2.3: Plot der $-x \ln x$ Funktion

Man sieht, dass die Funktion konkav ist mit den Ableitungen:

$$\begin{aligned} f(x) &= -x \ln x \\ f'(x) &= -1 - \ln x \\ f''(x) &= -\frac{1}{x} < 0 \end{aligned}$$

Man sieht auch, dass die Entropie genau dann Null ist, wenn ein reiner Zustand vorliegt:

$$S' = 0 \Leftrightarrow p_{n_*} = 1 \quad p_n = 0 \quad n \neq n_*$$

Ein Gemisch, dass sich schreiben lässt als konvexe Summe $\rho = \lambda\rho_1 + (1 - \lambda)\rho_2$, also eine echte Mischung mit $0 < \lambda < 1$ und $\rho_1 \neq \rho_2$ hat eine von 0 verschiedene Informationsentropie. Es gilt nämlich die Konkavitätsrelation:

$$S'(\lambda\rho_1 + (1 - \lambda)\rho_2) \geq \lambda S'(\rho_1) + (1 - \lambda)S'(\rho_2) \quad (2.56)$$

Die Informationsentropie S' ist also ein Maß für die Mischung eines Zustandes bzw. für unsere Unkenntnis darüber, in welchem Mikrozustand, deren konvexe Summe der Makrozustand ρ ist, das System sich befindet.

[B] Unabhängige Subsysteme

Seien zwei Subsysteme 1 und 2 unabhängig voneinander, dann gilt für ihre Entropien:

$$S'_{tot} = S'_1 + S'_2 \quad (2.57)$$

Unabhängig bedeutet: $\rho = \rho_1 \rho_2$

$$\Rightarrow S' = -k_B \text{Sp} (\rho_1 \rho_2 (\ln \rho_1 + \ln \rho_2)) = -k_B (\text{Sp}_1 \rho_1 \ln \rho_1 + \text{Sp}_2 \rho_2 \ln \rho_2)$$

Bemerkungen:

- Die GIBBSSche Entropieformel $S' = \text{Sp} \rho \ln \rho$ ist die einzige funktionale Form, die diese Gleichung erfüllt
- Daraus folgt die Extensivität von S' , da ein System in $\frac{N}{n}$ unabhängige Subsysteme mit n Teilchen unterteilt werden kann (für eine endliche Korrelationslänge $\xi < \infty$). Wir haben $S' \propto N$ im thermodyn. Grenzfall

[C]Subadditivität

Sind die Subsysteme nicht ganz unabhängig, so gilt für den allgemeinen Fall folgende Ungleichung:

$$S'_{tot} \leq S'_1 + S'_2 \quad (2.58)$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für unabhängige Systeme gilt. Korrelationen zwischen zwei Subsystemen geben also etwas Kenntnis über das System.

2.3.2 Kleinsche Ungleichung

Es sei $f(x)$ strikt konkav (z.B. $f(x) = -x \ln x$) dann gilt für zwei beliebige hermitesche Operatoren A und B :

$$\text{Sp} f(B) - \text{Sp} f(A) \leq \text{Sp} ((B - A) f'(A)) \quad (2.59)$$

wobei $f'(x)$ die erste Ableitung ist. Gleichheit gilt hier nur bei $A = B$.

Um diesen Satz zu beweisen, betrachten wir die Orthonormalbasen:

$$\begin{aligned} A |n\rangle &= a_n |n\rangle \\ B |\nu\rangle &= b_\nu |\nu\rangle \end{aligned}$$

Es gilt nun:

$$\text{Sp} (B - A) f'(A) = \sum_{n,\nu} \langle \nu | B - A | n \rangle \langle n | f'(A) | \nu \rangle = \sum_{n,\nu} (b_\nu - a_n) f'(a_n) |\langle \nu | n \rangle|^2$$

Um nun eine Ungleichung abschätzen zu können, müssen wir uns nur um den vorderen Term in der Summe kümmern. Dazu betrachten wir eine konkave Funktion:

Abbildung 2.4: Begründung aufgrund der Konkavität

Nun können wir abschätzen:

$$(b_\nu - a_n)f'(a_n) \geq f(b_\nu) - f(a_n)$$

und
$$\sum_{n,\nu} (f(b_\nu) - f(a_n)) \langle \nu | n \rangle \langle n | \nu \rangle = \text{Sp} (f(B) - f(A)) \quad (2.60)$$

Die wichtigste Anwendung ist S' mit $f(x) = -k_B \text{Sp } x \ln x$ und den Dichteoperatoren $A = \rho$, $B = \rho'$. Wobei $\text{Sp } \rho = \text{Sp } \rho' = 1$. Dann folgt:

$$\begin{aligned} \text{Sp } \rho' \ln \rho' - \text{Sp } \rho \ln \rho &\geq \text{Sp} (\rho' - \rho)(1 + \ln \rho) = \text{Sp } \rho' \ln \rho - \text{Sp } \rho \ln \rho' \\ \Rightarrow -k_B \text{Sp } \rho' (\ln \rho' - \ln \rho) &\leq 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

Bemerkung:

$$-k_B \text{Sp } \rho' \ln \rho' \leq -k_B \text{Sp } \rho \ln \rho \quad (2.62)$$

Dies wendet man an mit ρ als dem Gleichgewichtsoperator und ρ' , einem beliebigen Vergleichsoperator.

2.3.3 Mikrokanonische Gesamtheit

Satz:

Von allen Mikrozuständen eines isolierten System mit der Energie in dem Intervall $[E - \Delta E, E]$ besitzt die mikrokanonische Gesamtheit (d.h. $\rho = \frac{1}{W}$ mit W , der Zahl der Zustände) die größte Informationsentropie. Den Beweis führt man mit:

$$\rho = \frac{1}{W} = e^{\frac{S}{k_B}}$$

wobei S die BOLTZMANN-Entropie ist. Mit einem beliebigen Dichteoperator ρ' gilt nun:

$$S'(\rho') = -k_B \text{Sp } \rho' \ln \rho' \leq -k_B \text{Sp } \rho' \ln e^{-\frac{S}{k_B}} = \text{Sp } \rho' S = S$$

Und damit gilt natürlich

$$S' \leq S \quad (2.63)$$

2.3.4 Kanonische Gesamtheit

Wir wollen jetzt alle Makrozustände (d.h. Dichteoperatoren ρ') miteinander vergleichen, die nicht nur die Bedingung erfüllen, dass sie normiert sind, sondern auch einen bekannten Mittelwert besitzen, die mittlere Energie $\langle H \rangle \stackrel{!}{=} E$.

Satz:

Von allen Makrozuständen (d.h. Dichteoperatoren ρ') mit der mittleren Energie $\langle H \rangle \stackrel{!}{=} E$

E besitzt die kanonische Gesamtheit (d.h. $\varrho_\beta = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$) die maximale Informationsentropie S' .

Dieser Zugang zur kanonischen Gesamtheit ist völlig äquivalent zur früheren Formulierung.

Beweis:

Mit $\varrho = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta H}$ & $S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$ gilt:

$$\begin{aligned} S'(\varrho') &\leq k_B \text{Sp } \varrho' (\ln Z + \beta H) \\ S'(\varrho') &\leq S + \frac{1}{T} (\langle E \rangle_{\varrho'} - \langle E \rangle_{\varrho}) \end{aligned} \quad (2.64)$$

Außerdem hatten wir die Bedingung, dass die Mittelwerte vorgegeben sind, deshalb ist:

$$\langle E \rangle_{\varrho'} - \langle E \rangle_{\varrho} = 0$$

BEMERKUNG:

Obige Ungleichung kann durch einführen der Freien Energie der kanonischen Gesamtheit $F = \langle E \rangle_{\varrho} - TS$ umgeschrieben werden zu:

$$F \leq \langle E \rangle_{\varrho'} - TS'(\varrho') = F'(\varrho') \quad (2.65)$$

Die Freie Energie des kanonischen Makrozustandes ist also kleiner, als jede vergleichbare Freie Energie F' gebildet mit derselben Temperatur T .

Dies ist das Minimalprinzip der freien Energie für die kanonische Gesamtheit:

$$F \leq \text{Sp } \varrho' H - T \left(-k_B \text{Sp } \varrho' \ln \varrho' \right) = \langle E \rangle_{\varrho'} - TS'(\varrho')$$

Dies ist wieder ein neues Prinzip (Postulat) um die statistische Mechanik zu formulieren.

2.3.5 Partielle Gleichgewichte in der verallgemeinerten Großkanonischen Gesamtheit

Wir überlegen uns in diesem Abschnitt den allgemeinsten Fall der Maximierung der Informationsentropie unter den Nebenbedingungen:

- (i) $\text{Sp } \varrho = 1$ (Normierung) $\rightarrow$ mikrokanonisch
- (ii) $\text{Sp } \varrho H = \langle E \rangle$ (Wärmebad) $\rightarrow$ kanonisch
- (iii) $\text{Sp } \varrho X_\alpha = \langle X_\alpha \rangle$ (offenes System mit Kontakt zur Umgebung) $\rightarrow$ großkanonisch
- (iv) $\text{Sp } \varrho Y_{\alpha,i} = \langle Y_{\alpha,i} \rangle$, d.h. $Y_{\alpha,i}$ ist eine Erhaltungsgröße im Subsystem i
Dies dient zur Beschreibung innerer Hemmungen

Das Maximum von $S' = -k_B \text{Sp } \varrho' \ln \varrho'$ findet man mit der Variationsrechnung:

$$S'(\varrho' + \delta\varrho) \doteq S'(\varrho) + \mathcal{O}(\delta\varrho^2)$$

Die Variationsableitung von S' muss also verschwinden für $\varrho' = \varrho$. Es gilt:

$$S'(\varrho + \delta\varrho) \left(\frac{-1}{k_B} \right) = \text{Sp } (\varrho + \delta\varrho) \ln(\varrho + \delta\varrho) \quad (2.66)$$

Betrachten wir zunächst nur die Nebenbedingung (i), d.h. die Normierung $\text{Sp } \varrho = 1$, so können wir die TAYLOR-Reihenentwicklung des Logarithmus verwenden:

$$\ln \varrho \left(1 + \frac{\delta \varrho}{\varrho} \right) = \ln \varrho + \ln \left(1 + \frac{\delta \varrho}{\varrho} \right) \doteq \ln \varrho + \frac{\delta \varrho}{\varrho} + \dots$$

und erhalten damit:

$$\begin{aligned} S' &= S'(\varrho) + \text{Sp } \delta \varrho \ln \varrho + \text{Sp } \varrho \frac{\delta \varrho}{\varrho} + \mathcal{O}(\delta \varrho^2) \\ S'(\varrho') &= S'(\varrho) + \text{Sp } \delta \varrho \ln \varrho + \text{Sp } \delta \varrho \end{aligned}$$

Mit der Normierung: $1 = \text{Sp } \varrho' = \text{Sp } \varrho + \text{Sp } \delta \varrho$ folgt dann die Bedingung:

$$\text{Sp } \delta \varrho \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.67)$$

$$\text{Sp } \delta \varrho \ln \varrho \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.68)$$

um unter der Nebenbedingung (i) das Maximum zu finden.

Die Variationsrechnung erfolgt nun mit den LAGRANGESchen Multiplikatoren um alle Nebenbedingungen zu erfüllen:

$$\text{Sp } \delta \varrho \left[\ln \varrho + \underbrace{\beta}_{*,ii} \left(H - \sum_{\alpha} \underbrace{\xi_{\alpha}}_{**,iii} X_{\alpha} - \sum_{\alpha,i} \underbrace{\eta_{\alpha,i}}_{***,iv} Y_{\alpha,i} - C_{****,i} \right) \right] \stackrel{!}{=} \quad (2.69)$$

*: damit ϱ die maximale Informationsentropie S' gibt, muss gelten:

$$\text{Sp } \delta \varrho H = \text{Sp } \varrho' H - \text{Sp } \varrho H = \langle E \rangle - \langle E \rangle = 0$$

weil die Nebenbedingungen durch die LAGRANGESchen Multiplikatoren berücksichtigt werden und δq beliebig ist.

*-***: Dies sind die LAGRANGESche Multiplikatoren, welche die Nebenbedingungen (i)-(iv) berücksichtigen.

Das Problem ist nun nicht nur formuliert, sondern kann auch einfach gelöst werden.

Weil beliebige Variationen zugelassen sind, muss gelten: gilt

$$\ln \varrho + \beta \left(H - \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} X_{\alpha} - \sum_{\alpha,i} \eta_{\alpha,i} Y_{\alpha,i} - C \right) = 0 \quad (2.70)$$

Mit $C = \ln Z$ erhalten wir für den Dichteoperator

$$\varrho = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\beta \left(H - \underline{\xi} X - \sum_i \underline{\eta}_i Y_i \right) \right\} \quad (2.71)$$

Bemerkung:

- Die Werte der LAGRANGESchen Multiplikatoren folgen aus den Nebenbedingungen $\langle E \rangle \stackrel{!}{=} \frac{1}{Z} \text{Sp } H e^{-\beta \dots}$

Dies ist äquivalent zu unserer Festlegung von $k_B \beta = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ am Maximum von

$$\begin{aligned} \sum_E W(E) e^{-\beta E} &\approx \sum_E e^{S/k_B - \beta E} \\ &\approx \sum_E e^{S(\langle E \rangle - \beta \langle E \rangle) + (\frac{\partial S}{\partial E} / k_B - \beta)(E - \langle E \rangle) + \dots} \end{aligned}$$

in beiden Fällen wird β aus $\langle E \rangle$ bestimmt.

- Die LAGRANGESche Multiplikatoren $\beta, \underline{\xi}, \underline{\eta}_i, c$ sind intensive Variablen konjugiert zu den extensiven Variablen $E, \underline{X}, \underline{Y}_i$
- In Aufgabe 5 werden die Ableitungen besprochen
- Die 'inneren Kräfte' $\underline{\eta}_i$ berücksichtigen innere Hemmungen, z.B. sind die Teilchenzahlen N_1 und N_2 durch chemische Potentiale μ_1 und μ_2 unterschiedliche gemacht worden und verändern sich, wenn die innere Hemmung gelöst wird, d.h. wenn die Nebenbedingung (iv) aufgegeben wird. (d.h. wenn die chemischen Potentiale gleich werden.). Der Abbau der inneren Hemmungen führt zu einer Zunahme der Entropie:

$$S'(\varrho_*) \geq S'(\varrho_{**})$$

*: vollständiges Gleichgewicht

** : innere Hemmung

Gleichzeitig wird das vollständige Gleichgewicht gekennzeichnet durch:

$$0 = \text{Sp } \delta \varrho \left(\underbrace{Y_{\alpha,1} + Y_{\alpha,2}}_* \right) = \text{Sp } \delta \varrho Y_{\alpha,1} + \text{Sp } \delta \varrho Y_{\alpha,2} = \Delta Y_{\alpha,1} + \Delta Y_{\alpha,2}$$

*: Y_α ist eine Erhaltungsgröße des Gesamtsystems.

Damit Gleichung 2.71 erfüllt ist, muss gelten:

$$\eta_{\alpha,1} \stackrel{!}{=} \eta_{\alpha,2} \quad (2.72)$$

Dies bedeutet, dass im vollständigen Gleichgewicht die inneren intensiven Variablen oder thermodynamischen Kräfte homogen im Gesamtsystem sind.

Fazit:

Eine vierte Formulierung der statistischen Mechanik beruht auf das Postulat:

In der BOLTZMANN-Entropie S nimmt die Informationsentropie S' ihren maximalen Wert an, der mit den Nebenbedingungen, dass einzelne Mittelwerte festgelegt sind, kompatibel ist.

Eine Umformung dieses Postulats ergibt: *Die jeweiligen GIBBSSchen Potentiale sind extremal (typischerweise minimal, da sie $-S$ enthalten) bei gegebenen intensiven Variablen.* Als Beispiel dazu haben wir bereits die Freie Energie bei gegebener Temperatur (sowie das großkanonische Potential) behandelt.

2.3.6 Zeitabhängigkeit der Entropieen

In einem isolierten System mit gegebenem HAMILTON-Operator H gilt:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}S' &\stackrel{*}{=} \frac{d}{dt} (-k_B \text{Sp } \varrho(t) \ln \varrho(t)) \\ &= \frac{ik_B}{\hbar} \text{Sp } [H, \varrho] \ln \varrho \\ &= \frac{ik_B}{\hbar} \text{Sp } H [\varrho, \ln \varrho] = 0\end{aligned}$$

*: s. Aufgabe 5 & von-NEUMANN-Gleichung und weil $dS = -k_B \text{Sp } d\varrho \ln \varrho$ ist.

Die Informationsentropie S' ist also zeitlich erhalten entlang einer Trajektorie des Systems. S' nimmt beim Weg ins thermische Gleichgewicht nicht zu!

Kapitel 3

Thermodynamik

Aus der statistischen Mechanik, d.h. den Dichteoperatoren des thermischen Gleichgewichts, der von-NEUMANN-Gleichung:

$$d\rho = \frac{-i}{\hbar} [H, \rho] dt$$

(wobei die Dauer des infinitesimalen Prozesses dt nicht von Interesse ist)
folgt die Thermodynamik. (Die Zeit = Scharmittel Problematik wird ignoriert.)
Betrachtet werde ein kanonisches System:

Die gesamte Energie $E_{tot} = E_{Bad} + E$ ist konstant. Zwischen dem (zur Vereinfachung) geschlossenen System und dem Bad besteht eine kleine Kopplung $U \ll E$, d.h. es besteht thermischer Kontakt mit dem Wärmebad.

Durch das Bad können auch weitere Parameter $\underline{X}$ (z.B. das Volumen $V(t)$) kontrolliert werden, ein Teilchenaustausch soll allerdings nicht möglich sein.

Damit ist der HAMILTON-Operator des Systems eine Funktion der vorgegebenen Variablen. $H = H(\underline{X}(t))$. Im thermischen Gleichgewicht liegt eine kanonische Gesamtheit vor. Unter Annahme, dass die Temperatur mit der Zeit kontrolliert werden kann, ist der dazugehörige Dichteoperator:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta(t)H(\underline{X}(t))} \quad (3.1)$$

mit den Operatoren $\underline{X}$ auf $\mathcal{H}_{Bad}$.

Bemerkung:

$$H_{tot} = H_{Bad} + H + U$$

mit $U \ll H$

3.1 0^{ter} Hauptsatz & Temperatur

Wie in §2.2.3 & 2.4.5 gezeigt, stimmt die Temperatur T des Systems mit der des Bades überein. Selbiges gilt für den Druck P .

3.2 1^{ter} Hauptsatz, Arbeit & Wärme

- [A] ERSTER HAUPTSATZ:

Die mittlere (auch innere) Energie des Systems ist $E = \langle H \rangle = \text{Sp } \varrho H$ und verändert sich gemäß dem Differential:

$$dE = d\text{Sp } \varrho H \stackrel{*}{=} \underbrace{\text{Sp } d\varrho H}_{**} + \underbrace{\text{Sp } \varrho dH}_{***}$$

$$dW = \delta Q + \delta W \quad (3.2)$$

*: s. Aufgabe 5

**: Definition des Wärmeübertrags δQ

***: Definition der Arbeitsleistung δW

Bemerkung:

- Dies ist das Konzept der Energieerhaltung
 - Offensichtlich tauchen in δE nicht die totalen Differentiale von Q und W auf, da es i.A. keine Funktion W mit $dW = \text{Sp } \varrho dH$ gibt. I.A. existieren also keine Stammfunktionen W und Q .
 - δW beschreibt eine Veränderung der Energieeigenwerte bei gleich bleibender Besetzung ϱ der Energieniveaus. (zunächst in 0ter-Näherung)
 - δQ beschreibt eine Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeit der Niveaus bei gleich bleibendem HAMILTON-Operator
- [B] ARBEITSLEISTUNG

Die Energieänderung durch kontrolliertes Verändern (weniger) externer Größen $\underline{X}(t)$ (beispielsweise des Volumens $V(t)$):

$$\delta W = \text{Sp } \varrho dH \stackrel{*}{=} \frac{i}{\hbar} \frac{dt}{dt} \text{Sp } \varrho [H_{tot}, H] \quad (3.3)$$

$$\stackrel{**}{=} \frac{i}{\hbar} \frac{dt}{dt} \text{Sp } \varrho [H_{Bad}, H] \quad (3.4)$$

wobei in * die HEISENBERG'schen Bewegungsgleichungen verwendet wurden und in ** ausgenutzt wurde, dass $U \ll H_{Bad}$ gilt.

In der Regel kommutiert H_{Bad} nicht mit H , da sowohl $H(\underline{X}(t))$ als auch $\underline{X}$ Operatoren auf $\mathcal{H}_{Bad}$ sind.

In der Thermodynamik wird nun postuliert, dass $\underline{X}(t)$ ohne Unschärfe & Fluktuationen durch das Bad (welches viel größer als das System ist) variiert wird, so dass man folgern kann, dass $\underline{X}(t)$ sich wie eine deterministische, klassische Variable verhält. Damit lässt es sich einfacher rechnen. Klassisch gilt:

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} [H_{Bad}, H(\underline{X})] &\stackrel{\hbar \rightarrow 0}{\longrightarrow} \{H_{Bad}, H(\underline{X})\} \\ &= \frac{\partial H}{\partial \underline{X}} \{H_{Bad}, \underline{X}\} \\ &\approx \frac{\partial H}{\partial \underline{X}} \frac{i}{\hbar} [H_{bad}, \underline{X}] \end{aligned}$$

Damit folgt die Dynamik der $\underline{X}(t)$ aus H_{Bad} über HEISENBERG:

$$\begin{aligned}\frac{i}{\hbar} [H_{Bad}, \underline{X}] &= \frac{d\underline{X}}{dt} \\ \Rightarrow \delta W &= \text{Sp } \varrho \frac{\partial H}{\partial \underline{X}} d\underline{X} \\ &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial \underline{X}} \right\rangle d\underline{X} \quad (3.5)\end{aligned}$$

$$= \underline{\xi} \cdot \underline{X} \quad (3.6)$$

mit der Definition der zu $\underline{X}$ konjugierten Kraft:

$$\underline{\xi} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \underline{X}} \right\rangle$$

Ein Beispiel hierfür ist $P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$ woraus folgt:

$$\delta W = -P dV$$

(mit dem veränderlichen Volumen $V(t)$) In Aufgabe 23 wurde mit dem Virialsatz gezeigt, dass die so definierte Größe P tatsächlich dem Druck entspricht.

Bemerkung:

- Das Arbeits-Konzept der Thermodynamik verlangt ein unendlich-großes Wärmebad, damit die Rückkopplung des Systems auf die Dynamik von $\underline{X}(t)$ vernachlässigt werden kann.

- [C] **Wärmeübertrag:**

Selbst ohne Arbeit, d.h. H enthält keine Operatoren auf H_{Bad} , was durch $H \neq H(\underline{X})$ ausgedrückt wird ($[H_{Bad}, H] = 0$), gilt $d\varrho \neq 0$ auf Grund der Kopplung U .

Mit der Orthonormalbasis von ϱ ($\varrho|n\rangle = p_n|n\rangle$) erkennt man:

$$\delta Q = \text{Sp } d\varrho H = \sum_n dp_n E_n \quad (3.7)$$

δQ resultiert aus der Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeit.

3.3 2^{ter} Hauptsatz & Irresibilität

- [A] **Prozesse:**

Betrachtet werden eingeschränkte kanonische Gleichgewichtszustände mit

$$\varrho(t) = \frac{1}{Z} \exp \{ -\beta(t) H(\underline{X}(t), \underline{Y}_i(t)) \}$$

($\underline{X}$ sind die externen Kräfte und $\underline{Y}_i$ die inneren Hemmungen), für 2 Subsysteme mit $i = 1, 2$.

Innere Hemmungen bestimmen die Erhaltungsgrößen $\underline{Y}_i$ (z.B. Wand). Deren zeitliche Veränderungen von einem Ausgangszustand im kanonischen thermischen Gleichgewicht zum Endzustand im kanonischen thermischen Gleichgewicht. Man unterscheidet hier verschiedene Prozesse, welche immer wieder auftauchen:

- (i) Reversible Prozesse

Das System liegt ununterbrochen in vollständigen kanonischen Gleichgewichtszuständen:

$$\varrho = \frac{1}{Z} \exp \{ -\beta(t) H(\underline{X}(t)) \}$$

vor (d.h. nur externe Kräfte keine inneren Hemmungen).

Bemerkung:

Dies erfordert eine langsame Prozessdurchführung, damit dissipative Prozesse vernachlässigbar sind.

- (ii) quasistatische Prozesse

wie (i) nur in eingeschränkten Gleichgewichtszuständen:

$$\varrho(t) = \frac{1}{Z} \exp \{ -\beta(t) H(\underline{X}(t), \underline{Y}_i(t)) \}$$

- (iii) adiabatische Prozesse

Dies ist eine Unterklasse der quasistatischen Prozesse mit $\delta Q = 0$. Das System ist thermisch isoliert und beschreibt demnach gerade kein kanonisches System (mikrokanonisch)

- (iv) Irreversible Prozesse

Bei einem allgemeinem irreversiblen Prozess benötigt man sehr viele ($\mathcal{O}(10^{23})$) interne Variablen um den Prozess zu beschreiben. Das Konzept der statistischen Mechanik geht damit verloren, da man jetzt nicht nur wenige makroskopische Größen benötigt, sondern sehr viel über das Mikrosystem wissen muss.

- **Zweiter Hauptsatz:**

Bei quasistatischen Prozessen im geschlossenen System mit Wärmebad:

$$\varrho(t) = \frac{1}{Z} \exp \{ -\beta(t) H(\underline{X}(t), \underline{Y}(t)) \}$$

mit $dE = \delta Q + \delta W$ & $\text{Sp } d\varrho H = \delta Q$ sowie

$$\delta W = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \underline{X}} \right\rangle d\underline{X} + \sum_{i=1}^2 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \underline{Y}_i} \right\rangle d\underline{Y}_i$$

Aus §2.4.5 (Erinnerung: $\text{Sp } \varrho = 1$) entnehmen wir:

$$\begin{aligned} dS &= -k_B \text{Sp } d\varrho \ln \varrho \\ &= k_B \text{Sp } \{ d\varrho (\ln Z + \beta H) \} \\ &= k_B (\ln Z \text{Sp } d\varrho + \text{Sp } d\varrho \beta H) \\ &= k_B \beta \text{Sp } d\varrho H \end{aligned}$$

Also lautet der zweite Hauptsatz quasistatistisch:

$$\delta Q = T dS \tag{3.8}$$

(mit der schon diskutierten Definition $\beta = \frac{1}{k_B T}$)

Bisher haben wir den ersten Hauptsatz aus der statistischen Mechanik abgeleitet, dabei war wichtig, dass sowohl der Dichteoperator, als auch der HAMILTON-Operator von der Zeit abhängen:

$$\begin{aligned} dE &= d\text{Sp } \varrho H = \underbrace{\text{Sp } d\varrho H}_* + \underbrace{\text{Sp } \varrho dH}_{**} \\ dE &= \delta Q + \delta W \end{aligned}$$

*: Die Änderung des Dichteoperators entspricht einer Wärmeänderung.

**: Die Änderung von H entspricht gerade der Arbeit δW .

Wir haben für δQ und δW die folgenden Beziehungen gefunden:

$$\begin{aligned} \delta W &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial \underline{X}} \right\rangle d\underline{X} \\ \delta Q &= \text{Sp } H d\varrho = T dS \\ \frac{\delta Q}{T} &= dS \end{aligned}$$

Aus diesen Beziehungen folgt die GIBBS'sche Fundamentalform:

$$\begin{aligned} dE &= T dS + \underline{\xi} d\underline{X} + \sum_{i=1}^2 \underline{\eta}_i d\underline{Y}_i \quad (3.9) \\ \text{(typischerweise)} \quad &= T dS - p dV + \mu dN \end{aligned}$$

Diese gilt für Zustände, welche mit quasistatischen Prozessen ineinander übergeführt werden können.

Unser Modell irreversibler Prozesse besagt, dass die geleistete innere Arbeit $\sum_i \underline{\eta}_i \cdot d\underline{Y}_i$ unbekannt ist. (in der Realität ist $\underline{Y} \in \mathbb{R}^{3 \cdot 10^{23}}$) Wir verwenden meistens $\underline{Y}_i \rightarrow \{V_1(t), V_2(t)\}$, was durch eine innere Hemmung (hier eine Trennwand, die das System in zwei Subsysteme der Volumina V_1 & V_2 unterteilt) produziert wird. Damit kann die innere Arbeit zu $\delta Q_{ext.}$ gezählt werden:

$$dE = \underbrace{\delta W_{ext.}}_* + \underbrace{\delta Q_{ext.}}_{**}$$

*: messbare externe Arbeit (z.B. $-p dV$)

**: zugeführte Wärme aus dem Wärmebad; diese ist extern messbar (am Bad-System) in dem man misst, wie viel Wärme verbraucht wurde, die an das System abgegeben wurde. Mit

$$\begin{aligned} \delta Q_{ext.*} &= \delta Q_{qs} + \delta Q_{irr} = T dS + \sum_i \underline{\eta}_i \cdot d\underline{Y}_i \\ \Rightarrow dS &= \frac{1}{T} \delta Q_{ext} - \frac{1}{T} \sum_i \underline{\eta}_i \cdot d\underline{Y}_i \\ &=: \frac{1}{T} \delta Q_{ext} + dS_{irr} \end{aligned}$$

(Index qs: quasistatisch; irr: irreversible)

und weil (gemäß §2.1.3 & §2.4.5) im isolierten System (d.h. $\delta Q_{ext} = 0$) gelten muss:

$$dS = dS_{irr} \geq 0$$

folgt der zweite Hauptsatz:

$$dS \geq \frac{\delta Q_{ext}}{T} \quad (3.10)$$

Bemerkung:

Ein Beispiel für dS_{irr} ist die Mischungsentropie, welche in den Aufgaben behandelt wurde:

Zu Beginn hat man hier ein eingeschränktes Gleichgewicht (ein Gas A befindet sich im Volumen V_1 ein Gas B im Volumen V_2 welches von V_1 durch eine Wand getrennt ist) und dann wird die Wand entfernt und beide Gase können jetzt im ganzen Volumen sein.

Man betrachte hierzu auch §2.1.4. Dort wurde gezeigt, dass im isolierten System gilt:

$$W(E, \underline{X}) \geq W(E, \underline{X}, i.H.)$$

und $W = e^{S/k_B}$. (Dies ist der eigentliche Ursprung des zweiten Hauptsatz, dort wurde nämlich schon verstanden, dass die Entropie ohne innere Hemmung größer ist, als mit!)

3.4 3^{ter} Hauptsatz & absoluter Nullpunkt

Nach dem Postulat in §2.1.3 sind die Energieniveaus des Systems 'nicht entartet'. Dies bedeutet, dass die Entropie des Grundzustands (o.B.d.A. $E_0 = 0$) des HAMILTON-Operators in isolierten Systemen $S_0 = k_B \ln 1$ (keine Entartung) bzw. $S_0 = k_B \ln \omega_0$ mit dem Entartungsgrad ω_0 (bei einer gewissen Entartung) entspricht.

Im thermodynamischen Limes folgt daraus:

$$\frac{S_0}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

Dies ist eigentlich damit gemeint, dass die Energieniveaus nicht entartet sind, der Logarithmus des Entartungsgrades ist klein gegenüber der Teilchenzahl.

Daraus folgt für die BOLTZMANN-Entropie einer kanonischen Gesamtheit ($\varrho_\beta \propto e^{-\beta H}$):

$$S(\varrho_\beta) = -k_B \text{Sp } \varrho_\beta \ln \varrho_\beta \quad (3.11)$$

$$\Rightarrow \frac{S}{N} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \lim_{\beta \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{-k_B}{N} \text{Sp } \varrho_\beta \ln \varrho_\beta \quad (3.12)$$

Letzteres ist der thermodynamische Limes. In einer Orthonormalbasis von H & ϱ_β kann man dies umschreiben zu:

$$\frac{S}{N} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} S_0 + \mathcal{O} \left(\frac{C}{T} E_1 e^{-\beta E_1} \right) \right] = 0 \quad (3.13)$$

Dabei ist im ersten angeregten Niveau $E_1 > 0$.

Kurz lautet der dritte Hauptsatz, welcher auch das NERNSTsche Theorem genannt wird:

$$S(T \rightarrow 0) = 0 \quad (3.14)$$

D.h. S_0 ist keine extensive Größe mehr.

Bemerkungen:

- Der Grundzustand ist nicht extensiv entartet und es gibt einen endlichen Abstand des Grundzustands vom ersten angeregten Niveau in H :

$$\Delta E = E_1 - E_0$$

- Im scheinbaren Gegenbeispiel der unabhängigen Spins aus §1.4:

$$H = H_0 = - \sum_{i=1}^N \underline{\mu}_i \cdot \underline{B} \quad (3.15)$$

ist bei $\underline{B} = 0$ $S_0 = k_B N \ln 2$.

In Wirklichkeit gilt allerdings:

$$H = H_0 + H_1$$

mit H_1 der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten und damit ist:

$$\varrho_\beta \propto e^{-\beta H} = e^{-\beta(H_0 + H_1)}$$

Die Korrektur βH_1 wird für $\beta \rightarrow \infty$ wichtig und führt im allgemeinen zur Ordnung (Ferromagnet, Anti-Ferromagnet), was wieder $S_0 = 0$ bedeutet. Dieses Gegenbeispiel stellt also keinen Widerspruch zum dritten Hauptsatz dar, wir haben nur erkannt, dass das Modell im Limes $\beta \rightarrow \infty$ nicht mehr zulässig ist.

- Wegen $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} S_0 + \mathcal{O}\left(\frac{CE_1}{T} e^{-E_1/k_B T}\right)$ gilt auch:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (3.16)$$

S ist nicht analytisch, dies bedeutet, dass $S(T)$ nicht in einer TAYLOR-Reihe entwickelbar ist.

$T = 0$ ist unerreichbar, da jedes Wärmebad dort versagt.

3.5 Thermodynamischer Limes

Der thermodynamische Limes ist gegeben durch:

$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \underline{X} \rightarrow \infty$ (d.h. alle extensive Größen werden sehr groß), so dass allerdings alle Dichten $\varrho = \frac{N}{V} = \text{const.}$ sowie $\underline{x} = \frac{\underline{X}}{V} = \text{const.}$ konstant bleiben.

Wie in §2.2 & §2.3 gezeigt, geben in diesem Grenzfall alle Gesamtheiten identische Ergebnisse, weil die relativen Streuungen verschwinden. D.h. z.B.: $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \xrightarrow{\text{th. L.}} 0$ (und nach dem zentralen Grenzwertsatz $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$).

Es macht also im thermodynamischen Limes keinen Unterschied E 'genau' im mikrokkanonischen Ensemble oder nur den Mittelwert $\langle E \rangle = E(T)$ im kanonischen Fall vorzugeben.

• [A] GIBBSsche Potentiale und Legendre-Transformationen

Der thermodynamische Limes besagt, dass in der

mikrokanonischen		$E(S, V, N)$
kanonischen	Gesamtheit mit GIBBS-Potential	$F(T, V, N)$
großkanonischen		$\Omega(T, V, \mu)$

mikrokanonischen		$dE = T dS - p dV + \mu dN$
kanonischen	Gesamtheit mit GIBBSscher-Fundamentalform	$dF = -S dT - p dV + \mu dN$
großkanonischen		$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu$

gerechnet werden kann, und dass die Potentiale durch LEGENDRE-Transformationen miteinander verknüpft sind:

$$F = E - TS \quad (3.17)$$

$$\Omega = E - TS - \mu N = F - \mu N \quad (3.18)$$

wobei $T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E}$

Bemerkung:

- Die MAXWELL-Relationen folgen sofort wegen der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen. Es gilt z.B.:

$$\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial V} = - \frac{\partial^2 F(T, V, N)}{\partial V \partial T} = \frac{\partial p(T, V, N)}{\partial T}$$

- Ebenfalls nützlich ist der Satz über implizit gegebene Funktionen, aus welchem folgt:

$$\frac{\partial y(x, z)}{\partial x} = - \frac{\partial y(x, z)}{\partial z} / \underbrace{\frac{\partial x(z, y)}{\partial z}}_{\text{falls } \neq 0} \quad (3.19)$$

Beweis:

$y = f(x, z) = y(x, z)$ sei gegeben, dann ist die Gleichung $y - y(x, z) = 0$ nach $x = x(y, z)$ auflösbar, falls $\frac{\partial y(x, z)}{\partial x} \neq 0$. Es gilt dann:

$$0 = - \frac{d}{dz} (y - y(x(y, z), z)) = \frac{\partial y(x, z)}{\partial z} + \frac{\partial y(x, z)}{\partial x} \cdot \frac{\partial x(y, z)}{\partial z}$$

- Dies wird häufig mit der JACOBI-Determinante und ihren Rechenregeln formuliert:

$$\frac{\partial(fg)}{\partial(xy)} := \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \cdot \frac{\partial g}{\partial x} \quad (3.20)$$

wobei $\frac{\partial y(xz)}{\partial x} = \frac{\partial(yz)}{\partial(xz)}$ weil $\frac{\partial z}{\partial x} = 0$, da x und z hier unabhängige Variablen sind.

• [B] Beweis der Existenz des thermodynamischen Limes

Gegeben sei ein HAMILTON-Operator $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$ dann muss für $V \rightarrow \infty$ und $N \rightarrow \infty$ gezeigt werden (mit $\varrho = \frac{N}{V} = \text{const.}$), dass (in der einfachen kanonischen Gesamtheit) gilt:

$$\frac{1}{V} \ln \text{Sp } e^{-\beta H} = \frac{1}{V} \ln Z \longrightarrow -\beta \frac{F(T, \varrho)}{V} \quad (3.21)$$

mit endlicher freier Energiedichte:

$$f = f(T, \varrho) = \frac{F}{V}$$

Bemerkung:

- Der Beweis ist sehr kompliziert, deshalb soll an dieser Stelle nur die Beweisidee skizziert werden:

Man unterteile das System in Subvolumina $V_\alpha \geq \xi^3$ (mit der Korrelationslänge ξ) so dass für die Grenzwerte $V \rightarrow \infty$ und $V_\alpha \rightarrow \infty$ die Kopplung zwischen den Subvolumina V_k und V_α (Kopplung: Fläche zwischen V_k und $V_\alpha \propto V_\alpha^{2/3}$) vernachlässigbar wird, so dass unabhängige Subvolumina vorliegen und der zentrale Grenzwertsatz gilt.

- Liegt COULOMB-Wechselwirkung für Ladungen vor:

$$V \propto \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$$

so ist der Beweis erschwert, da der Limes (d.h. $f(T, \varrho)$) eindeutig sein muss aber z.B. das elektrische Potential einer Ladungsverteilung von der Form der Ladungsverteilung abhängt (Kugel oder Platte). Man kann den Beweis allerdings retten, in dem man Ladungsneutralität durch Abschirmung ansetzt.

- Für gravitative Systeme $V \propto \frac{m_i m_j}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$ ist ein Beweis unmöglich.

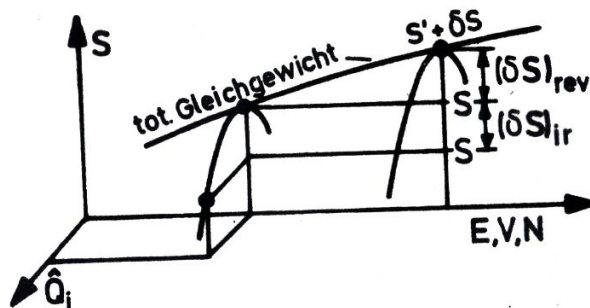


Abb. 15.3. Entropieänderungen bei quasistatischen Prozessen. Änderung inn. Parameter Q_i : irreversibel, S nimmt zum totalen Gleichgewicht hin zu. Änderung der äußeren Parameter E, V, N : reversibel, $dS = \delta Q/T$

Brenig

Wir betrachten in der Vorlesung von nun an hauptsächlich quasistatische Prozesse, also Prozesse, bei denen $dE = TdS$ gilt.

- [C] Extensivität

Der thermodynamische Limes bedeutet, dass im isolierten System alle extensiven Variablen auf die folgende Art und Weise verknüpft sind:

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N, \dots) = \lambda \cdot S(E, V, N, \dots) \quad (3.22)$$

damit

$$s = \frac{S'}{V'} = \frac{S}{V}$$

konstant wird im thermodynamischen Limes. Daraus folgt nun nach EULER:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= \frac{1}{T} \cdot (E - \mu N + PV - \underline{\xi} \cdot \underline{X}) \\ \Rightarrow F &= -P(T, V, N) \cdot V + \mu(T, V, N) \cdot N \\ \Rightarrow \Omega &= P(T, V, \mu) \cdot V \end{aligned} \quad (3.23)$$

Gleichzeitig folgt die GIBBS-DUHEM-Beziehung:

$$S \, dT - V \, dP + N \, d\mu = 0 \quad (3.24)$$

woraus man $\mu = \mu(T, P)$ oder $P = P(T, \mu)$ folgern kann. Beweisen kann man dieses mit GIBBS-DUHEM:

$$E = TS - PV + \mu N \quad \text{und} \quad dE = T \, dS - P \, dV + \mu \, dN$$

Die intensiven Variablen müssen der GIBBS-DUHEM-Beziehung genügen, sie hängen also nur von wenigen Variablen ab.

Kapitel 4

Quantengase

4.0 Erinnerung an die Zustandssumme des harmonischen Oszillators

Ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator (ω) in der kanonischen Gesamtheit bei der Temperatur T mit dem Hamilton-Operator

$$H = \hbar\omega \cdot \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

und der Zustandssumme

$$Z = \text{Sp } e^{-\beta H}$$

sowie der Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$, welche die Eigenwertgleichung

$$a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle$$

erfüllt, gilt:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = Z_0 \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

und man erhält die freie Energie

$$F = -k_B T \ln Z = F_0 + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}) \quad (4.1)$$

Interpretation für einen Freiheitsgrad ist, dass mit dessen Anregungen/Auslenkungen, d.h. mit n , die Energie anwächst. n ist die Besetzungszahl oder die Zahl der Energiequanten, welche mit der Wahrscheinlichkeit $p(n)$ auftreten.

$$p(n) = \frac{Z_0}{Z} e^{-\beta \hbar \omega n} \quad (4.2)$$

Dies ist die kanonische oder GIBBSsche Wahrscheinlichkeitsverteilung und ihr Mittelwert ist

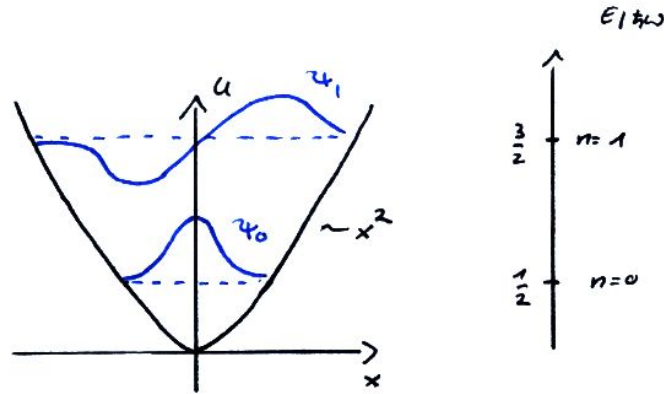


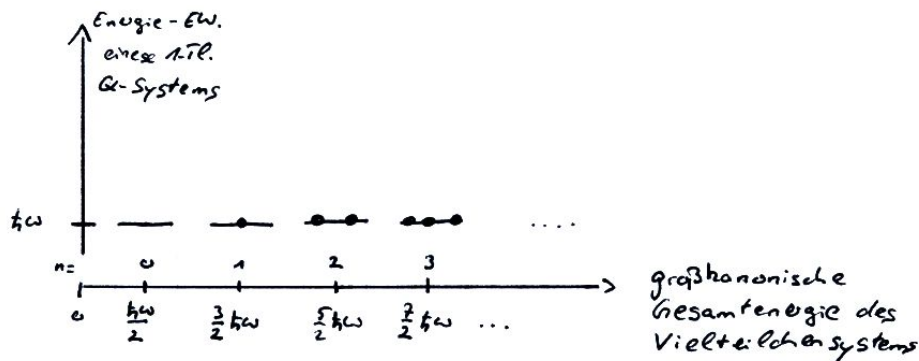
Abbildung 4.1: Eindimensionaler Oszillator

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n p(n) = \frac{Z_0}{Z} \sum_n n e^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{Z_0}{Z} \cdot \left(-\frac{\partial}{\partial \beta \hbar \omega} \frac{Z}{Z_0} \right) = \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{-\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.3)$$

Dies ist die BOSE-EINSTEIN-Verteilung.

Eine andere Interpretation dieser Rechnung:

Es liege ein Energieniveau $\hbar\omega$ vor wie auf dem Bild, dass mit n Teilchen besetzt wird.

Abbildung 4.2: Energieniveau mit n Teilchen

Die Gesamtenergie des Vielteilchensystems können wir in der großkanonischen Gesamtheit ermitteln, so dass gilt:

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{Z} e^{-\beta H} = E_0 + \hbar\omega \sum_n \frac{n}{Z} e^{-\beta \hbar \omega n} = E_0 + \hbar\omega \langle n \rangle \quad (4.4)$$

Diese Interpretation ist nützlich aus verschiedenen Gründen:

- Sie gilt für kleine Schwingungen um die Ruhelage, die harmonischen Anregungen entsprechen. Beispiel: Phononen, die um Gitterplätze schwingen, Magnonen: Spinwellen um den ferromagnetischen Grundzustand, ganz allgemein bosonische Quasiteilchen

- Quanten elementarer Wechselwirkungen wie zum Beispiel Photonen, die Quanten elektromagnetischer Strahlung sind ebenfalls Bosonen. Sie haben einen ganzzahligen Spin.
- Zusammengesetzte Boseteilchen, z.B. ${}^4\text{He}$ mit Spin 1 oder Natrium, Rubidium sind ebenfalls Bosonen mit ganzzahligem Spin.
- Es gibt auch noch eine andere Klasse von Teilchen, die Fermionen, bei denen nur die zwei Besetzungszahlen 0 oder 1 existieren. Deren Spin ist halbzahlig. Beispiele sind elementare Teilchen wie Elektronen, Quarks oder zusammengesetzte Teilchen wie Protonen, Neutronen oder gar ${}^3\text{He}$, welches eine ganz andere Thermodynamik hat wie ${}^4\text{He}$. Anregungen in Vielteilchensystemen wie z.B. Löcher im Festkörper sind ebenfalls Fermionen

Abbildung 4.3: Übersicht über verschiedene Teilchen

4.1 Ununterscheidbarkeit und Quantenstatistik

Betrachtet werde ein Hilbertraum $\mathcal{H} = (\mathcal{H}_i \otimes)^N$ von N Teilchen mit der Orthonormalbasis $\{|\underline{\alpha}\rangle_n\} = \{|\underline{\alpha}\rangle_1 |\underline{\alpha}\rangle_2 \dots |\underline{\alpha}\rangle_N\}$, wobei die $\underline{\alpha}$ die Quantenzahlen des Einteilchenzustandes sind. Zum Beispiel nimmt man für ein Elektron in einer Box seinen Wellenvektor $\underline{k}$ und den Spin. Die Koordinaten des i -ten Teilchens $\underline{r}_i$ und die Spinstellung $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}$ seien zusammengefasst zu $(i) = (\underline{r}_i, \sigma_i)$. Die Wellenfunktion des i -ten Teilchens einschließlich Spinanteil im Zustand

$$\Psi_{\underline{\alpha}_i}(i) = \langle i | \underline{\alpha}_i \rangle = \langle \underline{r}_i, \sigma_i | \underline{\alpha}_i \rangle_i$$

Sie werden abgekürzt zu

$$\Psi_{\underline{\alpha}_i}(i)$$

Zwei Teilchen haben also die Wellenfunktion

$$\Psi_{\underline{\alpha}, \underline{\alpha}'}(1, 2) = \Psi_{\underline{\alpha}}(1) \Psi_{\underline{\alpha}'}(2)$$

wenn das Teilchen 1 im Zustand $\underline{\alpha}$ und Teilchen 2 im Zustand $\underline{\alpha}'$ ist.

Der Teilchen-Austauschoperator $E_{(12)}$ vertauscht beide Teilchen zwischen ihren Quantenzuständen $\underline{\alpha}$ & $\underline{\alpha}'$:

$$E \psi_{\underline{\alpha}, \underline{\alpha}'}(1, 2) = \psi_{\underline{\alpha}, \underline{\alpha}'}(2, 1) \quad (4.5)$$

$$\text{und wegen } E^2 \psi_{\underline{\alpha}, \underline{\alpha}'}(1, 2) = E \psi_{\underline{\alpha}, \underline{\alpha}'}(2, 1) = \psi_{\underline{\alpha}, \underline{\alpha}'}(1, 2) \\ \text{folgt: } E^2 = 1 \quad (4.6)$$

Die Eigenwerte von E sind demnach ± 1 .

4.1.1 Das Pauli-Prinzip

Das PAULI-Prinzip wurde 1925 von PAULI gefunden und ist ableitbar aus der Quantenfeldtheorie, welche von DIRAC 1926 und von PAULI 1929 aufgestellt wurde:

Ununterscheidbare quantenmechanische Teilchen sind entweder Fermionen oder Bosonen deren Vielteilchenwellenfunktion entweder: symmetrisch: $E\psi_{\underline{\alpha},\underline{\alpha}'}(1,2) = +\psi_{\underline{\alpha},\underline{\alpha}'}(1,2)$, Bosonen (Spin ganzzahlig)

oder antisymmetrisch: $E\psi_{\underline{\alpha},\underline{\alpha}'}(1,2) = -\psi_{\underline{\alpha},\underline{\alpha}'}(1,2)$, Fermionen (Spin halbzahlig) bei Vertauschung zweier beliebiger Teilchen.

Jede Messgröße kann nicht zwischen $\psi_{\underline{\alpha},\underline{\alpha}'}(1,2)$ und $E\psi_{\underline{\alpha},\underline{\alpha}'}(1,2)$ unterscheiden. Dies bedeutet dass nur hermitesche Operatoren A messbar sind, welche die folgende Relation erfüllen:

$$A E|\psi\rangle = E (A|\psi\rangle)$$

also müssen E und A kommutieren: $[E,A] = 0$.

Bemerkungen:

- Für Fermionen folgt, dass PAULI-Ausschluss-Prinzip für $\underline{\alpha} = \underline{\alpha}'$ (d.h. wenn beide Teilchen im gleichen Quantenzustand sind):

$$\psi_{\underline{\alpha},\underline{\alpha}}(1,2) = -\psi_{\underline{\alpha},\underline{\alpha}}(1,2) = 0 \quad (4.7)$$

Die Wellenfunktion muss also ihr eigenes Negatives sein, dies geht nur wenn sie selbst verschwindet.

Zwei Fermionen können somit nicht den identischen Quantenzustand einnehmen.

- Zu den messbaren Vielteilchenoperatoren gehört also der Gesamtimpuls $\underline{P} = \sum_i \underline{p}_i$ aber nicht der Impuls eines Teilchens $\underline{p}_i$. Da es einen Unterschied machen würde ob man erst misst und dann zwei Teilchen vertauscht oder umgekehrt.
- Die Vertauschung von Teilchen 2 und 3 ergibt wegen:

$$E_{23} = E_{12}E_{13}E_{12}$$

kann der Teilchen-Austauschoperator als ein ungerades Produkt von Vertauschungen geschrieben werden (man kann sich leicht davon überzeugen, dass das Produkt auf der rechten Seite am Ende gerade die beiden Teilchen 2 und 3 vertauscht). Daraus folgt, dass die (Anti-)Symmetrie der Vertauschung erhalten bleibt unter vielen Vertauschungen. (Hätte man ein gerades Produkt gefunden, so hätte man eine Antisymmetrie in eine Symmetrie umwandeln können.)

Beispiele:

Als Beispiel betrachten wir N Teilchen im Einteilchen-Zwei-Niveau-System:

$$\mathcal{H}_1 = \{|\varepsilon_0\rangle, |\varepsilon_1\rangle\}$$



Abbildung 4.4: 1 Teilchen, Zwei Niveaus

Für zwei Teilchen haben wir verschiedene Möglichkeiten:

I: unterscheidbare Quantenteilchen ergeben 4 Zustände in

$$\mathcal{H}_2 = \{\psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_0}(2), \psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_1}(2), \dots\}$$



Abbildung 4.5: 2 unterscheidbare Quantenteilchen haben 4 Zustände

II: Für 2 Fermionen haben wir nur noch einen Zustand in

$$\mathcal{H}_2 = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_1}(2) - \psi_{\varepsilon_1}(1)\psi_{\varepsilon_0}(2)) \right\}$$



Abbildung 4.6: 2 Fermionen haben 1 Zustand

III: 3 Bosonen liefern 3 Zustände in

$$\mathcal{H}_2 = \left\{ \psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_0}(2), \psi_{\varepsilon_1}(1)\psi_{\varepsilon_1}(2), \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_1}(2) + \psi_{\varepsilon_1}(1)\psi_{\varepsilon_0}(2)) \right\}$$

Für $N \geq 3$ gibt es bei Fermionen keine weiteren Zustände, bei Bosonen hingegen schon.

4.1.2 Besetzungszahlen n & Großkanonische Gesamtheit

Jeder Mikrozustand eines N -Teilchen Systems mit den Quantenzahlen $\underline{\alpha}$, die eindeutig jedes Ein-(Quasi)-Teilchen Niveau bezeichnen, ist eindeutig durch das Set von Besetzungszahlen n_{α} , also durch $\nu = \{n_{\alpha}\}$ gegeben.

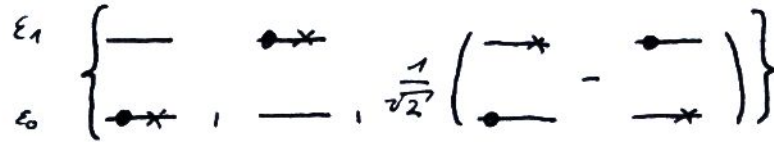


Abbildung 4.7: 2 Bosonen haben drei Zustände

Dies kann anschaulich begründet werden, da jede weitere Information erlauben würde, die Teilchen zu unterscheiden.

Für Fermionen sind nur $n_{\underline{\alpha}} = 0, 1$, für Bosonen sind $n_{\underline{\alpha}} = 0, 1, 2, \dots, \infty$ möglich.

Die Gesamtzahl der Teilchen lautet also dann $N = \sum_{\underline{\alpha}} n_{\underline{\alpha}}$.

Die Gesamtenergie ergibt sich somit zu $E = \sum_{\underline{\alpha}} n_{\underline{\alpha}} \varepsilon_{\underline{\alpha}}$ mit dem Energieeigenwert $\varepsilon_{\underline{\alpha}}$ im Niveau $\underline{\alpha}$. Dies ist eine Näherung, dass das N -Teilchen System mit den Niveaus $\underline{\alpha}$ diagonalisierbar ist.

Mit diesem Wissen können wir den Großkanonischen Dichteoperator

$$\varrho(T, \mu, \underline{X}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

in der Basis $\nu = \{n_{\underline{\alpha}}\}$ angeben. Beispielsweise gilt für einen speziellen Zustand, in welchem nur das Niveau $\underline{\alpha}_0$ besetzt ist:

$$\langle 0 \dots, n_{\underline{\alpha}_0}, \dots, 0 | \varrho | 0 \dots, n_{\underline{\alpha}_0}, \dots, 0 \rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}_0} - \mu) n_{\underline{\alpha}_0}} \quad (4.8)$$

d.h. alle Niveaus mit Ausnahme des $\underline{\alpha}_0$ Niveaus sind leer, dieses hat $n_{\underline{\alpha}_0}$ Teilchen. Die Spur bekommt man nun durch Summierung über alle möglichen Zustände, d.h. über alle Zustände in denen das Niveau $\underline{\alpha}_i$ besetzt und alle anderen Niveaus leer (oder auch besetzt) sind. So dass die Zustandssumme und das Großkanonische Potential Ω lautet (wobei * falls $\Omega = \Omega(T, \mu, V)$ zutrifft, gilt):

$$e^{-\beta \Omega(T, \mu, \underline{X})} = Z(T, \mu, \underline{X}) = \underbrace{e^{-\beta V p(T, \mu)}}_{*} \quad (4.9)$$

$$= \text{Sp} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (4.10)$$

$$= \sum_{\{n_{\underline{\alpha}}\}} \langle \{n_{\underline{\alpha}}\} | e^{-\beta \left(\sum_{\underline{\alpha}'} \varepsilon_{\underline{\alpha}'} \hat{n}_{\underline{\alpha}'} - \mu \hat{N} \right)} | \{n_{\underline{\alpha}'}\} \rangle \quad (4.11)$$

$$= \sum_{n_{\underline{\alpha}_0}, n_{\underline{\alpha}_1}, n_{\underline{\alpha}_2}, \dots} e^{-\beta \sum_{\underline{\alpha}} (\varepsilon_{\underline{\alpha}} - \mu) n_{\underline{\alpha}}} \quad (4.12)$$

$$= \left(\sum_{n_{\underline{\alpha}_0}} e^{-\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}_0} - \mu) n_{\underline{\alpha}_0}} \right) \cdot \left(\sum_{n_{\underline{\alpha}_1}} e^{-\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}_1} - \mu) n_{\underline{\alpha}_1}} \right) \dots \quad (4.13)$$

$$\Rightarrow Z(T, \mu, \underline{X}) = \prod_{\underline{\alpha}} \left(\sum_{n_{\underline{\alpha}}} e^{-\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}} - \mu)n_{\underline{\alpha}}} \right) \quad (4.14)$$

wobei $n_{\underline{\alpha}} = 0, 1, 2, \dots, \infty$ für Bosonen

und $n_{\underline{\alpha}} = 0, 1$ für Fermionen

Bei Bosonen erhalten wir also über die geometrische Reihe:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon - \mu)n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad \text{für } \varepsilon > \mu$$

Bei Fermionen findet man:

$$\sum_{n=0,1} e^{-\beta(\varepsilon - \mu)n} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}$$

Beide Fälle lassen sich zusammenfassen zum Endergebnis (nach dem man noch den Logarithmus gezogen hat um vom Produkt auf eine Summe zu kommen):

$$-\beta\Omega = \ln Z(T, \mu, \underline{X}) = \mp \sum_{\underline{\alpha}} \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}} - \mu)}] \quad (4.15)$$

oberes Vorzeichen für Bosonen unteres für Fermionen.

Bemerkungen:

- Die Zustände $\{n_{\underline{\alpha}}\}$ werden oft abgekürzt zu dem Index ν :

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})}$$

dies ist identisch zum obigen Z , wobei:

$$E_{\nu} = \sum_{\underline{\alpha}} \varepsilon_{\underline{\alpha}} n_{\underline{\alpha}} \quad \& \quad N_{\nu} = \sum_{\underline{\alpha}} n_{\underline{\alpha}}$$

- In der kanonischen Gesamtheit sind nicht alle Besetzungszahlen unabhängig, weil $N = \sum_{\underline{\alpha}} n_{\underline{\alpha}}$ gelten muss. Damit folgt:

$$\begin{aligned} Z(T, N, \underline{X}) &= \sum'_{\{n_{\underline{\alpha}}\}} e^{-\beta \sum_{\underline{\alpha}'} \varepsilon_{\underline{\alpha}'} n_{\underline{\alpha}'}} \\ &= \sum_{\{n_{\underline{\alpha}}\}} \delta_{N, \sum_{\underline{\alpha}} n_{\underline{\alpha}}} e^{-\beta \sum_{\underline{\alpha}'} \varepsilon_{\underline{\alpha}'} n_{\underline{\alpha}'}} \end{aligned}$$

Das KRONECKER-Delta muss verwendet werden, dass die Bedingung $N = \sum_{\underline{\alpha}} n_{\underline{\alpha}}$ erfüllt ist.

Dieser Summation kann man durch den Schritt in die Großkanonsiche Gesamtheit entgehen. Diesen Schritt vollzieht man mit einer LAPLACE-Transformation:

$$\begin{aligned} Z(T, \mu, \underline{X}) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, N, \underline{X}) \\ &= \sum_{\{n_{\underline{\alpha}}\}} e^{-\beta(H - \mu N)} \end{aligned}$$

was einer unabhängigen Summation entspricht, weil $\sum_{N=0}^{\infty} \delta_{N, \sum_{\underline{\alpha}}} = 1$.

- Häufig muss Z für ein Gas von (Quasi)-Teilchen im Volumen V ausgewertet werden. Dort ist $\underline{\alpha} \rightarrow \underline{k}$ der Wellenvektor (& Spin) und $\underline{\alpha}'$ geben weitere Spin & Quantenzahlen an. Dann ist:

$$\psi_{\underline{\alpha}}(i) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}_i} C_{\underline{\alpha}'}$$

eine ebene Welle als Eigenfunktion zum Impuls $\hbar \underline{k}_i$ mit:

$$\underline{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

mit $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (für periodische Randbedingungen).

Unabhängig von der Form des Volumens folgt für eine beliebige Summe mit einer beliebigen glatten Funktion F :

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{\alpha}} F(\varepsilon_{\underline{\alpha}}) &=: I \\ I &= \sum_{\underline{k}, \underline{\alpha}'} F(\varepsilon_{\underline{k}}^{\underline{\alpha}'}) = \frac{1}{\Delta^3 k} \sum_{\underline{k}, \underline{\alpha}'} \Delta^3 k F(\varepsilon_{\underline{k}}^{\underline{\alpha}'}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

mit $\Delta^3 k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ folgt $I \xrightarrow{*} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \underline{k} F(\varepsilon_{\underline{k}}^{\underline{\alpha}'})$ (*: RIEMANN-Integral) dem Volumen eines $\underline{k}$ -Zustands und mit der Funktion $\varepsilon_{\underline{k}}^{\underline{\alpha}'} = E^{\underline{\alpha}'}(|\underline{k}|)$ die nach $|\underline{k}|$ aufgelöst werden kann, d.h. $k^{\underline{\alpha}'} = k^{\underline{\alpha}'}(E^{\underline{\alpha}'})$. Damit erhalten wir das Integral:

$$I = V \sum_{\underline{\alpha}'} \int \frac{d^2 \Omega}{(2\pi)^3} \int dE^{\underline{\alpha}'} \frac{k_{\underline{\alpha}'}^2(E^{\underline{\alpha}'})}{\frac{\partial E^{\underline{\alpha}'}(k)}{\partial k}} F(E^{\underline{\alpha}'}) \quad (4.17)$$

$$= \int dE D(E) F(E) \quad (4.18)$$

mit der Zustandsdichte $D(E)$

Zur Zustandsdichte:

$$\sum_{\underline{\alpha}} F(\varepsilon_{\underline{\alpha}}) = \sum_{\underline{\alpha}'} \int d\varepsilon^{\underline{\alpha}'} D^{\underline{\alpha}'}(\varepsilon^{\underline{\alpha}'}) F(\varepsilon^{\underline{\alpha}'})$$

F sei eine glatte Funktion. D ist hier die Zustandsdichte

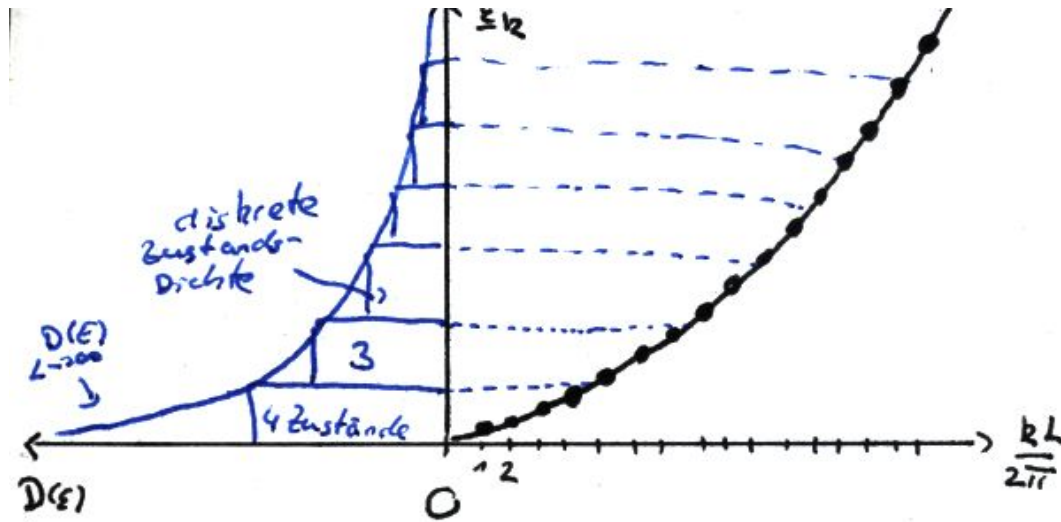


Abbildung 4.8: Zustandsdichte

$$D^{\alpha'}(\varepsilon) = \frac{k^2 \varepsilon^2}{\frac{d\varepsilon_{\alpha}}{dk}} \int \frac{d\Omega_k}{(2\pi)^3} \quad (4.19)$$

In unserem Beispiel ist α' der Spin.

In drei Raumdimensionen haben wir für die Zustandsdichte mit $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$:

$$D(\varepsilon) = V \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \cdot \left(\frac{2\pi}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{E}{\sqrt{E}} \quad \text{mit} \quad k_E = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

$$D(E) = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2\pi}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \quad (4.20)$$

Allerdings muss man beachten, dass oft noch der Spin-Faktor $(2s + 1)$ häufig in $D(E)$ noch hineingezogen wird.

4.1.3 Die Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Verteilungsfunktion

[A] Mittelwerte der Besetzungszahlen

In der großkanonischen Gesamtheit ist

$$f(\varepsilon_{\underline{\alpha}}) = \langle n_{\underline{\alpha}} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta \varepsilon_{\underline{\alpha}}} \ln \sum_{\{n_{\underline{\alpha}}\}} e^{-\beta \sum_{\underline{\alpha}} (\varepsilon_{\underline{\alpha}} - \mu) n_{\underline{\alpha}}}$$

$$= \pm \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta \varepsilon_{\underline{\alpha}}} \left(\sum_{\underline{\alpha}} \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}} - \mu)}) \right) = \frac{1}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}} - \mu)}} \cdot e^{\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}} - \mu)} \quad (4.21)$$

Damit erhalten wir die Verteilungsfunktion:

$$f(\varepsilon_{\underline{\alpha}}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\underline{\alpha}} - \mu)} \mp 1} \quad (4.22)$$

Das Minus steht für die BOSE-Verteilung, während das Plus für die FERMI-Verteilung steht.

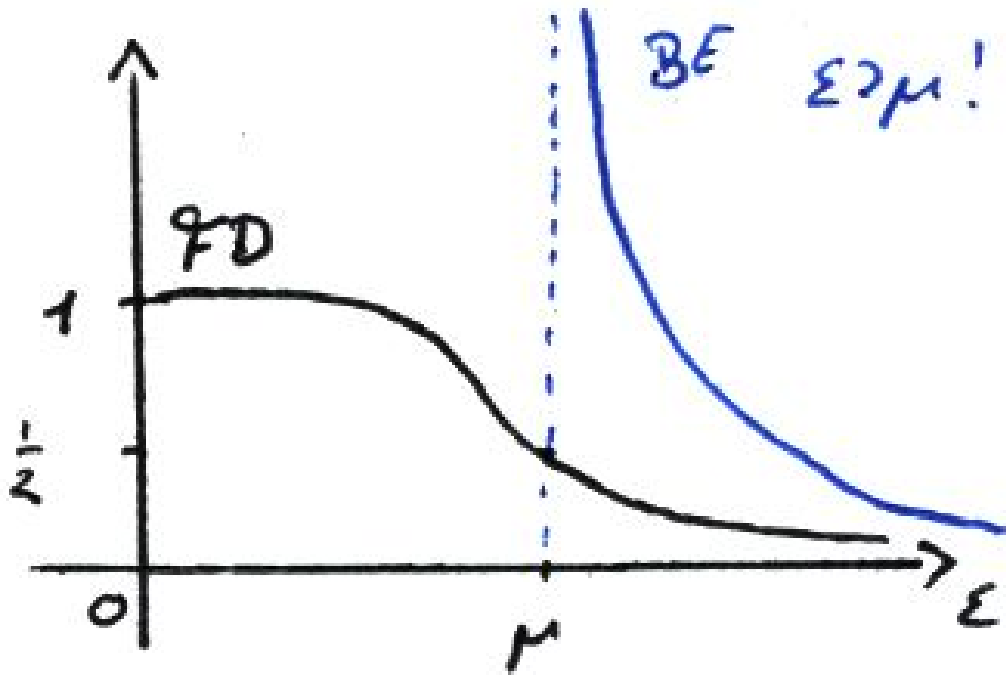


Abbildung 4.9: Vergleich Fermi-Dirac und Bose-Verteilung

Damit ist

$$N(T, \mu, \underline{X}) = \sum_{\underline{\alpha}} \int d\varepsilon^{\underline{\alpha}} D^{\underline{\alpha}}(\varepsilon^{\underline{\alpha}}) \cdot f(\varepsilon^{\underline{\alpha}})$$

und für die Energie gilt ebenfalls in einer Näherung:

$$E(T, \mu, \underline{X}) = \sum_{\underline{\alpha}} \varepsilon_{\underline{\alpha}} f(\varepsilon_{\underline{\alpha}})$$

Damit lässt sich das großkanonische Potential angeben mit

$$\Omega(T, \mu, \underline{X}) = \mp k_B T \sum_{\underline{\alpha}} \ln(1 \pm f(\varepsilon_{\underline{\alpha}}))$$

Eine andere nützliche Formel für das Potential ist:

$$\Omega(T, \mu, \underline{X}) = \mp k_B T \sum_{\underline{\alpha}} \int d\varepsilon D^{\underline{\alpha}}(\varepsilon^{\underline{\alpha}}) \cdot \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon^{\underline{\alpha}} - \mu)})$$

aus der man mittels partieller Integration erhält:

$$\Omega = \mp \sum_{\underline{\alpha}} \int^{\varepsilon_{\underline{\alpha}}} d\varepsilon' f(\varepsilon')$$

Das Integral über die Zustandsdichte entspricht der Zahl der Zustände mit $\varepsilon' < \varepsilon$.

[B] Besetzungszahlfuktuationen

$$\langle (n_{\underline{\alpha}} - \langle n_{\underline{\alpha}} \rangle) \rangle \langle (n_{\underline{\alpha}'} - \langle n_{\underline{\alpha}'} \rangle) \rangle = \langle (n_{\underline{\alpha}} - \langle n_{\underline{\alpha}} \rangle)^2 \rangle \delta_{\underline{\alpha}, \underline{\alpha}'}$$

Dies gilt, da die Besetzungszahlen der verschiedenen Niveaus unabhängig voneinander sind. Damit gilt:

$$\begin{aligned} \langle \Delta n_{\alpha}^2 \rangle &= \langle (n_{\alpha} - \langle n_{\alpha} \rangle)^2 \rangle = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha}} \right)^2 \ln Z \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha}} f(\varepsilon_{\alpha}) = \frac{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \mp 1)^2} = f^2 \left(\frac{1}{f} \pm 1 \right) \\ \Rightarrow \langle \Delta n_{\alpha}^2 \rangle &= f(\varepsilon_{\alpha}) \cdot (1 \pm f(\varepsilon_{\alpha})) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Für $\varepsilon \rightarrow \infty$ erhält man die klassischen Teilchenzahlfluktuationen des idealen Gases $\langle \Delta n^2 \rangle = \langle n \rangle$.

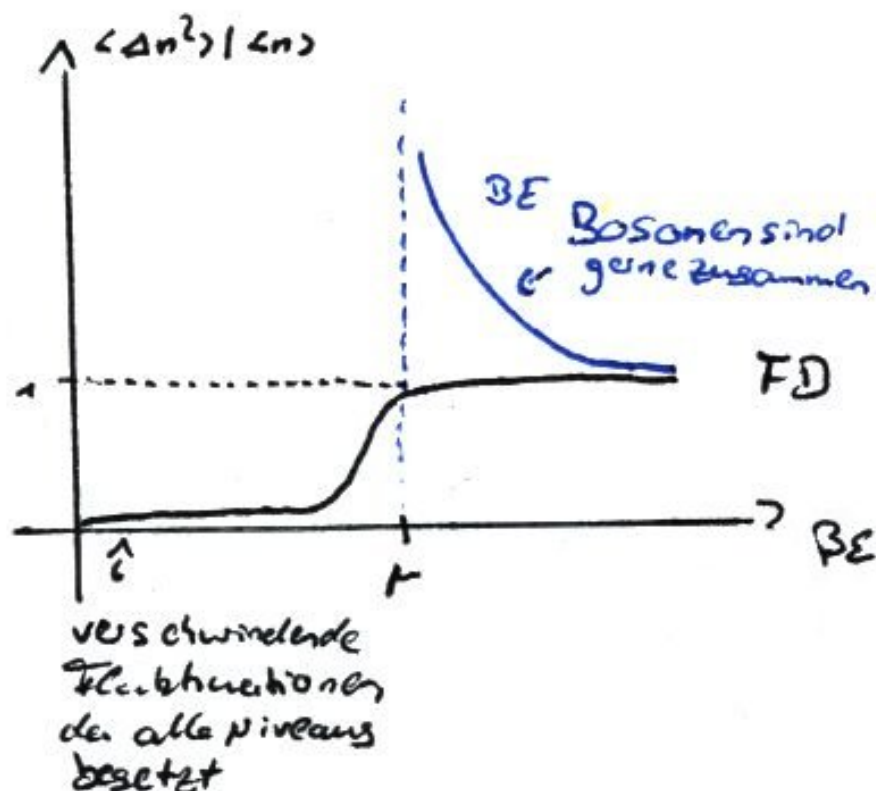


Abbildung 4.10: Verteilungen

Bosonen sind gerne beisammen bei tiefen Temperaturen, wie man sieht. Für Fermionen verschwinden die Fluktuationen bei tiefen Temperaturen, da alle Niveaus besetzt sind.

[C] Grenzfall des klassischen Idealen Gases

An der Teilchenzahl (in drei Dimensionen mit dem Spin s) sieht man:

$$N = (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \cdot \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \mp 1}$$

Diese führt uns auf:

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^3 = \frac{N}{V} \lambda_T^3 = \frac{2(2s + 1)}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^{x - \beta\mu} \mp 1}$$

mit der thermischen Wellenlänge λ_T . Dies ist die Dichte-chemisches Potential-Beziehung idealer quantenmechanischer Gase $\mu(T, \frac{N}{V})$. Aus klassischer Rechnung ist bekannt:

$$\frac{N}{V} \lambda_T^3 \ll 1$$

im klassischen Bereich. Also muss auch $e^{-\beta\mu} \gg 1$ gelten und damit:

$$\frac{N}{V} \lambda_T^3 = (2s + 1) e^{\beta\mu} + \dots$$

Der klassische Fall wird erhalten, wenn $\frac{N}{V} \lambda_T^3 \ll 1$, wir also wenige Teilchen in den Phasenraumelementen haben, also fast immer $n_\alpha = 0$ gilt und $n_\alpha = 1$ nur mit der geringen Wahrscheinlichkeit $e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}$ auftritt. Gleichzeitig wird dann:

$$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \mp 1} \rightarrow e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}$$

Das großkanonische Potential geht nun über in:

$$\Omega(T, \mu) \rightarrow (2s + 1) V k_B T \cdot \int \frac{d^3 k}{2\pi} e^{\beta\mu} \cdot e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \frac{(2s + 1) V}{\beta \hbar^3} \cdot e^{\beta\mu} \cdot \int d^3 p \underbrace{e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}_{\text{Maxwell-Boltzmann}} \quad (4.24)$$

$$= (2s + 1) \cdot \frac{V}{\lambda_T^3} \cdot \frac{e^{\beta\mu}}{\beta} \quad (4.25)$$

Dies entspricht dem klassischen Ergebnis mit der Normierung $\frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}}$.

Für ideale Quantengase kennen wir die folgenden Bestimmungsgleichungen (für chemisches Potential, innere Energie und thermodynamisches Potential):

$$N(T, \mu, V) = \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (4.26)$$

$$E(T, \mu, V) = \int d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (4.27)$$

$$-\frac{\Omega}{V} = p(T, \mu) = \pm \frac{1}{V} \int d\varepsilon \left(\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' D(\varepsilon') \right) f(\varepsilon) \quad (4.28)$$

4.2 Fast Entartetes Fermi-Gas

Wir studieren in diesem Abschnitt die obigen Bestimmungsgleichungen für nicht-wechselwirkende Fermionen für $T = 0$ (zur Vereinfachung sei $2s + 1 = 2$), d.h. es muss "vergessen" werden, dass Elektronen geladen sind (damit die Wechselwirkung abgeschaltet ist).

- **[A] Entartetes ($T = 0$) Fermi-Gas & Fermi-Energie**

Für $T = 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) wird:

$$f(\varepsilon) = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$

Abbildung 4.11: Fermi-Kante

zur Stufenfunktion bei ε_F , wobei $\varepsilon_F = \mu$ die FERMI-Energie ist.
Man definiert auch

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \quad (4.29)$$

als FERMI-Temperatur.

Damit können wir f in die Bestimmungsgleichungen einsetzen und erhalten:

$$N(T = 0, \varepsilon_F, V) = \int^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (4.30)$$

$$p(T = 0, \varepsilon_F) = \frac{-1}{V} \int^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left(\int^{\varepsilon} d\varepsilon' D(\varepsilon') \right) \quad (4.31)$$

Dies kann man nun auf Elektronen in einer Box (mit Volumen V) anwenden. Mit der bekannten Zustandsdichte $D(\varepsilon)$ von Elektronen im Festkörper findet man:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \\ \Rightarrow \frac{N}{V} &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$(4.33)$$

Also kann man die FERMI-Energie angeben:

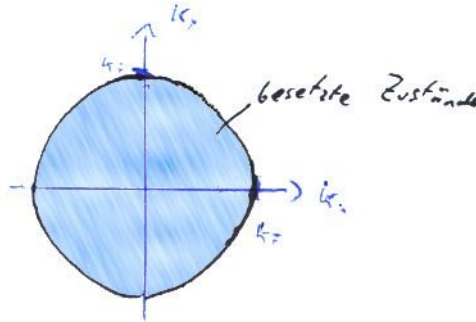
$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} =: \frac{p_F^2}{2m} \quad (4.34)$$

wobei p_F der sogenannte FERMI-Impuls ist. Für diesen gilt also:

$$p_F = \hbar \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

BEMERKUNGEN:

- Für Metalle (z.B. Kupfer) ergibt sich eine FERMI-Temperatur von $T_F = 10^4 - 10^5 \text{K}$ oder $\varepsilon_F \approx 10 \text{eV}$ weil $\frac{N}{V} \approx 1 \cdot \text{\AA}^{-3}$.
Die Längenschale ist also ähnlich wie beim Wasserstoffatom.
Elektronen im Festkörper sind immer bei Temperaturen weit unter der FERMI-Temperatur $T \ll T_F$, d.h. sie befinden sich immer im quantenmechanischen Grenzfall und sind somit fast entartet.

Abbildung 4.12: Fermi-Kugel im k-Raum bei $T=0$

Während man klassisch aus dem Gleichverteilungssatz erwarten würde,

$$\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle \propto \frac{3}{2} k_B T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

dass der Impuls bei immer kleiner werdenden Temperaturen verschwindet folgt hier auf Grund des PAULI-Prinzips im Fall $T = 0$:

$$U_F = \frac{p_F}{m} \approx 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Die Teilchen, die zu Transport und Fluktuationen beitragen (d.h. diejenigen Teilchen, welche an der FERMI-Kante $\varepsilon = \varepsilon_F$ sitzen), haben somit einen hohen Impuls am absoluten Nullpunkt $T = 0$.

- Anregungen im System erfordern, dass um Elektronen von $\varepsilon < \varepsilon_F$ nach $\varepsilon > \varepsilon_F$ anzuheben ein Elektron in $\varepsilon > \varepsilon_F$ generiert wird und in $\varepsilon < \varepsilon_F$ ein Loch zurück bleibt.
Damit wird bei Anregung (bzw. $T > 0$) die Zahl der Elektronen (e^- -Niveaus) bei der FERMI-Energie eine wichtige Rolle spielen.

- [B] SOMMERFELD'SCHE NIEDERTEMPERATURENTWICKLUNG Diese Entwicklung kann getätigt werden, da die Temperaturen $T \ll T_F$ sind.

Bemerkung:

Wichtig für die Halbleiterphysik ist, dass

$$f(\varepsilon) \longrightarrow \begin{cases} e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} & \varepsilon - \mu \gg k_B T \\ 1 - e^{\beta(\varepsilon-\mu)} & \varepsilon - \mu \ll k_B T \end{cases}$$

D.h. Elektronen und Löcher werden fern vom chemischen Potential μ durch die klassische BOLTZMANN-Verteilung beschrieben.

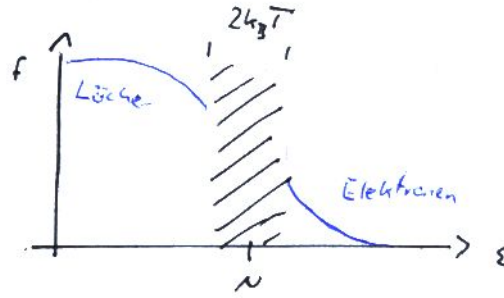


Abbildung 4.13: Fermi-Verteilung wird zur Boltzmann-Verteilung

Für $T \ll T_F$ wir die Verschmierung der FERMI-Stufe um μ der Weite $4k_B T$ wichtig. Für glatte Funktionen $F(\varepsilon)$ besagt die SOMMERFELD-Entwicklung:

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int^\mu d\varepsilon F(\varepsilon) = \star$$

$$\star = \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{1}{e^x + 1} F\left(\mu + \frac{x}{\beta}\right)}_{\varepsilon > \mu} - \underbrace{\int_0^\infty dx' \left(1 - \frac{1}{e^x + 1}\right) \cdot F\left(\mu - \frac{x'}{\beta}\right)}_{\varepsilon < \mu} \quad (4.35)$$

wobei im zweiten Summanden $x' = -x$ eingeführt wurde. Mit

$$1 - \frac{1}{e^x + 1} = \frac{e^x}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{-x} + 1} = \frac{1}{e^{x'} + 1}$$

folgt:

$$\star = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty dx \frac{1}{e^x + 1} \left(F\left(\mu + \frac{x}{\beta}\right) - F\left(\mu - \frac{x}{\beta}\right) \right)$$

Wie in Aufgabe 65 bereits berechnet führen wir nun eine TAYLOR-Entwicklung von $F(\mu \pm \frac{x}{\beta})$ um μ durch und erhalten:

$$F\left(\mu + \frac{x}{\beta}\right) - F\left(\mu - \frac{x}{\beta}\right) \doteq \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F'(\mu) + \mathcal{O}(T^4)$$

Also gilt:

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon) f(\varepsilon) \longrightarrow \int^\mu d\varepsilon F(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \quad (4.36)$$

Diese Entwicklung kann man nun in die zu Beginn dieses Paragraphen erwähnten

Bestimmungsgleichungen einsetzen und erhält damit mit der Definition von ε_F bei $T = 0$:

$$N = \int^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) = \int^{\mu} d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (4.37)$$

über die SOMMERFELD-Entwicklung:

$$N = \int^{\mu} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \quad (4.38)$$

weil:

$$\int_{\mu}^{\varepsilon_F} d\varepsilon F(\varepsilon) = F(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \mathcal{O}(T^4)$$

Damit ergibt sich weiter:

$$\mu - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \quad (4.39)$$

und für die mittlere Energie folgt:

$$\begin{aligned} E &= E_0(T=0) + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \varepsilon D(\varepsilon) \right|_{\varepsilon=\mu} + \mathcal{O}(T^4) \\ &= E_0 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\varepsilon_F D'(\varepsilon_F) - D(\varepsilon_F) - \varepsilon_F D'(\varepsilon_F) \right) \end{aligned} \quad (4.40)$$

Mit der Zustandsdichte an der FERMI-Energie $D(\varepsilon_F)$ ist die mittlere Energie also:

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\varepsilon_F) \quad (4.41)$$

Da die spezifische Wärme C_V eine wichtige Größe ist (sie gibt uns Information über die Energiefluktuationen oder darüber wie die Niveaus besetzt werden können) wollen wir hier diese noch berechnen:

$$C_V(T, \mu, V) = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^3}{3} k_B^2 T D(\varepsilon_F) \quad (4.42)$$

Bemerkung:

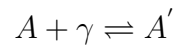
$C_V \propto \langle \Delta E^2 \rangle$ oder $C_V \approx \frac{\partial E}{\partial T}$ ist durch die Niveaudichte bei ε_F und die Breite der FERMI-DIRAC-Verteilung ($\approx 4T$) um ε_F gegeben.

4.3 Bose-Gase

In diesem Paragraphen sollen wieder die Bestimmungsgleichungen aus §4.2 behandelt werden, allerdings für $f = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}$

4.3.1 chemisches Potential nicht-erhaltener Teilchen

Viele bosonische Anregungen oder Quasiteilchen können ohne Erhaltungsgesetz erzeugt und vernichtet werden. D.h. es gibt chemische Reaktionen:



mit:

A einer Wand (d.h. Hohlraumstrahler)

γ einem Photon

und A' einer Wand mit Energieanregung

Das Massenwirkungsgesetz (s. Aufgabe 47), dass im thermischen Gleichgewicht die freie Energie nicht zunimmt unter dieser Reaktion, liefert eine Relation der chemischen Potentiale:

$$0 = \mu_A + \mu_\gamma - \mu_{A'} \quad (4.43)$$

$$\Rightarrow \mu_\gamma = 0 \quad (4.44)$$

dies gilt, da sich das chemische Potential der Wand nicht geändert hat, da die Wand ja nur Energie aufnehmen bzw. abgeben kann. ($\mu_A = \mu_{A'}$)

Wir haben also gesehen, dass für nicht-erhaltene Teilchen Spezies $\mu = 0$ gilt.

Die Großkanonische Gesamtheit entspricht der kanonischen Gesamtheit:

$$F(T, V) = E - TS = -Vp(T)$$

4.3.2 Photonen

Photonen sind nicht erhalten ($\Rightarrow \mu = 0$) und haben die Dispersion:

$$\varepsilon(\underline{k}) = \hbar c |\underline{k}| = cp \quad (4.45)$$

sowie die Zustandsdichte

$$D(\varepsilon) = V 2 \cdot \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \cdot \frac{k^2(\varepsilon)}{\frac{d\varepsilon}{dk}} \Theta(\varepsilon) \quad (4.46)$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{(\hbar c)^3} \quad (4.47)$$

wobei der Faktor 2 aus der Polarisation kommt.

• [A] Stefan-Boltzmann-Gesetz

Die freie Energie ist

$$F = -\frac{V}{\pi^2} \frac{1}{(\hbar c)^3} \cdot \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{3} \varepsilon^3 \cdot \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = -\frac{k_B T V}{\pi^2 c^3} \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \cdot \int_0^\infty dx \frac{x^3}{3 \cdot (e^x - 1)} = \frac{\pi^4}{45}$$

und weil

$$E(T, V) = -T^2 \frac{\partial \frac{F(T, V)}{T}}{\partial T} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} \cdot VT^4 = \frac{4\sigma}{c} \cdot VT^4$$

mit der STEFAN-Konstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} \quad (4.48)$$

Wir sehen also, dass der Energiegehalt mit des Photonengases mit T^4 skaliert. Gleichzeitig gilt

$$P(T) = -\frac{F}{V} = \frac{1}{3} \cdot \frac{E}{V}$$

was wir mit dem klassischen idealen Gas vergleichen können, welches $P(T) = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{V}$ aufweist.

• [B] Das Plancksche Strahlungsgesetz

Aus der Beziehung

$$\frac{E(T, V)}{V} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

folgt also die spektrale Energiedichte $u(\omega)$, welche als Energiedichte pro Frequenz, oder mit

$$\frac{E}{V} = \int_0^\infty d\omega u(\omega)$$

definiert ist:

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.49)$$

das sogenannte PLANCK-Gesetz. Daraus folgt die mittlere Besetzungszahl zur Frequenz ω :

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{u(\omega)}{\hbar \omega} \quad (4.50)$$

und die gesamte Photonendichte ergibt sich somit aus

$$\frac{N}{V} = \int_0^\infty d\omega \langle n(\omega) \rangle = \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \cdot \underbrace{\int dx \frac{x^2}{e^x - 1}}_{\approx 1,61} \quad (4.51)$$

welches für $T \rightarrow 0$ gegen 0 geht. Um nun zum klassischen Grenzfall zu kommen, benötigen wir die Näherung

$$e^{\beta\mu} \approx \frac{N}{V} \lambda_T^3 \ll 1$$

Hierbei ist allerdings die thermische Wellenlänge:

$$\lambda_T^\gamma = 1,6 \frac{\hbar c}{k_B T}$$

so dass gilt:

$$\frac{N}{V} \lambda_T^3 = 1$$

Photonen lassen sich also nie klassisch beschreiben, was kaum verwunderlich ist!

4.3.3 Bose-Einstein-Kondensation

- [A] Modell des idealen erhaltenen Bose-Gases

Erhalten bedeutet hier $\mu < 0$. Nichtwechselwirkende bosonische Punktteilchen ohne Spin mit einer Dispersionsrelation $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ und dem chemischen Potential $\mu < 0$, welches notwendig ist, damit die geometrische Reihe in § 4.1.2 konvergiert. Die Zustandsdichte sei

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\varepsilon} \theta(\varepsilon)$$

Wir haben also Teilchen in einer Box mit dem Volumen V und der Verteilungsfunktion

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

- [B] Kühlen bei konstanter Teilchendichte

Es muss gelten:

$$\frac{N}{V} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \cdot f(\varepsilon) \quad (4.52)$$

Daraus folgt $\mu = \mu(T, \frac{N}{V})$. Um dies zu lösen, bedienen wir uns einer grafischen Lösung:

Wir finden also nur für $T > T_\lambda(n)$ eine sinnvolle Lösung für Gleichung 4.52, die $\mu < 0$ erfüllt, denn bei T_λ gilt $\mu(T_\lambda(n), n) = 0$. Wir erhalten:

$$\frac{N}{V} = n = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta_\lambda \varepsilon} - 1} = \left(\frac{mk_B T_\lambda}{2\pi \hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2,61 \quad (4.53)$$

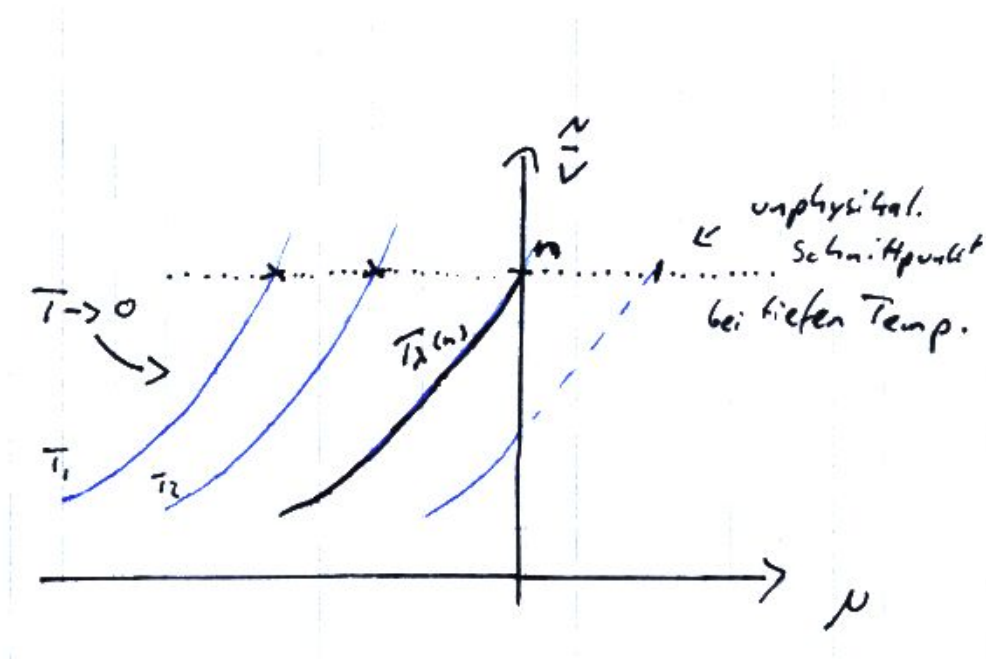


Abbildung 4.14: Grafische Lösung

Mit der Einführung der thermischen Wellenlänge $\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}} h$ ergibt sich:

$$n = \frac{2,61}{\lambda_T^3}$$

Für $T < T_\lambda$ gibt es keine Lösung $\mu < 0$, die Gleichung 4.52 muss also falsch sein. Schief gegangen ist der Übergang von diskreter Summe über die Zustände zum Integral $V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$, weil hier der Integrand zu stark divergiert. Für beliebig glatte Funktionen gilt nämlich:

$$\sum_k F(\varepsilon_k) \cdot f(\varepsilon_k) = F(\varepsilon = 0) \cdot \underbrace{\frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}}_{N_0} + \sum_{k \neq 0} F(\varepsilon_k) \cdot f(\varepsilon_k)$$

mit der Besetzungszahl N_0 des Energieniveaus $\varepsilon = 0$, $N_0 = f(\varepsilon = 0)$. Für $\mu \rightarrow 0$ wächst also N_0 stark an. Taylorentwicklung ergibt uns die Abschätzung:

$$N_0 \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \approx \frac{k_B T}{|\mu|}$$

welches für $\mu \rightarrow 0$ divergiert. Es liegt im Allgemeinen eine makroskopische Zahl von Bosonen im Grundzustand mit der Energie $\varepsilon = 0$ vor. Sei N_1 die Zahl der restlichen Teilchen, dann ist

$$N = N_0 + N_1 \approx \frac{k_B T}{|\mu|} + \sum_{k \neq 0} f(\varepsilon) \rightarrow \frac{k_B T}{|\mu|} + \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

Bemerkungen:

- Damit im thermodynamischen Grenzfall $N_0 \propto V$ gilt, muss $\mu \rightarrow \frac{-c}{V}$ sein, also im thermodynamischen Grenzfall verschwinden.

- Damit kan gezeigt werden, dass
 - * die kontinuierliche Integration in N_1 funktioniert
 - * in N_1 kann $\mu = 0$ genähert werden

Im thermodynamischen Limes folgt also:

$$N = \underbrace{\frac{k_B T}{|\mu|}}_{N_0} + 2,61 \cdot \underbrace{\frac{V}{\lambda_T^3}}_{N_1} \quad (4.54)$$

Man sagt, dass N_0 die Teilchenzahl im Kondensat ist und N_1 die Teilchenzahl in angeregten Niveaus ist, was einer Normalkomponente entspricht.

Trägt man dieses Ergebnis über der Temperatur auf mit

$$\frac{N_0}{N}(T < T_\lambda) = 1 - 2,61 \cdot \frac{V}{N \lambda_T^3} = 1 - \left(\frac{\lambda_{T_\lambda}}{\lambda_T} \right)^3 = 1 - \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.55)$$

so sieht man:

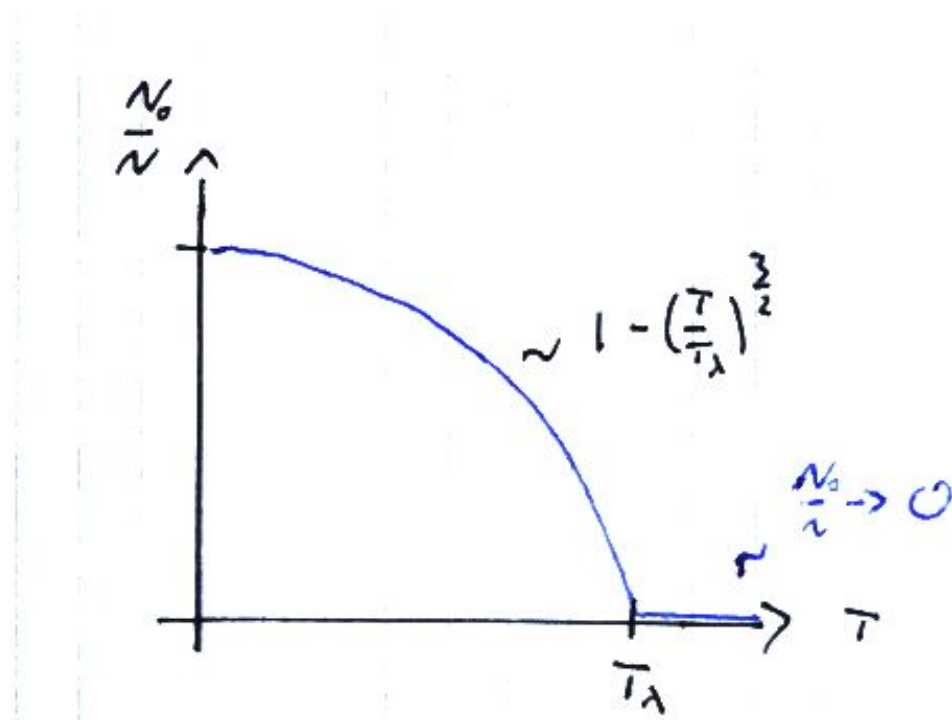


Abbildung 4.15: Graph der Teilchenzahl im Kondensat

N_0 ist hier der Ordnungsparameter.

- [C] Der Phasenübergang bei $T_\lambda(n)$

Unterschiedliche Behandlung der beiden Fälle ist nötig:

– $T > T_\lambda$:

$$\frac{N}{V} = n = \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) = \frac{1}{\lambda_T^3} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dx \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\beta\mu(T,n)} - 1}$$

Aus dem großkanonischen Potential erhalten wir hieraus $\mu(T,n)$ und

$$P(T,n) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \int dx \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\beta\mu(T,n)} - 1}$$

Ist eigentlich ganz einfach, die Integrale selbst sind allerdings technisch sehr schwierig.

– $T < T_\lambda$:

* Das Potential ist $\mu = 0$ für N_1 , also

$$\frac{N_1}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} = n \cdot \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{\frac{3}{2}} = n \cdot \left(1 - \frac{N_0(T,n)}{N} \right)$$

* Der Beitrag von N_0 oder vom Zustand $\varepsilon = 0$ zum großkanonischen Potential, d.h. zum Druck P ist aufgrund von

$$P = \frac{k_B T}{V} \sum_k \ln(1 + f(\varepsilon_k)) = \frac{k_B T}{V} \ln(1 + N_0) + \frac{k_B T}{V} \sum_{k \neq 0} \dots$$

Im thermodynamischen Limes geht der Anteil $\frac{1}{V} \ln(1 + \frac{k_B T}{|\mu|})$ also gegen $\frac{1}{V} \ln V$, was für $V \rightarrow \infty$ gegen 0 geht. Damit sehen wir, dass nur die angeregten Zustände zum großkanonischen Potential beitragen. Also ist

$$P(T,n) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^x - 1} = 1,34 \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \quad (4.56)$$

Der Druck ist also unabhängig von n , $P \propto T^{\frac{5}{2}}$

Auf diesem Graphen sieht man Phasenübergänge 1. Ordnung, das großkanonische Potential ist zwar stetig, aber mit unstetiger 1. Ableitung

Die spezifische Wärme folgt über die allgemeine Beziehung für ideale Quantengase:

$$PV = \int d\varepsilon \left(\int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon') \right) f(\varepsilon)$$

mit der Zustandsdichte

$$D(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon} \Rightarrow \frac{2}{3} \varepsilon D(\varepsilon)$$

und der Energie

$$E = \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

folgt die Beziehung:

$$PV = \frac{2}{3} E \quad (4.57)$$

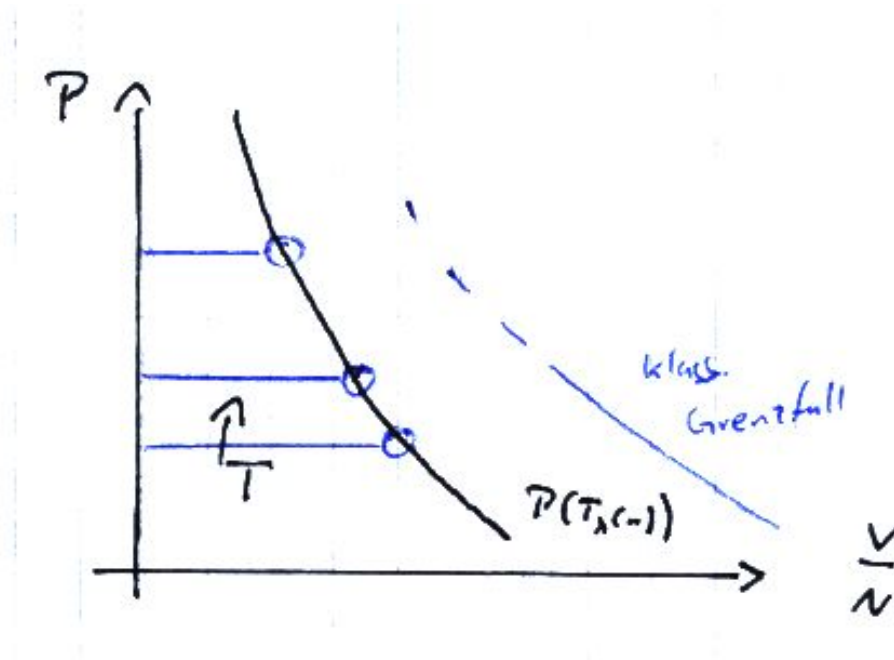


Abbildung 4.16: Druck

und die spezifische Wärmekapazität:

$$c_V \Rightarrow c_V(T < T_\lambda, n) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} PV = 1,93 N k_B \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.58)$$

Bemerkung:

- $T < T_\lambda$: Entspricht dem Zwei-Flüssigkeiten-Modell. N_1 entspricht der normalen Phase/Flüssigkeit, während N_0 der superflüssigen Phase entspricht, die nicht zum großkanonischen Potential beiträgt.
- Die Vernachlässigung der Wechselwirkungen der Teilchen ist eine Näherung und führt dazu, dass in der Realität der Druck doch leicht dichteabhängig ist.

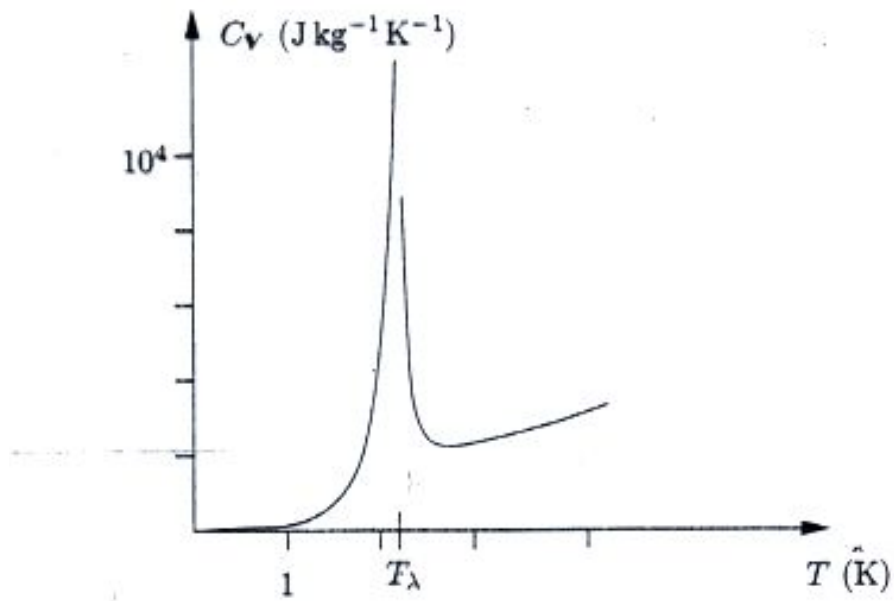


Abbildung 4.17: Spezifische Wärmekapazität

Abbildung 4.18: Phasendiagramm von Helium

Abbildung 4.19: Bose-Einstein-Kondensat

Abbildung 4.20: Impulsverteilung im Rubidium-BEC

Kapitel 5

Wechselwirkende Systeme und Phasenübergänge

Die statistische Mechanik kann auch wechselwirkende Teilchen beschreiben. Im Folgenden gehen wir von der klassischen Statistischen Mechanik aus.

5.1 Überblick

[A] Thermodynamik

Das Maximalprinzip der Entropie ergab, dass im thermischen Gleichgewicht im gesamten System T, P, μ konstant ist. Für mehrere Phasen eines einkomponentigen Systems, das heißt S, N, V sind Variablen des isolierten Systems, gilt für die Phasen α und β im Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta \\ P^\alpha &= P^\beta \\ \mu^\alpha &= \mu^\beta \end{aligned}$$

wobei die jeweilige Phase zum Beispiel durch ihre Zustandsgleichung $P = P(T, \frac{N}{V})$ gegeben ist und ihre thermodynamischen Ableitungen:

$$\begin{aligned} 0 < C(T, \dots) &= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta E^2 \rangle \\ 0 < \kappa_T &= -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{1}{k_B T N} \langle \Delta N^2 \rangle \end{aligned}$$

Der thermodynamische Limes ergab nach GIBBS-DUHEM für das einkomponentige System:

$$\mu^\alpha = \mu^\alpha(T, P)$$

Zur Beschreibung bietet sich die Gesamtheit bei durch Wärmebad gegebener Temperatur und gegebenem Druck an. Dies ist die freie Enthalpie $G(T, P, N)$, für die gilt:

$$G(T, P, N) = E - TS + PV = \mu N$$

Damit ist also in unserem Fall

$$G(T, P, N) = N \cdot \mu(T, P) \quad (5.1)$$

Die Differentialform ist

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

Phasenübergänge sind Parameterwerte (T, P) , wo das thermodynamische Potential (und damit die Zustandssumme) nicht glatt variiert. Mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial T} &= -S = N \frac{\partial \mu}{\partial T} \\ \frac{\partial G}{\partial P} &= V = N \frac{\partial \mu}{\partial P} \end{aligned}$$

und $s = \frac{S}{N}$ der Entropiedichte und $v = \frac{V}{N}$ dem Volumen pro Teilchen können wir bemerken:

1. Bei einem Phasenübergang 1. Ordnung ist $\frac{\partial G}{\partial T}$ oder $\frac{\partial G}{\partial P}$ unstetig. Wir sehen

Abbildung 5.1: Phasenübergang 1. Ordnung

und für die Steigung der Koexistenzlinie $P_K(T)$ folgt die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung.

$$\begin{aligned} \mu^\alpha(P, T) &= \mu^\beta(P, T) \\ -s^\alpha dT_K + v^\alpha dP_K &= -s^\beta dT_K + v^\beta dP_K \\ \Rightarrow \frac{dP_K}{dT_K} &= \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} = \frac{\Delta q}{T \Delta v} \end{aligned} \quad (5.2)$$

wobei Δq die latente Wärme ist, die nötig ist um die Phase α in die Phase β umzuwandeln. Δq und Δv sind leicht messbar.

2. Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung sind die ersten Ableitungen stetig, aber eine 2. Ableitung $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$ oder $\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$ ist unstetig. Sie äußern sich im Divergieren der thermodynamischen Ableitungen.

[B] Anwendung auf das Phasendiagramm einer einfachen Substanz

Hier sieht man die Koexistenzlinien, z.B. die Fest-Flüssig-Linie, für die die Beziehung gilt:

$$\mu^{fest}(T, P) = \mu^{fl}$$

aus der man $P_K(T)$ für den Fest-Flüssig-Übergang herleiten kann.

Abbildung 5.2: Phasendiagramm-Folie

Auf dem Bild (b) erkennt man, dass sich die Koexistenzlinien sich in einem Punkt schneiden, dem sogenannten Tripelpunkt.

Mit der Zustandsgleichung der drei Phasen $P^\alpha = P^\alpha(T, n)$ erkennt man auf dem Bild (c) den kritischen Punkt, an dem die Flüssig-Gasförmig-Linie aus Bild (b) endet. T_{krit} ist also ein Übergangspunkt 2. Ordnung, an dem die Unstetigkeit verschwindet. Die sogenannte VAN-DER-WAALS-Gleichung ist ein Modell für $P^{Gas}(T, N, V)$. Ein Beispiel für ein komplizierteres Phasendiagramm ist das von Wasser:

Abbildung 5.3: Das Phasendiagramm von Wasser

[C] Die Maxwell-Konstruktion

Zur Bestimmung der Koexistenzdichten n^α und n^β zweier Phasen im thermischen Gleichgewicht, d.h. also wenn gilt

$$p^\alpha(T, v^\alpha) = p^\beta(T, v^\beta)$$

und natürlich auch

$$\mu^\alpha(T, v^\alpha) = \mu^\beta(T, v^\beta)$$

betrachtet man die freie Energiedichte $f(T, V) = \frac{f(T, V, N)}{N}$ und erhält:

$$P = \frac{\partial \frac{F}{N}}{\partial \frac{V}{N}} = \frac{\partial f(T, v)}{\partial v}$$

Grafisch dargestellt sieht das ganze folgendermaßen aus:

Und wir sehen, dass die Steigung von $f(v)$ an v^α und v^β gleich ist. Die Gleichheit $\mu^\alpha = \mu^\beta$ entspricht der Legendre-Transformation

$$\frac{G}{N} = \mu = f + Pv$$

Damit können wir auflösen:

$$f(v^\alpha) + Pv^\alpha = f(v^\beta) + Pv^\beta$$

und wir erhalten das Ergebnis:

$$f(v^\beta) - f(v^\alpha) = -P(v^\beta - v^\alpha) \quad (5.3)$$

Dies nennt man auch die MAXWELLSche Tangentenkonstruktion:

$$\begin{aligned} f(v^\alpha < v < v^\beta, T) &= f(v^\alpha) + \frac{f(v^\beta) - f(v^\alpha)}{v^\beta - v^\alpha} \cdot (v - v^\alpha) \\ &= f(v^\alpha) \cdot \frac{v^\beta - v}{v^\beta - v^\alpha} + f(v^\beta) \cdot \frac{v - v^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} \end{aligned} \quad (5.4)$$

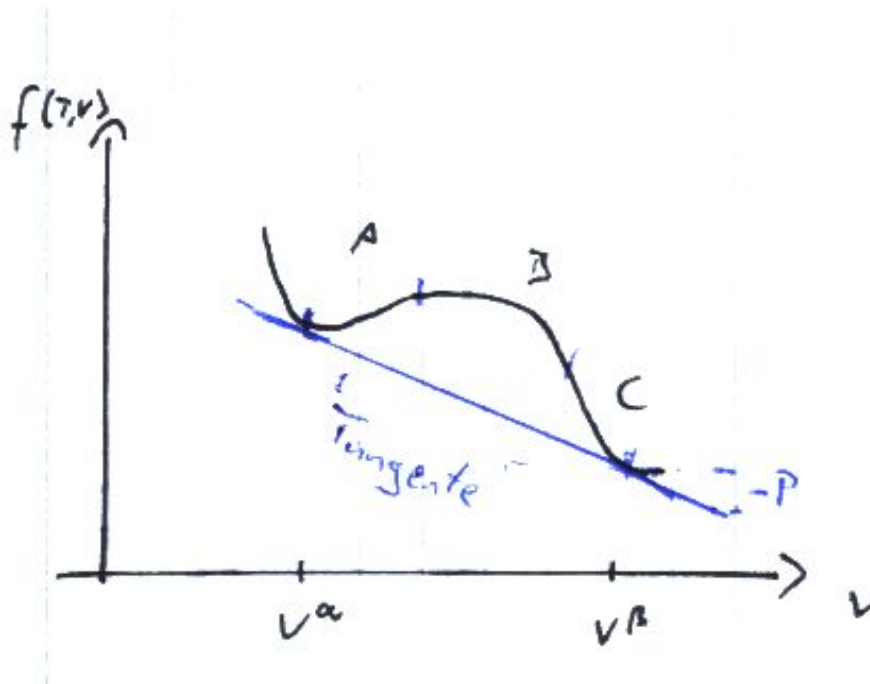


Abbildung 5.4: Die freie Energiedichte

dies nennt man auch die „Levor rule“ Bemerkung:

- Die drei Abschnitte der VAN-DER-WAALS freien Energie im Koexistenzbereich A, B und C sind unphysikalisch.
- B verletzt mit $\kappa_T < 0$ thermodynamische Stabilitätskriterien
- A entspricht einer überhitzten Flüssigkeit, C einem unterkühlten Gas. Beides sind nur metastabile Zustände.

[D] Kritische Punkte und kritische Fluktuationen

Allgemein spricht man von kontinuierlichen Phasenübergängen, d.h. wo $\frac{G}{N}$ stetig und stetig differenzierbar ist. Sie sind gekennzeichnet dadurch, dass die 2 Phasen ununterscheidbar werden. Dies bedeutet für eine einfache Substanz, dass am kontinuierlichen Phasenübergangspunkt die beiden Variablen P und T nicht nach s oder v aufgelöst werden können. Die Funktionaldeterminante J verschwindet also:

$$0 = J = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial(-s)} & \frac{\partial T}{\partial(-s)} \\ \frac{\partial P}{\partial v} & \frac{\partial T}{\partial v} \end{pmatrix} = \left| \frac{\partial(P, T)}{\partial(-s, v)} \right| \quad \text{in Matrixschreibweise} \quad (5.5)$$

Um nun $P(s, v)$ und $T(s, v)$ nach $v(T, P)$ und $s(T, P)$ aufzulösen, haben wir:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(-sv)}{\partial(P,T)} &= \begin{pmatrix} -\frac{\partial s}{\partial P} & \frac{\partial v}{\partial P} \\ -\frac{\partial s}{\partial T} & \frac{\partial v}{\partial T} \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial(P,T)}{\partial(-sv)} \right)^{-1} = \frac{1}{g} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial v} & \frac{\partial T}{\partial s} \\ -\frac{\partial P}{\partial v} & -\frac{\partial P}{\partial s} \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{N} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} & \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \\ -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} & -\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 G}{\partial(P,T)} \cdot \frac{1}{N}
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Die Matrix der zweiten Ableitungen divergiert also für $T \rightarrow T_{krit}$. Ebenso divergiert die isotherme Kompressibilität, was wir im Folgenden zeigen wollen:

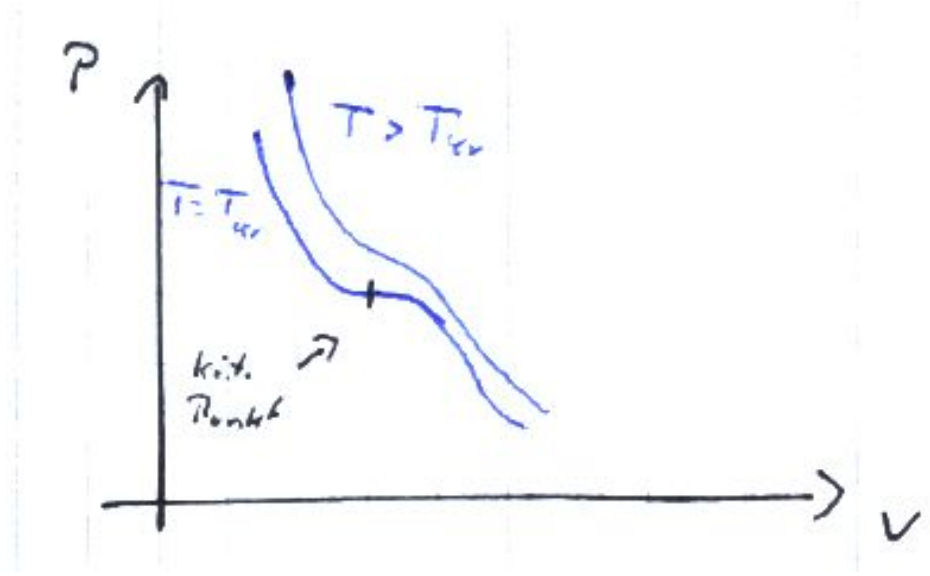


Abbildung 5.5: Isothermen um den kritischen Punkt

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V(T,P,N)}{\partial P} = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v(T,P)}{\partial P} = -\frac{1}{vJ} \cdot \frac{\partial T(s,v)}{\partial s} = -\frac{1}{vJ} \cdot \frac{1}{\frac{\partial s(T,v)}{\partial T}} \tag{5.7}$$

Der letzte Term ist proportional zu $\frac{T}{c_v}$ und $\frac{T}{k_B}$.

- Die Definition eines kontinuierlichen Phasenüberganges lässt sich somit über die Divergenz der Funktionaldeterminante der zweiten Ableitungen (oder auch thermodynamischen Suszeptibilitäten) durchführen. Am kontinuierlichen Phasenübergang reagiert das System sehr sensibel auf kleine Störungen.
- $\kappa_T \rightarrow \infty$ für $T \rightarrow T_{krit}$ bedeutet, dass die Dichtefluktuationen $\delta\rho(r) = \rho(r) - \langle\rho(r)\rangle$ bei $T \rightarrow T_{krit}$ stark anwachsen, weil

$$\begin{aligned}
\kappa_T &= \frac{1}{k_B T n N} \cdot \langle \delta N^2 \rangle = \frac{1}{k_B T n^2} \frac{1}{V} \cdot \int d^3r \, d^3r' \langle \delta\rho(r) \delta\rho(r') \rangle \\
&= \frac{1}{k_B T n^2} \cdot \int d^3r \langle \delta\rho(r) \delta\rho(0) \rangle = \frac{1}{k_B T} \cdot \int d^3r (g(r) - 1) + \frac{1}{k_B T n} \rightarrow (5.8)
\end{aligned}$$

Die thermodynamischen Ableitungen sind also über ein Fluktuationsdissipationstheorem mit den Teilchenfluktuationen verbunden. Sie divergieren für $T \rightarrow T_{krit}$, weil $g(r)$ nicht schnell genug auf 1 abfällt, also die Korrelationen langreichweitig werden:

$$\int d^3r g(r) - 1 = \infty$$

Wird die Korrelationslänge verwendet, um das Integral dimensionslos zu machen, so gilt:

$$\kappa_T - \kappa_T^{idG} = \frac{1}{k_B T} = \int d^3r G\left(\frac{r}{\xi}\right) - 1$$

mit dem Skalengesetz

$$g(r) = G\left(\frac{r}{\xi}\right) = \frac{\xi^3}{k_B T} \int d^3x G(x) - 1 = \frac{c}{k_B T} \cdot \xi^3$$

wobei man $\frac{1}{\xi}$ als Dichte von fluktuierenden Regionen der Größe ξ betrachten kann.

- Bedeutet $\kappa_T \rightarrow \infty$ also, dass die Korrelationslänge $\xi \rightarrow \infty$ divergiert, so sind Regionen korreliert, die beliebig weit entfernt sind. Es bilden sich also größer und größer werdende fluktuierende Dichte-Regionen, was sich bildenden Blasen und Tröpfchen entspricht. Die zugehörigen Strukturfaktoren sind damit:

$$\hat{S}_q = 1 + n \cdot \int d^3r e^{iqr} \cdot (g(r) - 1) = 1 + n\xi^3 \cdot \int d^3x e^{i(q\xi)(\frac{r}{\xi})} \cdot (G(r) - 1) = 1 + n\xi^3 \cdot \hat{S}(q\xi) \quad (5.9)$$

Am kritischen Punkt tritt also eine sehr starke Lichtstreuung auf (kritische Opaleszenz)

Weitere Bemerkungen:

- Die Divergenz von ξ ist der Grund dafür, dass kontinuierliche Phasenübergänge verstanden sind.
- Weil ξ viel größer als die molekularen Längenskalen ist, können vergrößerte Beschreibungen verwendet werden, in die nur die Eigenschaften von vielen Teilchen im Volumen V_{coarse} eingehen. Dabei muss gelten:

$$q^3 \ll V_{coarse} \ll \xi^3$$

Das führt uns sogar auf ein allgemeines Prinzip, dass wichtige Eigenschaften und Phänomene an kritischen Punkten universell sind und nur von Symmetrien und anderen ganz allgemeinen Daten wie der Raumdimension abhängen, was man heutzutage versteht und einfache Modelle damit ermöglichen kann, die die Physik der vergrößerten Beschreibung richtig machen, obwohl sie molekular völlig falsch sind.

5.2 Perturbative Näherungsverfahren

Diese Entwicklungen sind weniger für den Bereich des kritischen Punktes gedacht als für den Bereich niedriger Dichten bzw. hoher Temperaturen.

5.2.1 Das Potential der mittleren Arbeit

[A] Modell und Konfigurationsraum

Wir betrachten ein klassisches System von N Punktteilchen mit dem Wechselwirkungspotential U , so dass die Hamiltonfunktion

$$H(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}) = H(\underline{r}^N, \underline{p}^N) = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\underline{r}^N)$$

in der kanonischen Gesamtheit bei $T = \frac{1}{k_B \beta}$ mit der freien Energie

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \cdot \int d^N \underline{r} d^N \underline{p} e^{-\beta H(\underline{r}^N, \underline{p}^N)} \right)$$

Da die Impulse klassisch immer nach MAXWELL-BOLTZMANN verteilt sind, können wir sie ausintegrieren. Dies liefert uns die thermische Wellenlänge

$$\lambda_T = \frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T}$$

wobei $\lambda_T^3 \ll 1$ sein soll, wenn man klassische Physik betreiben möchte.

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \cdot \int d^N \underline{r} e^{-\beta U} \right) \quad (5.10)$$

Bis auf den Vorfaktor λ_T^{-3N} ist in der klassischen Physik alles durch $e^{-\beta U}$ festgelegt. Zum Beispiel ist der Druck eindeutig gegeben durch:

$$P = \frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \int d^N \underline{r} e^{-\beta U}$$

Für das ideale Gas ($U = 0$) folgt also:

$$F^{iG} = -k_B T \ln Z^{ig} = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \cdot V^N \right) = -k_B T \ln \left(\frac{V e}{N \lambda_T^3} \right)^N \quad (5.11)$$

Die letzte Umformung wurde nach STIRLING durchgeführt. Nun lässt sich für $U \neq 0$ die freie Energie schreiben als:

$$F = F^{iG} - k_B T \ln \left(\frac{1}{V^N} \cdot \int d^N \underline{r} e^{-\beta U} \right) = F^{iG} + F^{konf} \quad (5.12)$$

Dieses Integral wird im Konfigurationsraum ausgeführt und das zugehörige F nennt man deshalb auch Konfigurationsanteil. Analog ist die Zustandssumme

$$Z = Z^{iG} \cdot Z^{konf} \quad \text{mit} \quad Z^{konf} = \frac{1}{V^N} \cdot \int d^N \underline{r} e^{-\beta U}$$

Dies erlaubt uns, $\frac{1}{V^N} e^{-\beta U}$ als nichtnormierte Wahrscheinlichkeitsdichte anzunehmen. Dadurch ist nämlich die Wahrscheinlichkeit gegeben, dass das System im Volumenelement $d^N \underline{r} = \prod_i^N d\underline{r}_i$ um den Ort $\{\underline{r}_i\}$ vorliegt. Die normierte Wahrscheinlichkeitsdichte lautet:

$$P(\underline{r}^N) = \frac{e^{-\beta U}}{\int d^N \underline{r} e^{-\beta U}} = \frac{1}{Z_U} \cdot e^{-\beta U} \quad (5.13)$$

[B] Reduzierte Wahrscheinlichkeitsdichten im Konfigurationsraum

Ausintegration aller Teilchen bis auf wenige (ein oder zwei), die festgehalten werden. Das liefert uns die reduzierten Wahrscheinlichkeitsdichten.

- Halten wir zuerst ein Teilchen fest: $\underline{r}_1 = \underline{r}$, dann ist

$$\rho^{(1)}(\underline{r}) = \frac{N}{\int d^N \underline{r} e^{-\beta U}} \cdot \int d\underline{r}_2 d\underline{r}_3 \dots d\underline{r}_N e^{-\beta U} |_{\underline{r}_1 = \underline{r}}$$

Also alle Teilchen außer dem ersten werden ausintegriert. Prinzipiell ist es eigentlich vollkommen egal, ob man jetzt nun das 1. Teilchen oder ein beliebiges Teilchen festhält. Daher rührt der Faktor N , da jedes beliebige Teilchen am Ort $\underline{r}$ sein könnte.

$$\rho^{(1)}(\underline{r}) = N \cdot \frac{\int d^{N-1} \underline{r} e^{-\beta U}}{\int d^N \underline{r} e^{-\beta U}} = N \cdot \frac{\int d^N \underline{r} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}) e^{-\beta U}}{\int d^N \underline{r} e^{-\beta U}} \quad (5.14)$$

Im homogenen System gilt erstaunlicherweise für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\rho^{(1)}(\underline{r}) = \frac{N}{V} = n$$

- Wir wollen nun zwei Teilchen festhalten, das Erste am Ort $\underline{r}_1$ und das Zweite am Ort $\underline{r}_2$.

$$\rho^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') = N \cdot (N-1) \cdot \frac{\int d^{N-2} \underline{r} e^{-\beta U}}{\int d^N \underline{r} e^{-\beta U}}$$

Die Argumentation geht genau wie beim Einteilchenfall, der Vorfaktor $(N-1)$ rührt daher, dass es prinzipiell egal ist, ob das Zweite Teilchen nun Nummer 2 oder Nummer 192 ist. Im homogenen System gilt nun wieder:

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') &= n(N-1) \cdot \frac{V}{Z_U} \cdot \int d^{N-2} \underline{r} e^{-\beta U} |_{\underline{r}_1 = \underline{r}, \underline{r}_2 = \underline{r}'} \\ \frac{1}{v} \cdot g(\underline{r} - \underline{r}') &= p(\underline{r} - \underline{r}') \end{aligned} \quad (5.15)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsdichte entspricht der Paarverteilungsfunktion, die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen in $d\underline{r}$ sitzt, wenn ein anderes am Ursprung sitzt. Das führt uns auf

$$\rho^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') = \frac{n(N-1)}{V} \cdot g(\underline{r} - \underline{r}') \approx n^2 \cdot g(\underline{r} - \underline{r}') \quad (5.16)$$

Analog ist:

$$\rho^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') = \frac{N^2}{Z_U} \cdot \int d^N \underline{r} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}) \delta(\underline{r}_2 - \underline{r}') e^{-\beta U} = N^2 \langle \delta\rho(\underline{r}) \delta\rho(\underline{r}') \rangle$$

Wir haben also das Resultat, dass

$$g(\underline{r} - \underline{r}') = \frac{N^2}{Z_U} \cdot \int d^{N-2}\underline{r} e^{-\beta U}$$

angibt, wie Teilchen 1 zu Teilchen 2 liegt, wenn alle anderen Teilchen fluktuieren und mit Teilchen 1 und 2 wechselwirken.

[C] **Satz zur reversiblen Arbeit**

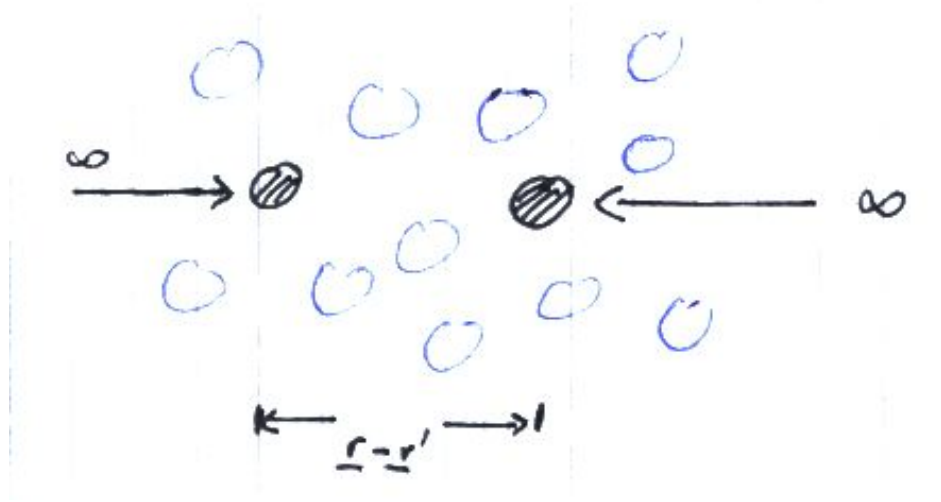


Abbildung 5.6: Kräfte auf die zwei Teilchen

Die leicht messbare Arbeit $W(\Delta\underline{r}, T, N, V)$, zwei Teilchen quasistatisch von unendlich zum Abstand $\Delta\underline{r} = \underline{r} - \underline{r}'$ zu bringen, ist gegeben durch

$$g(\Delta r) = e^{-\beta W(\Delta r)} \quad (5.17)$$

Der Beweis ist einfach über das Aufintegrieren der mittleren Kraft zu führen.

$$\left\langle -\frac{\partial U(\underline{r}^N)}{\partial r_1} \right\rangle = \frac{\int d^{N-2}\underline{r} -\frac{\partial U}{\partial r_1} e^{-\beta U} |_{r_1=r, r_2=r'}}{\int d^{N-2}\underline{r} e^{-\beta U} |_{r_1=r, r_2=r'}}$$

Wichtig ist, dass das Potential U alle N Teilchen enthält und sowohl die Wechselwirkung zwischen Teilchen 1 und 2 also auch die zwischen allen anderen Teilchen berücksichtigt. Die mittlere Kraft ist somit:

$$\left\langle -\frac{\partial U(\underline{r}^N)}{\partial r_1} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial}{\partial r_1} \int d^{N-2}\underline{r} e^{-\beta U} |_{r_1=r, r_2=r'}}{\int d^{N-2}\underline{r} e^{-\beta U} |_{r_1=r, r_2=r'}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial r_1} \ln \left(\int d^{N-2}\underline{r} e^{-\beta U} |_{r_1=r, r_2=r'} \right)$$

Löst man dieses auf, erhält man:

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial r_1} \ln \left(\frac{V^2}{Z_0} \int d^{N-2}\underline{r} e^{-\beta U} |_{r_1=r, r_2=r'} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial r_1} \ln g(\underline{r} - \underline{r}')$$

Der Gradient von $\ln g(\underline{r} - \underline{r}')$ ergibt die mittlere Kraft gemittelt über alle Teilchen.

$$\ln g(\underline{r}) = -\beta \int_{-\infty}^{\underline{r}} d\underline{r}' \left\langle \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_1} \right\rangle_{\underline{r}_1=\underline{r}, \underline{r}_2=0} = -\beta W(\underline{r}, T, V, N) \quad (5.18)$$

Bemerkungen:

- $W(\underline{r})$ heißt auch „Potential der mittleren Kraft“
- Die Zustandsgleichung folgt zum Beispiel über die Kompressibilität

$$\beta \frac{\partial P(T, n)}{\partial n} = \left(1 + n \cdot \int d^3r g(r) - 1 \right)^{-1} = \frac{1}{\hat{S}(q=0)}$$

- Für geladene Teilchen ist die Molekularfeldnäherung $W_\alpha(\underline{r}) = q_\alpha \phi(\underline{r})$ für ein Teilchen mit der Ladung q_α und dem elektrischen Potential $\phi(\underline{r})$, welches aus den Ladungen berechnet wird, eine gute Näherung.
- Auf analoge Weise lassen sich mittlere Kräfte bei weiteren quasistatischen Prozessen aus eingeschränkten Zustandssummen oder freien Energien bestimmen. Betrachten wir zum Beispiel zwei Teilchen mit Abstand h und Teilchengröße a , so ist der Konfigurationsanteil gegeben durch:

$$F^{konf}(h, T, N, V) = -k_B T \ln \left(\frac{1}{V^{N-2}} \cdot \int d^N \underline{r} \delta(\underline{r}_1) \delta(\underline{r}_2 - (h + 2a)\underline{x}) \cdot e^{-\beta U} \right)$$

Dies ist über $N - 2$ fluktuierende Teilchen gemittelt. Die Kraft ergibt sich über

$$F_x = -\frac{\partial}{\partial h} \ln \frac{1}{V^{N-2}} \cdot \int d^{N-2} \underline{r} e^{-\beta U} \Big|_{\underline{r}_1=0, \underline{r}_2=(h+2a)\underline{x}} = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \underline{r}_2} \right\rangle_{\underline{r}_1=0, \underline{r}_2=(h+2a)\underline{x}} = -\frac{\partial}{\partial h} F^{konf}(h, T, N, V)$$

Im Grenzfall $a \gg h$, also Teilchen zu Wänden werden, ergibt sich die Relation:

$$\frac{F_x}{A} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial h} F^{konf}(h, T, V, N) = -\frac{\partial}{\partial V} F^{konf}(T, V, N) = P(T, \frac{N}{V})$$

5.2.2 Die Virialentwicklung

Wenn Teilchen nur paarwechselwirken, d.h.

$$U(\underline{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N U(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$$

dann gilt für den starken Verdünnungsfall $\frac{N}{V} = n \rightarrow 0$

$$W(\underline{r}) \rightarrow U(\underline{r}) + \mathcal{O}(n)$$

weil für $n \rightarrow 0$ keine anderen (i. j. 2) Teilchen die Wechselwirkung zwischen Teilchen 1 und 2 beeinflussen.

$$\beta \frac{\partial P(T, n)}{\partial n} = \left(1 + n \int d^3r (e^{-\beta u(r)} - 1) + \mathcal{O}(n^2) \right)^{-1} = 1 + 2B_2 n + \mathcal{O}(n^2) \quad (5.19)$$

Dieses B_2 nennt man zweiten Virialkoeffizienten und diese Entwicklung nennt man Virialentwicklung:

$$\beta P(T, n) = n + B_2 n^2 + \mathcal{O}(n^3) \quad (5.20)$$

Sie ist eine allgemein gültige (unabhängig von $u(r)$) Niederdichte-Entwicklung, sofern $B_2 < \infty$ ist, das obige Integral also konvergiert. Dies ist zum Beispiel nicht der Fall bei geladenen Systemen, bei denen krumme Potenzen von n auftauchen. Ausgeschrieben sieht der Virialkoeffizient nämlich so aus:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int d^3r (e^{-\beta u(r)} - 1) \quad (5.21)$$

Im elektrostatischen Fall, bei dem die Integration über $\frac{1}{r}$ behilft man sich wie in Aufgabe 73 mit Entwicklungen wie:

$$\beta P = n(1 - \kappa_T^{-3} n) = n - \sqrt{n}$$

Bemerkungen zur Virialentwicklung:

- Eine Abschätzung von B_2 mit Annahme für $u(r)$ mit einer Abstoßung für kleine $r < \sigma$ wegen der Undurchdringbarkeit der Teilchen und einer kurzreichweitigen Attraktion wie z.B. beim LENNARD-JONES-Potential zum Beispiel mit

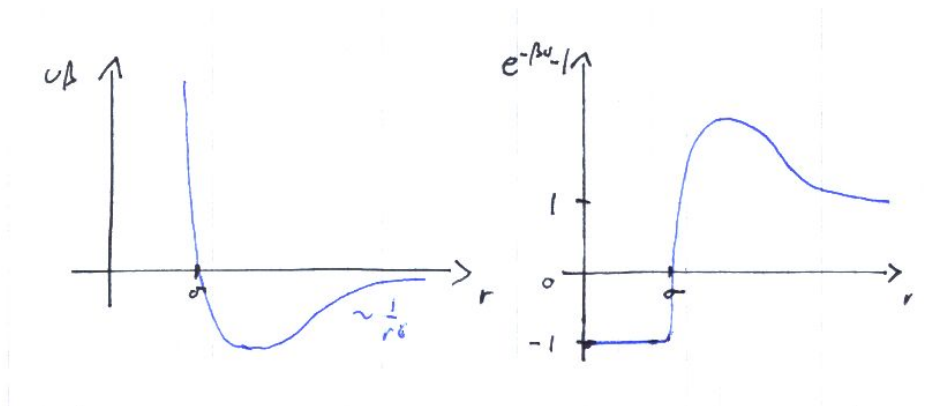


Abbildung 5.7: Potential und Virialkoeffizient

$$B_2 = \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} \sigma^3}_b - \frac{a}{k_B T}$$

wobei b der Beitrag zur Repulsion ist und a der Beitrag, der von den Attraktionen kommt:

$$a = \frac{k_B T}{2} \int d^3r (e^{-\beta u(r)} - 1)$$

Über der Temperatur aufgetragen sieht das Ganze dann so aus:

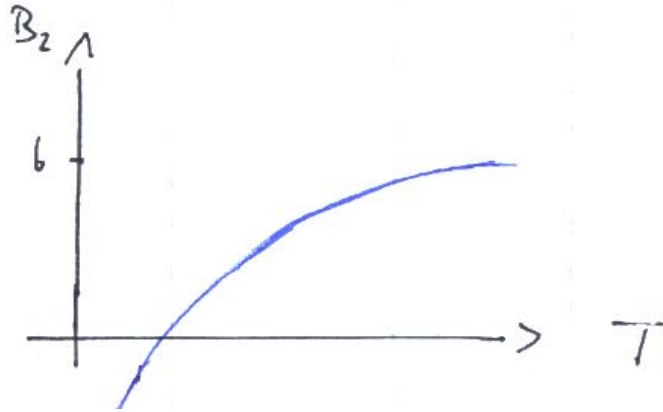


Abbildung 5.8: Virialkoeffizient

- Damit folgt für den Konfigurationsanteil der freien Energie:

$$\frac{\partial F^{konf}}{\partial V} = -k_B T B_2 n^2 + \mathcal{O}(n^3)$$

Berücksichtigen wir nun noch den Anteil des idealen Gases:

$$F(T, V, N) = k_B T N \cdot \left(\ln \frac{N \lambda_T^3}{V e} + B_2(T) \cdot \frac{N}{V} + \mathcal{O}(n^2) \right) \quad (5.22)$$

- Mit der ad-hoc Näherung für kleine Werte, dass

$$b \frac{N}{V} \approx -\ln\left(1 - b \frac{N}{V}\right) = \ln \frac{1}{1 - b \frac{N}{V}}$$

erhält man die freie Energie nach VAN DER WAALS:

$$F = k_B T N \cdot \left(\ln \frac{n \lambda_T^3}{e(1 - bn)} \right) - anN \quad (5.23)$$

welche eine gültige Näherung auch für größere n , aber eine Molekularfeldnäherung ist. Die Annahme dahinter ist, dass der Druck für größer werdendes n anwächst.

5.3 Selbstkonsistente Variationserfahren

5.3.1 Molekularfeld-Theorie

[A] Gibbs-Bogoliubov-Feynman Ungleichung

Um zwischen verschiedenen Phasen die thermisch stabilen auswählen zu können, verwenden wir die Minimalität der Freien Energie (siehe § 2.4.4) mit dem Dichteoperator im thermischen Gleichgewicht ρ im Vergleich zu anderen „freien Energien“ von Nichtgleichgewichtszuständen:

$$F[\rho] \leq F'[\rho'] = \text{Sp } (\rho'(H + k_B T \ln \rho')) = \langle E \rangle' - T \langle S \rangle'$$

Das ρ' gehört nicht zu einem thermischen Gleichgewicht und ist im Grunde genommen völlig beliebig, wenn es nur normiert ist und den selben Mittelwert $\langle H \rangle' = \langle H \rangle$ hat.

- Die vertraute Lösung $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$ ist am Phasenübergang und darunter ($T < T_C$), wenn Phasenkoexistenz vorliegt oder das System geordnet ist, nicht eindeutig. Es hängt trotz thermodynamischem Limes von Rand- oder Anfangsbedingungen ab.
- Die sogenannte Molekularfeldtheorie sucht nun ρ' , die die rechte Seite minimieren und folgert daraus ρ und $F[\rho]$

Annahme: Verwenden wir ein ρ' , welches nicht wechselwirkende Teilchen in einem effektiven Feld, welches durch Mittelung über die anderen Teilchen entsteht. Man nennt dieses Verfahren „mean field theory“ oder einfach kurz MFT.

$$\rho' = \prod_{i=1}^N \rho_{MFT}(\underline{r}_i, \underline{p}_i) \quad (5.24)$$

Das bedeutet, die Wahrscheinlichkeiten unabhängiger Teilchen werden multipliziert, wobei

$$\rho_{MFT}(i) = \frac{1}{Z_{MFT,1}} e^{-\beta H_{MFT}(\underline{r}_i, \underline{p}_i)}$$

Die Zustandssumme Z_{MFT} ist die Normierung des Dichteoperators eines Teilchens.

$$\begin{aligned} F[\rho] \leq F'[\rho_{MFT}] &= \text{Sp} \left(\prod_{i=1}^N \rho_{MFT} \cdot [H + k_B T (-N \ln Z_{MFT,1} - \beta N H_{MFT})] \right) \\ &= -k_B T N \ln Z_{MFT,1} + \langle H - N H_{MFT} \rangle_{MFT} \end{aligned} \quad (5.25)$$

Die Mittelung wird natürlich mit dem $\rho' = \prod \rho_{MFT}(i)$ durchgeführt. Damit gilt also die sogenannte Gibbs-Bogoliubov-Feynman Ungleichung:

$$F[\rho] \leq F_{MFT} + \langle H - N H_{MFT} \rangle_{MFT} \quad (5.26)$$

mit F_{MFT} , der freien Energie in MFT-Näherung und der linearen Änderung der Energie zur MFT.

Bemerkungen:

- Man wählt H_{MFT} so, dass er ein einzelnes Teilchen beschreibt. Dann minimiert man die rechte Seite durch Anpassung der Parameter von H_{MFT} .

[B] Die Selbstkonsistenzforderung

Ein Ansatz für H_{MFT} wird so gewählt, dass ein wichtiger Mittelwert einfach mit ρ_{MFT} berechnet werden kann. Hierbei hat man viel Spielraum für physikalische Intuition. Da dieser Mittelwert in der Gleichung für das Minimum von $F'[\rho_{MFT}]$ auftaucht, erhält man geschlossene Gleichungen. Dies nennt man selbstkonsistent.

5.3.2 Anwendung auf das Ising-Modell

[A] Modell

Dies ist eine Erweiterung des Modells paramagnetischer Salze durch Mitnahme von Paarwechselwirkung zwischen den Spins.

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{[i,j]} \sigma_i \sigma_j - B \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

wobei jedes dieser σ_i 1 oder -1 sein kann. Die eckige Klammer bedeutet, dass nur Nächstnachbar-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Im quadratischen Gitter ist $z = 4$, im kubischen ist $z = 6$, während bei der Spinkette $z = 2$ ist. $J > 0$ favorisiert parallele Spins, $J < 0$ antiparallele Spins und der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt daher, dass wir jede Wechselwirkung nur einmal zählen wollen.

[B] Weißsche Molekularfeldtheorie

Der MFT-Ansatz verwendet unabhängige Spins im Magnetfeld b , welches im Variationsprinzip optimiert wird.

$$H_{MFT}(i) = -b\sigma_i$$

Der Mittelwert eines einzelnen Spins gibt dann eine der beiden Selbstkonsistenzgleichungen. Die Zustandssumme eines Spins ist:

$$Z_{MFT,1} = \sum_{\sigma_i=-1}^1 e^{\beta b \sigma_i} = e^{\beta b} + e^{-\beta b}$$

Der Mittelwert eines Spins ist nun

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{Z_{MFT}} \sum_{\sigma_i=-1}^1 \sigma_i e^{\beta b \sigma_i} = \tanh \beta b = \frac{e^{\beta b} - e^{-\beta b}}{e^{\beta b} + e^{-\beta b}} \quad (5.27)$$

Die Bestimmung der Freien Energie

$$\begin{aligned} F_{MFT} &= -k_B T \ln Z_{MFT,1}^N = -N k_B T \ln(e^{-\beta b} + e^{\beta b}) \\ N \langle H_{MFT} \rangle &= -N b \langle \sigma \rangle_{MFT} = -N b \langle \sigma \rangle \\ \langle H \rangle_{MFT} &= \frac{1}{(Z_{MFT,1})^N} \prod_{i=1}^N \left(\sum_{\sigma_i} e^{\beta b \sigma_i} \cdot \left(-\frac{J}{2} \sum_{[l,j]} \sigma_l \sigma_j - B \sum_l \sigma_l \right) \right) \\ &= -N B \langle \sigma \rangle - \frac{J}{2} \sum_{[l,j]} \frac{1}{Z_{MFT}} \sum_{\sigma_i} \sigma_l e^{\beta b \sigma_l} = -N B \langle \sigma \rangle - \frac{J}{2} N z \langle \sigma \rangle^2 \end{aligned} \quad (5.28)$$

In dieser Gleichung ist z die Zahl der Nachbarn, also 2 in einer Dimension. $\frac{z}{2}$ ist also die Zahl der Paarwechselwirkungen. Wichtig war die Annahme unabhängiger Spins. Damit ist also

$$\frac{1}{N} \cdot F[\rho_{MFT}] = -\frac{1}{\beta} \ln(e^{-\beta b} + e^{\beta b}) - \left(\frac{J}{2} z \langle \sigma \rangle^2 + (B - b) \langle \sigma \rangle \right) \quad (5.29)$$

Minimieren von $F'(b)$ mit effektivem Feld b als Variationsparameter

$$0 = \frac{\partial F'(b)}{\partial b} = -\underbrace{\frac{e^{\beta b} - e^{-\beta b}}{e^{-\beta b} + e^{\beta b}}}_{\langle \sigma \rangle} - \langle \sigma \rangle + (Jz \langle \sigma \rangle + (B - b)) \cdot \frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial b}$$

Damit ist

$$b = B + Jz \langle \sigma \rangle \quad (5.30)$$

was in einer Reihe steht mit der selbstkonsistenten Gleichung

$$\langle \sigma_i \rangle_{MFT} = \tanh \beta b \quad (5.31)$$

Bemerkungen:

- Das Ergebnis ist ein effektives Feld, dass sich aus dem externen Magnetfeld und dem Feld der Nachbarn zusammensetzt mit der Näherung, dass jeder der Nachbarn die mittlere Magnetisierung $\langle \sigma \rangle = \frac{M}{N}$ trägt.
- Dies vernachlässigt die Fluktuationen der Nachbarn, die nicht notwendigerweise $\sigma_j = \langle \sigma \rangle$ aufweisen
- Dadurch liegt nahe, dass die Näherungen der MFT oder der Molekularfeldtheorie erst richtig gut werden, wenn man viele Nachbarn berücksichtigt.
- Die Gleichungen (5.31) und (5.30) geben eine nichtlineare Selbstkonsistenzgleichung für $\langle \sigma \rangle$ mit Lösung am Minimum $\langle \sigma \rangle = m = \frac{M}{N}$, der Magnetisierung pro Teilchen.
- Im Minimum $\langle \sigma \rangle = m$ gilt also:

$$F(T, B, N) \leq F'_{min}(T, B, N) = F'[\rho_{MFT}] = -\frac{N}{\beta} \ln(2 \cosh(\beta(B - Jz \langle \sigma \rangle))) + \frac{J}{2} N z \langle \sigma \rangle^2 \Big|_{\langle \sigma \rangle = m} \quad (5.32)$$

[C] Spontante Symmetriebrechung

Die selbstkonsistenten Gleichungen für $m(B)$ lassen sich zusammenfassen zu

$$m = \tanh(\beta(B + Jzm)) \quad (5.33)$$

Diese Gleichung hat unterschiedliches Lösungsverhalten (zeigt Bifurkation) für ein externes Feld $B = 0$. Definieren wir noch die kritische Temperatur

Abbildung 5.9: Lösung der selbstkonsistenten Gleichungen

$$T_{kr} = \frac{Jz}{k_B}$$

dann können wir grafisch lösen
Es gilt hierbei:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{x}{\beta Jz} = \frac{k_B}{Jz} x = \frac{T}{T_{kr}} x \quad \text{mit} \quad \frac{T}{T_{kr}} > 1$$

Aus den beiden rechten Grafiken erkennt man die minimalen F' , welche zu einer endlichen Magnetisierung $|m_0| \geq 0$ gehören. Für $T > T_{kr}$ gibt es nur eine Lösung ($m = 0$) und für $T < T_{kr}$ gibt es mehrere Lösungen und die minimalen besitzen eine endliche „spontane“ Magnetisierung $|m_0| > 0$. Die spontane Magnetisierung ist also ein sogenannter Ordnungsparameter:

$$m_0 = \frac{|\langle M \rangle|}{N} \Big|_{B=0}$$

Abbildung 5.10: Lösungen bei von 0 verschiedenem Magnetfeld

Zur Zusammenfassung können wir die folgende verdeutlichende Grafik angeben:

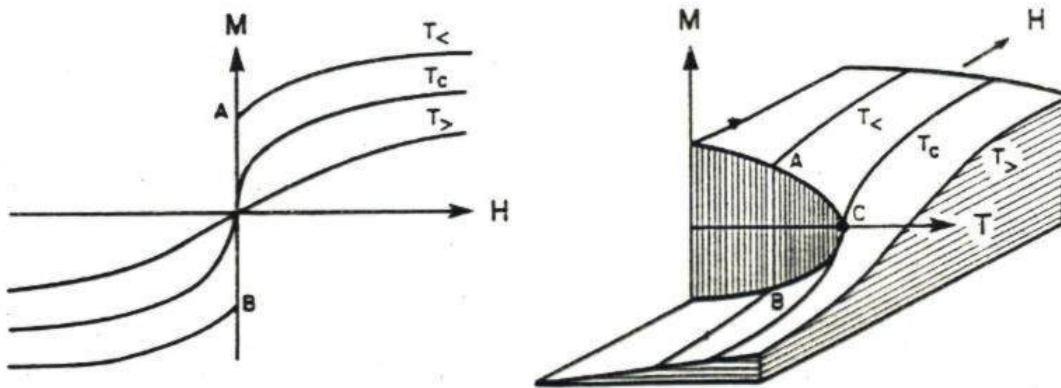


Abbildung 5.11: Magnetisierung in Abhängigkeit von B und T

Man sieht einen Koexistenzbereich zweier Phasen auf dem rechten Bild. Geben wir noch ein Phasendiagramm $B(T)$ der intensiven Variablen an:

Den Beweis führen wir durch Taylorentwicklung in der Nähe von T_{kr} weil dort m für $B \rightarrow 0$ klein wird. Mit

$$t = \frac{T - T_{kr}}{T_{kr}} = \frac{1}{Jz\beta} - 1 \quad \text{und} \quad \hat{B} = \beta B$$

machen wir eine Taylorentwicklung von

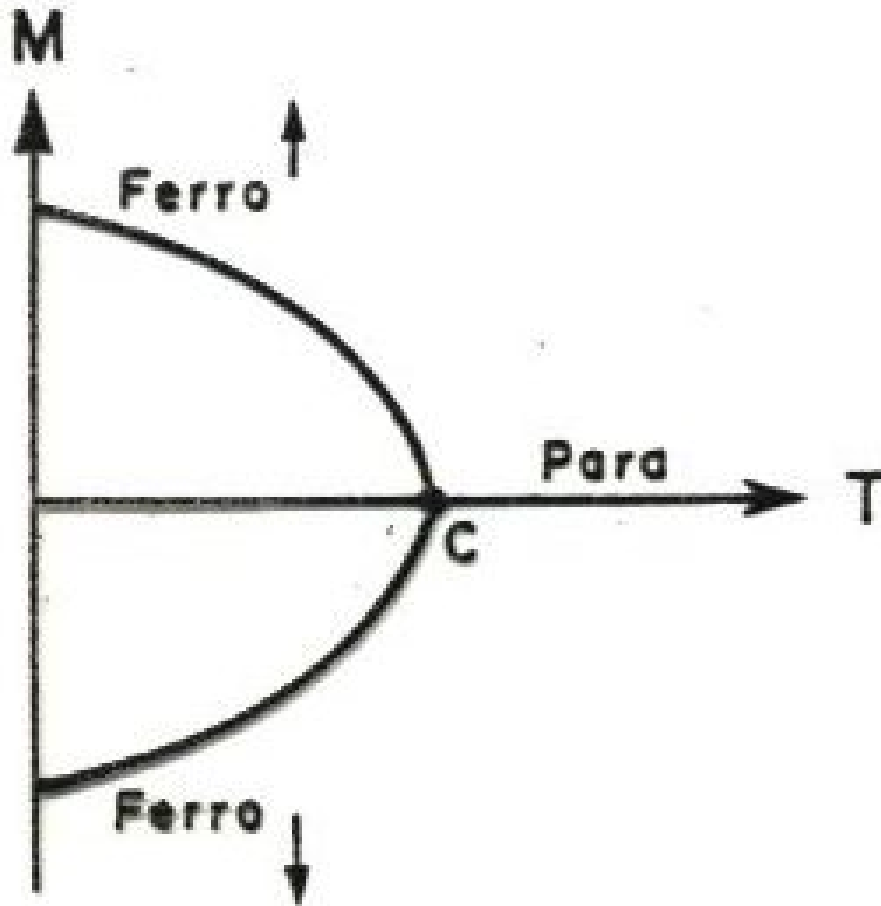


Abbildung 5.12: Phasendiagramm

$$m = \tanh \left(B + \frac{m}{1+t} \right) \quad (5.34)$$

Dafür bietet sich an:

$$\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \mathcal{O}(x^5)$$

Es folgt nun:

$$m = \hat{B} + \frac{m}{1+t} - \frac{1}{3} \left(\hat{B} + \frac{m}{1+t} \right)^3 + \mathcal{O}$$

und daraus ergibt sich für das Magnetfeld:

$$\hat{B} = \frac{t}{1+t}m + \frac{1}{3}m^3 + \mathcal{O}(m^5)$$

Für die kritische Isotherme ($T = T_{kr}$) gilt die Proportionalität $B \propto M^\delta$ mit $\delta = 3$:

$$\beta B = \frac{1}{3}m^3$$

Für $T > T_{kr}$ ergibt sich:

$$m \rightarrow \frac{1}{t} \beta B (1 + \mathcal{O}(t))$$

also eine Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \Big|_{B=0} = \frac{N\beta}{t} \propto \frac{1}{(T - T_{kr})^\gamma}$$

mit $\gamma = 1$. Dieser Zusammenhang heißt CURIE-WEISSsches Gesetz für nichtwechselwirkende Systeme. Nun betrachten wir noch Temperaturen $T < T_{kr}$ bei $B = 0$:

$$0 = m(t(1 + \mathcal{O}(t)) + \frac{1}{3}m^2)$$

hat eine Lösung $m \neq 0$ nur für $t < 0$. Diese entspricht dem zuvor diskutierten Ordnungsparameter im Ferromagneten:

$$m_0 = \pm \sqrt{-3t} + \mathcal{O}(t)$$

Damit haben wir also den Zusammenhang mit $\beta = \frac{1}{2}$

$$M \propto (T_{kr} - T)^\beta$$

Für Felder $B > 0$ gilt:

$$m = m_0 + \delta m$$

und wir haben die Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{\partial N \delta m}{\partial B} \Big|_{B=0} = \frac{N}{-2t} \propto \frac{1}{(T_{kr} - T)^\gamma}$$

Die Divergenz ist symmetrisch bezüglich der $T_{kr} - T$ Abhängigkeit, da hier ebenfalls $\gamma = 1$ gilt.

Fazit:

Für $T < T_{kr}$ haben wir einen Phasenübergang erster Ordnung, da $M = -\frac{\partial F}{\partial B}$ springt. Bei $T = T_{kr}$ haben wir einen kontinuierlichen Phasenübergang, wo allerdings $\chi = -\frac{\partial^2 F}{\partial B^2}$ divergiert. [D] **Thermodynamik**

$F'(\langle \sigma \rangle)$ ist eine Nichtgleichgewichtsfunktion, sie wird auch LANDAU-Funktional genannt, ihr minimaler Wert

$$F'_{min} = F'|_{\langle \sigma \rangle = m} = F_{min}(T, B, N)$$

ist eine obere Schranke für $F(T, B, N)$. Zum Verhalten für $B \rightarrow 0$ bei $T > T_{kr}$ gilt:

$$m \rightarrow \chi B \quad \Rightarrow \quad F'_{min} \rightarrow -N k_B T \cdot (\ln 2 + \bar{\chi} B^2)$$

also eine glatte Funktion für $B \rightarrow 0$. Geht T gegen T_{kr} , divergiert die Krümmung bei $B = 0$, da $\bar{\chi} \rightarrow \infty$ geht, denn $\chi \rightarrow \infty$.

Betrachtet man Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur, also $T < T_{kr}$, so gilt:

$$\begin{aligned} m &\rightarrow +\cdot_0 + \chi' B & \text{für } B > 0 \\ m &\rightarrow -\cdot_0 + \chi' B & \text{für } B < 0 \end{aligned}$$

Wir haben also einen Sprung in der spontanen Magnetisierung. Die freie Energie ist damit

$$\begin{aligned} F'_{min} &\rightarrow -Nk_B T \cdot (-f(m_0^2) - (\bar{\chi})' B) & \text{für } B > 0 \\ F'_{min} &\rightarrow -Nk_B T \cdot (-f(m_0^2) + (\bar{\chi})' B) & \text{für } B < 0 \end{aligned}$$

F'_{min} ist also nicht analytisch für Temperaturen unterhalb T_{kr} mit Sprung in der ersten Ableitung für $T < T_{kr}$ und mit $\bar{\chi}' \rightarrow \infty$, wenn man gegen die kritische Temperatur geht. Wir haben also einen kontinuierlichen Phasenübergang bei der kritischen Temperatur. Zur GIBBSschen freien Energie $G(T, M, N) = N \cdot g(t, m)$ als Funktion von m . Sie folgt durch eine Legendre-Transformation:

$$g(t, m) = \frac{F'_{min}(T, B)}{N}$$

wobei $m(T, B)$ überall nach $B(T, m)$ aufgelöst werden kann außer bei der kritischen Temperatur wegen $\frac{\partial m}{\partial B} \rightarrow \infty$.

Abbildung 5.13: Maxwell-Konstruktion für die Gibbssche freie Energie

[E] MFT Skalengesetze

Die führenden anomalen Abhängigkeiten der Mittelwerte und thermodynamischen Ableitungen für $T \approx T_{kr}$ folgen auch aus folgender skalensform des singulären Anteils der freien Energie :

$$\frac{F(T, B, N)}{N} = f^{sing}(T, B) + \text{langweilige Funktion} \quad (5.35)$$

mit $t = \frac{(T - T_{kr})}{T_{kr}}$ und $\tilde{B} = \beta B$ genügt

$$\begin{aligned} f^{sing}(T, B) &= t^2 f_{>} \left(\frac{\tilde{B}}{|t|^{\frac{3}{2}}}} \right) & T > T_{kr} \\ f^{sing}(T, B) &= t^2 f_{<} \left(\frac{\tilde{B}}{|t|^{\frac{3}{2}}}} \right) & T < T_{kr} \end{aligned}$$

mit den Funktionen

$$\begin{aligned} f_{>}(x \rightarrow 0) &= -c_{>} - c_{>}'' x^2 + \dots \\ f_{<}(x \rightarrow 0) &= -c_{<} - c_{<}' x - c_{<}'' x^2 + \dots \end{aligned} \quad (5.36)$$

Bemerkungen:

- Funktionen einer Variable $x = \frac{\tilde{B}}{|t|^{\frac{3}{2}}}$ genügen, um das Phasendiagramm T, B zu beschreiben.

•

$$-\frac{\partial^2 f}{\partial B^2}|_{B=0} = \frac{\chi}{N} = -\frac{t^2}{|t|^3} \cdot \frac{\partial^2 f^{sing}}{\partial x^2}|_{x \rightarrow 0} \propto \frac{c''}{|t|}$$

•

$$m(B \rightarrow 0) = -\frac{\partial f^{sing}}{\partial B}|_{B \rightarrow 0} = -\frac{t}{|t|^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{\partial f^{sing}}{\partial x}|_{x \rightarrow 0}$$

wir haben also für die Magnetisierung:

$$\begin{aligned} m &= 0 \quad \text{für } T > T_{kr} \\ m &\propto \sqrt{-t} \quad \text{für } T < T_{kr} \end{aligned} \tag{5.37}$$

•

$$m(B, T \rightarrow T_{kr}) = -\sqrt{|t|} \cdot \frac{\partial f^{sing}}{\partial x}|_{x \rightarrow \infty}$$

Damit die richtige kritische Isotherme folgt, muss die rechte Seite unabhängig von t werden.

$$\sqrt{|t|} \cdot \left(\frac{\tilde{B}}{|t|^{\frac{3}{2}}} \right)^\alpha = \frac{\tilde{B}^\alpha}{|t|^{\frac{3\alpha}{2} - \frac{1}{2}}} = \tilde{B}^{\frac{1}{3}}$$

wenn t gegen 0 geht. also ist

$$m(B, T_{kr}) = \sqrt{|t|} \cdot \frac{B^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{|t|}} c''' \rightarrow B^{\frac{1}{3}}$$

5.4 Isingartige Phasenübergänge

Diskussion der kontinuierliche Phasenübergänge des Ising-Modells anhand der Weißschen MFT.

5.4.1 Existenz geordneter Phasen

Wie die exakte Lösung der Ising-Kette ($d = 1$) zeigt, ist die Vorhersage der MFT manchmal falsch. PEIERLS Argument, das MERMIN-WAGNER-Theorem zeigen, dass es zwei kritische Dimensionen gibt. Es gibt die untere kritische Dimension, unterhalb derer es keine geordnete Phase für Dimensionen $d \leq d_{ukr}$ gibt. Die untere kritische Dimension beim Ising-Modell ist z.B. 1. Und es gibt eine obere kritische Dimension, unterhalb derer die MFT qualitativ richtig ist, also die Exponenten etc. richtig liefert. Für das Ising-Modell ist diese Grenze 4. Fluktuationen, also dass die Nachbarspins ungleich dem mittleren Spin $\langle \sigma \rangle$ sind, sind relevant für $d \leq d_{okr}$.

5.4.2 Spontane Symmetriebrechung

Die reversible Arbeit (siehe § 5.2.1), die Magnetisierung quasistatisch auf den Wert M einzustellen: Die eingeschränkte freie Energie:

$$\Delta W(T, M, B, N) = -k_B T \ln \left(\text{Sp } e^{\beta H} \delta(\hat{M} - M) \right) = \int^M dM' \left\langle \frac{\partial H}{\partial M'} \right\rangle = \int^M dM' \langle B(M') \rangle$$

$\langle B \rangle$ ist hier das mittlere Feld aus externen und internen Spinbeiträgen.

Abbildung 5.14: Arbeit als Funktion der Magnetisierung

Der Energie-Unterschied zwischen up und down kommt vom externen B -Feld. Er geht gegen 0, wenn auch das Feld heruntergefahren wird. ΔE_B verknüpft mit den Grenzflächen, wenn kleine Domänen von ($\downarrow\downarrow\downarrow$) nach ($\uparrow\uparrow\uparrow$) geklappt werden. Wenn man sie nacheinander umklappen, haben wir eine Energiebarriere zu überwinden, dadurch dass sich eine Grenzfläche bildet. Diese skalieren wie eine Fläche mit $N^{\frac{2}{3}}$ in drei Dimensionen. Im thermodynamischen Grenzfall wird $\Delta E_B \rightarrow \infty$. Wenn zuerst $B > 0$ war, ist also selbst beim Setzen von $B = 0$, die Barriere zu hoch, dass M nach $M < 0$ fluktuiert. Dies bedeutet, dass $e^{-\beta H}$ nicht so einfach für $T < T_{kr}$. Daraus folgt dann sofort, dass im thermodynamischen Limes die freie Energie

$$F(T, B, N) = \int dM \Delta W(T, B, M, N)$$

nicht analytisch wird. Wir haben also den Sprung der spontanen Magnetisierung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial B} &\rightarrow +M_0 \quad \text{für } B > 0 \\ \frac{\partial E}{\partial B} &\rightarrow -M_0 \quad \text{für } B < 0 \end{aligned}$$

und es gilt die WIDOM-Skalenhypothese:

$$f^{sing}(T, B) = t^{2-\alpha} \cdot f\left(\frac{\tilde{B}}{|t|^\Delta}\right) \quad (5.38)$$

für den singulären Anteil der freien Energie mit $\alpha = 0,110$ und $\Delta = 1,565$ in drei Dimensionen.

5.4.3 Universalität

[A] Ising-Modell-Gittergas-Abbildung

Das vergrößerte Dichteraster mit

$$a^3 \ll v_\alpha \ll \xi^3$$

das eingeführt werden kann, weil ξ sehr groß ist bei $T \approx T_{kr}$, kann auf das Ising-Modell abgebildet werden.

Abbildung 5.15: Vergrößertes Dichteraster

Dies kann man machen, indem man $n_i = \frac{1}{2}(1+\sigma_i)$ auf 1 setzt, wenn es etwas dichter ist und auf 0 setzt, wenn es etwas dünner ist. Dann haben wir die großkanonische Zustandssumme:

$$Z(T, \mu, V) = \sum_{n_i=0,1} e^{-\beta(-\varepsilon \sum_{[i,j]} n_i n_j - \mu \sum_i n_i)} \quad (5.39)$$

wobei der erste Term im Exponenten die Absenkung der Energie darstellt, der auftritt, wenn zwei dichte bereiche benachbart sind.

[B] Universalitätsklassen

Bei den Zusammenhängen zwischen vergrößerten Modellen, die in der Nähe kontinuierlicher Phasenübergänge möglich sind (wegen riesigem ξ), überleben nur wenige Eigenschaften wie z.B. Dimension und die Zahl der Ordnungsparameter. Daraus folgt zum Beispiel der Gas-Flüssigkeits kritische Punkt, er liegt in der Ising-Klasse.

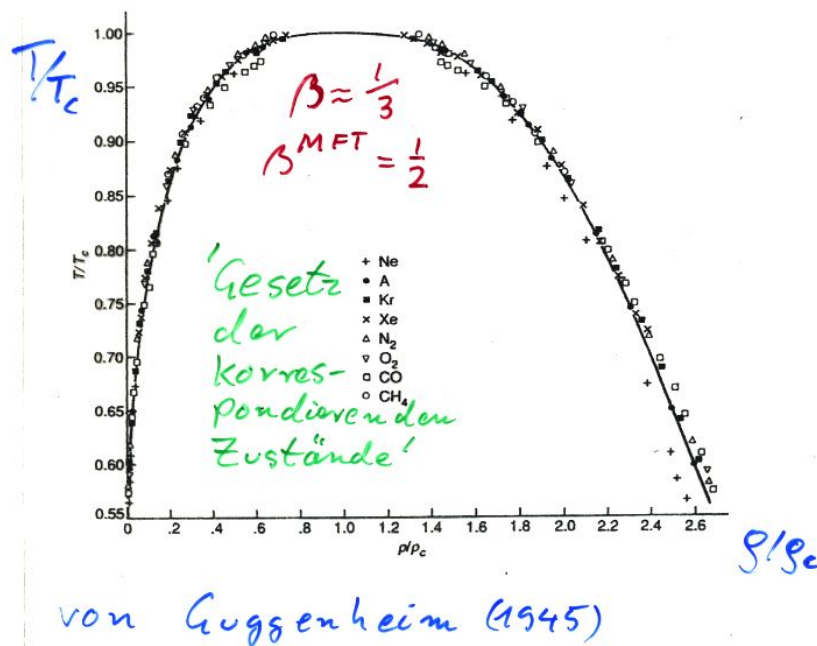


Abbildung 5.16: Gas-Flüssigkeits-Koexistenzkurve

Zum Schluss geben wir hier noch eine Tabelle kritischer Exponenten an:

$d=3$ 'Ising' krit. Exponenten

Ordnungsparam. $\rightarrow$
Dimension

Table 1.2. Values of critical exponents

	Xe	Binary fluid	β -brass	^4He	Fe	Ni	MFT	RG
D	①	①	①	2	3	3		
α	< 0.2	$0.113 \pm .005$	$0.05 \pm .06$	$-0.014 \pm .016$	$-0.03 \pm .12$	$0.04 \pm .12$	0	0.410
β	$0.35 \pm .015$	$0.322 \pm .002$	$0.305 \pm .005$	$0.34 \pm .01$	$0.37 \pm .01$	$0.358 \pm .003$	$\frac{1}{2}$	0.325
γ	1.3^{+1}_{-2}	$1.239 \pm .002$	$1.25 \pm .02$	$1.33 \pm .03$	$1.33 \pm .015$	$1.33 \pm .02$	1	1.240
δ	4.2^{+6}_{-3}	$4.85 \pm .03$		$3.95 \pm .15$	$4.3 \pm .1$	$4.29 \pm .05$	3	4.82
η	$0.1 \pm .1$	$0.017 \pm .015$	$0.08 \pm .07$	$0.021 \pm .05$	$0.07 \pm .04$	$.041 \pm .01$	0	0.032
ν	≈ 0.57	$0.625 \pm .006$	$0.65 \pm .02$	$.672 \pm .001$	$0.69 \pm .02$	$0.64 \pm .1$	$\frac{1}{2}$	0.630

gas Ent- Le-
flüss. misch. gierung T_λ Ferromagnet

Abbildung 5.17: Kritische Exponenten