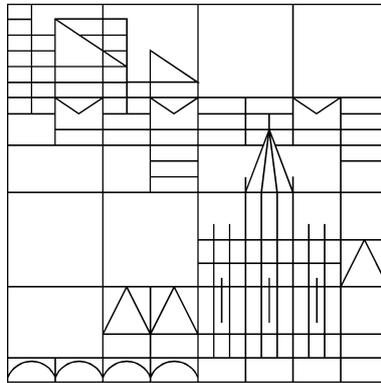


Skript

Vorlesung zur Statistischen Mechanik



Fachbereich Physik an der Universität Konstanz

gelesen von Prof. Dr. Matthias Fuchs
bearbeitet von Marcel Wunram und Thomas Wiedenmann

Stand: 19. Februar 2008

Dieses Skript ist eine Mitschrift der Vorlesung Statistische Mechanik an der Universität Konstanz (Wintersemester 2007/2008) gelesen von Prof. M. Fuchs. Es basiert auf einem Skript der gleichen Vorlesung aus dem Wintersemester 2005/2006 ebenfalls von Prof. M. Fuchs, das von Thomas Lauer mann und Raphael Straub geschrieben worden ist. Die Autoren erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Richtigkeit. Lob, Kritik und Anregung bitte per Mail an:

Thomas.Wiedenmann@uni-konstanz.de

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbetrachtungen	5
1.1	Wahrscheinlichkeitstheorie	5
1.1.1	Definitionen	5
1.1.2	Normal- und Gauss-Verteilung	10
1.1.3	Bedingte Wahrscheinlichkeiten und wichtige Formeln	10
1.1.4	(stochastisch) unabhängige Zufallsvariablen	11
1.1.5	Der Zentrale Grenzwertsatz	12
1.2	Quantenstatistik	15
1.2.1	Wiederholung der Quantenmechanik vieler Freiheitsgrade	15
1.2.2	statistischer Dichteoperator; reine Zustände und Gemische	16
1.2.3	(Un-)abhängige Subsysteme	20
1.2.4	Von-Neumann-Gleichung	24
1.3	Klassische Statistik	25
1.3.1	Der Phasenraum, Phasenraumverteilungsfunktion	25
1.3.2	Liouville-Theorem und Liouville-Gleichung	26
1.4	Wichtige Gesamtheiten (Ensemble)	27
1.4.1	Das Beispiel paramagnetischer Salze	27
1.4.2	Der kanonische Dichteoperator	28
1.4.3	Fortsetzung des Curie-Paramagnetismus	30
1.4.4	Das Mikrokanonische klassische monoatomare ideale Gas	39
1.4.5	Mikrokanonischer Dichteoperator / Wahrscheinlichkeitsdichte	39
1.4.6	Fortsetzung: ideales Gas	40
1.4.7	Schwankungen makroskopischer additiver Größen	45
2	Konzepte & Postulate der Statistischen Mechanik	47
2.1	Systeme & Thermisches Gleichgewicht	47
2.1.1	Systeme	47
2.1.2	Thermisches Gleichgewicht	49
2.1.3	Postulat: gleiche apriori Wahrscheinlichkeit' (Laplace)	50
2.1.4	Boltzmann Entropie S	53
2.1.5	Mikrokanonische Gesamtheit	54
2.1.6	Kanonische Gesamtheit	55
2.2	Extremalprinzipien	63
2.2.1	Informationsentropie S' und Gibbsche Entropieformel	63
2.2.2	Kleinsche Ungleichung	65
2.2.3	Extremalprinzipien	66
2.2.4	Mikrokanonische Gesamtheit	67
2.2.5	Kanonische Gesamtheit	67
2.2.6	Großkanonische Gesamtheit	69

2.2.7	Partielle Gleichgewichte in der verallgemeinerten Großkanonischen Gesamtheit	73
2.2.8	Zeitabhängigkeit der Entropieen	75
3	Thermodynamik	77
3.1	Nullter Hauptsatz, thermisches Gleichgewicht & Temperatur	77
3.2	Erster Hauptsatz, Arbeit & Wärme	78
3.3	Zweiter Hauptsatz, Entropie & Irreversibilität	80
3.3.1	Zweiter Hauptsatz (Diskussion der Wärme δQ)	81
3.4	Dritter Hauptsatz & absoluter Temperatur-Nullpunkt	85
3.5	Thermodynamischer Grenzfall	86
4	(Ideale) Quantengase	91
4.0	Erinnerung an die Zustandssumme des harmonischen Oszillators	91
4.1	Teilchen-Ununterscheidbarkeit und Quantenstatistik	93
4.1.1	Das Pauli-Prinzip	94
4.1.2	Besetzungszahlen n & Großkanonische Gesamtheit	96
4.1.3	Die Fermi-Dirac- & Bose-Einstein-Besetzungsfunktionen	99
4.2	Fast Entartetes Fermi-Gas	102
4.3	Bose-Gase & Bose-Einstein-Kondensation	105
4.3.1	chemisches Potential nicht-erhaltener Teilchen	105
4.3.2	Photonen	106
4.3.3	Bose-Einstein-Kondensation	108
5	Systeme wechselwirkender Teilchen und Phasenübergänge	115
5.1	Überblick	115
5.2	Exkurs: Strukturfunktionen	123
5.3	Perturbative Näherungsverfahren	132
5.3.1	Virial-Entwicklung	132
5.4	Selbstkonsistente Variationsverfahren	134
5.4.1	Molekularfeld-Theorie (MFT)	134
5.4.2	Curie-Weiß MFT des Ising-Modells	136
5.5	Isingartige Phasenübergänge	143
5.5.1	Existenz geordneter Phasen	143
5.5.2	Spontane Symmetriebrechung	144
5.5.3	Universalität	144
A	Literaturverzeichnis	147

1 Vorbetrachtungen

1.1 Wahrscheinlichkeitstheorie

1.1.1 Definitionen

[A] Eindimensionale Wahrscheinlichkeitsdichte

Definition:

Eine Größe ξ ist eine (reelle) Zufallsgröße, wenn die Wahrscheinlichkeit, dass ξ (reelle) Werte x im Bereich x bis $x + dx$ annimmt, gegeben ist durch $P(x) dx$.

Wobei die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$ folgenden erfüllt:

- i) $P(x) \geq 0$ (Positivität)
- ii) $\int dx P(x) = 1$ (Normierung)¹

Bemerkung:

- Werte x heißen *Ereignisse* aus der *Ereignismenge*
- obige Definition ist für kontinuierliche Zufallsvariablen. Wenn ξ nur diskrete Werte x_n annehmen kann gilt

$$P(x) \longrightarrow \sum_{n=1}^N P_n f(x - x_n)$$

mit Dirac- δ -Maß. Auch hier ist i) $P_n \geq 0$ und ii) $\sum_{n=1}^N P_n = 1$. P_n ist die Wahrscheinlichkeit, dass ξ den Wert x_n annimmt.

- $\mathbb{P}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' P(x')$: kumulierter Wahrscheinlichkeitsverteilungspunkt.

Beispiel:

diskret: N Münzwürfe. $\xi \hat{=} \text{Häufigkeit von Kopf}$, $x_n = 1n$ mit $n = 0, 1, 2, \dots, N$

$$P_n = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n} \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

P_n ist die Binomialverteilung mit Binomialkoeffizient $\binom{N}{n}$, Zahl der n -elementigen Untermenge der N -elementigen Menge. Dann Multiplikation der unabhängigen Wahrscheinlichkeiten, dass n mal Kopf und $(N - n)$ mal Zahl geworfen wird.

Beispiel:

kontinuierlich: Planck'sches Strahlungsgesetz des schwarzen Strahlers

$$P(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \quad \nu : \text{Frequenz}$$

$$P(\lambda, T) d\lambda = \frac{c}{\lambda^2} P\left(\nu = \frac{c}{\lambda}, T\right) d\lambda \quad \lambda : \text{Wellenlänge}$$

¹Dabei geht das Integral immer über den gesamt möglichen Wertebereich. Wenn keine Grenzen angegeben sind, dann ist $\int_{-\infty}^{\infty} dx$ gemeint.

$\nu = \frac{c}{\lambda}$ bei Funktionen und $\left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right|$ bei Wahrscheinlichkeitsdichten (mit Vorfaktor)

[B] Mehrdimensionale Wahrscheinlichkeitsdichte

Definition:

N Größen ξ_i , $i = 1 \dots N$ bilden einen (reellen) N -dimensionalen *Zufallsvektor* ξ , wenn die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ξ Werte im Bereich $[\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x}]$ (genauer: ξ_i Werte in $[x_i, x_i + dx_i]$) annimmt, gegeben ist durch $P_N(\mathbf{x}) dx_1 \dots dx_N = P_N(\mathbf{x}) d^N x$ (N -dimensionales Volumenelement), wobei die *gemeinsame* Wahrscheinlichkeitsdichte erfüllen muss:

- i) $P_N(\mathbf{x}) \geq 0$ (Positivität)
- ii) $\int d^N x P_N(\mathbf{x}) = 1$ (Normierung)²

Beispiel:

Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeit des idealen Gases

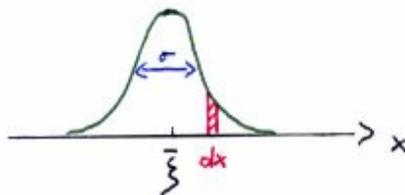
$$\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z) \quad P_3(\mathbf{v}) d^3 v \propto \frac{1}{T^{3/2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3 v$$

[C] Definitionen wichtiger Größen:

- *Mittlung:* $\langle \dots \rangle = \int d^N x \dots P_N(\mathbf{x})$ (1.1)

- *Mittelwert:* $\langle \xi \rangle = \int d^N x \mathbf{x} P_n(\mathbf{x}) = \bar{\xi}$ (1.2)

- *Varianz:*³ $\sigma^2 := \Delta \xi^2 := \langle (\xi - \bar{\xi})^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^N x (x_i - \bar{\xi}_i)^2 P_N(\mathbf{x})$
 $= \sum_{i=1}^N \int d^N x (x_i^2 - 2x_i \bar{\xi}_i + \bar{\xi}_i^2) P_N(\mathbf{x})$
 $= \langle \xi \xi \rangle - 2 \langle \xi \rangle \langle \xi \rangle + \bar{\xi}^2$
 $= \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2 \Rightarrow \sigma^2 \geq 0$ (1.3)



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

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

²wobei $\int d^N x \dots = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \dots$

³oder auch *totales Schwankungsquadrat*

für viele Messungen.

- Einzel-Varianz: $\sigma_i^2 = \langle (\xi_i - \bar{\xi}_i)^2 \rangle$ (1.4)

- (relative) Streuung: $\frac{\sigma}{|\bar{\xi}|}$ σ : Standardabweichung (1.5)

- Korrelation: $K_{ij} = \langle (\xi_i - \bar{\xi}_i) \cdot (\xi_j - \bar{\xi}_j) \rangle$ (1.6)
 $= \int d^N \mathbf{x} (x_i - \bar{\xi}_i) \cdot (x_j - \bar{\xi}_j) P_N(\mathbf{x}) = K_{ji}$

Bemerkung:

- 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 $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^n$ ist folgendes erfüllt:

$$0 \leq \sum_{ij=1}^n a_i K_{ij} a_j$$

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

Durch geschickte Wahl von A kann man daraus folgern:

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

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

- Sind die Komponenten i_1 und i_0 von \mathbf{a} Eins und alle anderen Null, d.h. $a_j = \delta_{j i_0} \pm \delta_{j i_1}$, 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:

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

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

$$\varphi(\mathbf{k}) = \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \xi} \rangle = \int d^n x e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} P_n(\mathbf{x})$$

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

Im Folgenden wollen wir zur Vereinfachung diese charakteristische Funktion im Eindimensionalen betrachten. $\varphi(\mathbf{k})$ ist Erwartungswert der Phase $e^{i\mathbf{k} \cdot \xi}$ mit $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^n$ festem Vektor.

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

$$\langle \xi^m \rangle = \int dx x^m P(x) = \left(-i \frac{\partial}{\partial k} \right)^m \varphi(k) \Big|_{k=0} \quad m = 1, 2, \dots$$

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

$$\varphi(k) = \langle \exp[ik\xi] \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} (ik)^m \langle \xi^m \rangle \quad (1.7)$$

$\varphi(k)$ bestimmt die so genannten *Kumulanten* über:

$$\varphi(k) = \exp \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(ik)^m}{m!} \underbrace{\langle \xi^m \rangle}_* \right] \quad (1.8)$$

Dabei ist $*$ die m -te Kumulante:

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

Diese ist eine geschickte Kombination aller Momente mit Ordnung $m' < m$. Für die ersten Kumulanten gilt:

$$\begin{aligned} \langle \xi^{(0)} \rangle_* &= 0 \\ \langle \xi^{(1)} \rangle_* &= \langle \xi \rangle = \bar{\xi} \\ \langle \xi^{(2)} \rangle_* &= \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2 = \sigma^2 \\ \langle \xi^{(3)} \rangle_* &= \langle \xi^3 \rangle - 3\langle \xi^2 \rangle \langle \xi \rangle + 2\langle \xi \rangle^3 \\ &\vdots \end{aligned}$$

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

Beweis:

Durch Taylorreihenentwicklung um $k = 0$

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

$$\varphi(k) = \exp\left(ik\langle\xi^1\rangle_c - \frac{k^2}{2}\langle\xi^2\rangle_c - \frac{i}{6}\langle\xi^3\rangle_c + \dots\right)$$

$$= 1 + ik\langle\xi^1\rangle_c - \frac{1}{2}k^2(\langle\xi^2\rangle_c + \langle\xi^1\rangle_c^2) - \frac{i}{6}k^3(\langle\xi^3\rangle_c + 3\langle\xi^2\rangle_c\langle\xi^1\rangle_c + \langle\xi^1\rangle_c^3) + \mathcal{O}(k^4)$$

Vergleichen wir nun die k -Ordnungen:

$$\langle\xi^1\rangle_c = \langle\xi\rangle$$

$$\langle\xi^2\rangle_c = \langle\xi^2\rangle - \langle\xi\rangle^2 = \sigma^2$$

$$\langle\xi^3\rangle_c = \langle\xi^3\rangle + 3\langle\xi\rangle^2\langle\xi\rangle - 3\langle\xi^2\rangle\langle\xi\rangle - \langle\xi^3\rangle$$

Kumulanten charakterisieren Wahrscheinlichkeitsdichten präziser als Momente.

Variablentransformationen:

Sei die Zufallsvariable η (m -dimensional) eine Funktion der ξ (N -dimensional), $\mathbf{j} = f(\xi)$, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass η Werte im Intervall $[y, y + dy]$ annimmt, gegeben durch

$$P_m(\mathbf{y}) d^m y = \int d^N x P_N(\mathbf{x}) \quad \text{Integral über Bereich, sodass } y \leq f(x) \leq y + dy$$

$$P_m(y) = \langle\delta(y - f(\xi))\rangle = \int d^N x \delta(y - f(\mathbf{x})) P_N(\mathbf{x})$$

Beispiel: Planck'sche Strahlung

$$\begin{aligned} P(\lambda, T) &= \int_0^\infty d\nu P(\nu, T) \delta\left(\lambda - \frac{c}{\nu}\right) \\ &\stackrel{\lambda' = \frac{c}{\nu}}{=} \int_\infty^0 d\lambda' \frac{-c}{\lambda'^2} P\left(\frac{c}{\lambda'} = \nu, T\right) \delta(\lambda - \lambda') \\ \rightarrow P(\lambda, T) &= \frac{c}{\lambda^2} P\left(\nu = \frac{c}{\lambda}, T\right) \end{aligned}$$

Also gilt die Beziehung:

$$P(\lambda, T) d\lambda = \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| P(\nu, T) \Big|_{\nu = \frac{c}{\lambda}} d\lambda$$

Bemerkung: Bei diskreten Zufallsvariablen wird $\int d^N x$ zur Summe.

Beispiel:

Wir betrachten die Summe $\zeta = f(\xi, \eta) = \xi + \eta$ zweier Zufallsvariablen mit gemeinsamer Wahrscheinlichkeitsdichte $P_2(x, y)$

$$\begin{aligned} P_\zeta(z) = \langle\delta(z - f(\xi + \eta))\rangle &= \int dx dy P_z(x, y) \delta(z - x - y) \\ &= \int dx P(x, z - y) \end{aligned}$$

was zu einer einfachen Bezeichnung der charakteristischen Funktion führt:

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

Dies kann man auch schreiben als:

$$\begin{aligned}\varphi_{\zeta}(k) &= \varphi_{\xi,\eta,2} \left(\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k \\ k \end{pmatrix} \right) \\ \text{wobei} \quad \varphi_{\xi,\eta,2}(\mathbf{k}) &= \int dx dy e^{ik_x x + ik_y y} P_z(x,y)\end{aligned}$$

1.1.2 Normal- und Gauss-Verteilung

Die wichtigste Wahrscheinlichkeitsdichte im eindimensionalen:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\bar{\xi})^2}{2\sigma^2}}$$

Der Grund dafür kommt in 1.1.6

mit zwei Parametern $\langle x \rangle = \bar{\xi}$ (Mittelwert) und $\sigma^2 = \langle (x - \bar{\xi})^2 \rangle$ (Varianz) \rightarrow charakteristische Funktion:

$$\varphi(k) = \exp \left[ik\bar{\xi} - \frac{\sigma^2}{2} k^2 \right]$$

welche durch erste und zweite Kumulante festgelegt ist.

$$\langle \xi^{m \geq 3} \rangle_c = 0$$

1.1.3 Bedingte Wahrscheinlichkeiten und wichtige Formeln

zur Vereinfachung: $N = 2$ bis auf weiteres

[A] Definition

Zwei Zufallsvariablen ξ und η mit gemeinsamer Wahrscheinlichkeitsdichte $P_2(x,y)$ seien gegeben. Unter der Bedingung, dass η den Wert y (angenommen) hat, ist

$$P(x|y) dx$$

\rightarrow die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass ξ Werte in $[x, x + dx]$ annimmt. Dabei muss die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte wiederum erfüllen:

$$\left. \begin{array}{l} i) \quad P(x|y) \geq 0 \\ ii) \quad \int dx P(x|y) = 1 \end{array} \right\} \text{für alle } y$$

Bemerkung: $P(x|y)$ ist Wahrscheinlichkeitsdichte in x für jedes y

Achtung: Jede Wahrscheinlichkeitsdichte ist abhängig von Bedingungen („fairer Würfel“)

[B] Rechenregeln:

Die „marginale Wahrscheinlichkeitsdichte“, dass ξ Werte in $[x, x + dx]$ annimmt, unabhängig davon, welchen Wert y annimmt.

$$P_1(x) = \int dy P_2(x, y) \quad (1.9)$$

Additionssatz

Das Integral geht über alle möglichen Werte von y .

$$P_2(x, y) dx dy = (P_1(y) dy)(P(x|y) dx)$$

Die gemeinsame Wahrscheinlichkeit $P_2(x, y) dx dy$ ist gleich der marginalen Wahrscheinlichkeit W_1 , dass η Werte in $[y, y + dy]$ annimmt (also $P_1(y) dy$), egal welche Werte x hat, multipliziert mit der bedingten Wahrscheinlichkeit, dass ξ Werte in $[x, x + dx]$ annimmt, gegeben, dass η Wert y hat.

$$P_2(x, y) = P(x|y)P_1(y) \quad (1.10)$$

$$\stackrel{\text{aus Symmetrie}}{=} P(y|x)P_1(x)$$

Multiplikationssatz

Aus Additionssatz und Multiplikationssatz folgt „Formel der totalen Wahrscheinlichkeit“

$$P_1(x) = \int dy P_2(x, y)$$

$$P_1(x) = \int dy P(x|y)P_1(y)$$

Dabei geht das Integral über alle möglichen Werte y gewichtet mit marginaler Wahrscheinlichkeit bei y zu sein, egal wo ξ ist, multipliziert mit Bedingung für ξ gegebenen y .

- Ansatzpunkt der Quantenmechanik nach Feynman
- Formel von Bayes

$$P(x|y)P_1(y) = P(y|x)P_1(x)$$

$$P(x|y) = \frac{P(y|x)P_1(x)}{P_1(y)}$$

$$P(x|y) = \frac{P(y|x)P_1(x)}{\int dx P(y|x)P_1(x)}$$

1.1.4 (stochastisch) unabhängige Zufallsvariablen**Definition:**

Es gebe zwei Untermengen von Zufallszahlen ξ_1, \dots, ξ_N mit $1 \leq r \leq N$. Sie heißen

(stochastisch) unabhängig, wenn die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte separiert ist (ein Produkt ist).

$$P_N(x_1 \dots x_N) = P_r(x_1 \dots x_r) P_{N-r}(x_{r+1} \dots x_N)$$

Es folgt dann, dass die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte gleich den marginalen werden.

$$\begin{aligned} P(x_1 \dots x_r | x_{r+1} \dots x_N) &= P_r(x_1 \dots x_r) \\ P(x_{r+1} \dots x_N | x_1 \dots x_r) &= P_{N-r}(x_{r+1} \dots x_N) \end{aligned}$$

Beweis:

$$MS \quad P_N(\mathbf{x}) = P(x_1 \dots x_r | x_{r+1} \dots x_N) P_{N-r}(x_{r+1} \dots x_N)$$

Vergleich und Division durch P_{N-r}

Bemerkung:

Wenn Werte von ξ_1 bis ξ_r nicht von denen von ξ_{r+1} bis ξ_N abhängen, ist Bedingung irrelevant.

1.1.5 Der Zentrale Grenzwertsatz

Die Summe $\zeta_n = \sum_{i=1}^n \xi_i$ von n unabhängigen Zufallsvariablen ξ_1, \dots, ξ_n (d.h. $P_N(\mathbf{x}) = P(x_1) \dots P(x_N)$) 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 deren Wahrscheinlichkeitsdichte für große n eine Gauss-Verteilung wird:

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

mit dem Mittelwert

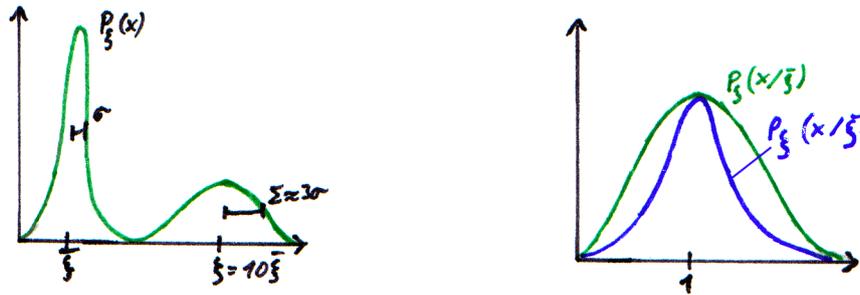
$$\bar{\zeta}_n = \sum_{i=1}^n \bar{\xi}_i$$

und der Varianz

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

Für (zur Vereinfachung) gleichverteilte $\bar{\xi}_i$, also $\xi_i = \bar{\xi}$ und $\sigma_i^2 = \sigma^2$, finden wir also eine sehr enge Verteilung mit verschwindender relativer 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:

$$\text{die relative Streuung: } \frac{\Sigma_n}{|\bar{\zeta}_n|} = \frac{\sqrt{n}\sigma}{n|\bar{\xi}|} \propto \frac{1}{\sqrt{n}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$



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 , also:

$$P_n(\mathbf{x}) = P(x_1)P(x_2) \dots P(x_n)$$

η_n hat die Wahrscheinlichkeitsdichte:

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

wobei der Mittelwert

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

ist und die Varianz

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

Die charakteristische Funktion erfüllt also

$$\begin{aligned} \varphi_{\eta_n}(k) &= \int dy e^{iky} P_{\eta_n}(y) \\ &= \int dy \int d^N x P_N(\mathbf{x}) e^{iky} \delta \left(y - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{\xi}) \right) \\ &= \int dx_1 \dots dx_n P(x_1) \dots P(x_n) \cdot \exp \left[\frac{ik}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{\xi}) \right] \\ &= \left(e^{-\frac{ik}{\sqrt{n}} \bar{\xi}} \cdot \underbrace{\int dx e^{\frac{ik}{\sqrt{n}} x} P_1(x)}_* \right)^n \quad \text{mit charakt. Fkt. von } \xi : * = \varphi_{\xi} \left(\frac{k}{\sqrt{n}} \right) \\ &= \left(e^{-\frac{ik}{\sqrt{n}} \bar{\xi}} \varphi_{\xi} \left(\frac{k}{\sqrt{n}} \right) \right)^n \end{aligned}$$

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

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

so folgt ($\bar{\xi}$ fällt raus):

$$\varphi_\eta(k) = \exp \left[\frac{k^2}{2} \sigma^2 + \mathcal{O} \left(\frac{\langle \xi^3 \rangle_c}{n^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \xrightarrow{n \rightarrow \infty} e^{-\frac{k^2 \sigma^2}{2}}$$

mit der Annahme $\langle \xi^{m \geq 3} \rangle_c < \infty$ mit $(e^\alpha)^n = e^{n\alpha}$.

Mit Fourier-Rücktransformation erhalten wir:

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

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

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

Bemerkung:

- Die Voraussetzungen waren: Unabhängige ξ_i und endliche Mittelwerte bzw. Varianzen, was zu einer Gaussverteilung mit $\bar{\xi}_n \propto n$ und $\Sigma_n^2 \propto n$ führt; d.h. dass 2 Kumulanten also die Wahrscheinlichkeitsdichte P_ξ 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.

Voraussetzung	Phänomenen				
viele kleine Beiträge	✓	✓	⚡	⚡	✓
unabhängig	✓	⚡		⚡	✓
$ \bar{\xi} , r^2 < \infty$	✓	✓			⚡
	reg. Punkt im Phasendiagramm	krit. Punkte $\xi \rightarrow \infty$	BEK Quantengaskondensation	Gravitation	Levy

Bemerkung:

Korrelationslänge ξ : Unterteilung in stochastisch unabhängiger Subvolumina mit Volumen $\propto \xi^3$. ξ ist dabei der Durchmesser der unabhängigen Teilvolumen.

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

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

Die Zeitabhängigkeit ist gegeben durch die Schrödinger-Gleichung für den unitären Zeitentwicklungsoperator U :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0)$$

mit $U(t = t_0, t_0) = 1$

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

In der Vorlesung IK IV 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:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t)\rangle_S = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$$

$$A_S(t) = A_S = A$$

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

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

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

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

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{i}{\hbar} (H A_H - A_H H) + \left(\frac{\partial}{\partial t} A\right)_H = \frac{i}{\hbar} [H, A] + \left(\frac{\partial}{\partial t} A\right)_H$$

$$\Rightarrow A_H(t) = e^{iHt/\hbar} A_S e^{iHt/\hbar}$$

wobei wir $\left(\frac{\partial}{\partial t} A\right)_H = 0$ angenommen haben.

Beispiele:

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

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

Seine Hamilton-Funktion bei drei Freiheitsgraden lautet:

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

zu der Orthonormalbasis

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

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

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

mit der Orthonormalbasis

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

wobei \mathbf{P} der Schwerpunktsimpuls ist.

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

$$H = -\gamma \frac{\hbar}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \mathbf{B}(t)$$

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 und Gemische

A) Erwartungswerte

Der hermitesche Operator A auf \mathcal{H} hat den Erwartungswert $\langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_{nn'} c_n^* c_n \langle \mathbf{n}' | A | \mathbf{n} \rangle$ im reinen Zustand $|\psi\rangle$, für den gilt:

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\mathbf{n}\rangle \in \mathcal{H}$$

Dabei sind die c_n seine Entwicklungskoeffizienten. In einem reinen Zustand lautet der Erwartungswert in Matrixdarstellung:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Sp} A | \psi \rangle \langle \psi | = \text{Sp} A \rho_{\psi}$$

mit dem **Dichteoperator** eines reinen Zustands:

$$\rho_{\psi} := |\psi\rangle \langle \psi|$$

schreibt man:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \text{Sp} A \rho_{\psi}$$

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

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

Durch das Einfügen der dyadischen Eins zwischen dem Operator A und dem Dichteoperator ρ_ψ erhält man:

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

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

Die Spur eines Operators ist definiert als:

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

Es gelten die folgenden Rechenregeln:

a) Die Spur ist invariant unter zyklischer Vertauschung:

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

b) Invarianz unter Basiswechsel:

Geht man zu einer neuen Orthonormalbasis $\{|\tilde{\mathbf{m}}\rangle\}$ mit $|\tilde{\mathbf{m}}\rangle = \sum_{\mathbf{n}} U_{\mathbf{m}\mathbf{n}} |\mathbf{n}\rangle$ 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: $1 = \sum_m |\tilde{\mathbf{m}}\rangle \langle \tilde{\mathbf{m}}|$:

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

Der Term $*$ wird nun hinter die beiden anderen gestellt, so dass $**$ nach vorne rutscht. Mit $\sum_{\mathbf{n}} \langle \tilde{\mathbf{m}}' | U | \mathbf{n} \rangle \langle \mathbf{n} | U^\dagger | \tilde{\mathbf{m}} \rangle = \delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$ folgt weiter:

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

c) Spur und 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:

$$A = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i|$$

C) Definition: Der Dichteoperator eines reinen Zustands ρ erfüllt:

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

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

Beweis:

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

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

$$(\rho_\psi^\dagger)_{n,n'} = \rho_{n',n}^* = \langle \mathbf{n}' | \psi \rangle^* \langle \psi | \mathbf{n} \rangle^* = (\rho_\psi)_{n,n'}$$

Außerdem ist:

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

sowie:

$$\text{Sp}\rho_\psi = \sum_n \langle \mathbf{n} | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{n} \rangle = \sum_n c_n c_n^* = \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

und:

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

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 :

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

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

$$\rho := \sum_{i=1}^I \tilde{p}_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (1.11)$$

lautet der Mittelwert:

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

Durch Einfügen der dyadischen Eins erhält man:

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

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:

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

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

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

Bemerkung:

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

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

E) Eigenschaften von ρ

a) Eigenwerte und Eigenzustände

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

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

Beweis:

$\rho^\dagger = \rho$ hermitesch \rightarrow kann diagonalisiert werden.

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

reine Zustände:

Satz:

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

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

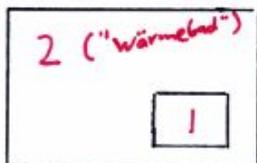
Beweis:

Die Aussagen i)-iii) sind äquivalent, aus $\rho = |n_0\rangle\langle n_0|$ folgt sofort, dass $\text{Sp}\rho^2 = 1$ gilt. Ist nun anders herum $\text{Sp}\rho^2 = 1$, 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 $p_{n_0} = 1$ und $p_n = 0$ sonst gelten muss.

Der reine Dichteoperator ist die Projektion an $|n_0\rangle$ welcher mit der Wahrscheinlichkeit $p_{n_0} = 1$ auftritt. Ein Gemisch (Makrozustand) ist die Summe vieler reiner Zustände mit einer Wahrscheinlichkeit $p_n \neq 0$.

1.2.3 (Un-)abhängige Subsysteme

Subsysteme und reduzierte Dichteoperatoren



\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.

$$\{|\mathbf{n}\rangle\} = \{|n_1 n_2 \dots n_f\rangle\}$$

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

$$\begin{aligned} \{|\mathbf{n}\rangle\} &= \{|\mathbf{n}_1\rangle_1 \otimes |\mathbf{n}_2\rangle_2\} \\ \text{mit } \mathbf{n}_1 &= \begin{pmatrix} n_{11} \\ \vdots \\ n_{1r} \end{pmatrix} \\ \text{und } \mathbf{n}_2 &= \begin{pmatrix} n_{2r+1} \\ \vdots \\ n_{2f} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

eine Orthonormalbasis zu \mathcal{H} .

Beispiel: Zwei Teilchen in einer Box

$$\begin{aligned} \{|k_1 k_2\rangle\} &= \{|k_1\rangle_1 |k_2\rangle_2\} && \text{wie für zwei nicht wechselwirkende Teilchen} \\ \langle \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{r}} e^{ik_1 r_1} && \text{ebene Welle} \end{aligned}$$

Operator, der nur auf \mathcal{H}_1 wirkt: z.B. $T_1 = \frac{1}{2m} p_n^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2$: kinetische Energie von r_1 .
 Operator der auf \mathcal{H} wirkt, z.B. $H = T_1 + T_2 + V_1(r_1 - r_2)$

Definition:

Der reduzierte Dichteoperator ρ_1 auf \mathcal{H}_1 :

$$\rho_1 = \text{Sp}_2 \{\rho\} = \sum_{\mathbf{n}_2} \langle \mathbf{n}_2 | \rho | \mathbf{n}_2 \rangle_2$$

(Absummieren von \mathcal{H}_2 gewichtet auf \mathcal{H}_1)

[A] Subsysteme und reduzierte Dichteoperatoren

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

$$\begin{aligned} \rho &= |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} c_{\mathbf{n}}^* c_{\mathbf{n}'} |\mathbf{n}'\rangle\langle\mathbf{n}| \\ &= \sum_{n_1 n'_1 n_2 n'_2} c_{n_1 n_2}^* c_{n'_1 n'_2} |\mathbf{n}'_1\rangle_1 |\mathbf{n}'_2\rangle_2 \langle \mathbf{n}_1 |_1 \langle \mathbf{n}_2 |_2 \end{aligned} \quad (*)$$

mit $\sum_{\mathbf{n}} |c_{\mathbf{n}}|^2 = 1$. Damit folgt der reduzierte Dichteoperator:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \text{Sp}_2 \{\rho\} = \sum_{\mathbf{n}'_2} \langle \mathbf{n}'_2 | \rho | \mathbf{n}'_2 \rangle_2 = \sum_{n_1, n'_1} |\mathbf{n}'_1\rangle_1 \langle \mathbf{n}_1 |_1 \frac{\sum_{n_2} c_{n_1 n_2}^* c_{n'_1 n_2}}{\rho_{1n_1 n'_1}} \\ \rho_1 &= \sum_{n_1 n'_1} \rho_{1n_1 n'_1} |\mathbf{n}'_1\rangle\langle\mathbf{n}_1| \end{aligned}$$

Behauptung:

Der Mittelwert $\langle A_1 \rangle = \text{Sp} \rho A_1$ eines beliebigen Operators A_1 , der nur auf \mathcal{H}_1 wirkt, d.h.

$$\begin{aligned} A_1 |\mathbf{n}\rangle &= (A_1 |\mathbf{n}_1\rangle_1) |\mathbf{n}_2\rangle_2 \\ &= \sum_{\mathbf{n}'_1} {}_1\langle \mathbf{n}'_1 | A_1 |\mathbf{n}_1\rangle |\mathbf{n}'_1\rangle_1 |\mathbf{n}_2\rangle_2 \end{aligned}$$

kann mit dem reduzierten Dichteoperator ρ_1 gebildet werden.

$$\langle A_1 \rangle = \text{Sp}_1 \{ \rho_1 A_1 \}$$

Beispiel: Zwei Teilchen in einer Box:

$|\psi\rangle$ sei der Grundzustand von H mit $|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} |\mathbf{k}_1\rangle_1 |\mathbf{k}_2\rangle_2$ mit $c_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} = {}_1\langle \mathbf{k}_1 | {}_2\langle \mathbf{k}_2 | \psi \rangle$ als Fourierkoeffizienten.

Behauptung:

Z.B. kann der Mittelwert von $T_1 = \frac{p_1^2}{2m}$ mit dem reduzierten Dichteoperator ρ_1 berechnet werden, wo Teilchen Zwei nicht explizit eingeht.

Beweis:

$$\begin{aligned} \langle A_1 \rangle &= \text{Sp} \rho A_1 = \sum_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2 \mathbf{n}'_1 \mathbf{n}'_2} {}_1\langle \mathbf{n}_1 | {}_2\langle \mathbf{n}_2 | \rho |\mathbf{n}'_2\rangle_2 |\mathbf{n}'_1\rangle_1 {}_1\langle \mathbf{n}'_1 | A_1 |\mathbf{n}_1\rangle_1 \underbrace{{}_2\langle \mathbf{n}'_2 | {}_2\langle \mathbf{n}_2 |}_{=\delta_{\mathbf{n}_2 \mathbf{n}'_2}} \\ &= \sum_{\mathbf{n}_1 \mathbf{n}'_1} {}_1\langle \mathbf{n}_1 | \left(\sum_{\mathbf{n}_2} {}_2\langle \mathbf{n}_2 | \rho |\mathbf{n}_2\rangle_2 \right) |\mathbf{n}'_1\rangle_1 {}_1\langle \mathbf{n}'_1 | A_1 |\mathbf{n}_1\rangle_1 \\ &= \sum_{\mathbf{n}'_1 \mathbf{n}_1} {}_1\langle \mathbf{n}_1 | \rho_1 |\mathbf{n}'_1\rangle_1 {}_1\langle \mathbf{n}'_1 | A_1 |\mathbf{n}_1\rangle_1 \\ &= \sum_{\mathbf{n}_1} {}_1\langle \mathbf{n}_1 | \rho_1 A_1 |\mathbf{n}_1\rangle_1 \\ &= \text{Sp}_1 \{ \rho_1 A_1 \} \end{aligned}$$

Bemerkung:

- Für einen beliebigen Operator A , der nur auf Subsystem \mathcal{H}_1 wirkt, kann Mittelwert ohne Wissen über Subsystem 2 bestimmt werden, falls ρ_1 bekannt ist.
- Allerdings enthält $\rho_1 = \text{Sp}_2 \{ \rho \}$ nicht die nötige Information, um ρ zu reproduzieren.

[B] Unabhängigkeit und Gemische**Definition:**

Zwei Subsysteme eines quantenmechanischen Systems heißen *unabhängig*, wenn $\rho = \rho_1 \otimes \rho_2$ gilt (d.h. wenn der Dichteoperator des gesamten Systems sich aus dem Tensorprodukt der reduzierten Dichteoperatoren der beiden Subsysteme zusammensetzt.)

Das bedeutet für die Matrixdarstellung von ρ :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n} | \rho | \mathbf{n}' \rangle &= {}_1\langle \mathbf{n}_1 | {}_2\langle \mathbf{n}_2 | \rho_1 \otimes \rho_2 |\mathbf{n}'_1\rangle_1 |\mathbf{n}'_2\rangle_2 \\ &= {}_1\langle \mathbf{n}_1 | \rho_1 |\mathbf{n}'_1\rangle_1 \otimes {}_2\langle \mathbf{n}_2 | \rho_2 |\mathbf{n}'_2\rangle_2 \end{aligned}$$

Für einen reinen Zustand $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ von oben bedeutet dies:

$$c_n = c_{n_1 n_2} = c_{n_1}^{(1)} c_{n_2}^{(2)}$$

Satz:

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

Beweis:

$$\begin{aligned} \rho_{1n_1 n'_1} &= \sum_{n_2} c_{n_1}^{(1)} c_{n'_1}^{(1)} \underbrace{\sum_n |c_{n_2}^{(2)}|^2}_{=1 \text{ wegen Normierung}} \\ \Rightarrow \rho_1 &= \sum_{n_1 n'_1} |\mathbf{n}'_1\rangle_1 \langle \mathbf{n}_1| c_{n_1}^{(1)} c_{n'_1}^{(1)} \\ &= |\psi_1\rangle_1 \langle \psi_1| \end{aligned}$$

mit $|\psi_1\rangle_1 = \sum_{n_1} c_{n_1}^{(1)} |\mathbf{n}_1\rangle_1$

Bemerkung:

Wechselwirkungen zwischen dem Subsystem zwingen aber (fast immer), dass der reduzierte Dichteoperator ρ_1 zu einem Gemisch gehört.

Zu zeigen ist die Behauptung

$$\text{Sp}_1 \rho_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad \rho = \rho_1 \otimes \rho_2$$

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

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

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

$$\rho = \sum_{n n'} p_n \left(c_{n'}^{(n)} \right)^* \left(c_n^{(n)} \right) |\mathbf{n}\rangle\langle \mathbf{n}'|$$

Geht man damit in die Definition des reduzierten Dichteoperators:

$$\rho_1 = \text{Sp}_2 \rho = \sum_{n_2} \langle \mathbf{n}_2|_2 \rho |\mathbf{n}_2\rangle_2$$

so erhält man für ρ_1 :

$$\rho_1 = \sum_{n n_1 n'_1} p_n |\mathbf{n}_1\rangle_1 \langle \mathbf{n}'_1|_1 \sum_{n_2} \left(c_{n'_1 n_2}^{(n)} \right)^* c_{n_1 n_2}^{(n)}$$

Da ρ_1 rein sein soll, muss natürlich auch gelten: $\rho_1 = |\psi\rangle_1\langle\psi|_1$.

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

$$\begin{aligned}\rho_1 &= |\mathbf{n}_1^0\rangle_1\langle\mathbf{n}_1^0|_1 \\ 0 &= \sum_{n, n_2} \rho_n \left(c_{\mathbf{n}_1' n_2}^{(n)} \right)^* c_{\mathbf{n}_1^0 n_2}^{(n)} \quad \text{für } \mathbf{n}_1 \neq \mathbf{n}_1^{(0)} \neq \mathbf{n}_1'\end{aligned}$$

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

$$\sum_{n, n_2} P_n |c_{\mathbf{n}_1' n_2}^{(n)}|^2 = 0$$

was bedeutet, dass $c_{\mathbf{n}_1' n_2} = 0$ für alle \mathbf{n}_2 und $\mathbf{n}_1 \neq \mathbf{n}_1^0$. Damit erhält der Dichteoperator die folgende Darstellung:

$$\begin{aligned}\rho &= \sum_n \sum_{n_2, n_2'} \rho_n \left(c_{\mathbf{n}_1^0 n_2'}^{(n)} \right)^* \cdot c_{\mathbf{n}_1^0 n_2}^{(n)} |\mathbf{n}_1^0\rangle_1 |\mathbf{n}_2\rangle_2 \langle\mathbf{n}_1^0|_1 \langle\mathbf{n}_2'|_2 \\ &=: \underbrace{|\mathbf{n}_1^0\rangle_1\langle\mathbf{n}_1^0|_1}_{\text{reiner Zustand auf } \mathcal{H}_1} \otimes \rho_2 =: \rho_1 \otimes \rho_2\end{aligned}$$

1.2.4 Von-Neumann-Gleichung

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle\psi(t)| = \frac{i}{\hbar} \langle\psi(t)| H(t)$$

zu

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

In * wurde die Produktregel verwendet.

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho(t)] \quad (1.12)$$

von-Neumann-Gleichung

Bemerkung:

- Wenn $\rho = \rho(H) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\rho = 0$ (\rightarrow Erhaltungsgröße) weil eine Funktion des Hamiltonoperators mit diesem kommutiert.

$$\frac{d}{dt}\rho(H) = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho(H)] = 0$$

- 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 gewöhnlicher (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.

1.3 Klassische Statistik

1.3.1 Der Phasenraum, Phasenraumverteilungsfunktion

Dem klassischen Makrozustand eines N-Teilchen-Systems wird eine Wahrscheinlichkeitsdichte (Phasenraumverteilungsfunktion) d.h. eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \rho(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) = \rho(\Gamma_N) \quad \text{Phasenraumpunkt}$$

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 in Phasenraumvolumenelement $\prod_{i=1}^N d^3r_i d^3p_i$ um den Punkt $\Gamma_N = \{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}$ 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:

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma_N \rho(\Gamma_N) A(\Gamma_N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \prod d^3r d^3p \rho(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}) A(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}) = \text{Sp} \rho A \quad (1.13)$$

Bemerkung:

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

$$\rho_{\text{mikro}} = h^{3N} N! \prod_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i(t))$$

wobei die $\mathbf{r}_i(t)$ und $\mathbf{p}_i(t)$ der Trajektorie des i -ten Teilchens entspricht. Das $N!$ ist ein Permutationsfaktor, dass das i -te Teilchen im Phasenraum $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ annimmt. \mathbf{r}_i und p_i sind

Dummy-Integrationsvariablen im Phasenraum (Koordinaten). In diesem Fall ist der Mittelwert einer beliebigen Funktion im Phasenraum:

$$\langle A \rangle = A(\{\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)\})$$

Ausgewertet an Ort und Impuls des Teilchens.

Bemerkung:

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

1.3.2 Liouville-Theorem und Liouville-Gleichung

Die Bewegung der Teilchen folgt aus den Hamilton-Gleichungen

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \quad i = 1, \dots, N$$

Die Zeitentwicklung eines Makrozustandes setzt sich zusammen aus

- a) der Zeitabhängigkeit des Phasenraumvolumenelementes ($d\Gamma_N(t)$)
- b) der Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho = \rho(t)$

zu a) weil beide Faktoren die Wahrscheinlichkeit, einen Mikrozustand zu beobachten, beeinflussen.

Das Liouville-Theorem sagt nun aus, dass das Phasenraumvolumenelement zeitlich konstant ist unter den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen.

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

Beweis:

$$d\Gamma_N(t) = \underbrace{J(t)}_* \underbrace{d\Gamma_N(t_0)}_{**}$$

* ist die Jacobi-Determinante und ** das Start-Volumenelement $\prod_{i=1}^N d^3 r_i^{(0)} d^3 p_i^{(0)}$
Um dies zu beweisen, schauen wir uns die Jacobi-Determinante der Variablentransformation an:

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

Hier erhalten wir aus den Anfangswerten die Lösung der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen. Die Behauptung ist nun:

$$J = \frac{\partial(\{\mathbf{r}(t)\}, \{\mathbf{p}(t)\})}{\partial(\{\mathbf{r}(t_0)\}, \{\mathbf{p}(t_0)\})} \equiv 1 = \begin{vmatrix} \frac{\partial r(t)}{\partial r_0} & \frac{\partial p(t)}{\partial t_0} \\ \frac{\partial r(t)}{\partial p_0} & \frac{\partial p(t)}{\partial p_0} \end{vmatrix}$$

Den Beweis hierzu führen wir zur Vereinfachung im Eindimensionalen:

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

und mit den Gleichungen

$$r(t) = r_0 + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{r_0, p_0} \cdot t + \mathcal{O}(t^2)$$

$$p(t) = p_0 - \left. \frac{\partial H}{\partial q} \right|_{r_0, p_0} \cdot t + \mathcal{O}(t^2)$$

folgt:

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

Daraus folgt mit $J(t=0) = 1$ die Aussage $J(t) = 1$, was zu beweisen war. Also:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d}{dt} J(t) = 0 \\ J(t=0) = 1 \end{array} \right\} J(t) = 1$$

Bemerkung:

Der Grund, Statistische Physik im Phasenraum zu verwenden, ist die Zeitunabhängigkeit des Phasenraumvolumenelementes $d\Gamma_N(t) = d\Gamma_N \rightarrow$ Die Interpretation von ρ als inkompressible Flüssigkeit wird nahegelegt.

zu b): **Die Liouville-Gleichung:**

Die Wahrscheinlichkeitsdichte erfüllt mit der Hamilton-Funktion (Poisson-Klammer):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \{H, \rho\} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}_i}$$

Beweis:

Wenn $\rho = \rho(H)$ gilt wieder $\frac{d}{dt} \rho(H) = 0$ (ρ Konstante der Bewegung). Wieder liegt ein umgekehrtes Vorzeichen vor zur Bewegungsgleichung einer gewöhnlichen Funktion A im Phasenraum $\frac{d}{dt} A = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t}$

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 $\boldsymbol{\mu}_j$. In externen magnetischen Feldern (hier $\mathbf{B} \propto \hat{z}$ -Achse) richten sich diese aus und weisen eine makroskopische Magnetisierung $\langle \mathbf{M} \rangle$ auf. Beobachtungen sind:

- Die magnetische Suszeptibilität, definiert durch $\chi_m = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \right|_{B=0}$ ist $\xi_m = \frac{M_c^2}{k_B T}$. Mit der Curiekonstanten M_c^2 . Diese Formel wurde aus experimentellen Befunden abgeleitet.

- Die Curie-Konstante ist positiv und lässt sich schreiben als

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

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

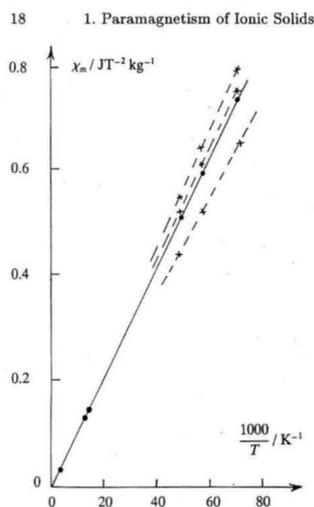


Fig. 1.1. Magnetic susceptibility of $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a function of the reciprocal temperature. The meaning of the dashed lines will be discussed in § 1.4.6. Laboratory thermometers based on measurements of the susceptibility of a known paramagnetic material placed within the experimental cell are commonly used

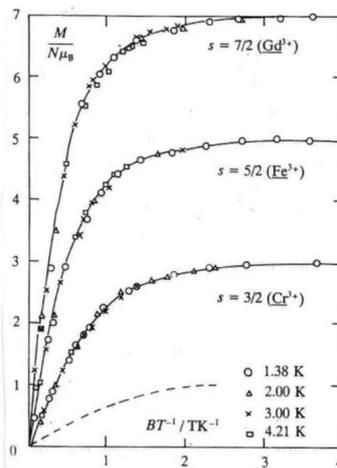


Fig. 1.4. The magnetization as function of the field and of the temperature for various paramagnetic salts: Brillouin curves

Unsere zentrale Annahme ist: Die magnetischen Momente wechselwirken nicht untereinander. Deshalb nehmen dieses Problem wir als Beispiel für unabhängige Zufallsvariablen.

1.4.2 Der kanonische Dichteoperator

[A] Statistische Systeme im thermischen Gleichgewicht

Das folgende System sei im thermodynamischen Gleichgewicht und willkürlich in zwei Subsysteme unterteilt. Wir betrachten die erhaltene Gesamtenergie (verteilt auf beiden Seiten). Sie lautet:

$$E_{\text{ges}} = \underbrace{E_1}_* + \underbrace{E_2}_{**} + \underbrace{U_{\text{ww}}}_{***}$$

- *: Wechselwirkung der Teilchen in Volumen 1,
- ** : Wechselwirkung der Teilchen in Volumen 2,
- * * * : Wechselwirkung von Teilchen aus 1 mit Teilchen aus 2.

Die Energien in den Subsystemen kommen von den systeminternen Wechselwirkungen. Die Wechselwirkung der beiden Subsysteme funktioniert natürlich nur über die Grenzschicht. Daraus gilt für große Volumina:

$$U_{\text{ww}} \propto V^{\frac{2}{3}}$$

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

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

- i) wenn wir postulieren für große V
- ii) Subsysteme werden unabhängig (Kopplung $U_{\text{ww}} \rightarrow 0$), $\rho = \rho_1 = \rho_2$ sind die selben Funktionen, da Unterteilung willkürlich war
- iii) ρ_i (Dichteoperator) ist Funktion der einzigen Erhaltungsgröße Energie

$$\stackrel{i-iii)}{\implies} \quad \rho(E) = \rho(E_1)\rho(E_2)$$

geben kanonischen Dichteoperator als eindeutige Lösung

$$\rho_\beta(E) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E} \quad (1.14)$$

Dies ist die eindeutige Lösung mit der Normierung

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

und der unbestimmte Parameter kann aus dem z.B. gegebenen Mittelwert $\langle E \rangle$ bestimmt werden, also

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

[B] Verteilung der Mikrozustände

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

$$\begin{aligned} \rho(\beta) &= \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H} && \text{kanonischer Dichteoperator} \\ Z(\beta) &= \text{Spe}^{-\beta H} && \text{Normierung} \end{aligned}$$

In Matrix-Darstellung sieht das folgendermaßen aus:

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

und berücksichtigt man die Eigenwertgleichung mit Eigenniveaus

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

folgt daraus:

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

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

Damit erhalten wir für den Mittelwert:

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

→ $\langle E \rangle$ kann von $Z(\beta)$ durch Differentiation gewonnen werden.

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

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

Der Hamiltonoperator lautet:

$$H = \sum_{i=1}^N \mu_B B \hat{\sigma}_{z,i}$$

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 für unabhängige Spins:

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

mit der Abkürzung $\epsilon = \frac{\mu_B B}{k_B T} = \beta \mu_B B$, welche das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie entspricht. Die Zustandssumme $Z(\beta) = \text{Spe}^{-\beta H}$ in Matrixdarstellung lässt sich schreiben als

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

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

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

mit

$$Z_1 = \sum_{\sigma_i=-1}^1 \langle \sigma_i | e^{-\epsilon \sigma_{z,i}} | \sigma_i \rangle_i$$

Zustandsumme eines einzelnen Spins Z_1 . Die gesamte Zustandssumme ist das Produkt von Zustandssummen der einzelnen N Freiheitsgrade, wenn diese unabhängig mit identischen Subsystemen sind. Hier haben wir:

$$Z_1 = e^{-\epsilon} + e^{+\epsilon} = 2 \cosh \epsilon$$

Bemerkung:

- $Z = Z_1^N$ gilt allgemein für N unabhängige und identische Freiheitsgrade
- klassische Wahrscheinlichkeit dafür, dass Spin \uparrow oder \downarrow zeigt:

$$p_1(\sigma_i = \pm 1) = \frac{1}{e^{+\epsilon} + e^{-\epsilon}} e^{\mp \epsilon}$$

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.

Dieses Modell ist äquivalent zu N (unfairen) Münzwürfen.

[B] Messgrößen

(i) Die mittlere Energie ist:

$$\begin{aligned}
E = \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^N = N \mu_B B \cdot \frac{e^{-\epsilon} - e^{+\epsilon}}{e^{-\epsilon} + e^{+\epsilon}} \\
&= N \mu_B \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln(e^{-\epsilon} + e^{\epsilon}) \\
&= \frac{N}{Z_1} \text{Sp}_i \frac{\epsilon}{\beta} \sigma_{z,i} \cdot e^{-\epsilon \sigma_{z,i}} = \text{Sp} \rho_\beta H
\end{aligned}$$

(ii) Die mittlere Magnetisierung lässt sich ebenso bestimmen:

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

also ist

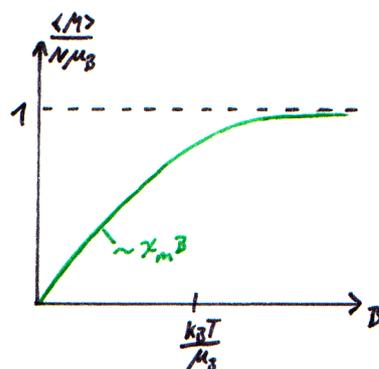
$$\langle M \rangle = \frac{\partial}{\partial B} \frac{1}{\beta} \ln Z$$

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

$$\langle M \rangle = N \mu_B \frac{2\epsilon}{2} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \doteq N \mu_B^2 \frac{B}{k_B T} + \dots \quad \epsilon = \beta \mu_B B$$

und sie lässt sich bestimmen zu

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



Dies nennt man das Curie-Gesetz.

(iv) Gibbs'sche Entropieformel

$$\begin{aligned}S &:= -k_B \text{Sp} \rho \ln \rho_\beta \quad \text{mit} \quad \rho_\beta = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H} \\ &= -k_B \text{Sp} \rho_\beta (-\ln Z - \rho H)\end{aligned}$$

$$S = k_B \ln Z(\beta) + \frac{1}{T} \langle E \rangle \quad (1.15)$$

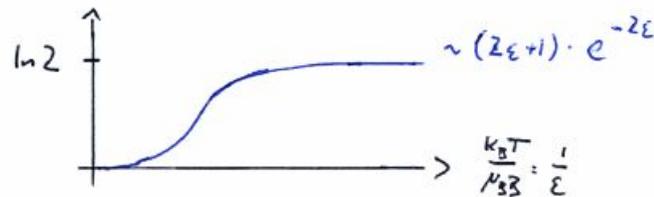
Allgemeine Formel der Entropie in kanonischer Gesamtheit:

$$\begin{aligned}\frac{S}{k_B} &= N \ln Z_1 + N \underbrace{\frac{\mu_B B}{k_B T}}_\epsilon \frac{e^{-\epsilon} - e^\epsilon}{e^{-\epsilon} + e^\epsilon} \\ &= N \left(\ln(e^{-\epsilon} + e^\epsilon) - \frac{e^{-\epsilon}}{e^{-\epsilon} + e^\epsilon} \ln e^{-\epsilon} - \frac{e^\epsilon}{e^{-\epsilon} + e^\epsilon} \ln e^\epsilon \right)\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{S}{Nk_B} &= -\frac{e^\epsilon + e^{-\epsilon}}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}} \ln \frac{1}{e^{-\epsilon} + e^\epsilon} - \frac{e^{-\epsilon}}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}} \ln e^{-\epsilon} - \frac{e^\epsilon}{e^{-\epsilon} + e^\epsilon} \ln e^\epsilon \\ &= -\left[\frac{e^\epsilon}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}} \ln \frac{e^\epsilon}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}} + \frac{e^{-\epsilon}}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}} \ln \frac{e^{-\epsilon}}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}} \right] \end{aligned}$$

Damit haben wir die Eigenwertdarstellung von S zu einem Spin, der mit der Wahrscheinlichkeit $p_1(\sigma_i = \pm 1) = \frac{e^{\pm\epsilon}}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}}$ in Richtung up $p(+1)$ bzw. down $p(-1)$ 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 $\exp\left[-\frac{1}{x}\right]$ nicht als Taylor-Reihe entwickeln lässt- $\frac{S}{k_B N}$ verhält sich in diesem Bereich wie $\exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right]$. Solches Verhalten tritt immer auf bei endlichen Energieabständen $\Delta E = 2\mu_B B$ der angeregten Zustände über dem Grundzustand.

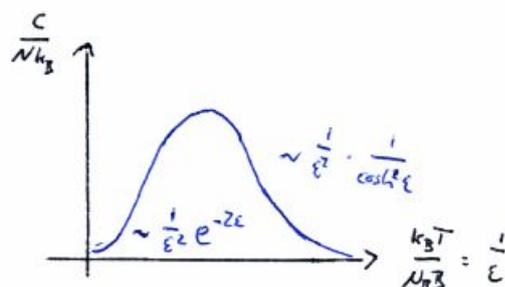
(v) spezifische Wärme

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:

$$C(T, B, N) := \frac{\partial E(T, B, N)}{\partial T} \tag{1.16}$$

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

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 argumentiert, welcher hier angewendet werden kann, da die Energie eine additive Größe ist.)

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 $\frac{C}{N k_B}$ im zweiten Grenzfall wird beim *paramagnetischen Kühlen* verwendet.

(vi) Energiefluktuationen

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$$

Varianz der Energiefluktuationen ist ein Maß der Energieschwankungen durch thermische Ankopplung an ein Wärmebad (welches $T = \text{fest}$, aber E fluktuierend hält).

Behauptung:

$$C(T, B, N) = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial E(T, B, N)}{\partial T} = T \frac{\partial S(T, B, N)}{\partial T} = \frac{\langle \delta E^2 \rangle}{k_B T^2} = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

Also:

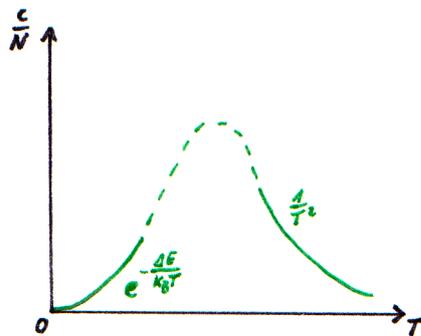
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \ln Z(\beta) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \\ &= k_B T^2 \cdot C(T, B, N) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z(\beta)}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

und

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

Bemerkung:

- C misst also die Varianz der Energiefluktuation in der kanonischen Gesamtheit.
- $C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \geq 0$
- $C \propto \langle \delta E^2 \rangle$ erklärt Bedeutung der spezifischen Wärme
- Zentraler Grenzwertsatz begründet $C \propto \langle \delta E^2 \rangle \propto N$ Extensivität von C



$$\Delta E = E_1 - E_0$$

(vii) Magnetisierungsfluktuationen

$$\begin{aligned} \langle \delta M^2 \rangle &= \langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle \quad \text{mit} \quad M = -\mu_B \sum_{i=1}^N \hat{\sigma}_i \\ &= k_B T \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \end{aligned}$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial B} \langle M \rangle &= \frac{\partial}{\partial B} \frac{1}{Z(\beta)B} \text{Sp} M e^{\overbrace{\beta B M}^{=-\beta H}} \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \langle M \rangle + B \langle M^2 \rangle \\ &= \beta \langle \Delta M^2 \rangle \end{aligned}$$

Bemerkung:

Das Ergebnis bei $B = 0$:

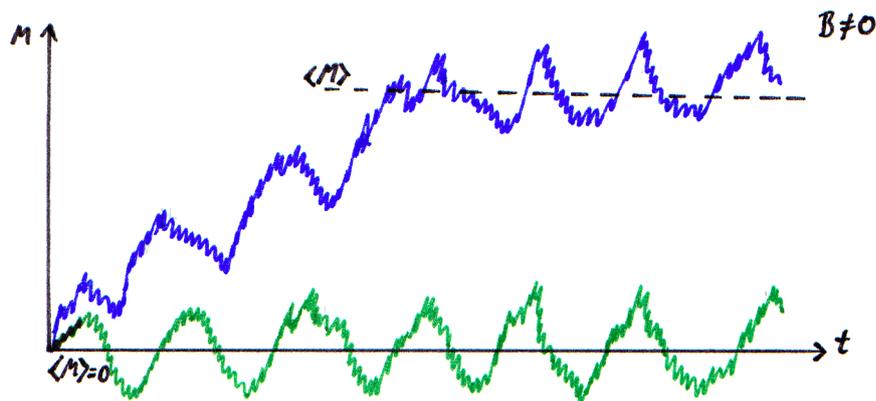
$$\left. \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \right|_{B=0} = \chi_m = \left. \frac{\langle \delta M^2 \rangle}{k_B T} \right|_{B=0} = \frac{1}{k_B T} N \mu_B^2$$

d.h.

$$\begin{aligned} \Delta \langle M \rangle &= \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial b} \Delta B + \mathcal{O}(\Delta B^2) \\ &= \left. \frac{\langle \delta M^2 \rangle}{k_B T} \right|_{B=0} \Delta B + \mathcal{O}(\Delta B^2) \end{aligned}$$

ist ein Ergebnis der „*Theorie der linearen Antwort*“:

Änderungen von $\langle M \rangle$ wenn kleine Störung (d.h. δB klein) angelegt wird, ist proportional zur Varianz von Magnetisierungsfluktuationen im Gleichgewicht ohne externem **B**-Feld



$\langle \delta M^2 \rangle \propto N$ folgt aus zentralem Grenzwertsatz

$\langle \delta M^2 \rangle = N \langle \delta \mu_1^2 \rangle$ (Varianz eines einzelnen Spins)

→ belegt, dass Spins nicht wechselwirken (unabhängige Spins)

[C] Diskussion und Thermodynamik

(i) Zusammenhang zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik

Statistische Mechanik: zentrale Größe an diesem Beispiel Zustandssumme $Z(T, B, N)$

Thermodynamik: zentrale Größe ist das Gibbs'sche Potential $F(T, B)$, d.h. freie Energie in kanonischer Gesamtheiten

$$\Rightarrow \underbrace{F(T, B)}_{\text{Thermodynamik}} = \underbrace{-k_B T \ln Z(T, B)}_{\text{Stat. Mechanik}}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(T, B)}{\partial B} &= -\langle M \rangle = -M(T, B) \\ \frac{\partial F(T, B)}{\partial T} &= -k_B \ln Z + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= -k_B \ln Z - \frac{\langle E \rangle}{T} \\ &= -S(T, B) = k_B \text{Sp} \rho_\beta \ln \rho_\beta \end{aligned}$$

Es folgt also das totale Differential von F

$$dF = -S dT - M dB \quad \text{freie Energie, Gibbs'sches Potential}$$

Energieerhaltung: stellen totales Differential auftretenden

$$d\langle E \rangle = -d(\langle M \rangle B) = - \underbrace{\langle M \rangle dB}_{\substack{\delta W = \text{Arbeit an der} \\ \text{Probe durch} \\ \text{Änderung von} \\ \text{externem} \\ \text{Magnetfeld}}} - \underbrace{B d\langle M \rangle}_{\substack{\delta Q = \text{Wärme als} \\ \text{Änderung der} \\ \text{Verteilung der} \\ \text{Momente}}}$$

Änderung der inneren Energie bei $T = \text{fest}$.

$$\Rightarrow dE = \delta W + \delta Q$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Berechnung von δQ mit kanonischem Dichteoperator (reversibler Prozess nahe dem thermischen Gleichgewicht) gibt

$$\begin{aligned}\delta Q &= -B d \left(\frac{1}{Z} \text{Sp} M e^{\beta B M} \right) \quad \beta = \text{fest}, B = \text{fest} \\ &= B \langle M \rangle d \ln Z - \frac{k_B T}{Z} d \text{Sp} (\ln e^{\beta B M}) e^{\beta B M} \\ &= -k_B T d \text{Sp} \rho_\beta \ln \rho_\beta \\ &\Rightarrow \quad \delta Q = T dS\end{aligned}$$

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Reversible Wärmeänderung $\delta Q = T dS$ entspricht Entropieänderung

(ii) Gibbs'sche Fundamentalform

In der Thermodynamik postuliert als Zusammenhang von Energie und Entropie (und weiter den extensiven Variablen)

$$S = S(E) \quad (\text{oder } E = E(S))$$

mit Gibbs'scher Fundamentalform

$$dS = \frac{1}{T} dE + \dots \quad \text{weitere Terme ignoriert}$$

Also ist $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ die Definition der Temperatur.

Der Weg von $S(T)$ bzw. $F(T)$ zu $S(E)$ geht über die Legendre-Transformation

$$-\beta F(T) + \beta \langle E \rangle = \ln Z(\beta) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) = \frac{S(E)}{k_B}$$

Explizit im Curie-Modell:

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

also

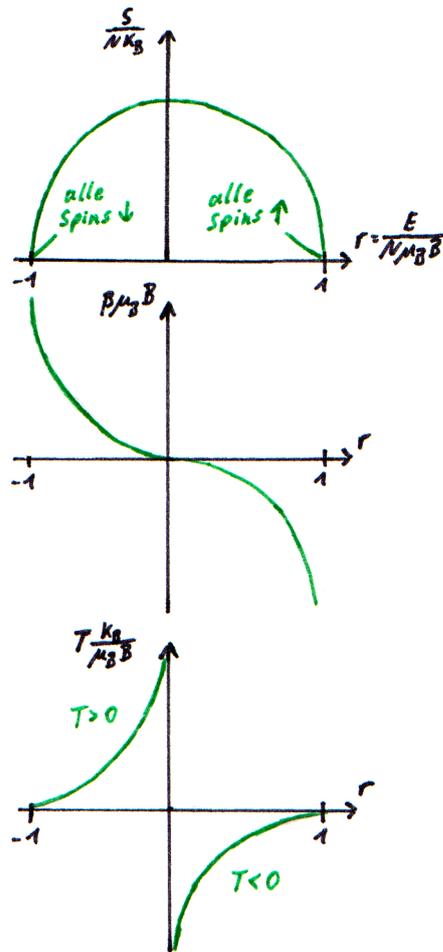
$$p_1(\sigma_i = \pm 1) = \frac{e^\epsilon}{e^\epsilon + e^{-\epsilon}} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{E}{N \mu_B B} \right) = \frac{1 \pm r}{2} \quad \text{mit } r = \frac{E}{\mu_B B N}$$

Somit folgt (aus $S = -k_B N [p_1(+) \ln p_1(+) + \dots]$):

$$\Rightarrow \quad \frac{S}{k_B N} = \frac{1+r}{2} \ln \frac{2}{1+r} + \frac{1-r}{2} \ln \frac{2}{1-r} \quad (1.17)$$

Daraus folgt nun:

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

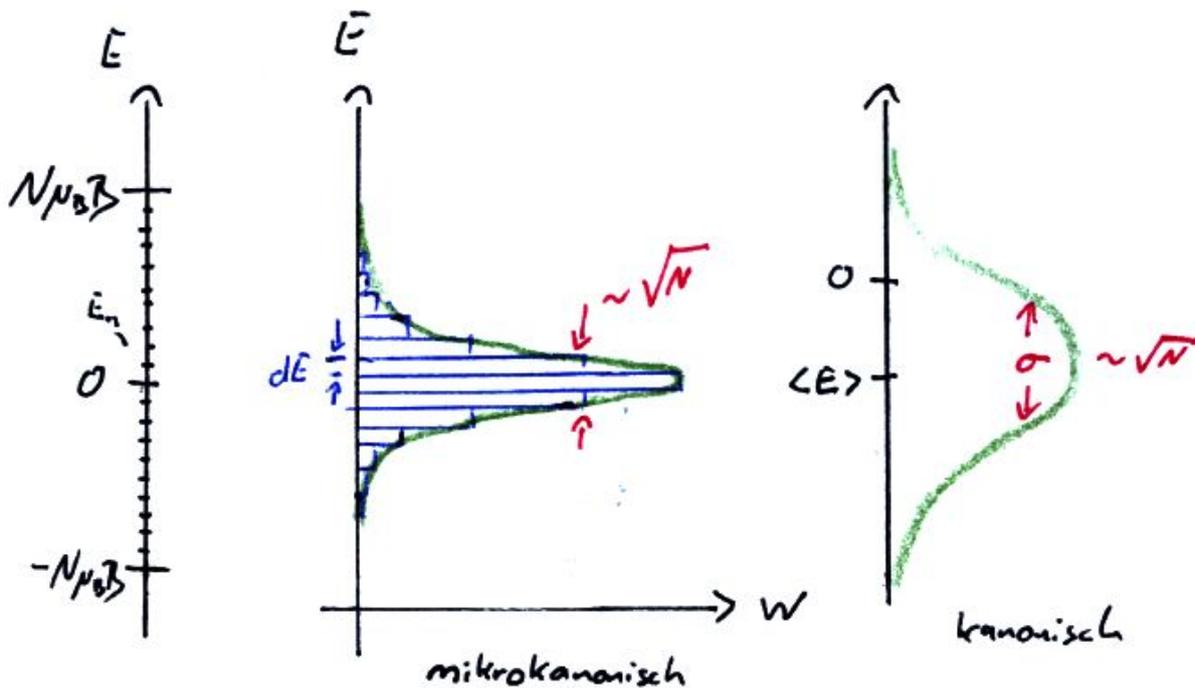
**Bemerkung:**

- Für $|E| < N\mu_B B$ wird also $S \approx k_B \ln 2^N$. Dabei ist 2^N die Gesamtzahl aller möglichen Einstellungen.
- S misst also die Anzahl der möglichen Mikrozustände (das sind die möglichen Einstellungen), d.h. S ist ein Maß für die Unordnung des Systems.

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.



Zur Abbildung:

Spins mikrokanonisch und kanonisch

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 Spins mikrokanonisch und kanonisch

1.4.4 Das Mikrokanonische klassische monoatomare ideale Gas

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

$$H(\Gamma_N) = E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad \rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$$

beschreiben (mit klassischer Liouville-Gleichung) in mikrokanonischer Gesamtheit, wo E fest angenommen wird, weil das System isoliert ist.

1.4.5 Mikrokanonischer Dichteoperator / Wahrscheinlichkeitsdichte

Das System sei isoliert, sodass die (enthaltene) Energie nicht fluktuiert $\rho_m(E, E_n)\Delta E$ sei die Wahrscheinlichkeit, dass das System einen, der sehr vielen Mikrozustände mit einer Verteilung auf Energien E_n annimmt, die zu einer gesamten Energie im Bereich $[E - \Delta E, E]$ führt. In Unkenntnis weiterer Aspekte der Mikrozustände postulieren wir deren „gleiche a priori Wahrscheinlichkeit“.

Jeder Mikrozustand, der zu einer Gesamtenergie im Bereich $[E - \Delta E, E]$ führt, tritt mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf, sodass die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte liefert:

$$\rho_m = \rho_m(E, E_n) = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{für } E_n \in [E - \Delta E, E] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

mit $W(E, \Delta E)$ gleich der Anzahl möglicher Mikrozustände, mit Gesamtenergie in $[E - \Delta E, E] = \text{Sp1}$ mit der Einschränkung auf $E - \Delta E \leq E_n \leq E$.

Bei weiteren Parametern in H wird

$$W = W(E, \Delta E, N, \Delta N, V, \Delta V, \dots)$$

Klassisch wird W durch Integration im Phasenraum bestimmt.

$$W = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E - \Delta E \leq H(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}) \leq E} \prod_{i=1}^N d^3 r_i d^3 p_i = \int_{E - \Delta E \leq H(\Gamma_N) \leq E} d\Gamma_N$$

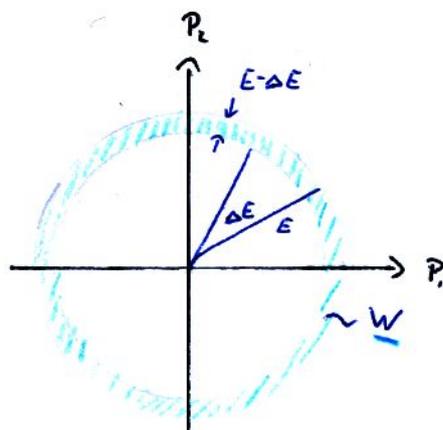
eingeschränkte Integration über Energieskala

Für $\Delta E \rightarrow 0$ (kleine Ungenauigkeit) geht diese

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i d^3 p_i \delta(E - H(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\})) \\ &= \int d\Gamma_N \delta(E - H(\Gamma_N)) \end{aligned}$$

1.4.6 Fortsetzung: ideales Gas

[A] Zustandssumme



Im $6 - N$ dimensionalen Phasenraum gilt:

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

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

$$\Omega(E) = W(E, \Delta E = E)$$

Die Wahl von $\Delta E = E$ gibt die maximale Ungenauigkeit.

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d r_i d p_i \Theta(E - H(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}))$$

ideales Gas in einem Kasten mit dem Volumen V , mit $p = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2}$, wobei \mathbf{p} ein $3N$ -dimensionaler Vektor ist.

$$\Rightarrow \Omega(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \underbrace{d\Omega_{3N}}_{\substack{\text{Winkelkoordinaten in} \\ 3N \text{ Dimensionen}}} \underbrace{\int_0^{\sqrt{2mE}} dp p^{3N-1}}_{\substack{\text{Radialkomponente in} \\ 3N \text{ Dimensionen der} \\ \text{Kugelkoordinaten}}}$$

$\int d\Omega_{3N}$ ist die Oberfläche einer $3N$ dimensionalen Einheitskugel

$$\begin{aligned} \int d\Omega_{3N} &= \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \delta(1 - p^2) \\ &= \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\underbrace{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}_{\substack{\text{Gamma-} \\ \text{Funktion}}}} = \frac{3N\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \\ \int_0^{\sqrt{2mE}} dp p^{3N-1} &= \frac{1}{3N-1} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \\ \Rightarrow \Omega(E) &= \frac{1}{N!} \frac{1}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\left(\frac{\sqrt{2\pi mE}}{h} \right)^3 V \right)^N \end{aligned}$$

Verwendet man nun noch die Stirling-Formel:

$$N! \doteq \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}$$

so erhält man:

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} \right)^N = W(E, \Delta E = E) \quad (1.18)$$

Für die Wahl $\Delta E \rightarrow 0$ (minimale Ungenauigkeit) folgt

$$\begin{aligned} W(E, \Delta E = 0) &= \int d\Gamma_N \delta(E - H(\Gamma_N)) \\ \Omega(E) &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int \underbrace{d\Omega_{3N}}_{\substack{E' = \frac{1}{2mp}; \\ dp = \frac{m}{p} dE'}} \int dE' m(2E'm)^{\frac{3N}{2}-1} \delta(E - E') \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[\left(\frac{2\pi mE}{h} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N \frac{3N}{2E} \\ &= \Omega(E) \frac{3N}{2E} = W(E, \Delta E = 0) \end{aligned}$$

Dies ist das (fast) identische Ergebnis wie $W(E, \Delta E = E)$, damit spielt die Wahl von ΔE keine Rolle im Sinne von

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E) &= \ln W(E, \Delta E = E) \\ &= \underbrace{\ln W(E, \Delta E = 0)}_{\substack{\text{Therm der Ordnung} \\ N \\ \ln W \propto N}} + \underbrace{\mathcal{O}(1)}_{\substack{\text{Thermie, die für thermischen Limes, also} \\ N \rightarrow \infty, E \rightarrow \infty \text{ und } V \rightarrow \infty \text{ mit} \\ \frac{N}{V} = \text{const. und } \frac{E}{N} = \text{const. von} \\ \text{Ordnung 1 sind.}}} \end{aligned}$$

Man erhält:

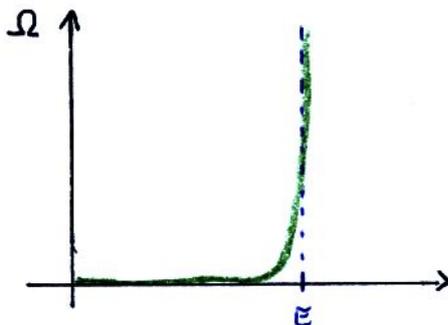
$$\frac{S}{k_B} := \ln W(E)$$

$$\Rightarrow S(E, V, N) = N k_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^{3N}} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} \right] \quad (1.19)$$

Sackur-Tetrode-Gleichung der Entropie des idealen Gases

Bemerkung:

- ΔE irrelevant bedeutet, dass das Volumen der Kugel in hohen Dimensionen in die Kugelschale direkt unter der Oberfläche konvergiert.



- Die folgende „Logik“ beruht auf extremer Steilheit der Funktion $\Omega(E)$

[B] Zusammenhang zu Thermodynamik

(i) Entropie

Thermodynamik: festgelegt durch die Definition der Entropie als Funktion der extensiven Variablen

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N) \quad (\text{Stat. Mech})$$

Thermodynamik: in mikroskopischen Variablen.

Definition:

$$\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E} \frac{1}{k_B} =: \beta =: \frac{1}{k_B T} \quad \text{Definition der inversen Temperatur}$$

$$p = T \frac{\partial S(E,V,N)}{\partial V} \quad \text{Druck}$$

$$\mu = -T \frac{\partial S(E,V,N)}{\partial N} \quad \text{chemisches Potential}$$

Für das ideale Gas:

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{N}{E} \quad \Leftrightarrow \quad E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$p = \frac{N}{V} k_B T \quad \text{ideales Gasgesetz, Zustandsgleichung des idealen Gases}$$

$$\mu = -T \frac{S}{N} + \frac{5}{2} k_B T$$

$$= k_B T \ln \frac{p \lambda_T^3}{k_B T} \quad \text{gemäß Gibbs-Duhem: } \mu = \mu(P, T)$$

mit der thermischen Wellenlänge:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Sie ist die De-Broglie-Wellenlänge eines Teilchens mit thermischer Geschwindigkeit

$$v_{\text{therm.}} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

(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 (im Spezialfall, dass Subsystem 1 aus einem Teilchen, und Subsystem 2 aus den restlichen $N - 1$ Teilchen besteht) wollen wir hier für ein Teilchen des idealen Gases im thermischen Kontakt mit den anderen durchführen:

$$p_1(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = p_N \cdot \left(\int \prod_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^i d^3 r_j d^3 \mathbf{p}_j \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \cdot \theta \left(E - E_i - \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \right) \right)$$

$$\propto \left(\int_0^{\sqrt{2m(E-E_i)}} dpp^{3N-1-3} \right) \propto \left(1 - \frac{E_i}{E} \right)^{\left(\frac{3N}{2}-2\right)}$$

Begründung:

$$p_1 = \frac{p_{\text{ges}}}{p_{\text{konditionell}} = \frac{1}{W_+}}$$

$$= \frac{1}{W} \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N d^3 r_j d^3 p_j \frac{1}{Z} \Theta \left(E - E_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} \frac{p_j^2}{2m} \right) \right)$$

mit p_1 als marginaler Wahrscheinlichkeit und \mathbf{p}_i dem Impuls des i -ten Teilchens. Und mit dem Grenzwert (thermischer Limes $N \rightarrow \infty$) mit $E \rightarrow \infty$, sodass $\epsilon = \frac{E}{N} = \text{fest}$, ϵ : Energie pro Teilchen.

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

folgt für $x = \frac{3N}{2}$:

$$p_1(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{1}{Z_1} \exp \left[-\frac{2}{3} \frac{E_i}{\frac{E}{N}} \right]$$

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

$$p_1(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{1}{Z_1} \cdot e^{-\frac{p_i^2}{2mk_B T}} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta E_i}$$

Dies ist die kanonische Maxwell-Verteilung.

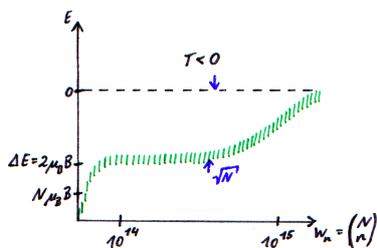
Bemerkung:

- steht eines Teilchens im Kontakt mit Wärmebad der anderen Teilchen
- Verallgemeinerung dieser Überlegung definiert T und gibt Messvorschrift der Temperatur eines beliebigen (Sub-)systems 1
 - Bringe das ideale Gas in Kontakt (Energie austauschen)
 - Im thermischen Gleichgewicht hat das Teilchen (oder eine beliebige Substanz) die Temperatur $T_1 = T_2$.
 - Messe T als Größe des idealen Gases z.B. $E = N \cdot \frac{3}{2} k_B T$ des idealen Gases (oder $p = \frac{N}{V} k_B T$)

Zusammenfassung der einfachen Beispiele

mikrokanonisch

$S = k_B T \ln W \quad E = \text{fest}$



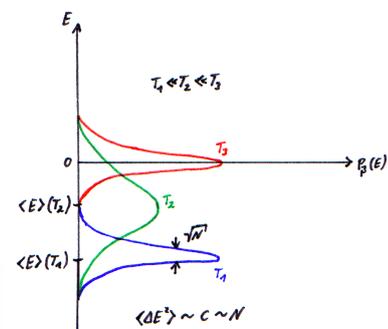
unabhängige Spins $N = 40$

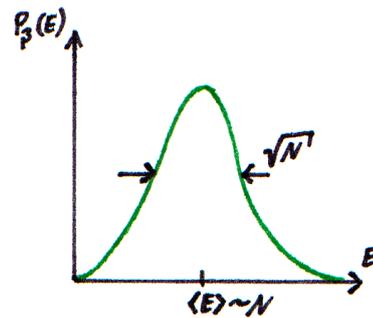
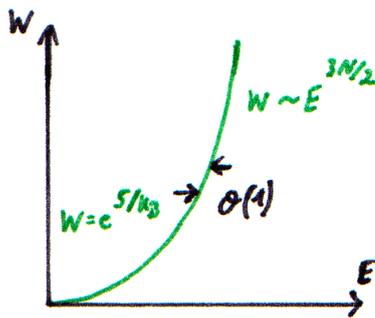
für das ideale Gas:

kanonisch

$S = k_B \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad E \text{ fluktuierend}$

$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$





relative Streuung:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \qquad \frac{\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$P_\beta(E) \propto \exp \left[-\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{C} \right]$$

damit:

$$C \propto N \propto \langle \Delta E^2 \rangle$$

1.4.7 Schwankungen makroskopischer additiver Größen

Additive Größen entsprechen den extensiven Variablen der Thermodynamik und sind Summen von Beiträgen der \$N\$ Teilchen. Wenn diese nicht wechselwirken gilt der Zentrale Grenzwertsatz, sodass die Volumina mit der Teilchenzahl skalieren.

$$\langle \delta E^2 \rangle \propto N \qquad \langle \delta M^2 \rangle \propto N$$

Dies gilt allgemein allgemein, aber auch für wechselwirkende Teilchen wegen Dekorrelation über einen großen Abstand \$r \gg \xi\$ (\$\xi\$: Korrelationslänge). Sei \$A\$ additive Makrovariable, die sich aus dem Raumintegral über die \$A\$-Dichte \$a(\mathbf{r})\$ ergebe

$$A = \underbrace{\int d^3r}_{\text{Volumen des Systems}} a(\mathbf{r})$$

Der Mittelwert ergibt sich zu:

$$\langle A \rangle = \int d^3r \langle a(\mathbf{r}) \rangle$$

\$A\$ ist somit extensiv. Als Beispiel kommen Energie, Magnetisierung und Polarisation in Frage. Funktionen von \$A\$ über \$A\$-Korrelationsfunktion \$S_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\$ mit \$\delta a(\mathbf{r}) = a(\mathbf{r}) - \langle a(\mathbf{r}) \rangle\$ (\$A\$-Dichtefunktion) ergibt sich:

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

Daraus folgt die Varianz:

$$\langle \delta A^2 \rangle = \left\langle \left(\int d^3r a(\mathbf{r}) - \langle a(\mathbf{r}) \rangle \right)^2 \right\rangle \qquad \delta A = \int d^3r \delta a(\mathbf{r})$$

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

$$= \int d^3r d^3r' \langle \delta a(\mathbf{r}) \delta a(\mathbf{r}') \rangle$$

Definition: Für ein *homogenes* System gilt:

$$\begin{aligned} \langle a(\mathbf{r}) \rangle &= a && \text{ortsunabhängig} \\ S_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= S_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}') && \text{hängt nur vom Abstand ab, translationsinvariant} \end{aligned}$$

Definition: Für ein *isotropes* System:

$$S_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = S_A(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad \text{rotationsinvariant}$$

Bemerkung:

- homogen: $a = \frac{\langle A \rangle}{V}$ ist mittlere A -Dichte
- Varianz:

$$\begin{aligned} \langle \Delta A^2 \rangle &= \int d^3r d^3r' S_A(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ &= \underbrace{\int d^3R}_{\text{Volumen}} \int d^3\Delta r S_A(|\Delta \mathbf{r}|) \\ &= V \int d^3r S_A(|\Delta \mathbf{r}|) \\ &= N \frac{1}{n} \int d^3r S_A(|\Delta \mathbf{r}|) \\ &= \frac{N}{n} \xi^3 a^2 \mathcal{O}(1) \end{aligned}$$

mit folgender Koordinatentransformation für ein homogenes, isotropes System:

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}' \quad \mathbf{R} = \frac{1}{2} (\mathbf{r} + \mathbf{r}')$$

zu $S_A(|\Delta \mathbf{r}|) = \langle \delta a(\mathbf{r}) \rangle \langle \delta a(\mathbf{r}') \rangle$ wird unkorreliert für $|\Delta \mathbf{r}| \gg \xi$:

$$\approx \langle \delta a(\mathbf{r}) \rangle \langle \delta a(\mathbf{r}') \rangle = 0$$

\Rightarrow allgemein gilt also: solange $\xi \ll \infty$ (Annahme endlicher Korrelationslänge)

$$\frac{\sqrt{\langle \delta A^2 \rangle}}{\langle A \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

für additive Größen A (extensive Größen).

2 Konzepte & Postulate der Statistischen Mechanik

2.1 Systeme & Thermisches Gleichgewicht

Bemerkungen:

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

2.1.1 Systeme

Definition:

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

[A] Isolierte Systeme

Bemerkung:

Isolierte Systeme sind nur eine Idealisierung und können in der Realität so nicht existieren.

Der Hamilton-Operator H enthält hier nur Operatoren auf \mathcal{H} (innere Kräfte). Ein Wandpotential

$$V_W = \infty \quad \mathbf{r} \text{ außerhalb}$$

gibt ein endliches Volumen V vor und isoliert das System. (Vergleiche etwa mit dem unendlich hohen Potentialtopf in der Quantenmechanik). An dieser Stelle kommt das Volumen V ins Spiel.

Alle folgenden Systeme können als (Sub-)System eines größeren isolierten Systems betrachtet werden. Die statistische Mechanik unterscheidet die Subsysteme danach, wie das Subsystem sich an der Grenze zu anderen Systemen verhält.

[B] Offenes (Sub-)System

Wir betrachten zwei Subsysteme. Der Gesamt-Hamilton-Operator (auf $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$) ist hier

nicht symmetrisch aufgeteilt und lautet in konzeptioneller Schreibweise:

$$H = H_1 + H_2 + U$$

Bemerkungen:

- H_1 enthält (alle) Operatoren auf \mathcal{H}_1 , aber auch wenige Operatoren f_α auf \mathcal{H}_2 , was externen Kräften entspricht. Ein Beispiel für externe Kräfte wären elektromagnetische Felder, produziert von Ladungen in Subsystem 2. Ein anderes Beispiel wäre ein bewegter Kolben, so dass das Volumen V_1 variiert. Denkbar wäre auch, dass die Masse in Subsystem 2 ein Schwerfeld in Subsystem 1 erzeugt.
- H_2 enthält (alle) Operatoren auf \mathcal{H}_2 und keine auf \mathcal{H}_1 .
- Und schließlich ist U die Kopplung zwischen den Subsystemen 1 und 2 durch Wechselwirkungen über die Oberfläche (Grenzfläche, Grenzschicht) zwischen System 1 und 2 (oder von V_1). In der Kopplung steckt der Teilchen- oder Energieaustausch, oder auch die potentiellen Wechselwirkungen, z.B. $U(r_i - R_j)$ wobei r_i aus Subsystem 1 und R_j aus Subsystem 2 ist.

Ausnahme:

Die Kopplung U zwischen beiden Subsystemen soll immer klein sein ($U \ll E_1$), 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 H_1 und H_2 . Damit folgt für die Gesamtenergie

$$E \approx E_1 + E_2$$

mit E_i ist die Energie von Subsystem i

Jedoch gilt nicht $E_i = \text{const.}$, da z.B. E_1 fluktuiert, durch Ankopplung an die Umgebung. Und 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:

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

*: Schrödinger-Bild

** : von-Neumann-Gleichung aus §1.2.4

***: zyklisches Vertauschen in der Spur

Durch die Kopplung fluktuieren E_1 und E_2 .

Weitere Bemerkungen:

- In die Berechnung von U muss mit eingehen, um was für eine Art von Wechselwirkungen es sich handelt (Lenard-Jones-Wechselwirkungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen 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 \mathbf{E} erzeugen, das wiederum von den Teilchen in Subsystem 1 gespürt wird.

- Analoges folgt durch ein Magnetfeld \mathbf{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 mit Umgebung)

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 und es gibt keine Kopplung über die Oberfläche. 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 $\mathbf{E}(t)$, $\mathbf{B}(t)$, $V(t)$.)

2.1.2 Thermisches Gleichgewicht

Postulat (empirisch):

„Ein isoliertes System strebt für lange Zeiten ins „thermische Gleichgewicht“, d.h. in einen zeitunabhängigen Makrozustand, das ist ein Zustand dieses Vielteilchensystems, welcher durch den Dichteoperator ($\varrho \neq \varrho(t)$) gegeben ist, der durch **wenige** zeitunabhängige makroskopische Variablen (extensive Variablen, Mengengrößen) (Symbol X_i , zusammengefasst zu \mathbf{X}) charakterisiert ist, formal geschrieben zu

$$\varrho = \varrho(\mathbf{X}) = \varrho(E, N, V, \dots) \quad (2.1)$$

Aus der von-Neumann-Gleichung folgt für $\varrho = \varrho(H)$ dass $\frac{\partial}{\partial t} \varrho \propto \text{Sp}[\varrho(H), H] = 0$, was für den Dichteoperator nahelegt

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

Er wäre somit zeitunabhängig.

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 isolierte System weitere Erhaltungsgrößen (z.B. Energie E , Teilchenzahl N , totaler Impuls \mathbf{G} , Gesamtdrehimpuls \mathbf{L}), dann wäre es ein Zufall, wenn ϱ nicht von diesen Größen abhängen würde, es wird also

$$\varrho = \varrho(E, N, V, \mathbf{G}, \mathbf{L}, \dots) \quad (2.2)$$

gelten, weil die Erhaltungsgrößen extensive Größen (Makrovariablen) sind, die nicht fluktuieren. Außerdem resultieren sie aus der Summation der Beiträge aller Teilchen.

Bemerkung: Realistischerweise gibt es immer Ungenauigkeiten in der Kenntnis der extensiven Größen (ΔE , ΔN , ΔV , $\Delta \mathbf{G}$, $\Delta \mathbf{L}$).

Im **Folgenden** sei unser System immer nicht-symmetrisch, so dass die Erhaltungsgrößen, welche auf Grund der Symmetrie zustande kommen, wie **G**, **L**, nicht vorhanden sind. Verhindern fehlende Symmetrien das Vorliegen erhaltener Größen, hängt der Dichteoperator nur noch von E , N und V ab.

Manchmal enthält ρ weitere Makrovariablen, d.h. in geordneten Phasen z.B. im **Kristall**

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = n + \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \neq \text{const.}$$

mit **G** als reziproker Gittervektor und $n_{\mathbf{G}}$ als Bragg-Amplitude, kommen Ordnungsparameter dazu. Dies geschieht auch beim **Ferromagnet**

$$\langle \mathbf{M} \rangle |_{B=0} = M_0 \neq 0$$

Die wenigen makroskopischen Parameter legen die 10^{23} mikroskopischen Freiheitsgrade natürlich nicht fest.

2.1.3 Postulat: gleiche a priori Wahrscheinlichkeit' (Laplace)

Wir betrachten weiter ein isoliertes System.

[A] Messung:

Eine Messung entspricht einer Beobachtung des Systems über das Zeitfenster τ . (Nur über dieses Intervall τ muss die Idealisierung gelten, dass das System isoliert ist etc., was ganz nützlich ist.) **Definition:**

Thermische Fluktuationen („thermisches Rauschen“, „thermische Energie wichtig“) bedeutet, dass das System viele/alle möglichen Mikrozustände durchläuft in $\Delta t < \tau$. Wir nennen ein System „*thermisch*“ wenn es nicht in einem Mikrozustand sitzt, sondern

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

viele/alle Mikrozustände annimmt. Die Trajektorie läuft also durch die verschiedenen Phasenraumelemente. 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

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

mit J der 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 $|\mu\rangle$

Postulat:

Mit der Interpretation von $*$ als Wahrscheinlichkeit wird der Mittelwert als so genanntes „Scharmittel“, „Ensemblemittel“ interpretiert:

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

mit p_{μ} der Wahrscheinlichkeit des Mikrozustandes $|\mu\rangle$ Außerdem

$$\langle A \rangle = \text{Sp} \rho A \quad (2.5)$$

Man identifiziert Zeitmittel wie folgt mit dem Scharmittel,

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt A(t) = \sum p_{\nu} A_{\nu} \quad \text{„Ergoden-Theorie“} \quad (2.6)$$

was bis heute unverstanden ist.

Gegenbeispiel:

$$400 \text{ Spins} \Rightarrow 2^N = 2^{400} \approx 10^{100} \text{ Zustände}$$

die Zeit für den Spin-flip ist ca. 10^{-15} s, womit eine Zeitfenster von mehr als 10^{80} s benötigt um alle Spin-Einstellungen zu durchlaufen. Das Alter des Universums ist aber nur 10^{15} s. Es besteht also keine Chance, das funktioniert nicht. Die Statistische Physik kann also so nicht abgeleitet werden.

Weitere Bemerkungen

- 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:

$$\rho |\mu\rangle = p_{\mu} |\mu\rangle$$

- Der Unterschied zwischen dem Scharmittel und dem Zeitmittel kommt daher, dass im Zeitmittel nicht alle von uns gebildeten Kästchen im Phasenraum vorkommen, 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.

[B] Mikrokanonischer Dichteoperator ϱ_m :**Postulat: „a priori Wahrscheinlichkeit“ („Laplasches Prinzip“)**

„In einem isolierten System im thermischen Gleichgewicht im Makrozustand $\rho(E, N, V, \mathbf{X})$ mit Ungenauigkeiten $\Delta E, \dots$ sind alle mit den Vorgaben verträglichen Mikrozustände gleich wahrscheinlich“

$$\rho(E, N, V, \mathbf{X}) = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{für } E_n \in [E - \Delta E, E], N \in [N - \Delta N, N], \dots \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

mit $W =$ Zahl aller möglichen Mikrozustände $W = W(E, N, \dots)$, mit Energieeigenwerten E_n im Fenster der angegebenen Ungenauigkeit

mit $\frac{1}{W}$ als die Wahrscheinlichkeit eines einzelnen Mikrozustandes.

Dieses Postulat ist die Grundlage der statistische Physik und alles andere folgt.

Weitere Bemerkungen:

- 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'
- 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 steile Funktion von E ist, typischerweise ist $W(E) \propto E^{cN}$ mit $N \approx 10^{23}$ mit c als Vorfaktor mit $\mathcal{O}(1)$

Beweis:

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

(Fast immer) zerfällt das System in $\frac{N}{n}$ unabhängige Subsysteme, mit n Teilchen ($n \gg 1$) – beim idealen Gas wäre $n = 1$ – weil räumlich die Korrelationen zerfallen, wenn $\Delta r \gg \xi$ (ξ ist die so genannte Korrelationslänge). Damit folgt:

$$\Omega(E, N) = \left[\Omega \left(n \frac{E}{N}, n \right) \right]^{\frac{N}{n}} \quad (2.7)$$

$$=: \left(\omega \left(\frac{E}{N}, n \right) \right)^N \quad (2.8)$$

in der ersten Zeile wurde in beiden Ausdrücken die selbe Bezeichnung Ω gewählt, weil die Unterteilung in ähnliche Subsysteme erfolgt.

In der zweiten Zeile repräsentiert ω die Anzahl der Zustände eines n -Teilchen Systems.

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

$$\Omega \propto E^{c'N}$$

Damit kann aber der Unterschied zwischen $\Omega(E)$, Energie $\leq E$ und $W(E)$, Energie $\varepsilon [E - \Delta E, E]$ im folgenden Sinne vernachlässigt werden:

$$\ln W(E, \Delta E) \approx \underbrace{\ln \Omega(E)}_{\propto N \text{ extensiv}} + \underbrace{\mathcal{O}\left(\ln\left(\frac{\Delta E}{E} N\right)\right)}_{\propto N^0 \text{ nicht extensiv!}} \quad (2.9)$$

Das **Energiespektrum** sind die Energieeigenwerte E_n (Eigenwerte von H):

Wir erwarten nicht entartete Niveaus, nach unten beschränkte (Grundzustand), nach oben unbeschränkte E_n :

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

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

Begründung:

Eine Entartung erfordert mehrere mit dem Hamilton-Operator kommutierende Operatoren ($[H, A_i] = 0$ aber $[A_i, A_j] \neq 0$), wie dies zum Beispiel bei den Drehimpulsoperatoren der Fall ist (L^2, L_z liefern $(2I + 1)$ -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 S

Die Entropie S sei die der Thermodynamik. Später (siehe §2.2.1) verwenden wir eine zweite Entropie S' .

[A] Makroskopische Information:

Alle nötigen Makrovariablen seien

- (i) entweder fest gegeben (mit $\Delta E, \Delta N, \dots$)
- (ii) oder fluktuieren, dann postulieren wir die zugehörigen Mittelwerte $\langle E \rangle, \langle N \rangle, \dots$ seien bekannt.

[B] Definition:

Die Boltzmann Entropie eines isolierten Systems ist definiert durch:

$$S = S(E, \mathbf{X}) = k_B \ln W(E, \mathbf{X}) \quad (2.10)$$

E, \mathbf{X} sind die Erhaltungsgrößen (Ordnungsparameter), extensive Größen. k_B ist die Boltzmann-Konstante.

W bezeichnet die Zahl der Mikrozustände mit $E_n \in [E - \Delta E, E]$ die mit Information über Makrozustand verträglich sind (im klassischen Fall das zugehörige Volumen im Phasenraum).

Die Boltzmann-Entropie S misst die Zahl der zulässigen Mikrozustände.

Bemerkung: Übergang von W zu Ω

- häufig $S = k_B \ln \Omega$, weil Unterschied nicht $\propto N$
- mit Ω als Zahl der Mikrozustände mit Energie $\leq E, \dots$

[C] Eigenschaften:

- (i) S ist extensiv, da für zwei unabhängige Subsysteme mit Ω_1 & Ω_2 (hier wurde bereits 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:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \Omega_1 \Omega_2$$

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.11)$$

$$(2.12)$$

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

$$S \propto N \quad (2.13)$$

- (ii) S ist maximal, wenn keine inneren Hemmungen (iH) vorliegen.

Beispiel:

Expandierendes Gas bei Rausnahme der Trennwand. **Definition:**

Eine innere Hemmung entspricht einer Einschränkung der Mikrozustände (d.h. einem Eingriff in das System, so dass gewisse Mikrozustände ausgeschlossen sind).

Beweis:

$$\Omega(E, \mathbf{X}, iH) < \Omega(E, \mathbf{X})$$

$$\Leftrightarrow S(E, \mathbf{X}, iH) < S(E, \mathbf{X}) \quad (2.14)$$

Dies ist die Grundlage des **zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik** (siehe §3.3.1 speziell [B])

2.1.5 Mikrokanonische Gesamtheit**[A] Wiederholung**

Im isolierten System im thermischen Gleichgewicht ist Makrozustand ϱ festgelegt durch extensive Makrovariablen E, N, V und es gilt das Prinzip „gleiche a priori Wahrscheinlichkeit“. Der **mikrokanonische Dichteoperator** ist

$$\rho_m(E, N, V) = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{bei Energie } \varepsilon [E - \Delta E, E], N \varepsilon [N - \Delta N, N], \dots \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.15)$$

mit

$$W(E, N, V) = e^{\frac{S(E, N, V)}{k_B}}$$

als Zahl aller möglichen Zustände und S als Boltzmann-Entropie.

Bemerkung:

Es gilt im Allgemeinen

$$\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \geq 0$$

wenn die maximale Energie $E_{\max} \rightarrow \infty$ erfüllt

[B] Zusammenhang mit der Thermodynamik

(i) **Gibbs'sches Potential**

Die Boltzmann-Entropie $S(E, N, V, \mathbf{X})$ ist die Zustandsfunktion (Gibbs'sches Potential) isolierter Systeme, d.h. legt die statistische Mechanik fest.

(ii) **Gibbs'sche Fundamentalform**

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \boldsymbol{\xi} \cdot d\mathbf{X} \tag{2.16}$$

mit den intensiven Variablen

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} &= \frac{1}{T(E)} && \text{Temperatur} \\ \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} &= -\frac{\mu(E, \mathbf{X})}{T} && \text{chemisches Potential} \\ \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} &= \frac{P(E, \mathbf{X})}{T} && \text{Druck} \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- Statt $S(E, N, V)$ ist auch $E(S, V, N)$ möglich mit

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

- Größen T, P, μ können im idealen Gas gemessen werden
- Berechnung von W ist schwer

2.1.6 Kanonische Gesamtheit

[A] Gibbs'sche Dichteoperatoren und kanonische Zustandssumme

Wir unterteilen unser isoliertes System in zwei Subsysteme, wobei der Energiegehalt des Subsystems 2 sehr viel größer als der des Subsystems 1 sei ($C_2 \gg C_1$ und $E_2 \gg E_1$). 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. $N_1 = const.$.

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_1 + E_2 \\ &= \langle E_1 + E_2 \rangle = \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle \end{aligned}$$

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:

$$\varrho_1(E_{1,n}) = \sum_m \varrho_{tot}(E_{tot}) \tag{2.17}$$

dies ist die marginale Wahrscheinlichkeit hierfür.

wobei mit m über alle Zustände von Subsystem 2 summiert wird, welche eine Energie $E_{2,m}$ mit $E_{tot} - E_{1,n} - \Delta E \leq E_{2,m} \leq E_{tot} - E_{1,n}$ haben. ($E_{1,n}$ ist n -ter Eigenwert von H_1)
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:

$$k_B \ln \varrho_1(E_{1,n}) = S_2(\underbrace{E_2 + E_1}_{=E_{tot}} - E_{1,n}) - S_{tot}(E_1 + E_2) \quad (2.18)$$

$$\doteq const. + \frac{\partial S_2(E_2, \mathbf{X})}{\partial E_2} (E_1 - E_{1,n}) + \mathcal{O}(\Delta E_{1,n}^2) \quad (2.19)$$

Weiter folgt mit der Abkürzung:

$$\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} = \beta k_B := \frac{1}{T_2}$$

Dies stellt die Definition der Temperatur dar (mit T_2 als Temperatur des Wärmebads, welche im kanonischen Dichteoperator ϱ_β von Subsystem auftaucht, und welche durch's Wärmebad definiert ist und z.B. im idealen Gas bestimmt werden kann:

$$\varrho_1(E_{1,n}) =: \varrho_\beta(\mathbf{X}) = \frac{1}{Z(\beta, \mathbf{X})} e^{-\beta E_{1,n}} \quad (2.20)$$

oder in Operatorschreibweise:

$$\varrho(\beta, N, V) = \frac{1}{Z(\beta, N, V)} e^{-\beta H_1} \quad \text{kanonischer Dichteoperator} \quad (2.21)$$

$$Z(\beta, N, V) = \sum_n e^{-\beta E_{1,n}} = \text{Spe}^{-\beta H_1} \quad \text{kanonische Zustandssumme} \quad (2.22)$$

mit H_1 dem Hamilton-Operator von Subsystem 1. Im Folgenden wird der Index 1 vergessen.

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.

Bemerkungen:

•

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

gegeben durch Wärmebad, Messung durch ideales Gas als Subsystem 2 (Messung von z.B. Druck)

- ϱ_β für geschlossenes System im Kontakt mit Wärmebad (z.B. magnetische Momente im Kristall mit Vibrationen)
- ϱ_β nützlicher als ϱ_m weil Berechnung von $Z(\beta)$ einfacher als von $W(E)$

[B] Konsequenzen von ρ_β und $Z(\beta)$

Es wurde schon gezeigt

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, N, V) \quad \text{mittlere Energie}$$

$\langle E \rangle$ ist Funktion $E(T, N, V)$

$$\begin{aligned} C(\beta, N, V) &= -k_B \beta^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} && \text{Wärmekapazität} \\ &= -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \ln Z(\beta, N, V) = k_B \beta^2 \langle \Delta E^2 \rangle \end{aligned}$$

Eigenschaften

(i) positiv: $C \geq 0$ (wegen letztem Gleichheitszeichen)

(ii) extensiv: $C \propto N$

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

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \int d^3 r d^3 r' \langle \delta \varepsilon(r) \delta \varepsilon(r') \rangle$$

Homogenes System $\delta \varepsilon(\mathbf{r})$ als Energiedichte Fluktuation

$$\delta \varepsilon(r) = \varepsilon(\mathbf{r}) - \frac{\langle E \rangle}{V}$$

somit

$$E = \int d^3 r \varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon V$$

somit folgt

$$\langle \Delta E^2 \rangle \propto N \xi^3 \frac{\varepsilon^2}{n} \cdot (\text{Faktor v. Ordn. (1)})$$

wobei wir den zentralen Grenzwertsatz wieder erkennen.

Druck P

$$\begin{aligned} \beta P &= \frac{\partial}{\partial V} \ln Z(\beta, N, V) \stackrel{\text{z.z.}}{=} \beta P(T, N, V) \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \text{Spe}^{-\beta H} \end{aligned}$$

mit $H = H_1!$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_n e^{-\beta E_n}$$

ausgedrückt mit den Eigenwerten (zur Vereinfachung nicht entartet)

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_E W(E) e^{-\beta E}$$

diese Summe geht über Energiebänder der Breite ΔE , $W(E)$ sind alle Mikrozustände mit $E - \Delta E \leq E_n \leq E$ und verwendet wurde die Näherung $E_n \approx E(+\mathcal{O}(\Delta E))$; damit folgt nun Interpretation mit mikrokanonischer Gesamtheit

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial V} W(E, N, V) &= \frac{\partial}{\partial V} e^{\frac{S(E, N, V)}{k_B}} = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} W(E) \\ &= \beta P(E, N, V) W(E)\end{aligned}$$

wegen Definition in mikrokanonischer Gesamtheit; weiter folgt $\beta P = \frac{1}{Z} \sum_E \beta P(E, N, V) W(E) e^{-\beta E}$, mit $W(E) e^{-\beta E}$ als einer schmalen Verteilung um $\langle E \rangle$

$$\approx \beta P(\langle E \rangle, N, V)$$

nun Identifizierung mit $\langle \beta P \rangle_{\text{kanonisch}}$

$$= \beta P(T, N, V) \quad \square$$

weil $\langle E \rangle = E(T, N, V)$

Damit haben wir nun den Druck als Funktion der Temperatur gewonnen. Analog fürs **chemische Potential**

$$-\beta \mu = \frac{\partial}{\partial N} \ln Z(\beta, N, V)$$

Gibbssche Entropie-Formel

$$\begin{aligned}S(T, N, V) &= -k_B \text{Sp} \varrho_\beta \ln \varrho_\beta \\ &= -k_B \text{Sp} \varrho_\beta (-\ln Z(\beta) - \beta \langle E \rangle) \\ &= k_B \ln Z(\beta, N, V) + \frac{\langle E \rangle}{T}\end{aligned}$$

[C] $Z(\beta)$ als Laplace-Transformierte

Eine Laplace-Transformation ist eine einseitige Fourier-Transformation von $x = 0$ bis $x = \infty$

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

*: 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 für $\Delta E \rightarrow 0$

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

o.B.d.A. kann man die untere Integralgrenze (Energie im Grundzustand) $E_0 = 0$ setzen. Dann spricht man von einer **Laplace-Transformation** (welche analog zur Fourier-Transformation ist (aber mit $\beta = -i\omega$)).

mit

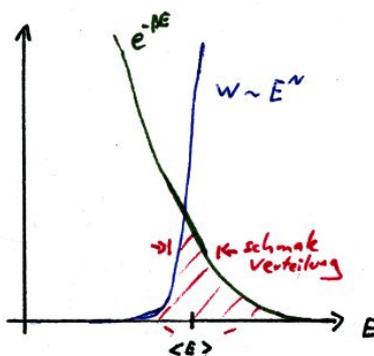
$$\begin{aligned} \frac{W(E)}{\Delta E} &= \omega(E) && \text{Dichte der Mikrozustände} \\ &= e^{\frac{S(E,N,V)}{k_B} + \mathcal{O}(\Delta E)} \end{aligned}$$

folgt schließlich

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE e^{S(E,N,V)} e^{-\beta E} \quad (2.23)$$

und man identifiziert $e^{S(E,N,V)} e^{-\beta E}$ mit $P(E)$.

Diese Funktion wird nun graphisch diskutiert



Weiter Bemerkungen

- Das Problem mit der Grundzustandsenergie beispielsweise beim harmonischen Oszillator wird dadurch gelöst, dass man nur Energieunterschiede betrachtet.
- Analoge Überlegungen werden in Aufgabe 41? behandelt.

nun **Taylorexpansion**

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE \exp \left[\frac{S(\langle E \rangle)}{k_B} + \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{\langle E \rangle} (E - \langle E \rangle) - \beta E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} (E - \langle E \rangle)^2 + \dots \right]$$

Da gilt

- $S(\langle E \rangle) \propto N$ extensiv (wegen mikrokanonischer Betrachtung)
- das Maximum

$$\left. \frac{\partial \frac{S(E)}{k_B}}{\partial E} \right|_{\langle E \rangle} = \beta,$$

mit β gegeben durch $\frac{1}{k_B T_2}$ (T. als Wärmebad), legt $\langle E \rangle$ fest.
Die Definition der Temperatur im Subsystem 1 lautet:

$$\left. \frac{\partial S_1(E_1, N, V)}{\partial E_1} \right|_{\langle E_1 \rangle} = \frac{1}{T_1} \Big| \frac{1}{T_2}$$

woraus folgt

$$T_1 = T_2.$$

(iii) vorletzte Gleichung benützt man für die zweite Ableitung

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 \frac{S(E)}{k_B}}{\partial E^2} \right|_{\langle E \rangle} &= \left. \frac{\partial}{\partial E} \beta(E) \right|_{\langle E \rangle} \\ &\stackrel{\text{z.z.}}{=} \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)^{-1} = -\frac{k_B \beta^2}{C(\langle E \rangle)} \end{aligned}$$

folgt die Lösung des Integrals per Sattelpunktmethode (analog Übungsblatt zur Stirling-Formel)

Ergebnisse

(i) kanonische Zustandssumme

$$Z(\beta) = \exp \left[\frac{S(\langle E \rangle)}{k_B} - \beta \langle E \rangle \right] + \text{Korrekturen} \propto N^0 \text{ nicht extensiv (Aufgabe 37)}$$

(ii) Mittelwert $\langle E \rangle$

$$\left. \frac{\partial S_1(E_1, N_1, V_1)}{\partial E_1} \right|_{\langle E_1 \rangle} = \frac{1}{k_B T_1} = \beta = \frac{1}{k_B T_2}$$

beide Subsysteme haben also die selbe Temperatur

$$T_1 = T_2$$

im thermischen Gleichgewicht und wenn Energieaustausch möglich ist.

(iii) Stabilitätsbedingung

obige Rechnung erfordert $C \geq 0$ damit $\langle E \rangle$ ein Maximum ist

[D] Gibbs'sches Potential: Freie Energie

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

Die kanonische Zustandssumme $Z(\beta, N, V)$ definiert die Freie Energie:

$$Z(\beta, N, V) =: e^{-\beta F(T, N, V)} \quad (2.24)$$

$$\Leftrightarrow F(T, N, V) := -k_B T \ln Z(\beta, N, V) \quad (2.25)$$

$F(T, N, V)$ ist die Zustandsfunktion in der kanonischen Gesamtheit für ein geschlossenes System im Wärmebad, sie enthält die volle Information der Statistischen Mechanik.

Aus (i)? folgt im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$

$$F(T, N, V) = \langle E \rangle - TS(\langle E \rangle, N, V) \quad (2.26)$$

Bemerkung:

$$\langle E \rangle = E(T, N, V)$$

somit

$$F(T, N, V) = E(T, N, V) - TS(E(T, N, V), N, V)$$

mit den partiellen Ableitungen **Entropie**

$$\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial T} = \left(-T \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \Big|_{\langle E \rangle} + 1 \right) \frac{\partial E(T, N, V)}{\partial T} - S(E(T, N, V), N, V)$$

mit

$$\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \Big|_{\langle E \rangle} = \frac{1}{T}$$

folgt

$$\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial T} = -S(\langle E \rangle, N, V) = -S(T, N, V)$$

analog das **chemische Potential**

$$\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial N} = \left(-T \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \Big|_{\langle E \rangle} + 1 \right) \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial N} - T \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} \Big|_{\langle E \rangle} = \mu(\langle E \rangle, N, V) = \mu(T, N, V)$$

und der **Druck**

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

somit gilt die **Gibbs'sche Fundamentalform**

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

Diese Funktion beschreibt die Thermodynamik bei gegebener Temperatur.

Bemerkung:

Die thermodynamische Interpretation der Ableitungen stimmt mit der Interpretation der Statistischen Mechanik ([B]) überein, im thermodynamischen Grenzfall $N \rightarrow \infty$. (Dies wird auch als der 4. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet.)

[E] Entropie und Legendre Transformation

Legendre Transformation:

$$F(\beta) \rightarrow F(\langle E \rangle)$$

Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ gilt:

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

mit

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)$$

Bemerkung: Dies stimmt mit dem Ergebnis aus der Gibbschen Entropieformel $S = -k_B \text{Sp} \rho_\beta \ln \rho_\beta$ überein welche S im thermischen Gleichgewicht liefert. Der Übergang von $F(T)$ zu $E(S)$ bzw. von $\ln Z(\beta)$ zu $S(E)$ ist eine **Legendre Transformation**.

$\ln Z(\beta)$ mit $E(\beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)$ wenn auflösbar $\rightarrow \beta(E)$	=	$S(E) - E\beta(E)$ mit $\beta(E) = \frac{\partial S}{\partial E} > 0$ wenn auflösbar nach $E(\beta)$
$\ln Z(\beta) + \beta E(\beta)$	=	$S(E)$
Information in $\ln Z(\beta)$	$\hat{=}$	Information in $S(E)$

hierbei wurden die Mittelwertsymbole weggelassen.

Eine Inversion ist „immer möglich“ in der Statistischen Mechanik, da $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} > 0$ ist.

Bemerkungen:

- Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ sind mikrokanonische und kanonische Gesamtheit äquivalent, weil $S(E)$ und $\ln Z(\beta) = -\beta F(T)$ durch invertierbare Legendre Transformation verknüpft sind.
- Physikalischer Grund: relative Streuung der Energiefluktuationen

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}}{|\langle E \rangle|} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

wird vernachlässigbar im thermodynamischen Limes

- Parallel zur Legendre Transformation der Gibbs-Potentiale läuft Laplace Transformation $W(E) \rightarrow Z(\beta)$

$$Z(\beta) = \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} W(E) e^{-\beta E}$$

(mit eindeutiger Umkehrung $Z(\beta) \rightarrow W(E)$)

- Übergang bei Betrachtung von Subsystemen:

mikrokanonisch	\rightarrow	kanonisch
		T durch Wärmebad vorgegeben,
		energetische Kopplung zum Wärmebad
$E = \text{fest}$		E fluktuiert
		$\langle E \rangle$ legt $T_1 = T_{\text{WB}}$ fest

Schema

extensive Variable $X = \text{fest}$ zugehörige intensive Variable $\frac{\partial S}{\partial X} = \xi$ mit $\varrho_m(X)$ Dichteop, verknüpft mit Zahl der Zustände in $[X - \Delta X, X]$	Subsystem 1 und 2 können X austauschen X_1 fluktuiert $\langle X_1 \rangle$ festgelegt durch $\xi_1 = \xi_2 = \xi_{WB}$ Dichteoperator von Subsystem 1 $\varrho_1(\xi) \propto \exp[-\xi X]$ Stabilitätsbedingung $\frac{\partial \langle X_1 \rangle}{\partial \xi} = -\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \ln Z(\xi) \propto \langle \Delta X^2 \rangle \geq 0$ Zustandssumme $Z(\xi) = \text{Sp} Z(X) e^{-\xi X}$
---	--

damit kann jede extensive Variable in $S(E, N, V, \mathbf{X})$ ersetzt werden durch ihre konjugierte intensive Variable $\xi = \frac{\partial S}{\partial X}$

Bemerkung:

bis auf die letzte extensive Variable

2.2 Extremalprinzipien

Motivation

Eingängigere und einfachere Art den Dichteoperator ϱ zu finden (aber sonst äquivalent zu §2.1)

2.2.1 Informationsentropie S' und Gibbsche Entropieformel

In jeder Gesamtheit, die wir bisher hatten, haben wir gefunden, dass sich die Boltzmann-Entropie im thermischen Gleichgewicht aus der Gibbschen Formel ergibt.

$$S = -k_B \text{Sp} \varrho \ln \varrho$$

[A] Definition

Für einen gegebenen (Nicht-Gleichgewicht) Dichteoperator ϱ' ist die Informationsentropie S' definiert durch

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

[B] Eigenschaften von S'

Bemerkungen

- $S' \neq S$ i.A., nur im thermischen Gleichgewicht gilt $S' = S$
- S' heißt auch von Neumann Entropie

(i) Additivität

- Reine Zustände und gemischte Zustände
(im Folgenden ϱ statt ϱ' aber S' die ganze Zeit)

Mit der Orthonormalbasis eines beliebigen Dichteoperators

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

mit $0 \leq p_n \leq 1$ und $\sum_n p_n = 1$ folgt sofort:

$$S' = -k_B \sum_n \langle n|\varrho \ln \varrho|n\rangle = -k_B \sum_n p_n \ln p_n \quad (2.28)$$

Man sieht, dass die Funktion $(x \cdot \ln x)$ streng 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:

$$S' = 0 \quad \Leftrightarrow \quad p_{n_0} = 1 \quad \& \quad p_n = 0 \quad n \neq n_0$$

Jedes Gemisch, das 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 die Konkavitätsrelation:

$$S'(\lambda\rho_1 + (1-\lambda)\rho_2) \geq \lambda S'(\rho_1) + (1-\lambda)S'(\rho_2) \quad (2.29)$$

Der Beweis erfolgt mit Übungsblatt 8.

Bemerkung:

Die Informationsentropie S' misst Gemischtheitsgrad eines Zustandes, wie und aus wievielen reinen Zuständen ϱ zusammengesetzt ist. (S' misst „Unkenntnis“)

- (ii) unabhängige Subsysteme: Seien zwei Subsysteme 1 und 2 unabhängig voneinander, dann gilt für ihre Entropien:

$$S'_{tot} = S'_1 + S'_2 \quad (2.30)$$

Beweis:

Unabhängig bedeutet: $\varrho = \varrho_1 \cdot \varrho_2$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow S' &= -k_B \text{Sp}(\varrho_1 \varrho_2 (\ln \varrho_1 + \ln \varrho_2)) \\ &= -k_{rMB} \text{Sp}_1 \varrho_1 \ln \varrho_1 \text{Sp}_2 \varrho_2 - k_{rMB} \text{Sp}_1 \varrho_1 \text{Sp}_2 \varrho_2 \ln \varrho_2 \\ &= S'(\varrho_1) + S'(\varrho_2) \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- Die Gibbsche Entropieformel $S' = \text{Sp} \varrho \ln \varrho$ 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

(iii) Subadditivität

In einem beliebig zusammengesetzten System gilt

$$S'_{tot} \leq S'_1 + S'_2 \quad (2.31)$$

bzw.

$$S'(\varrho) \leq S'(\varrho_1) + S'(\varrho_2) \quad (2.32)$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für unabhängige Systeme gilt.

Beweis: Übungsblatt 8 Aufgabe ?

Bemerkung:

Korrelationen zwischen Subsystemen reduzieren Unkenntnis über Gesamtsystem relativ zum Fall unabhängiger Subsysteme.

[C] Zeitunabhängigkeit von S'

Im isolierten System (d.h. $U \equiv 0$, H bekannt) gilt (siehe Aufgabe 10):

$$\frac{d}{dt} S'(\varrho(t)) \stackrel{\text{von Neumann}}{=} \frac{i k_B}{\hbar} \text{Sp} \{ [H, \varrho] \ln \varrho \} = \frac{i k_B}{\hbar} \text{Sp} [\varrho, \ln \varrho] \equiv 0$$

die Informationsentropie S' ist also zeitlich erhalten, wenn deterministische Zeitevolution gilt. Obwohl also S' im Nichtgleichgewicht definierbar, nimmt S' auf dem Weg ins Gleichgewicht nicht zu. Dies ist ein Widerspruch zur Entropie der Thermodynamik, die nicht gleich S' ist. Denn im 2. Hauptsatz der Thermodynamik erscheint Boltzmann Entropie S als Funktion weniger Makrovariablen.

2.2.2 Kleinsche Ungleichung

Satz:

Für zwei Dichteoperatoren ϱ und ϱ' gilt:

$$S'(\varrho') = -k_B \text{Sp} \varrho' \ln \varrho' \leq -k_B \text{Sp} \varrho' \ln \varrho \quad (2.33)$$

Für die Operatoren gelte: normiert, positive Eigenwerte, hermitesch.

Beweis:

Sind ϱ und ϱ' Dichteoperatoren, folgt daraus

$$\text{Sp} \varrho = 1 = \text{Sp} \varrho'$$

Nebensatz:

Es sei $f(x)$ strikt konkav (d.h. $f''(x) < 0$), z.B. $f(x) = -x \ln x$, dann gilt für zwei beliebige hermitesche Operatoren A und B :

$$\text{Sp} f(B) \leq \text{Sp} f(A) + \text{Sp} ((B - A) f'(A)) \quad (2.34)$$

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:

$$\text{Sp}(B - A)f'(A) = \sum_{n,\nu} \langle \nu | B - A \overbrace{|n\rangle\langle n|}^{1=\sum_n |n\rangle\langle n|} f'(A) | \nu \rangle = \sum_{n,\nu} (b_\nu - a_n) f'(a_n) |\langle \nu | n \rangle|^2$$

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. Jeder einzelne Term erfüllt wegen $f'' < 0$ (bzw. wir können abschätzen:)

$$f(a_n) + (b_\nu - a_n) f'(a_n) \geq f(b_\nu)$$

somit

$$\text{Sp}(A) + \text{Sp}(B - A)f'(A) \geq \text{Sp}f(B)$$

Bemerkungen:

$$\sum_{n,\nu} (f(b_\nu) - f(a_n)) \langle \nu | n \rangle \langle n | \nu \rangle = \text{Sp}(f(B) - f(A))$$

$$f'(x) = -1 - \ln x$$

$$f''(x) = \frac{-1}{x} < 0$$

Die wichtigste Anwendung ist S' mit $f(x) = -k_B x \ln x$ und den Dichteoperatoren $A = \varrho$, $B = \varrho'$. Wobei $\text{Sp}\varrho = \text{Sp}\varrho' = 1$. Dann folgt:

$$\begin{aligned} \text{Sp}\varrho' \ln \varrho' - \text{Sp}\varrho \ln \varrho &\geq \text{Sp}(\varrho' - \varrho)(1 + \ln \varrho) = \text{Sp}\varrho' \ln \varrho - \text{Sp}\varrho \ln \varrho \\ \Rightarrow -k_B \text{Sp}\varrho' (\ln \varrho' - \ln \varrho) &\leq 0 \end{aligned} \quad (2.35)$$

oder

$$-k_B \text{Sp}\varrho' \ln \varrho' \leq -k_B \text{Sp}\varrho \ln \varrho \quad (2.36)$$

Dies wendet man an mit ϱ als dem Gleichgewichtsoperator und ϱ' , einem beliebigen Vergleichsoperator.

2.2.3 Extremalprinzipien

Die Statistische Mechanik folgt aus §2.1 oder dem Postulat von allen Makrozuständen (Dichteoperator ϱ') die mit makroskopischen Informationen verträglich sind (d.h. §2.1.4[A])

- (i) Vorgabe nicht fluktuierender extensiver Variablen X_i
- (ii) Vorgabe des Mittelwertes der fluktuierenden Variablen

$$\text{Sp}\varrho X_i = \langle X_i \rangle \stackrel{!}{=} \overline{X_i} = \text{Sp}\varrho' X_i = \langle X_i \rangle'$$

dann besitzt der Dichteoperator ϱ des thermischen Gleichgewichts die größte Informationsentropie

$$S'(\varrho') \leq S'(\varrho)$$

und der Wert ist gleich der Boltzmann-Entropie S .

2.2.4 Mikrokanonische Gesamtheit

Für ein isoliertes System:

makroskopische Information: alle extensiven Makrovariablen sind fest
 $S'(\varrho')$ wird maximiert durch $\varrho = c = \text{konst.}$ mit

$$1 = \text{Sp} \varrho = c \text{Sp} 1_{|[E-\Delta E], \dots} = c W$$

also ($\Delta E \rightarrow 0$)

$$\varrho_m = \frac{1}{W} \delta(E - H) \quad \text{mit} \quad W = e^{\frac{S}{k_B}}$$

Beweis:

$$S'(\varrho') \leq -k_B \text{Sp} \varrho' \ln \varrho' \leq -k_B \text{Sp} \varrho' \ln e^{-\frac{S}{k_B}} = S \text{Sp} \varrho' = S$$

Bemerkung:

Alles weitere folgt aus S und ϱ_m (siehe §2.1.5).

2.2.5 Kanonische Gesamtheit

Für ein geschlossenes System im Wärmekontakt mit Wärmebad bei Temperatur T fluktuiert die Energie um den Mittelwert $\langle E \rangle$.

[A] Entropie-Maximierung

Von allen Makrozuständen ϱ' mit der mittleren Energie $\langle E \rangle = \langle E \rangle' = \text{Sp} H \varrho'$ besitzt die kanonische Gesamtheit ϱ_β mit

$$\varrho_\beta(\mathbf{X}') = \frac{1}{Z(\beta, \mathbf{X}')} e^{-\beta H} \quad \text{Parameter } \beta > 0$$

$$Z(\beta, \mathbf{X}') = \text{Sp} e^{-\beta H} \quad (E \notin \mathbf{X}')$$

– \mathbf{X}' meint alle extensiven Variablen außer E – die größte Informationsentropie S' ; ihr Wert ist die Boltzmann Entropie

$$S'(\varrho_\beta) = S.$$

Bemerkung: Dieser Zugang zur kanonischen Gesamtheit ist völlig äquivalent zur früheren Formulierung.

Beweis: (über Kleinsche Ungleichung)

Mit $\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$ & $S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$ gilt:

$$\begin{aligned} S'(\varrho') &\leq -k_B \text{Sp} \varrho' \ln \varrho_\beta \\ &= -k_B (\ln Z(\beta) \text{Sp} \varrho' - \beta \text{Sp} \varrho' H) \end{aligned}$$

damit folgt

$$\begin{aligned} S'(\varrho') &\leq k_B \ln Z(\beta) + \frac{1}{T} \langle E \rangle' \\ &= k_B \ln Z(\beta) + \frac{\langle E \rangle}{T} = S(\langle E \rangle, \mathbf{X}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

der letzte Schritt folgt mit §2.1.6[E].

Bemerkungen:

- Zur Bedeutung von β (wie in §2.1.6):
 $e^{\frac{S(E)}{k_B}}$ soll maximal bei $\langle E \rangle$ sein, damit folgt

$$\left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{\langle E \rangle} = k_B \beta = \frac{1}{T}$$

konjugierte Affinität, intensive Variable zu E

(weiter muss $\left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\langle E \rangle} \propto \bar{c} < 0$ gelten)

- Aus freier Energie

$$F(T, \mathbf{X}) := -k_B T \ln Z(\beta, \mathbf{X}) = \langle E \rangle - TS(\langle E \rangle)$$

folgt Thermodynamik etc. (siehe §2.1.6)

[B] Minimierung der freien Energie

Mit der Vergleichs-freien-Energie F'

$$\begin{aligned} F'(T, \mathbf{X}') &:= \langle E \rangle' - TS'(\varrho') \\ &= \text{Sp} \varrho' H + k_B T \text{Sp} \varrho' \ln \varrho' \end{aligned}$$

folgt der

Satz:

Die Freie Energie $F(T, \mathbf{X}')$ ist im thermischen Gleichgewicht bei gegebener Temperatur T kleiner als alle Vergleichs-freien Energien F' zur gleichen Temperatur T (und den extensiven Variablen $\mathbf{X}' = N, V, \dots$).

$$\begin{aligned} F(T, \mathbf{X}') &= F(\varrho_\beta(\mathbf{X}')) \\ &\leq F' = \langle E \rangle' - TS'(\varrho') = \text{Sp} \varrho' (H + k_B T \ln \varrho') \end{aligned}$$

Der minimale Wert von F' ist die wahre freie Energie $F(T)$.

Beweis:

mit Gleichung 2.37 aus [A]

$$F = -k_B T \ln Z \leq \langle E \rangle' - TS'(\varrho')$$

und weil im Gleichgewicht $\langle E \rangle' = \langle E \rangle$ und $S'(\varrho') = S$ gilt

$$F'(\varrho_\beta) = F$$

Bemerkung: Bei Minimierung von $F'(\varrho')$ ist ϱ' ein beliebiger Dichteoperator, der nicht $\text{Sp} \varrho' H = \langle E \rangle$ erfüllen muss! Aber T und \mathbf{X}' werden festgehalten beim Minimieren.

2.2.6 Großkanonische Gesamtheit

In offenem System fluktuieren Energie und Teilchenzahl um Mittelwert $\langle E \rangle$ und $\langle N \rangle$

[A] Entropie-Maximierung

Unter allen Vergleichs Dichteoperatoren ϱ' mit

$$\text{Sp} \varrho' H = \langle E \rangle' = \langle E \rangle \quad , \quad \text{Sp} \varrho' N = \langle N \rangle' = \langle N \rangle \quad (2.38)$$

wird $S'(\varrho')$ maximiert durch den großkanonischen Dichteoperator

$$\varrho(\beta, \alpha, \mathbf{X}'') = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta H + \alpha N}$$

mit den Paramtern $0 < \beta$, $-\alpha$, den $\mathbf{X}'' = V, \dots$ als extensive Variablen und der großkanonischen Zustandssumme

$$\Xi(\beta, \alpha, \mathbf{X}'') = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Sp} e^{-\beta H + \alpha N} =: \text{Sp} e^{-\beta H + \alpha N}$$

die Darstellung in der Mitte ist die verallgemeinerte Spur.

Der maximale Wert $S'(\varrho(\beta, \alpha, \mathbf{X}'')) = S$ gibt die Boltzmann Entropie.

Beweis: (über Kleinsche Ungleichung)

$$\begin{aligned} S'(\varrho') &\leq -k_B \text{Sp} [\varrho' (-\ln \Xi - \beta H + \alpha N)] \\ \Rightarrow S'(\varrho') &\leq \frac{1}{T} \langle E \rangle' - k_B \alpha \langle N \rangle' + k_B \ln \Xi(\beta, \alpha, \mathbf{X}'') \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$= \frac{\langle E \rangle}{T} - k_B \alpha \langle N \rangle + k_B \ln \Xi \quad (2.40)$$

im letzten Schritt wurde Gleichung 2.38 berücksichtigt (selbe Mittelwerte).

Berechnung von Ξ :

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0} e^{\alpha N} \underbrace{\text{Sp} e^{-\beta H}}_{Z(N)} = \sum_N e^{\alpha N + S(\langle E \rangle, N, \mathbf{X}'') / k_B - \beta \langle E \rangle} \\ &\approx \exp \left[\alpha \langle N \rangle - \beta \langle E \rangle + \frac{1}{k_B} S(\langle E \rangle, \langle N \rangle, \mathbf{X}'') \right] \end{aligned}$$

hier wurde die Sattelpunkts-Näherung im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ benützt, es folgt

$$\begin{aligned} S'(\varrho') &\leq \frac{\langle E \rangle}{T} - k_B \alpha \langle N \rangle + k_B (\alpha \langle N \rangle - \beta \langle E \rangle + \frac{1}{k_B} S) \\ &= S(\langle E \rangle, \langle N \rangle, \mathbf{X}'') \quad \square \end{aligned}$$

[B] Aspekte der Großkanonischen Gesamtheit

- (i) Bedeutung von α
geforderter Mittelwert $\langle N \rangle$ erzwingt

$$e^{\alpha N} Z(\beta, N, \mathbf{X}'') \propto e^{\alpha N + S / k_B - \beta E} \quad \text{max bei } \langle N \rangle$$

damit folgt

$$-\alpha = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S(\langle E \rangle, N, \mathbf{X}'')}{\partial N} \right|_{\langle N \rangle}$$

$$= -\frac{\mu}{k_B T} \quad \text{mit Definition von } \mu \text{ im isolierten System (mikrokanonisch)}$$

somit ist

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B T}$$

durch Bedingung $\langle N \rangle$ festgelegt

(ii) „Stabilitätsbedingung“

$e^{\alpha N} Z(\beta, N)$ maximal erfordert weiter

$$\left. \frac{\partial^2 S(\langle E \rangle, N, \mathbf{X}'')}{\partial N^2} \right|_{\langle N \rangle} < 0$$

aus:

$$\left. \frac{\partial S(\langle E \rangle, N)}{\partial N} \right|_{\langle N \rangle} + k_B \alpha = 0$$

sei auflösbar nach $\langle N \rangle = N(\alpha)$ und es folgt

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} 0 = \left. \frac{\partial^2 S(\langle E \rangle, N)}{\partial N^2} \right|_{N(\alpha)} \cdot \frac{\partial N(\alpha, \beta, \mathbf{X}'')}{\partial \alpha} - k_B$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S(\langle E \rangle, N)}{\partial N^2} = -k_B \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right)^{-1} = \frac{-k_B}{\frac{\partial N(\alpha, \beta, \mathbf{X}'')}{\partial \alpha}}$$

also $\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} > 0$ gefordert

Die Sattelpunkts-Näherung bei der Berechnung von Ξ erfordert

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = k_B T \frac{\partial N(T, \mu, \mathbf{X}'')}{\partial \mu} \propto V \quad \text{extensiv}$$

damit relative Streuung $\sim \frac{1}{\sqrt{V}} \rightarrow 0$ geht im thermodynamischen Limes.

(iii) „Isotherme Kompressibilität κ_T “

$$n \langle N \rangle \kappa_T = \frac{\partial N(T, \mu, V)}{\partial \mu} = \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{k_B T} \begin{cases} > 0 & \text{positiv} \\ \propto V & \text{extensiv} \end{cases}$$

Wegen Eigenschaften von κ_T sind Forderungen aus (ii) im stabilen thermischen Gleichgewicht erfüllt.

Beweis:

$$\frac{\partial N(T, \mu, V)}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{\Xi} \text{Spe}^{-\beta(H-\mu N)} N$$

mit

$$\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \Xi = \frac{1}{k_B T} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{k_B T} \geq 0$$

Damit ist der erste Fall gezeigt, nun kommen wir zum Fall $\propto V$:
Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ mit

$$N = \int d^3r n(\mathbf{r})$$

somit

$$\langle N \rangle = \int d^3r \langle n(\mathbf{r}) \rangle \stackrel{\text{homogen}}{=} \langle n \rangle \int d^3r = \langle n \rangle V = nV$$

und

$$\Delta N = \int d^3r (n(\mathbf{r}) - n) = \int d^3r \delta n(\mathbf{r})$$

geschrieben mit Teilchendichte Fluktuation.

Damit

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \int d^3r d^3r' \underbrace{\langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \rangle}_{S_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}$$

mit der Teilchendichtefluktuationkorrelationsfunktion S_N

$$\stackrel{\text{homogen}}{=} \int d^3r d^3r' S_N(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = V \int d^3\Delta r S_N(|\Delta \mathbf{r}|) \quad \text{mit } \Delta \mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$$

$$\approx V n^2 \xi^3 \cdot \mathcal{O}(1)$$

mit der Bedingung endlicher Korrelationslänge ξ

$$\propto V \quad \text{extensiv}$$

da dann gilt

$$S_N(\Delta r \gg \xi) \rightarrow \langle \delta n(\mathbf{r}) \rangle \langle \delta n(\mathbf{r}') \rangle = 0$$

(siehe Zentraler Grenzwertsatz)

[C] Großkanonisches Potential

Definition:

$$\Omega(T, \mu, \mathbf{X}'') = -k_B T \ln \Xi$$

$$\stackrel{*}{=} \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - T S(\langle E \rangle, \langle N \rangle, \mathbf{X}'')$$

(mit $\mathbf{X}'' = V, \dots$ (extensive Variablen) und mit $\langle E \rangle = E(T, \mu, \mathbf{X}'')$, $\langle N \rangle = N(T, \mu, \mathbf{X}'')$;
beim Schritt * wurde wiederum die Sattelpunktsnäherung verwendet), ist die Zustandsfunktion bzw. das Gibbsche Potential in einem offenen System (mit Energie- & Teilchenaustausch mit der Umgebung, "Wärmebad & Teilchenreservoir,,).

Aus Ω folgt die Thermodynamik. Z.B. aus

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$$

folgt

$$N(T, \mu, \mathbf{X}'') = - \frac{\partial \Omega(T, \mu, \mathbf{X}'')}{\partial \mu}$$

und mit anderen Ableitungen, die gegenüber der freien Energie gleich bleiben folgt mit $\mathbf{X}'' = V$ die Gibbsche Fundamentalform

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu$$

mit $P(T, \langle N \rangle, V) = P(T, \mu, V)$

Bemerkung:

Eulersche Relation gibt

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

der Beweis dazu folgt später.

Bemerkung:

Die Legendre- & Laplacetransformationen (wie beim Schritt von mikrokanonisch zu kanonisch) gehen hier nun von kanonisch zu großkanonisch. Austausch der Variablen (extensive durch konjugierte intensive).

Legendretransformation der Zustandssumme:

$$\ln \Xi(\mu) = \ln Z(N) + \beta\mu N$$

mit

$$\beta\mu = \frac{\partial}{\partial N} \ln Z(N) \quad (2.41)$$

und

$$Z = e^{-S/k_B - T\langle E \rangle}$$

ist eine Legendretransformation einer Funktion von N zu einer Funktion von μ .

Mit

$$\mu = \frac{\partial}{\partial N} F(T, N, V) \quad (2.42)$$

ergibt sich die Äquivalenz zur Legendretransformation des Gibbspotentials:

$$\Omega(T, \mu, V) = F(T, N, V) - \mu N$$

mit Auflösen der Gleichungen 2.41 und 5.18 nach $N(\mu)$ und mit der Umkehrung $N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$

$$\Omega(T, \mu, V) + \mu N = F(T, N, V)$$

parallel dazu: **Laplacetransformation der Zustandssumme:**

$$\Xi(\mu) = \sum_N e^{\beta \cdot \mu \cdot N} Z(N) \xrightarrow{N \gg 1} \frac{1}{\Delta N} \int_0^\infty dN e^{\beta \cdot \mu \cdot N} Z(N)$$

treten im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ auf.

Alle Transformationen sind eindeutig umkehrbar.

[D] Minimalprinzip des Großkanonischen Potentials**Satz:**

Das großkanonische Potential Ω ist im thermischen Gleichgewicht, bei gegebener Temperatur T und chemischem Potential μ , minimal, d.h. kleiner als jedes Vergleichs- Ω' zu gleichem T und μ (auch \mathbf{X}'' fest).

$$\Omega(T, \mu, \mathbf{X}'') = \Omega'(\varrho_{\text{gk}}) \leq \Omega'(\varrho')$$

mit

$$\begin{aligned}\Omega'(\varrho') &= \langle H \rangle' - \mu \langle N \rangle' - T S'(\varrho') \\ &= \text{Sp} \varrho' [H - \mu N + k_B T \ln \varrho']\end{aligned}$$

Beweis: mit

$$S'(\varrho') \leq \frac{\langle E \rangle'}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle' + k_B \ln \Xi$$

aus [A] folgt

$$\begin{aligned}\Omega(T, \mu, \mathbf{X}'') &= -k_B T \ln \Xi \\ &\leq \langle E \rangle' - \mu \langle N \rangle' - T S'(\varrho') \quad \square\end{aligned}$$

betrachte

$$\begin{aligned}\Omega' \left(\varrho = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H - \mu N)} \right) &= \frac{1}{\Xi} \text{Sp} e^{-\beta(H - \mu N)} [H - \mu N + k_B T (-\ln \Xi - \beta H + \beta \mu N)] \\ &= -k_B T \ln \Xi = \underbrace{\frac{1}{\Xi} \text{Sp} e^{-\beta(H - \mu N)}}_1 \quad \square\end{aligned}$$

Bemerkung:

ϱ' ist ein beliebiger Dichteoperator; aber T und μ (und \mathbf{X}'') sind fest im Vergleich.

2.2.7 Partielle Gleichgewichte in der verallgemeinerten Großkanonischen Gesamtheit

Wir überlegen uns in diesem Abschnitt den allgemeinsten Fall der Maximierung der Informationsentropie

$$S' = -k_B \text{Sp} \varrho' \ln \varrho'$$

unter den Nebenbedingungen:

- (i) Normierung $\text{Sp} \varrho' = 1$
- (ii) Mittelwert globaler extensiver Variablen $\langle X_i \rangle$
- (iii) Aufteilung extensiver Größen auf zwei Subsysteme durch eine innere Hemmung (iH) (z.B. Wand oder Membran), mit $X = Y^{(1)} + Y^{(2)}$ (Wand unterteilt N in N_1 und N_2)

$$\langle Y_i^{(1)} \rangle = \text{fest (z.B. Teilchenzahl im Subvolumen)}$$

$$\langle Y_i^{(2)} \rangle = \text{fest}$$

all dies machen wir im Hinblick auf die Beschreibung irreversibler Prozesse.
Das Maximum von S' findet man mit dem Variationsprinzip:

$$-S'(\varrho + \delta\varrho)/k_B \stackrel{\text{Taylorentw.}}{=} \text{Sp}[(\varrho + \delta\varrho) \ln(\varrho + \delta\varrho)]$$

Taylorentwicklung des $\ln \varrho$: $\ln \varrho + \frac{\delta\varrho}{\varrho} + \dots$

$$= \text{Sp}\varrho \ln \varrho + \text{Sp}\delta\varrho \ln \varrho + \text{Sp}\delta\varrho + \mathcal{O}(\delta\varrho^2)$$

die erste Variation $\delta\varrho$ verschwindet

$$\text{Sp}\delta\varrho \equiv 0 \quad (2.43)$$

wegen

$$\begin{aligned} 1 &= \text{Sp}(\varrho + \delta\varrho) = \text{Sp}\varrho + \text{Sp}\delta\varrho \\ &= 1 + \text{Sp}\delta\varrho \end{aligned}$$

womit 2.43 folgt. Außerdem erhalten wir

$$S'(\varrho + \delta\varrho) = S'(\varrho) - k_B \text{Sp}\delta\varrho \ln \varrho + \mathcal{O}(\delta\varrho^2)$$

Extremum unter Nebenbedingungen erfordert mit Method der Lagrange-Parameter, dass

$$\text{Sp}\delta\varrho \left[\ln \varrho + \beta \left(H - \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{X} - \sum_{\alpha=1}^2 \boldsymbol{\eta}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{Y}^{(\alpha)} - C \right) \right] \stackrel{!}{=} 0$$

wobei $\text{Sp}(\varrho + \delta\varrho)H \stackrel{!}{=} \langle E \rangle$ erfordert $\text{Sp}\delta\varrho H = 0$

mit $\beta, \boldsymbol{\xi}$ und $\boldsymbol{\eta}^{(\alpha)}$ als Lagrange Parametern (β wird später $\frac{1}{k_B T}$)

Da beliebige Variationen $\delta\varrho$ zugelassen sind, folgt $[\dots] \stackrel{!}{=} 0$

mit $C = \ln Z$ folgt für den Dichteoperator (in allgemeinsten Form)

$$\varrho(\beta, \boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\eta}^{(1)}, \boldsymbol{\eta}^{(2)}) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \left(H - \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{X} - \sum_{\alpha} \boldsymbol{\eta}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{Y}^{(\alpha)} \right) \right] \quad (2.44)$$

mit

$$Z(\beta, \boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\eta}^{(\alpha)}) = \text{Sp} \exp \left[-\beta \left(H - \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{X} - \sum_{\alpha} \boldsymbol{\eta}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{Y}^{(\alpha)} \right) \right] \quad (2.45)$$

Verallgemeinerte großkanonische Gesamtheit hat exponentiellen Dichteoperator!

Bemerkungen:

- die Lagrange Multiplikatoren folgen aus geforderten Mittelwerten
- Lagrange Multiplikatoren sind konjugierte intensive Variablen (Affinitäten), z.B.

$$\beta = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{1}{k_B} = \frac{1}{k_B T}$$

- S' -max-Prinzip ist äquivalent zum Minimierungs-Prinzip des zugehörigen verallgemeinerten großkanonischen Potentials ($\Omega \rightarrow F$)

$$F(\beta, \xi, \eta^{(1)}, \eta^{(2)}) := -k_B T \ln Z$$

(das gibt die Thermodynamik, ist das Gibbsche Potential)

F ist kleiner als alle Vergleichs- F' zu den selben Lagrangeparametern $\beta, \xi, \eta^{(1)}$ & $\eta^{(2)}$:

$$F = F'(\varrho_{\text{vgk}}) \leq F'(\varrho')$$

$$F'(\varrho') = \text{Sp} \left[\varrho' \left(H - \xi \cdot \mathbf{X} - \sum_{\alpha=1}^2 \eta^{(\alpha)} \cdot \mathbf{Y}^{(\alpha)} + k_B T \ln \varrho' \right) \right]$$

mit einem beliebigen Dichteoperator ϱ'

Fazit:

Eine vierte Formulierung der statistischen Mechanik beruht auf dem 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 Gibbschen Potentiale sind extremal (typischerweise minimal, da sie $-S$ enthalten) bei gegebenen intensiven Variablen.

2.2.8 Zeitabhängigkeit der Entropien

In einem isolierten System mit gegebenem Hamilton-Operator H gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S' &\stackrel{*}{=} \frac{d}{dt} (-k_B \text{Sp} \varrho(t) \ln \varrho(t)) \\ &= \frac{i k_B}{\hbar} \text{Sp} [H, \varrho] \ln \varrho \\ &= \frac{i k_B}{\hbar} \text{Sp} H [\varrho, \ln \varrho] = 0 \end{aligned}$$

*: siehe Aufgabe ? & 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!

3 Thermodynamik

Die Thermodynamik folgt aus der statistischen Mechanik (Dichteoperatoren des thermischen Gleichgewichts) und der von-Neumann-Gleichung:

$$d\rho = \frac{-i}{\hbar} [H, \rho] dt$$

(wobei die Dauer des infinitesimalen Prozesses dt nicht von Interesse ist)

(Die Zeit = Scharmittel Problematik wird ignoriert.)

Zur Vereinfachung betrachtet man ein geschlossenes System im Wärmebad: Damit folgt für den Hamiltonoperator:

$$H = H_{\text{tot}} - H_{\text{Bad}} - U_{\text{Kopplung}}$$

Zwischen dem geschlossenen System und dem Wärmebad besteht eine kleine Kopplung $U \ll H$, d.h. es besteht thermischer Kontakt mit dem Wärmebad.

Außerdem ist er zeitabhängig: $H = H(t)$ von zwei Quellen:

- extensive Variablen: $\mathbf{X}' \rightarrow \mathbf{X}'(t)$ (z.B. das Volumen $V(t)$ kann somit über das Wärmebad kontrolliert werden)
- externe Kräfte $f_\alpha(t)$ führen zu Variationen der intensiven Variablen (etwa $\mu(t)$ oder magnetisches Feld $B(t), \beta(t)$ Temperatur):

Damit ist der Hamiltonoperator des Systems eine Funktion der vorgegebenen Variablen.

$$H(t) = H_0(\mathbf{X}'(t)) - \xi''(f_\alpha(t)) \cdot \mathbf{X}''$$

mit $\xi''(t)$ als den externen zeitabhängigen Affinitäten durch das Wärmebad. Im thermischen Gleichgewicht liegt eine kanonische Gesamtheit vor. Unter Annahme, dass die Temperatur mit der Zeit kontrolliert werden kann, ist der dazugehörige Dichteoperator in der verallgemeinerten kanonischen Gesamtheit:

$$\rho(t) = \frac{1}{Z(t)} \exp[-\beta(t)H(t)] \quad (3.1)$$

3.1 Nullter Hauptsatz, thermisches Gleichgewicht & Temperatur

Wie früher gezeigt, gilt für zwei Subsysteme in Wärmekontakt, d.h. es ist Energieaustausch möglich

$$T_1 = T_2$$

Verallgemeinert gilt, dass zwei Subsysteme, die eine extensive Variable Y_i austauschen können, im thermischen Gleichgewicht gleiche zugehörige intensive Variablen (Affinitäten) haben:

$$\eta_i^{(1)} = \eta_i^{(2)}$$

Beweis:

mit verallgemeinerter kanonischer Gesamtheit (hier wurde $i = 1$ gewählt):

$$\varrho = \frac{1}{Z} \exp [-\beta(H - \eta^{(1)}Y^{(1)} - \eta^{(2)}Y^{(2)})] \quad (3.2)$$

im partiellen Gleichgewicht mit innerer Hemmung, die einen Austausch von Y verhindert (z.B. Membran, kein Teilchenaustausch; Wand, Volumina fest)

Ohne innere Hemmung gleichen sich $Y^{(1)}$ und $Y^{(2)}$ aus, wobei $\langle Y^{(1)} + Y^{(2)} \rangle = \text{const.}$ gilt, weil Y eine der extensiven Variablen ist. Damit folgt

$$\text{Sp} \delta \varrho (Y^{(1)} + Y^{(2)}) = 0 \quad (\text{Sp} \varrho' (Y^{(1)} + Y^{(2)}) = \langle Y^{(1)} + Y^{(2)} \rangle = \text{fest})$$

daraus ergibt sich die Lösung von

$$\text{Sp} \delta \varrho [\ln \varrho + \beta (H - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{Y})] = 0$$

mit $\sum_{\alpha} \boldsymbol{\eta}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{Y}^{(\alpha)} = \eta^{(1)}Y^{(1)} + \eta^{(2)}Y^{(2)}$ durch $\eta^{(1)} = \eta^{(2)} = \eta$.

Im vollständigen thermischen Gleichgewicht (ohne innere Hemmung) ist die Entropie maximal, wenn beide Subsysteme gleiche intensive Variable $\eta^{(1)} = \eta^{(2)} = \eta$ besitzen.

Im totalen Gleichgewicht (ohne innere Hemmung) ist die Entropie größer als im partiellen Gleichgewicht (mit innerer Hemmung).

3.2 Erster Hauptsatz, Arbeit & Wärme

[A] Erster Hauptsatz:

- Die mittlere (innere) Energie des Systems ist $\langle E \rangle = \langle H \rangle = \text{Sp} \varrho H$ und verändert sich gemäß dem Differential:

$$dE = d\text{Sp} \varrho H = \text{Sp} \varrho dH + \text{Sp} H d\varrho$$

- Definition der Arbeitsleistung $\delta W = \text{Sp} \varrho dH$
- Definition des Wärmeübertrags $\delta Q = \text{Sp} H d\varrho$

damit folgt Energieerhaltung

$$dE = \delta W + \delta Q$$

Bemerkungen:

- Offensichtlich sind δW und δQ keine einzelnen vollständigen Differentiale \Leftrightarrow es existieren keine Stammfunktionen W und Q mit $dW = \delta W$ und $dQ = \delta Q \Leftrightarrow$ bei Linienintegral entlang eines geschlossenen Weges im Raum der unabhängigen Variablen gilt: $\oint dE = 0$ aber $\oint \delta Q \neq 0$ und $\oint \delta W \neq 0$
- 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 Hamiltonoperator

[B] Arbeitsleistung

Energieänderung durch kontrolliertes Verändern (weniger) externer Kräfte/Variablen in $H(t)$

$$\delta W = \text{Sp} \rho dH \stackrel{*}{=} \frac{i dt}{\hbar} \text{Sp} \rho [H_{\text{tot}}, H] \stackrel{**}{\approx} \frac{i dt}{\hbar} \text{Sp} \rho [H_{\text{Bad}}, H] \quad (3.3)$$

$$\neq 0 \quad \text{i.A., wegen externer Kräfte durch Bad} \quad (3.4)$$

hier wurde in * die von Neumann Gleichung verwendet und in ** ausgenutzt, dass $U \ll H_{\text{Bad}}$ gilt.

In der Regel kommutiert H_{Bad} nicht mit H , da $H(\mathbf{X}(t))$ wegen der \mathbf{X} Operatoren auf \mathcal{H}_{Bad} wirkt. In der Thermodynamik wird nun postuliert, dass externe Variable $\mathbf{X}(t)$ in $H(t)$, durch das Bad (welches viel größer als das System ist), ohne Unschärfe & Fluktuationen variiert, so dass man folgern kann, dass $\mathbf{X}(t)$ sich wie eine deterministische, klassische Variable verhält. Damit lässt es sich einfacher rechnen. Damit folgt (zur Vereinfachung sei $H(t) = H(\mathbf{X}(t))$ betrachtet):

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} [H_{\text{Bad}}, H] \stackrel{\hbar \rightarrow 0}{\rightarrow} \{H_{\text{Bad}}, H\} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}} \{H_{\text{Bad}}, \mathbf{X}\} \\ &\stackrel{*}{=} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}} \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{X}(t) \end{aligned}$$

für den Schritt * wurde die Liouville-Gleichung verwendet.

Damit folgt für die Arbeitsleistung:

$$\delta W = \text{Sp} \rho \frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}} d\mathbf{X} \quad (3.5)$$

$$= \left\langle \frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}} \right\rangle d\mathbf{X} \quad (3.6)$$

und mit der Definition der zu \mathbf{X} konjugierten Kraft bzw. zugehörigen intensiven Variable $\boldsymbol{\xi} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}}$ schließlich

$$\delta W = \langle \boldsymbol{\xi} \rangle \cdot d\mathbf{X} \quad (3.7)$$

Beispiele:

- veränderliches Volumen $\mathbf{X}(t) \rightarrow V(t)$
aus $P = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$ folgt:

$$\delta W(T, N, V) = -P(T, N, V) dV$$

In Aufgabe ? wurde mit dem Virialsatz gezeigt, dass die so definierte Größe P tatsächlich dem Druck entspricht.

- veränderliches Magnetfeld $B(t)$

$$\delta W(T, B, N) = -M(T, B, N) dB$$

Bemerkungen:

- Identifikation der externen Variablen (extensiv vs. intensiv) hängt von H ab.
- Das Arbeits-Konzept der Thermodynamik verlangt also ein unendlich-großes Wärmebad, damit die Rückkopplung des Systems auf die Dynamik von $\mathbf{X}(t)$ vernachlässigt werden kann.
- die Arbeitsleistung δW ist reversibel, d.h. es gilt $\delta W(-d\mathbf{X}) = -\delta W(d\mathbf{X})$ bei Umkehrung.

[C] Wärmeübertrag:

Selbst ohne Arbeit, d.h. H enthält keine Operatoren auf H_{Bad} , was durch $H \neq H(\mathbf{X})$ ausgedrückt wird ($[H_{Bad}, H] = 0$), gilt $d\rho = \frac{-i}{\hbar}[H_{tot}, H]dt \neq 0$ auf Grund der Kopplung U . Mit der Orthonormalbasis $\varrho|n\rangle = p_n|n\rangle$ und $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ folgt

$$\delta Q = \text{Sp} H d\rho = \sum_{n,n'} \langle n|H|n'\rangle \langle n'|\delta\rho|n\rangle \quad (3.8)$$

$$\delta Q = \sum_n E_n dp_n \quad (3.9)$$

die letzte Zeile entspricht einer Umverteilung der Wahrscheinlichkeiten, mit denen die Energieniveaus E_n auftauchen.

3.3 Zweiter Hauptsatz, Entropie & Irresibilität

Ziel:

bei Prozess gilt $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Definition: Prozesse

Zur Erinnerung: partielle kanonische Dichteoperatoren (betrachtet werden eingeschränkte kanonische Gleichgewichtszustände)

$$\varrho(t) = \frac{1}{Z(t)} \exp[-\beta(t)H(\mathbf{X}(t), \mathbf{Y}^{(\alpha)}(t))]$$

wobei \mathbf{X} die extern kontrollierten Kräfte sind und $\mathbf{Y}^{(\alpha)}$ durch innere Hemmungen eingestellt werden. Das ganze wird betrachtet für zwei Subsysteme mit $(\alpha) = 1,2$.

Innere Hemmungen (z.B. Wand) bestimmen also die Aufteilung der Erhaltungsgrößen $\mathbf{Y}^{(\alpha)}$. Deren zeitliche Veränderungen erfolge von einem Ausgangszustand im partiellen kanonischen thermischen Gleichgewicht zum Endzustand im totalen kanonischen thermischen Gleichgewicht. Man unterscheidet hier verschiedene Prozesse, welche immer wieder auftauchen:

(i) Reversible Prozesse

Das System liegt ununterbrochen in vollständigen kanonischen Gleichgewichtszuständen:

$$\varrho = \frac{1}{Z(t)} \exp[-\beta(t)H(\mathbf{X}(t))]$$

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 partiellen (eingeschränkten) Gleichgewichtszuständen mit innerer Hemmung:

$$\varrho(t) = \frac{1}{Z(t)} \exp [-\beta(t)H(\mathbf{X}(t), \mathbf{Y}^{(\alpha)}(t))]$$

(iii) Adiabatische Prozesse

Dies ist eine Unterklasse der quasistatischen Prozesse mit $\delta Q = 0$. Das System ist thermisch isoliert (kein Wärmeübertrag) und beschreibt demnach gerade kein kanonisches System (mikrokanonisch)

(iv) Irreversible Prozesse

Bei einem allgemeinem irreversiblen Prozess benötigt man sehr viele ($\mathcal{O}(N \approx 10^{23})$) interne Variablen um den Prozess zu beschreiben bzw. $\varrho(t)$ zu bestimmen. 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.

3.3.1 Zweiter Hauptsatz (Diskussion der Wärme δQ)

Definition:

Prozesse sind

- | | |
|--------------------|-------------------------------------|
| (i) reversibel | $\varrho(t) \equiv \text{tot. GW}$ |
| (ii) quasistatisch | $\varrho(t) \equiv \text{part. GW}$ |
| (iii) irreversibel | sonst |

Bemerkungen:

- quasistatisch bedeutet wenige Makrovariablen, als Funktion von t ; dagegen irreversible $\mathcal{O}(10^{23})$, so dass mikroskopische Variablen nötig sind
- quasistatisch erfordert langsame Prozessführung, damit Dissipation klein
- quasistatische Prozesse: kleine Menge von Prozessen, wo Makrovariablen ausreichen
- reversible Prozesse: noch kleinere Menge von Prozessen, wo externe Makrovariablen ausreichen
- **Postulat zu Prozess:**
Am Anfang/Ende sind wir im (partiellen) Gleichgewicht, wodurch die freie Energie-Differenz von Zustand A nach B berechenbar wird:

$$\Delta F = F_{\text{Ende}}(T_B, \mathbf{X}_B) - F_{\text{Anfang}}(T_A, \mathbf{X}_A)$$

(Beschreibung mit Statistischer Mechanik)

[A] Modell eines irreversiblen Prozesses

Sei ein quasistatischer Prozess, wo am Anfang ein partielles Gleichgewicht durch innere Hemmung vorliegt und am Ende totales Gleichgewicht ohne innere Hemmung (d.h. Relaxation eines partiellen Gleichgewichts in das totale Gleichgewicht nach Wegnahme der inneren Hemmung).

Start: unterschiedliche Affinitäten $\eta_{(A)}^{(1)} \neq \eta_{(A)}^{(2)}$

Ende: „Gleichgewichts“-Affinitäten $\eta_{(B)}^{(1)} = \eta_{(B)}^{(2)} = \eta_{(B)}$

Beispiel: (siehe Aufgabe 48 „Mischungsentropie“)

Hinweg: aus $P_{(A)}^{(1)}$ und $P_{(A)}^{(2)}$ wird $P_{(B)}$:

$$\Delta S = S(\varrho|_{\text{vollst. GGW}}) - S(\varrho|_{\text{part. GGW}})|_{\text{adiabatisch}} = S_B - S_A|_{\text{adiabatisch}} \geq 0$$

Prozess kann adiabatisch (keine Kopplung $U \equiv 0$) oder im isolierten System stattfinden.

Rückweg: wenn $P_{(A)}^{(2)} = 0$:

Komprimierung eines Gases bei $T = \text{fest}$, dies erniedrigt die Entropie durch thermischen Kontakt mit Wärmebad (somit: Wärme und Arbeit)

Der Prozess gibt also Wärme nach außen ab, d.h. er braucht eine Senke δQ .

Dies ist eine Vorbereitung auf den **Zweiten Hauptsatz**.

[B] Zweiter Hauptsatz

Bei quasistatischen Prozessen im geschlossenen System mit Wärmebad gilt also

$$\varrho(t) = \frac{1}{Z(t)} \exp[-\beta(t)\{H(\mathbf{X}(t), \mathbf{Y}^{(1)}(t), \mathbf{Y}^{(2)}(t))\}] \quad (3.10)$$

mit $dE = \delta Q + \delta W$ wobei $\delta Q = Sp H d\varrho$ und

$$\delta W = \underbrace{\left\langle \frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}} \right\rangle d\mathbf{X}}_{\text{äußere Arbeit } \delta W_{\text{ext}}} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^2 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \mathbf{Y}^{(\alpha)}} \right\rangle d\mathbf{Y}^{(\alpha)}}_{\text{innere Arbeit } \delta W_{\text{int}}}$$

Von §2.2.7 aus Gibbs'scher Entropieformel, da $\varrho(t)$ immer im Gleichgewicht ist benutzen wir

$$dS = -k_B Sp d\varrho \ln \varrho$$

damit folgt mit Gleichung 3.10

$$\begin{aligned} dS &= k_B Sp \{d\varrho(\ln Z + \beta H)\} \\ &= k_B (\ln Z Sp d\varrho + Sp d\varrho \beta H) \end{aligned}$$

und mit $Sp d\varrho = 0$

$$= k_B \beta Sp d\varrho H$$

und schließlich

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

Also lautet der **Zweite Hauptsatz**, bei quasistatischem Prozess, mit T aus dem Nulltem Hauptsatz

$$\delta Q = T dS \quad (3.11)$$

(also 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 Hamiltonoperator von der Zeit abhängen:

$$\begin{aligned} dE &= d\text{Sp} \rho H = \text{Sp} d\rho H + \text{Sp} \rho dH \\ dE &= \delta Q + \delta W \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} \delta W &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}} \right\rangle d\mathbf{X} \\ \delta Q &= \text{Sp} H d\rho = T dS \\ \frac{\delta Q}{T} &= dS \end{aligned}$$

Aus diesen Beziehungen folgt die Gibbs'sche Fundamentalform:

$$\begin{aligned} dE &= T dS + \langle \xi \rangle d\mathbf{X} + \sum_{\alpha=1}^2 \eta^{(\alpha)} \cdot d\mathbf{Y}^{(\alpha)} \\ (\text{typischerweise}) &= T dS - p dV + \mu dN \end{aligned} \quad (3.12)$$

Diese gilt für Zustände, welche mit quasistatischen Prozessen ineinander übergeführt werden können.

Unser Modell irreversibler Prozesse besagt, dass die geleistete innere Arbeit $\sum \eta \cdot d\mathbf{Y}$ unbekannt ist. (in der Realität ist $\mathbf{Y} \in \mathbb{R}^{3 \cdot 10^{23}}$) Wir verwenden z.B. $\mathbf{Y} \rightarrow \{V_1(t), V_2(t)\}$, 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 δQ_{ext} gezählt werden, so dass die **Energiebilanz** wie folgt wird:

$$dE = \underbrace{\delta W_{\text{ext}}}_{*} + \underbrace{\delta Q_{\text{ext}}}_{**}$$

*: 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 δQ_{qstat} für die auftretende quasistatische Wärme (und Index irr für irreversibel) ergibt sich dann

$$\begin{aligned}\delta Q_{\text{ext}} &= \delta Q_{\text{qstat}} + \delta Q_{\text{irr}} \\ &= T dS + \sum_{\alpha} \eta^{(\alpha)} \cdot d\mathbf{Y}^{(\alpha)}\end{aligned}$$

damit dann

$$dS = \frac{1}{T} (\delta Q_{\text{ext}} - \delta W_{\text{int}})$$

im isolierten System gilt also

$$dS_{\text{adiabatisch}} = -\frac{\delta W_{\text{int}}}{T}$$

aber weil $\Delta S_{\text{adiabatisch}} \geq 0$ gilt (siehe [A]) folgt der Zweite Hauptsatz bei beliebigen Prozessen:

$$dS \geq \frac{\delta Q_{\text{ext}}}{T} \quad (3.13)$$

Das Gleichheitszeichen hat hier in Klammer zu stehen!

Bemerkung:

Wir greifen nochmals die Mischungsentropie als Beispiel für dS_{irr} welche in Aufgabe 48 behandelt wurde auf:

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 speziell Gleichung 2.14. Dort wurde gezeigt, dass im isolierten System gilt:

$$W(E, \mathbf{X}) \geq W(E, \mathbf{X}, iH)$$

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!)

Somit ist die Thermodynamik durch die Statistische Mechanik ableitbar!

Bemerkung:

Zeit-Pfeil

$$\frac{d}{dt} S \geq 0$$

durch Unmöglichkeit Startwerte aller mikroskopischen Freiheitsgrade einzustellen, so dass Prozess rückwärts läuft; auch hier ist das Gleichheitszeichen in Klammer zu setzen.

3.4 Dritter Hauptsatz & absoluter Temperatur-Nullpunkt

Nach dem Postulat in §2.1.3 sind die Energieniveaus des Systems **nicht** entartet (d.h. $\omega_0 = 1$). 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. $S_0 = k_B \ln \omega_0(E_0)$ 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, es reicht also

$$\ln \omega_0(E_0) \ll 1$$

Daraus folgt für die Boltzmann-Entropie einer kanonischen Gesamtheit

$$\varrho_\beta \propto e^{-\beta H}$$

für festes T

$$\frac{S(\varrho_\beta)}{N} = -\frac{k_B}{N} \text{Sp} \varrho_\beta \ln \varrho_\beta$$

In einer Orthonormalbasis von H & ϱ_β kann man dies umschreiben zu:

$$\frac{S}{N} = \frac{1}{N} S_0 + \mathcal{O} \left(\frac{C}{NT} E_1 e^{-\beta E_1} \right)$$

damit folgt im thermodynamischen Limes ($T \rightarrow 0$) der **Nernstsche Satz**

$$\lim_{T \rightarrow 0 (\beta \rightarrow \infty)} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = 0 + \mathcal{O} \left(\frac{C}{NT} E_1 e^{-\beta E_1} \right) \quad (3.14)$$

Dabei ist im ersten angeregten Niveau $E_1 > 0$.

Oder auch dargestellt in der Form

$$S(T \rightarrow 0) = 0 \quad (3.15)$$

haben wir so den **Dritten Hauptsatz**, welcher auch das Nernstsche Theorem genannt wird. Bedeutet 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 N unabhängigen Spins aus §1.4:

$$H = H_0 = - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B} \quad (3.16)$$

ist bei $\mathbf{B} = 0$ $S_0 = k_B N \ln 2$.

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:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (3.17)$$

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 Grenzfall

Der thermodynamische Limes ist gegeben durch:

$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \mathbf{X} \rightarrow \infty$ (d.h. alle extensive Größen werden sehr groß), so dass allerdings alle Dichten $\varrho = \frac{N}{V} = \text{const}$ sowie $\mathbf{x} = \frac{\mathbf{X}}{V} = \text{const}$ konstant bleiben.

Wie in §? gezeigt, geben in diesem Grenzfall alle Gesamtheiten identische Ergebnisse, weil alle relativen Streuungen $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ 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 mikrokanonischen Ensemble oder nur den Mittelwert $\langle E \rangle = E(T)$ im kanonischen Fall vorzugeben.

[A] Beweis

Gegeben sei ein Hamiltonoperator $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ 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:

$$\frac{1}{V} \ln \text{Spe}^{-\beta H} = \frac{1}{V} \ln Z \longrightarrow -\beta \frac{F(T, \varrho, \mathbf{x})}{V} \quad (3.18)$$

mit endlicher freier Energiedichte:

$$f = f(T, \varrho) = \frac{F}{V}$$

unabhängig von Randbedingungen/Systemform etc. (siehe Aufgabe ?)

Bemerkungen:

- 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_β und V_α (Kopplung: Fläche zwischen V_β und V_α , also $\propto V_\alpha^{2/3}$) vernachlässigbar wird, so dass unabhängige Subvolumina vorliegen und der zentrale Grenzwertsatz gilt.

- Liegt Coulomb-Wechselwirkung für Ladungen vor:

$$V \propto \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

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 $V \propto \frac{m_i m_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ ist ein Beweis unmöglich.

[B] Thermodynamischer Formalismus

Verknüpft Gesamtheiten (da äquivalent im thermodynamischen Limes)

Übersicht

mikrokanonische		$E(S, V, N)$
kanonische	Gesamtheit mit Gibbs-Potential	$F(T, V, N)$
großkanonische		$\Omega(T, V, \mu)$

und mit

$$\begin{aligned} dE &= T dS - p dV + \mu dN \\ \text{Gibbsscher-Fundamentalform} \quad dF &= -S dT - p dV + \mu dN \\ d\Omega &= -S dT - p dV - N d\mu \end{aligned}$$

Die Potentiale sind durch Legendre-Transformationen miteinander verknüpft:

$$F = E - TS \quad (3.19)$$

$$\Omega = E - TS - \mu N = F - \mu N \quad (3.20)$$

wobei $T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E}$

Bemerkungen

- Die Maxwell-Relationen folgen sofort wegen der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitungen. Es gilt z.B.:

$$\frac{\partial S(T,V,N)}{\partial V} = -\frac{\partial^2 F(T,V,N)}{\partial V \partial T} = \frac{\partial P(T,V,N)}{\partial T}$$

- Beachte: abhängige/konstant gehaltene Variablen sind wichtig

$$\frac{\partial S(T,V,N)}{\partial V} \neq \frac{\partial S(T,V,\mu)}{\partial V}$$

- nützlich ist der Satz über implizit gegebene Funktionen, aus welchem folgt:

$$\frac{\partial y(x,z)}{\partial x} = -\frac{\partial y(x,z)}{\partial z} / \underbrace{\frac{\partial x(z,y)}{\partial z}}_{\text{falls } \neq 0} \quad (3.21)$$

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:

$$\frac{\partial(fg)}{\partial(xy)} := \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \cdot \frac{\partial g}{\partial x} \quad (3.22)$$

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.

[C] Extensivität

Der thermodynamische Limes bedeutet, dass im isolierten System alle extensiven Variablen auf die folgende Art und Weise verknüpft sind:

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N, \dots) = \lambda E(S, V, N, \dots) \quad (3.23)$$

damit

$$s = \frac{S'}{V'} = \frac{S}{V}$$

konstant wird im thermodynamischen Limes. Daraus folgt nun nach Euler (s. Aufgabe?):

$$\begin{aligned} E(S,V,N) &= \frac{1}{T} \cdot (E - \mu N + PV - \dots \cdot \mathbf{X}) \\ \Rightarrow F &= -P(T,V,N) \cdot V + \mu(T,V,N) \cdot N \\ \Rightarrow \Omega &= P(T,V,\mu) \cdot V \end{aligned}$$

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 Vergleich der totalen Differentiale von:

$$E = TS - PV + \mu N \quad \text{und} \quad dE = T dS - P dV + \mu dN$$

Die intensiven Variablen müssen der Gibbs-Duhem-Beziehung genügen, sie hängen also nur von einer weniger Variablen ab.

4 (Ideale) Quantengase

4.0 Erinnerung an die Zustandssumme des harmonischen Oszillators

Ein quantenmechanischer harmonischer Oszillator (Frequenz ω) im Wärmebad, in der kanonischen Gesamtheit bei der Temperatur T mit dem Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} H &= \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \\ &= \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Erzeugungs-/Vernichtungsoperator mit Kommutator

$$aa^\dagger - a^\dagger a = 1$$

Besetzungszahloperator

$$\hat{n} = a^\dagger a$$

mit Orthonormalbasis

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

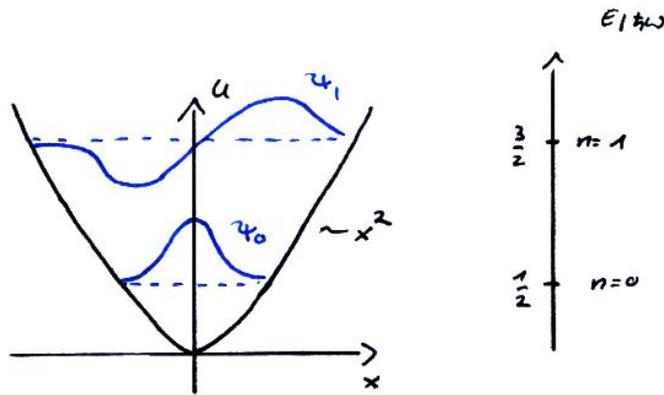
damit folgt für die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \text{Spe}^{-\beta H} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &=: \frac{Z_0}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \end{aligned}$$

und man erhält die freie Energie

$$F = -k_B T \ln Z = \underbrace{F_0}_{\frac{\hbar\omega}{2}} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

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.



$$p(n) = \frac{Z_0}{Z} e^{-\beta \hbar \omega n} \quad (4.1)$$

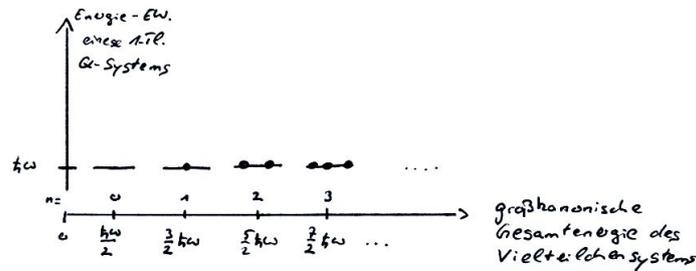
Dies ist die kanonische oder Gibbs'sche Wahrscheinlichkeitsverteilung und ihr Mittelwert ist

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n p(n) = \frac{Z_0}{Z} \sum_n n e^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{Z_0}{Z} \cdot \left(-\frac{\partial}{\partial \beta \hbar \omega} \frac{Z}{Z_0} \right) = \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.2)$$

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.



Energieniveau mit n Teilchen

Die Gesamtenergie des Vielteilchensystems können wir in der großkanonischen Gesamtheit ermitteln, so dass gilt:

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{Z} e^{-\beta H} = E_0 + \hbar \omega \sum_n \frac{n}{Z} e^{-\beta \hbar \omega n} = E_0 + \hbar \omega \langle n \rangle \quad (4.3)$$

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 halbzahlige. 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 ${}^4\text{He}$. Manche Anregungen in Vielteilchensystemen wie z.B. Löcher im Festkörper sind ebenfalls Fermionen

Tabelle 37.1. Überblick über die wichtigsten elementaren Anregungen

Teilchen	Exp.	Theor.	Vorkommen
Fermionen			
Elektronen (Schalen)	1869	1916	Atomhüllen
Elektronen (Bänder)	1934	1928	Feste Körper
Loch (Bänder)	1900	1928	Feste Körper
Elektron (Polaron)	1955	1933	Ionenkristalle
Elektron (Energilücke)	1960	1957	Supraleiter
${}^3\text{He}$ -Atom	1958	1956	Flüssiges ${}^3\text{He}$
Nukleon	1948	1959	Atomkerne
Bosonen			
Phonon (akustisch)	1912	1912	Feste Körper
Phonon (optisch)	1897	1912	Ionenkristalle
Phonon (0. Schall)	1965	1957	Fl. ${}^3\text{He}$, Feste Körper
Phonon (1. Schall)	1939	1941	He II
Phonon (2. Schall)	1944	1940	He II
Phonon (2. Schall)	1963	1963	Feste Körper
Roton	1957	1947	He II
Magnon (ferromagn.)	1934	1930	Ferromagneten
Magnon (antiferrom.)	1950	1936	Antiferromagneten
Magnon (paramagn. 1.)	1967	1958	Paramagnet im Magnetfeld
Plasmon (long.)	1930	1953	Metall, Halbleiter
Plasmon (transv.)	1913	1953	Metall, Halbleiter
Helicon	1961	1961	Metall, Halbl. im Magnetf.
Exciton, Polariton	1930	1936	Halbleiter, Isolator
Elektronpaar	1961	1957	Supraleiter
Nukleonpaar	1958	1958	Manche Atomkerne

Übersicht über verschiedene Teilchen

4.1 Teilchen-Ununterscheidbarkeit und Quantenstatistik

Betrachtet werde ein Hilbertraum $\mathcal{H} = (\mathcal{H}_i \otimes)^N$ von N Teilchen mit der Orthonormalbasis $\{|\alpha\rangle_n\} = \{|\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2 \dots |\alpha\rangle_N\}$, wobei die α die Quantenzahlen des Einteilchenzustandes sind. Zum Beispiel nimmt man für ein Elektron in einer Box seinen Wellenvektor \mathbf{k} und den Spin. Die Koordinaten des i -ten Teilchens \mathbf{r}_i und die Spinstellung $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}$ seien zusammengefasst zu $(i) = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$. Die Wellenfunktion des i -ten Teilchens einschließlich Spinanteil im Zustand α lautet:

$$\Psi_{\alpha}(i) = \langle i | \alpha \rangle = \langle \mathbf{r}_i \sigma_i | \alpha \rangle$$

Sie werden abgekürzt zu

$$\Psi_{\alpha}(i)$$

Zwei Teilchen haben also die Wellenfunktion

$$\Psi_{\alpha, \alpha'}(1,2) = \Psi_{\alpha}(1) \Psi_{\alpha'}(2)$$

wenn das Teilchen 1 im Zustand α und Teilchen 2 im Zustand α' ist.

Der Teilchen-Austauschoperator $E_{(12)}$ vertauscht beide Teilchen zwischen ihren Quantenzuständen α & α' :

$$E \psi_{\alpha, \alpha'}(1,2) = \psi_{\alpha, \alpha'}(2,1) \quad (4.4)$$

$$\text{und wegen } E^2 \psi_{\alpha, \alpha'}(1,2) = E \psi_{\alpha, \alpha'}(2,1) = \psi_{\alpha, \alpha'}(1,2)$$

$$\text{folgt: } E^2 = 1 \quad (4.5)$$

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: $E\psi_{\alpha, \alpha'}(1,2) = +\psi_{\alpha, \alpha'}(1,2)$, Bosonen (Spin ganzzahlig)

oder antisymmetrisch: $E\psi_{\alpha, \alpha'}(1,2) = -\psi_{\alpha, \alpha'}(1,2)$, Fermionen (Spin halbzahlig) bei Vertauschung zweier beliebiger Teilchen sind.

Jede Messgröße kann nicht zwischen $\psi_{\alpha, \alpha'}(1,2)$ und $E\psi_{\alpha, \alpha'}(1,2)$ 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 $\alpha = \alpha'$ (d.h. wenn beide Teilchen im gleichen Quantenzustand sind):

$$\psi_{\alpha, \alpha}(1,2) = -\psi_{\alpha, \alpha}(1,2) = 0 \quad (4.6)$$

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 $\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i$ aber nicht der Impuls eines Teilchens \mathbf{p}_j . 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:

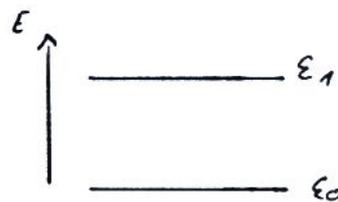
$$E_{23} = E_{12}E_{13}E_{12}$$

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:

$$\mathcal{H}_1 = \{|\varepsilon_0\rangle, |\varepsilon_1\rangle\}$$

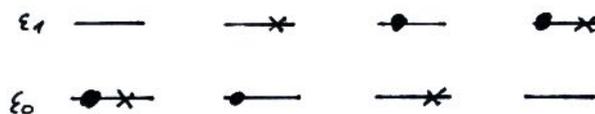


1 Teilchen, Zwei Niveaus

Für zwei Teilchen haben wir verschiedene Möglichkeiten:

I: unterscheidbare Quantenteilchen ergeben 4 Zustände in

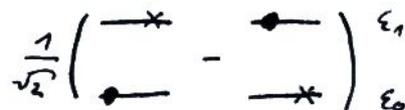
$$\mathcal{H}_2 = \{\psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_0}(2), \psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_1}(2), \dots\}$$



2 unterscheidbare Quantenteilchen haben 4 Zustände

II: Für 2 Fermionen haben wir nur noch einen Zustand in

$$\mathcal{H}_2 = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_1}(2) - \psi_{\varepsilon_1}(1)\psi_{\varepsilon_0}(2)) \right\}$$



2 Fermionen haben 1 Zustand

III: 3 Bosonen liefern 3 Zustände in

$$\mathcal{H}_2 = \left\{ \psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_0}(2), \psi_{\varepsilon_1}(1)\psi_{\varepsilon_1}(2), \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\varepsilon_0}(1)\psi_{\varepsilon_1}(2) + \psi_{\varepsilon_1}(1)\psi_{\varepsilon_0}(2)) \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{---} \quad \bullet \times \\ \bullet \times \quad \text{---} \end{array} , \text{---} , \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{array}{l} \text{---} \times \\ \bullet \text{---} \end{array} - \begin{array}{l} \bullet \text{---} \\ \text{---} \times \end{array} \right) \right\}$$

2 Bosonen haben drei Zustände

Für $N \geq 3$ gibt es bei Fermionen keine weiteren Zustände, bei Bosonen hingegen schon.

4.1.2 Besetzungszahlen n & Großkanonische Gesamtheit

[A] Besetzungszahlen

Jeder Mikrozustand eines N -Teilchen Systems mit den Quantenzahlen α , die eindeutig jedes Ein-(Quasi)-Teilchen Niveau bezeichnen, ist eindeutig durch das Set von Besetzungszahlen n_α , also durch $\nu = \{n_\alpha\}$ gegeben.

Dies kann anschaulich begründet werden, da jede weitere Information erlauben würde, die Teilchen zu unterscheiden.

Für Fermionen sind nur $n_\alpha = 0, 1$, für Bosonen sind $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots, \infty$ möglich.

Die Gesamtzahl der Teilchen lautet also dann $N = \sum_\alpha n_\alpha$.

Die Gesamtenergie ergibt sich somit zu $E = \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha$ mit dem Energieeigenwert ε_α im Niveau α . Dies ist eine Näherung, dass das N -Teilchen System mit den Niveaus α diagonalisierbar ist.

Mit diesem Wissen können wir den Großkanonischen Dichteoperator

$$\varrho(T, \mu \mathbf{X}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

in der Basis $\nu = \{n_\alpha\}$ angeben. Beispielsweise gilt für einen speziellen Zustand, in welchem nur das Niveau α_0 besetzt ist:

$$\langle 0 \dots, n_{\alpha_0}, \dots 0 | \varrho | 0 \dots, n_{\alpha_0}, \dots 0 \rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha_0} - \mu) n_{\alpha_0}} \quad (4.7)$$

d.h. alle Niveaus mit Ausnahme des α_0 Niveaus sind leer, dieses hat n_{α_0} Teilchen. Die Spur bekommt man nun durch Summierung über alle möglichen Zustände, d.h. über alle Zustände in denen das Niveau α_i besetzt und alle anderen Niveaus leer (oder auch besetzt) sind.

[B] Großkanonische Zustandssumme

So dass die Zustandssumme und das Großkanonische Potential Ω lautet (wobei * falls

$\Omega = \Omega(T, \mu, V)$ zutrifft, gilt):

$$e^{-\beta\Omega(T, \mu, X)} = Z(T, \mu, \mathbf{X}) = \underbrace{e^{-\beta V p(T, \mu)}}_* \quad (4.8)$$

$$= \text{Spe}^{-\beta(H - \mu N)} \quad (4.9)$$

$$= \sum_{\{n_\alpha\}} \langle \{n_\alpha\} | e^{-\beta \left(\sum_{\alpha'} \varepsilon_{\alpha'} \hat{n}_{\alpha'} - \mu \hat{N}_{\alpha'} \right)} | \{n_\alpha\} \rangle \quad (4.10)$$

$$= \sum_{n_{\alpha_0}, n_{\alpha_1}, n_{\alpha_2}, \dots} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}} \quad (4.11)$$

$$= \left(\sum_{n_{\alpha_0}} e^{-\beta (\varepsilon_{\alpha_0} - \mu) n_{\alpha_0}} \right) \cdot \left(\sum_{n_{\alpha_1}} e^{-\beta (\varepsilon_{\alpha_1} - \mu) n_{\alpha_1}} \right) \dots \quad (4.12)$$

$$\Rightarrow Z(T, \mu, \mathbf{X}) = \prod_{\alpha} \left(\sum_{n_{\alpha}} e^{-\beta (\varepsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}} \right) \quad (4.13)$$

wobei $n_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots, \infty$ für Bosonen

und $n_{\alpha} = 0, 1$ 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):

$$-\beta\Omega = \ln Z(T, \mu, \mathbf{X}) = \mp \sum_{\alpha} \ln [1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}] \quad (4.14)$$

oberes Vorzeichen für Bosonen unteres für Fermionen.

Bemerkungen:

- Die Zustände $\{n_{\alpha}\}$ werden oft abgekürzt zu dem Index ν :

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta(E_{\nu} - \mu N_{\nu})}$$

dies ist identisch zum obigen Z , wobei:

$$E_{\nu} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \quad \& \quad N_{\nu} = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$$

- In der kanonischen Gesamtheit sind nicht alle Besetzungszahlen unabhängig, weil $N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$ gelten muss. Damit folgt:

$$\begin{aligned} Z(T, N, \mathbf{X}) &= \sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha'} \epsilon_{\alpha'} n_{\alpha'}} \\ &= \sum_{\{n_{\alpha}\}} \delta_{N, \sum_{\alpha} n_{\alpha}} e^{-\beta \sum_{\alpha'} \epsilon_{\alpha'} n_{\alpha'}} \end{aligned}$$

Das Kronecker-Delta muss verwendet werden, dass die Bedingung $N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$ erfüllt ist.

Dieser Summation kann man durch den Schritt in die Großkanonische Gesamtheit entgehen. Diesen Schritt vollzieht man mit einer Laplace-Transformation:

$$\begin{aligned} Z(T, \mu, \mathbf{X}) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, N, \mathbf{X}) \\ &= \sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta(H - \mu N)} \end{aligned}$$

was einer unabhängigen Summation entspricht, weil $\sum_{N=0}^{\infty} \delta_{N, \sum_{\alpha}} = 1$.

[C] Zustandsdichte

Häufig muss Z für ein Gas von (Quasi)-Teilchen im Volumen V ausgewertet werden. Dort ist $\alpha \rightarrow \{\mathbf{k}, \alpha'\}$ der Wellenvektor (& Spin) und α' geben weitere Spin & Quantenzahlen an. Dann ist:

$$\psi_{\alpha}(i) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} C_{\alpha'}$$

eine ebene Welle als Eigenfunktion zum Impuls $\hbar \mathbf{k}_i$ mit:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

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 :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} F(\epsilon_{\alpha}) &=: I \\ I &= \sum_{\mathbf{k}, \alpha'} F(\epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha'}) = \frac{1}{\Delta^3 k} \sum_{\mathbf{k}, \alpha'} \Delta^3 k F(\epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha'}) \end{aligned} \quad (4.15)$$

mit $\Delta^3 k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ folgt $I \xrightarrow{*} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} F(\epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha'})$ (*: Riemann-Integral) dem Volumen eines \mathbf{k} -Zustands und mit der Funktion $\epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha'} = E^{\alpha'}(|\mathbf{k}|)$, die typisch isotrop ist, die nach $|\mathbf{k}|$ aufgelöst werden kann, d.h. $k^{\alpha'} = k^{\alpha'}(E^{\alpha'})$. Damit erhalten wir das Integral:

$$I = V \sum_{\alpha'} \int \frac{d^2 \Omega}{(2\pi)^3} \int dE^{\alpha'} \frac{k_{\alpha'}^2(E^{\alpha'})}{\frac{\partial E^{\alpha'}(k)}{\partial k}} F(E^{\alpha'}) \quad (4.16)$$

$$= \int dE D(E) F(E) \quad (4.17)$$

mit der Zustandsdichte $D(E)$

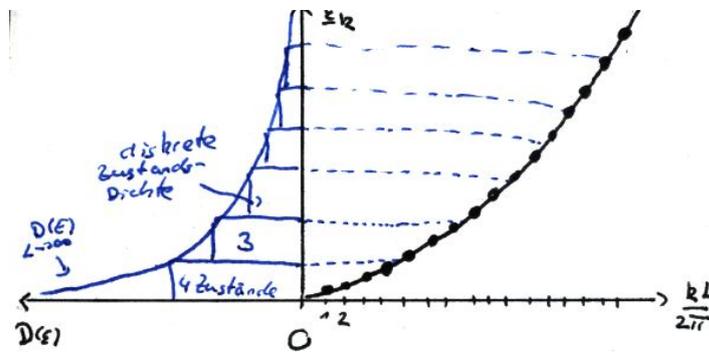
Zur Zustandsdichte:

$$\sum_{\alpha} F(\varepsilon_{\alpha}) = \sum_{\alpha'} \int d\varepsilon^{\alpha'} D^{\alpha'}(\varepsilon^{\alpha'}) F(\varepsilon^{\alpha'})$$

F sei eine glatte Funktion. D ist hier die Zustandsdichte

$$D^{\alpha'}(\varepsilon) = \frac{k^2(\varepsilon^2)}{\frac{d\varepsilon^{\alpha}}{dk}} \int \frac{d\Omega_k}{(2\pi)^3} \quad (4.18)$$

In unserem Beispiel ist α' der Spin.



Zustandsdichte

In drei Raumdimensionen haben wir für die Zustandsdichte mit $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$:

$$D(\varepsilon) = V \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \cdot \left(\frac{2\pi}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{E}{\sqrt{E}} \quad \text{mit} \quad k_E = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

$$D(E) = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2\pi}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \quad (4.19)$$

Allerdings muss man beachten, dass oft noch der Spin-Faktor $(2s + 1)$ häufig in $D(E)$ hineingezogen wird.

4.1.3 Die Fermi-Dirac- & Bose-Einstein-Besetzungsfunktionen

[A] Mittelwerte der Besetzungszahlen

In der großkanonischen Gesamtheit ist

$$f(\varepsilon_{\alpha}) = \langle n_{\alpha} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta \varepsilon_{\alpha}} \ln \sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}}$$

$$= \pm \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta \varepsilon_{\alpha}} \left(\sum_{\alpha} \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}) \right) = \frac{1}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}} \cdot e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \quad (4.20)$$

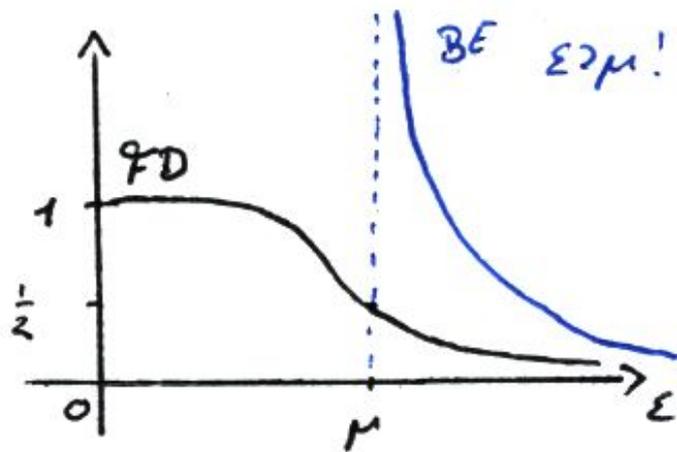
Damit erhalten wir die Verteilungsfunktion:

$$f(\varepsilon_\alpha) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \mp 1} \quad (4.21)$$

Das Minus steht für die Bose-Verteilung, während das Plus für die Fermi-Verteilung steht. Diese heißen Fermi-Dirac- oder Bose-Einstein-Besetzungsfunktionen;

$$f(\varepsilon_\alpha) = e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}$$

heißt klassische oder Boltzmann-Besetzungsfunktion.



Vergleich Fermi-Dirac und Bose-Verteilung

[B] Thermodynamische Größen

Mit Hilfe der Besetzungszahlfunktionen und der Zustandsdichten lassen sich alle thermodynamischen Größen idealer Quanten-Gase ausdrücken

$$N(T, \mu, \mathbf{X}) = \sum_{\alpha} \int d\varepsilon^{\alpha} D^{\alpha}(\varepsilon^{\alpha}) \cdot f(\varepsilon^{\alpha})$$

und für die Energie gilt ebenfalls (in der Näherung, dass ε_{α} die Energieniveaus sind):

$$E(T, \mu, \mathbf{X}) = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha})$$

Damit lässt sich das großkanonische Potential angeben mit

$$\Omega(T, \mu, \mathbf{X}) = \mp k_B T \sum_{\alpha} \ln(1 \pm f(\varepsilon_{\alpha}))$$

Eine andere nützliche Formel für das Potential ist:

$$\Omega(T, \mu, \mathbf{X}) = \mp k_B T \sum_{\alpha} \int d\varepsilon D^{\alpha}(\varepsilon^{\alpha}) \cdot \ln(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon^{\alpha} - \mu)})$$

aus der man mittels partieller Integration erhält:

$$\Omega = \sum_{\alpha} \left(\int d\varepsilon^{\alpha} d\varepsilon' D(\varepsilon_{\alpha}) \right) f(\varepsilon')$$

Das Integral über die Zustandsdichte entspricht der Zahl der Zustände mit $\varepsilon' < \varepsilon$.

[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:

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu) &\rightarrow (2s + 1) V k_B T \cdot \int \frac{d^3k}{2\pi} e^{\beta\mu} \cdot e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \frac{(2s + 1) V}{\beta \hbar^3} \cdot e^{\beta\mu} \cdot \int d^3p \underbrace{e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}_{\text{Maxwell-Boltzmann}} \quad (4.22) \\ &= (2s + 1) \cdot \frac{V}{\lambda_T^3} \cdot \frac{e^{\beta\mu}}{\beta} \quad (4.23) \end{aligned}$$

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):

$$N(T, \mu, V) = \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (4.24)$$

$$E(T, \mu, V) = \int d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (4.25)$$

$$-\frac{\Omega}{V} = p(T, \mu) = \frac{1}{V} \int d\varepsilon \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' D(\varepsilon') \right) f(\varepsilon) \quad (4.26)$$

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 Wechselwirkungen abgeschaltet ist).

[A] Entartetes ($T = 0$) Fermi-Gas & Fermi-Energie

Für $T = 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) wird:

$$f(\varepsilon) = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$

zur Stufenfunktion bei ε_F , wobei das chemische Potential bei $T = 0$ die Fermi-Energie ist, d.h. $\varepsilon_F = \mu$.

Man definiert auch

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \quad (4.27)$$

als Fermi-Temperatur.

Damit können wir f in die Bestimmungsgleichungen einsetzen und erhalten:

$$N(T = 0, \varepsilon_F, V) = \int^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (4.28)$$

$$p(T = 0, \varepsilon_F) = \frac{-1}{V} \int^{\varepsilon_F} d\varepsilon \left(\int^{\varepsilon} d\varepsilon' D(\varepsilon') \right) \quad (4.29)$$

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:

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

$$\Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \quad (4.30)$$

$$(4.31)$$

Also kann man die Fermi-Energie angeben:

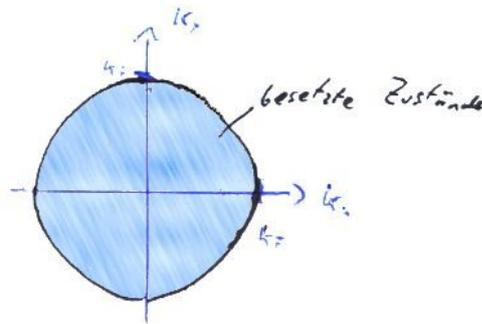
$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} =: \frac{p_F^2}{2m} \quad (4.32)$$

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 $\epsilon_F \approx 10 \text{eV}$ weil $\frac{N}{V} \approx 1 \cdot \text{\AA}^{-3}$.
Die Längenscala ist ähnlich wie beim Wasserstoffatom.
Damit folgt: 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.

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 werdender Temperatur 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 $\epsilon = \epsilon_F$ sitzen), haben somit einen hohen Impuls selbst am absoluten Nullpunkt $T = 0$.

- Anregungen im System erfordern, dass um Elektronen von $\epsilon < \epsilon_F$ nach $\epsilon > \epsilon_F$ anzuheben ein Elektron in $\epsilon > \epsilon_F$ generiert wird und in $\epsilon < \epsilon_F$ 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

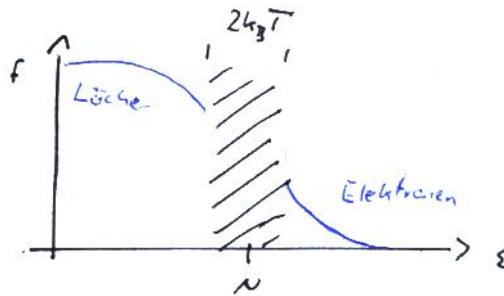
Diese Entwicklung kann getätigt werden, da die Temperaturen $T \ll T_F$ sind.

Bemerkung:

Wichtig für die Halbleiterphysik ist, dass

$$f(\epsilon) \longrightarrow \begin{cases} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} & \epsilon - \mu \gg k_B T \\ 1 - e^{\beta(\epsilon-\mu)} & \epsilon - \mu \ll -k_B T \end{cases}$$

D.h. Elektronen und Löcher werden fern vom chemischen Potential μ durch die klassische Boltzmann-Verteilung beschrieben.



Fermi-Verteilung wird zur Boltzmann-Verteilung

Für $T \ll T_F$ wir die Verschmierung der Fermi-Stufe um μ der Weite $2k_B T$ wichtig. Für glatte Funktionen $F(\varepsilon)$ besagt die Sommerfeld-Entwicklung:

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) = \star$$

$$\star = \underbrace{\int_0^{\infty} dx \frac{1}{e^x + 1} F\left(\mu + \frac{x}{\beta}\right)}_{\varepsilon > \mu} - \underbrace{\int_0^{\infty} dx' \left(1 - \frac{1}{e^{x'} + 1}\right) \cdot F\left(\mu - \frac{x'}{\beta}\right)}_{\varepsilon < \mu} \quad (4.33)$$

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:

$$\star \doteq \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F'(\mu) + \mathcal{O}(T^4)$$

Also gilt:

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon) f(\varepsilon) \longrightarrow \int^{\mu} d\varepsilon F(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 F'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \quad (4.34)$$

Diese Entwicklung kann man nun in die zu Beginn dieses Paragraphen erwähnten Bestimmungsgleichungen einsetzen und erhält damit mit der Definition von ε_F bei $T = 0$:

$$N = \int^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) = \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (4.35)$$

über die Sommerfeld-Entwicklung:

$$N = \int^{\mu} d\varepsilon D(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \quad (4.36)$$

Weil:

$$\int_{\mu}^{\varepsilon_F} d\varepsilon F(\varepsilon) = F(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \mathcal{O}(T^4)$$

Weiter ergibt sich:

$$\mu - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)} \quad (4.37)$$

und für die mittlere Energie folgt:

$$\begin{aligned} E &= E_0(T=0) + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left. \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \varepsilon D(\varepsilon) \right|_{\varepsilon=\mu} + \mathcal{O}(T^4) \\ &= E_0 - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 (\varepsilon_F D'(\varepsilon_F) - D(\varepsilon_F) - \varepsilon_F D'(\varepsilon_F)) \end{aligned} \quad (4.38)$$

Mit der Zustandsdichte an der Fermi-Energie $D(\varepsilon_F)$ ist die mittlere Energie also:

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D(\varepsilon_F) \quad (4.39)$$

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:

$$C_V(T, \mu, V) = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(\varepsilon_F) \quad (4.40)$$

Bemerkung:

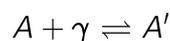
$C_V \propto \langle \Delta E^2 \rangle$ oder $C_V \approx \frac{\partial E}{\partial T}$ ist durch die Niveaudichte bei ε_F und die Breite der Fermi-Dirac-Verteilung ($\approx 2T$) um ε_F gegeben.

4.3 Bose-Gase & Bose-Einstein-Kondensation

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:

$$0 = \mu_A + \mu_\gamma - \mu_{A'} \quad (4.41)$$

$$\Rightarrow \mu_\gamma = 0 \quad (4.42)$$

dies gilt, da sich das chemische Potential der Wand nicht geändert hat, da die Wand ja nur Energie aufgenommen bzw. abgegeben hat. ($\mu_A = \mu_{A'}$)

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:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar c |\mathbf{k}| = c p \quad (4.43)$$

sowie die Zustandsdichte

$$D(\varepsilon) = V 2 \cdot \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \cdot \frac{k^2(\varepsilon)}{\frac{d\varepsilon}{dk}} \Theta(\varepsilon) \quad (4.44)$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{(\hbar c)^3} \quad (4.45)$$

wobei der Faktor 2 aus der Polarisierung kommt.

[A] Stefan-Boltzmann-Gesetz

Die freie Energie ist

$$F = -\frac{V}{\pi^2} \frac{1}{(\hbar c)^3} \cdot \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{3} \varepsilon^3 \cdot \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = -\frac{k_B T V}{\pi^2 c^3} \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \cdot \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{x^3}{3 \cdot (e^x - 1)}}_{= \frac{\pi^4}{45}}$$

und weil

$$E(T, V) = -T^2 \frac{\partial F(T, V)}{\partial T} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} \cdot V T^4 = \frac{4\sigma}{c} \cdot V T^4$$

mit der Stefan-Konstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} \quad (4.46)$$

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:

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.47)$$

das sogenannte Planck-Gesetz. Daraus folgt die mittlere Besetzungszahl zur Frequenz ω :

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{u(\omega)}{\hbar \omega} \quad (4.48)$$

und die gesamte Photonendichte ergibt sich somit aus

$$\frac{N}{V} = \int_0^\infty d\omega \langle n(\omega) \rangle = \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \cdot \underbrace{\int dx \frac{x^2}{e^x - 1}}_{\approx 1,61} \quad (4.49)$$

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: ideales Gas (erhaltenen) Spin-0 Bosonen

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

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\varepsilon} \theta(\varepsilon)$$

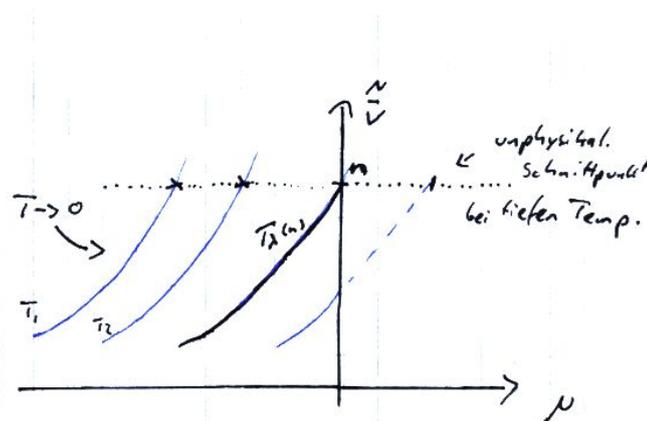
Wir haben also Teilchen in einer Box mit dem Volumen V und der Verteilungsfunktion

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

[B] Kühlen bei konstanter Teilchendichte Es muss gelten:

$$\frac{N}{V} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \cdot f(\varepsilon) \quad (4.50)$$

Daraus folgt $\mu = \mu(T, \frac{N}{V})$. Um dies zu lösen, bedienen wir uns einer grafischen Lösung:



Grafische Lösung

Wir finden also nur für $T > T_\lambda(n)$ eine sinnvolle Lösung für Gleichung 4.50, die $\mu < 0$ erfüllt, denn bei T_λ gilt $\mu(T_\lambda(n), n) = 0$. Wir erhalten:

$$\frac{N}{V} = n = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta_\lambda \varepsilon} - 1} = \left(\frac{mk_B T_\lambda}{2\pi \hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2,61 \quad (4.51)$$

Mit der Einführung der thermischen Wellenlänge $\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}}$ ergibt sich:

$$n = \frac{2,61}{\lambda_T^3}$$

Für $T < T_\lambda$ gibt es keine Lösung $\mu < 0$, die Gleichung 4.50 muss also falsch sein. Schief gegangen ist der Übergang von diskreter Summe über die Zustände zum Integral $V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}$, 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 kann gezeigt werden, dass
 - die kontinuierliche Integration in N_1 funktioniert
 - in N_1 kann $\mu = 0$ genähert werden

Im thermodynamischen Limes folgt also:

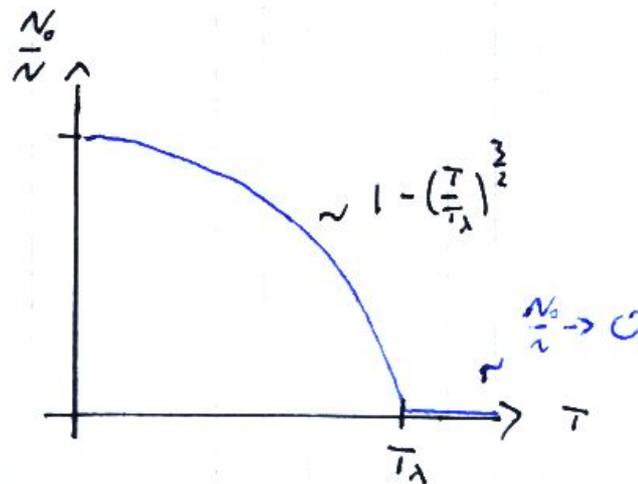
$$N = \underbrace{\frac{k_B T}{|\mu|}}_{N_0} + \underbrace{2,61 \cdot \frac{V}{\lambda_T^3}}_{N_1} \quad (4.52)$$

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

$$\frac{N_0}{N}(T < T_\lambda) = 1 - 2,61 \cdot \frac{V}{N\lambda_T^3} = 1 - \left(\frac{\lambda_{T_\lambda}}{\lambda_T}\right)^3 = 1 - \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.53)$$

so sieht man:



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

$$P(T,n) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \int dx \frac{x^{3/2}}{e^{x-\beta\mu(T,n)} - 1}$$

Ist eigentlich ganz einfach, die Integrale selbst sind allerdings technisch sehr schwierig.

- $T < T_\lambda$:

– Das Potential ist $\mu = 0$ für N_1 , also

$$\frac{N_1}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} = n \cdot \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{3/2} = n \cdot \left(1 - \frac{N_0(T,n)}{N}\right)$$

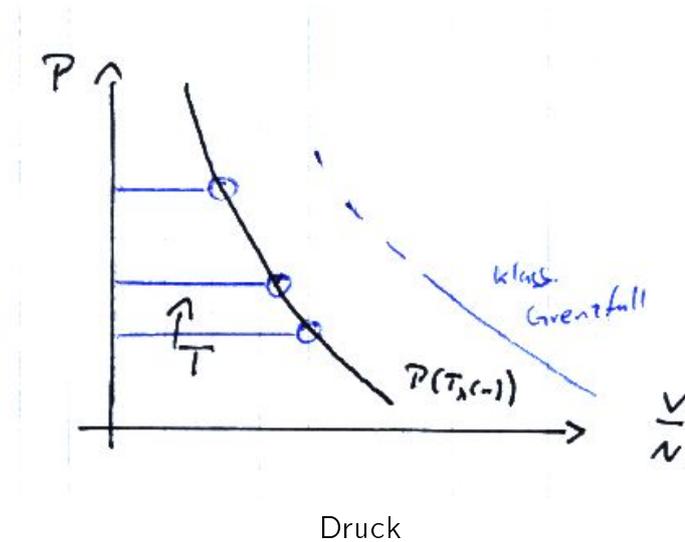
– Der Beitrag von N_0 oder vom Zustand $\varepsilon = 0$ zum großkanonischen Potential, d.h. zum Druck P ist aufgrund von

$$P = \frac{k_B T}{V} \sum_k \ln(1 + f(\varepsilon_k)) = \frac{k_B T}{V} \ln(1 + N_0) + \frac{k_B T}{V} \sum_{k \neq 0} \dots$$

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

$$P(T, n) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = 1,34 \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \quad (4.54)$$

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

$$D(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon} \Rightarrow \frac{2}{3} \varepsilon D(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon d\varepsilon' D(\varepsilon')$$

und der Energie

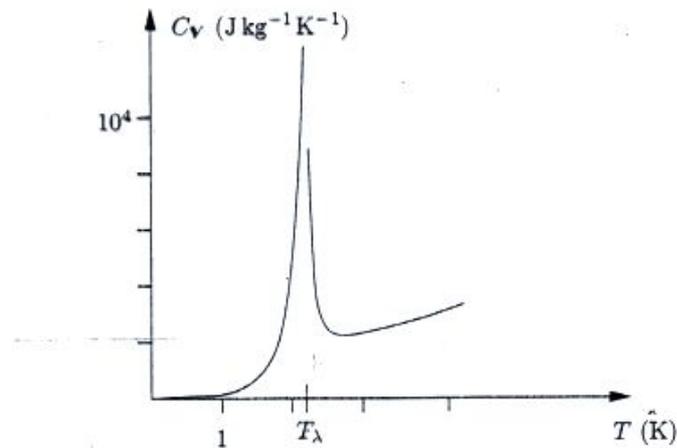
$$E = \int d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \cdot \varepsilon$$

folgt die Beziehung:

$$PV = \frac{2}{3} E \quad (4.55)$$

und die spezifische Wärmekapazität:

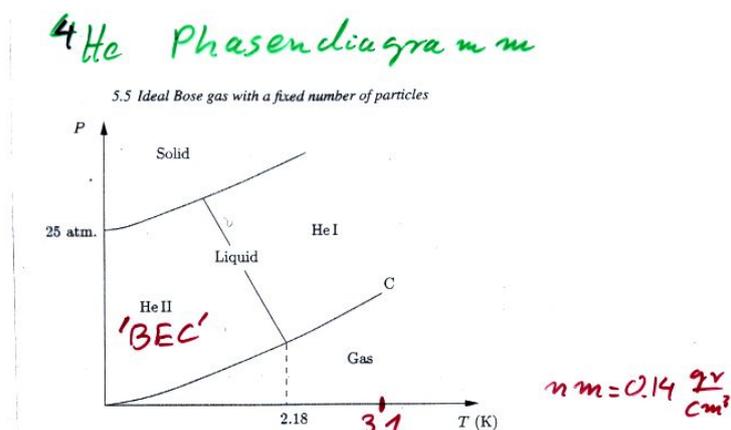
$$c_V \Rightarrow c_V(T < T_\lambda, n) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} PV = 1,93 N k_B \left(\frac{T}{T_\lambda} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (4.56)$$



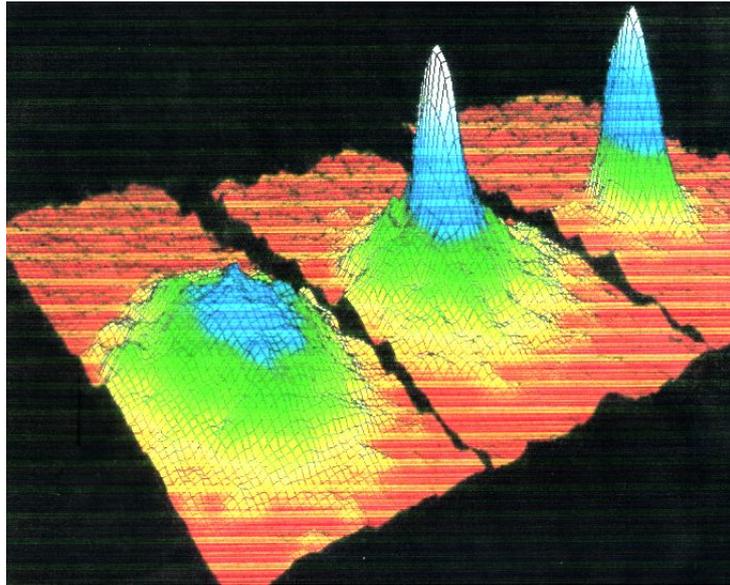
Spezifische Wärmekapazität

Bemerkungen:

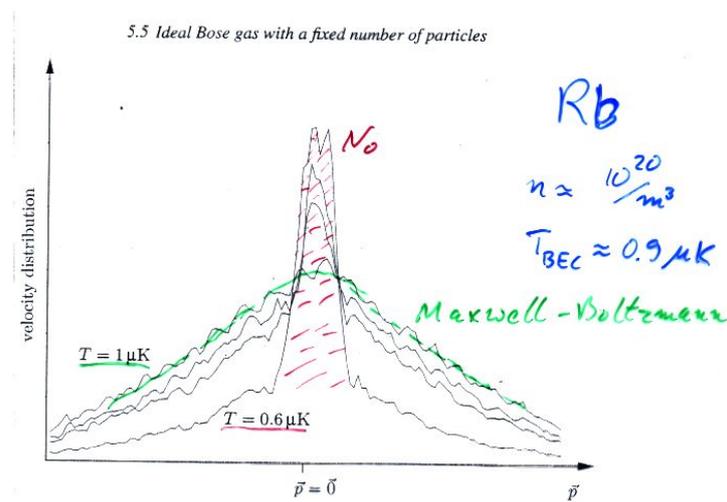
- $T < T_\lambda$: Entspricht dem Zwei-Flüssigkeiten-Modell. N_1 entspricht der normalen Phase/Flüssigkeit, während N_0 der superflüssigen Phase entspricht, die nicht zum großkanonischen Potential beiträgt.
- Die Vernachlässigung der Wechselwirkungen der Teilchen ist eine Näherung und führt dazu, dass in der Realität der Druck doch dichteabhängig ist, auch ändert sich die Ordnung des Phasenübergangs und die Form von $c_V(T)$!



Phasendiagramm von Helium



Bose-Einstein-Kondensat



Impulsverteilung im Rubidium-BEC

5 Systeme wechselwirkender Teilchen 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, welche thermodynamische Stabilitätsbedingungen erfüllen müssen:

$$\begin{aligned}0 < C(T, \dots) &= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta E^2 \rangle \\ 0 < \kappa_T &= -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{1}{k_B T N} \langle \Delta N^2 \rangle\end{aligned}$$

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

$$G(T, P, N) = N \cdot \mu(T, P) \tag{5.1}$$

Die Gibbs'sche Fundamentalform ist

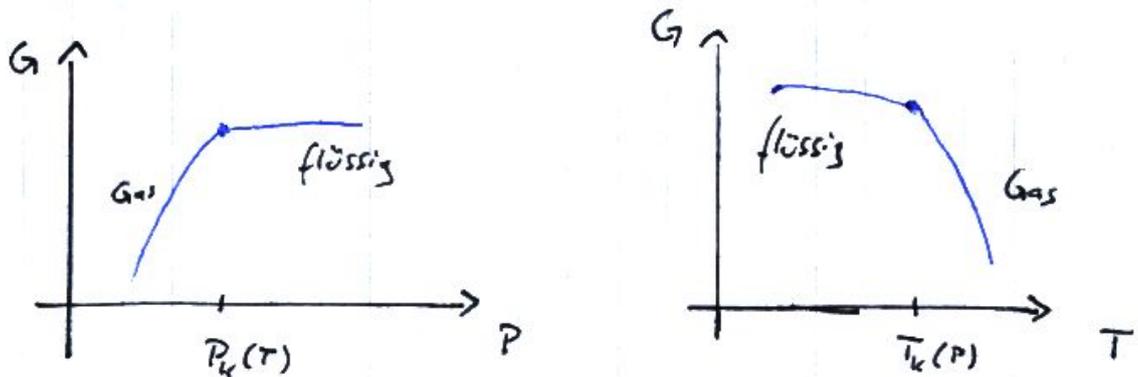
$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

Definition: Phasenübergänge sind Parameterwerte (T, P) , wo das thermodynamische Potential (und damit die Zustandssumme) nicht glatt variiert, wenn

$$\begin{aligned} \frac{\partial G/N}{\partial T} &= -s = \frac{\partial \mu}{\partial T} \\ \frac{\partial G/N}{\partial P} &= v = \frac{\partial \mu}{\partial P} \end{aligned}$$

(analytisch, in beliebiger Ordnung stetig differenzierbar) und $s = \frac{S}{N}$ der Entropiedichte und $v = \frac{V}{N}$ dem Volumen pro Teilchen können wir definieren:

- (i) bei einem Phasenübergang 1. Ordnung ist $\frac{\partial G}{\partial T}$ oder $\frac{\partial G}{\partial P}$ unstetig



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. Dichteänderungen Δq und Δv sind leicht messbar.

- (ii) bei einem Phasenübergang 2. Ordnung sind die ersten Ableitungen stetig. Wegen Stetigkeit von $\frac{\partial G}{\partial T}$ tritt keine latente Wärme auf. Wegen Stetigkeit von $\frac{\partial G}{\partial P}$ und $\frac{\partial G}{\partial P}$:

$$\begin{aligned} s^\alpha(P_K, T_K) &= s^\beta(P_K, T_K) \\ v^\alpha(P_K, T_K) &= v^\beta(P_K, T_K) \end{aligned}$$

sind beide Phasen gleich am Phasenübergang 2^{ter} Ordnung.

Aus den beiden Bedingungen für $T_K = \text{fest}$

$$\begin{aligned} \mu^\alpha(P_K(T_K), T_K) &= \mu^\beta(P_K(T_K), T_K) && \text{Koexistenz} \\ \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} &= s^\alpha(P_K(T_K), T_K) = s^\beta(P_K(T_K), T_K) && \text{keine latente Wärme} \end{aligned}$$

folgt, dass der Phasenübergang 2^{ter} Ordnung nur auf isolierten Punkten

$$T_k = T_{kr}$$

auftreten kann.

Bemerkungen:

- 2. Ableitung $\frac{\partial^2 G/N}{\partial T^2}$ oder $\frac{\partial^2 G/N}{\partial P^2}$ ist unstetig
- Phasenübergang 2^{ter} Ordnung äußern sich im Divergieren der thermodynamischen Ableitungen (siehe [D])
- Bezeichnung: „kontinuierlicher“ Phasenübergang

[B] Anwendung auf das Phasendiagramm einer einfachen Substanz

Soll bedeuten E, N, V sind unsere externen Variablen

Man sieht auf dem Phasendiagramm die Koexistenzlinien, z.B. die Fest-Flüssig-Linie, für die die Beziehung gilt:

$$\mu^{fest}(T, P) = \mu^{fl}(T, P)$$

aus der man $P_K(T)$ für den Fest-Flüssig-Übergang herleiten kann.

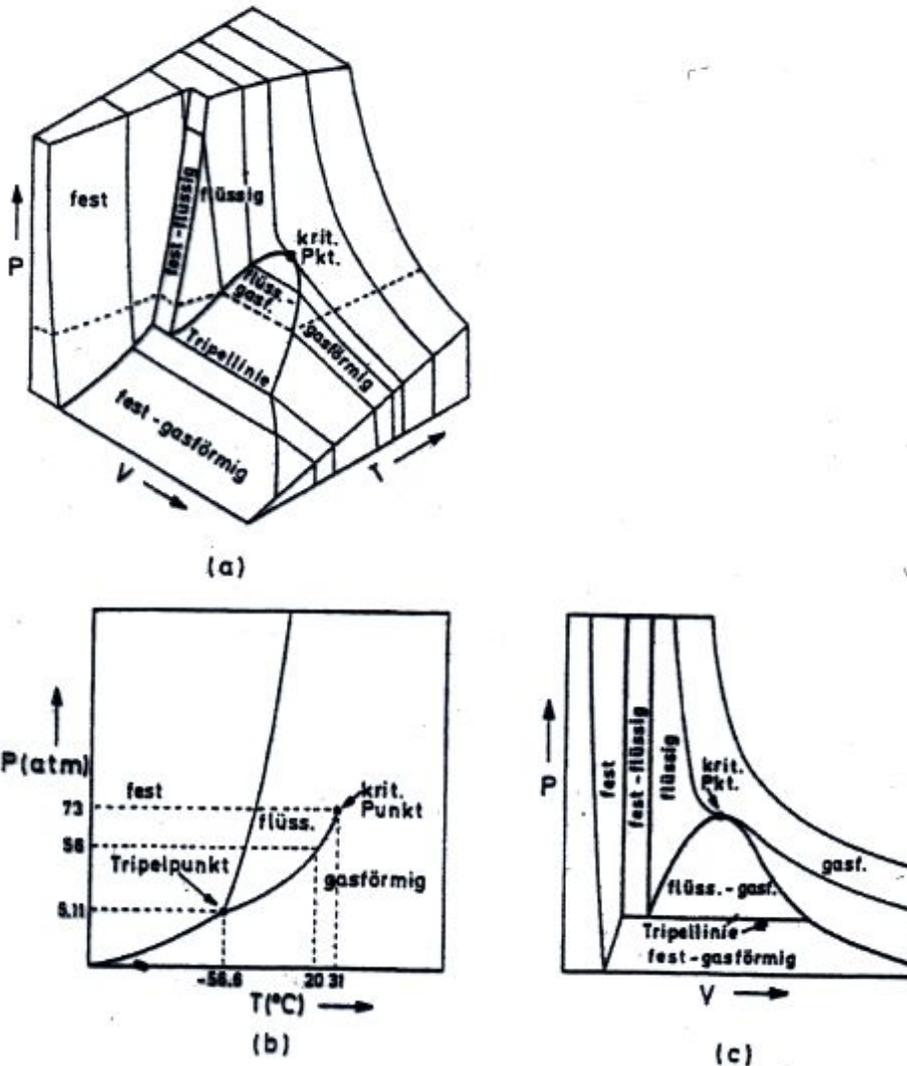


Abb. 3.28. CO₂: (a) Zustandsfläche $P = P(V, T)$ für eine Substanz, die sich beim Gefrieren zusammenzieht. Isotherme durchgezogen, Isobare gestrichelt. (b) P - T -Diagramm (Phasendiagramm). Hier sind Zahlenwerte für CO₂ eingetragen, die Skala ist jedoch nicht maßstäblich. (c) P - V -Diagramm.

Auf dem Bild (b) erkennt man, dass sich die Koexistenzlinien in einem Punkt schneiden, dem sogenannten Tripelpunkt, wo die Zustandsgleichung der drei Phasen $P^\alpha = P^\beta(T, n) = P^\gamma = P^\delta$ erfüllen. Dann 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 der Unterschied zwischen zwei Phasen verschwindet. Die sogenannte Van-der-Waals-Gleichung ist ein Modell welches gas und flüssigkeitsartige Zustandsgleichungen enthält.

Ein Beispiel für ein komplizierteres Phasendiagramm ist das von Wasser:

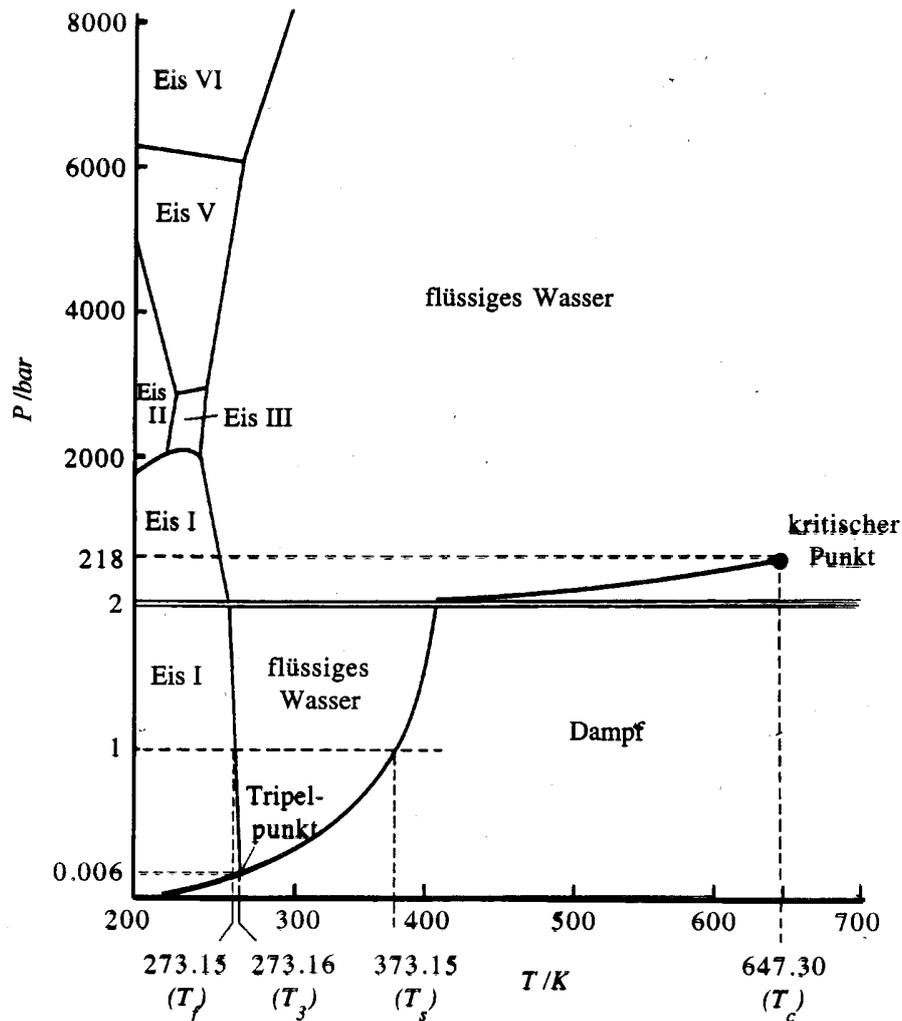


Abbildung 1.19: Phasendiagramm von Wasser mit verschiedenen festen Phasen (aus Referenz [1]). Bei 2 bar ändert sich die Skala!

[C] Die Maxwell-Konstruktion

Zur Bestimmung der Koexistenzdichten n^α und n^β (wobei $n^i = 1/v^i$) zweier Phasen im thermischen Gleichgewicht, d.h. also wenn gilt

$$p^\alpha(T, v^\alpha) = p^\beta(T, v^\beta)$$

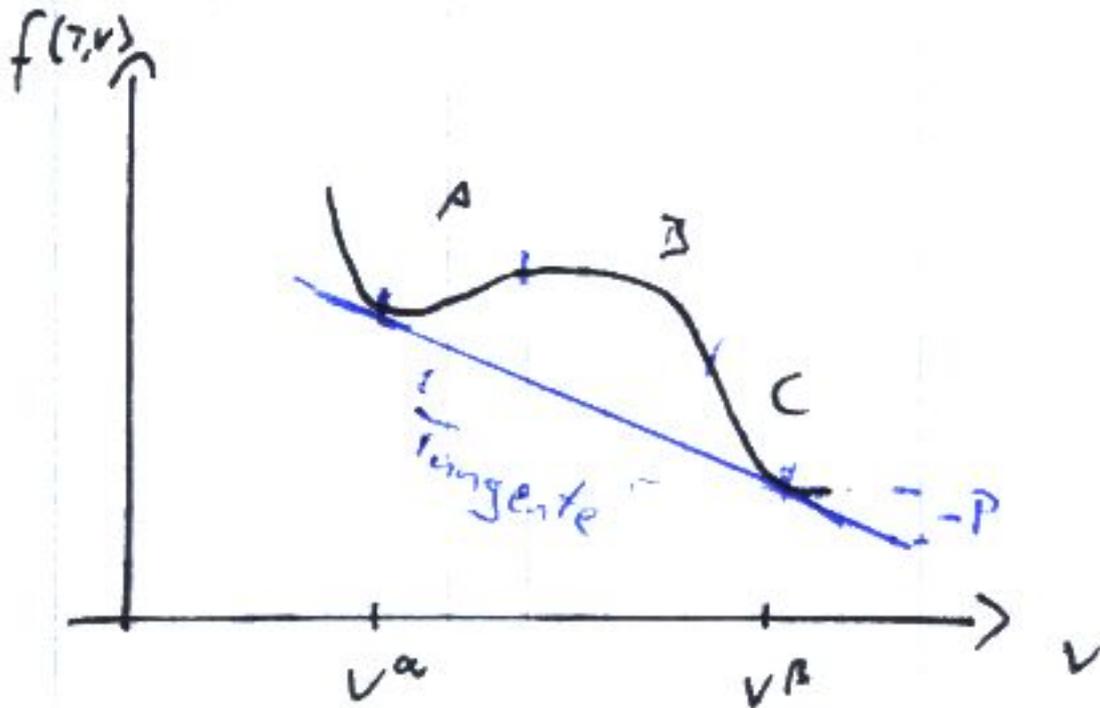
und natürlich auch

$$\mu^\alpha(T, v^\alpha) = \mu^\beta(T, v^\beta)$$

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 führt zur Maxwell'schen Tangentenkonstruktion:

$$\begin{aligned} f(v^\alpha < v < v^\beta, T) &= f(v^\alpha) + \frac{f(v^\beta) - f(v^\alpha)}{v^\beta - v^\alpha} \cdot (v - v^\alpha) \\ &= f(v^\alpha) \cdot \frac{v^\beta - v}{v^\beta - v^\alpha} + f(v^\beta) \cdot \frac{v - v^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} \end{aligned} \quad (5.4)$$

dies nennt man auch die "lever rule"

Bemerkung:

- Die drei Abschnitte der Van-der-Waals freien Energie im Koexistenzbereich A, B und C sind im thermischen Gleichgewicht unzugänglich

- 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:

$$0 = \det \begin{pmatrix} -\frac{\partial T}{\partial s}_v & -\frac{\partial P}{\partial s}_v \\ \frac{\partial T}{\partial v}_s & \frac{\partial P}{\partial v}_s \end{pmatrix} = \left| \begin{array}{c} \frac{\partial(TP)}{\partial(-sv)} \\ \text{Matrix der Ableitungen} \end{array} \right| =: J \quad (5.5)$$

Um nun $P(s,v)$ und $T(s,v)$ nach $v(T,P)$ und $s(T,P)$ aufzulösen, haben wir:
Für die inverse Jakobi-Matrix gilt also

$$\begin{aligned} \frac{\partial(-sv)}{\partial(TP)} &= \left(\frac{\partial(TP)}{\partial(-sv)} \right)^{-1} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial s}{\partial T}_P & \frac{\partial v}{\partial T}_P \\ -\frac{\partial s}{\partial P}_T & \frac{\partial v}{\partial P}_T \end{pmatrix} = \frac{1}{J} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial v}_s & \frac{\partial P}{\partial s}_v \\ -\frac{\partial T}{\partial v}_s & -\frac{\partial T}{\partial s}_v \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)^2 & \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial P} \\ \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial}{\partial T} & \left(\frac{\partial}{\partial P}\right)^2 \end{pmatrix} \cdot \frac{G}{N} \end{aligned} \quad (5.6)$$

dass 2^{te} Ableitungen des Gibbs'schen Potentials (hier freie Enthalpie) divergieren müssen (weil $J \rightarrow 0$). Eine äquivalente Definition (zu $\frac{\partial^2 G/N}{\partial T}$ unstetig) eines kontinuierlichen Phasenübergangs ist also:

Definition: kontinuierlicher Phasenübergang (kritischer Punkt)

(gewisse) thermodynamische Ableitungen divergieren; z.B. am gas-flüssig kritischen Punkt

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(P,T,N)}{\partial P} = -\frac{1}{v} \frac{\partial v(P,T)}{\partial P} = -\frac{1}{Jv} \frac{\partial T}{\partial s}_v = -\frac{1}{vJ} \frac{1}{\frac{\partial s(T,v)}{\partial T}} \quad (5.7)$$

Der letzte Term ist proportional zu $\frac{T}{c_v}$ und $\frac{T}{k_B}$, was endlich bleibt für $T \rightarrow T_{krit}$, z.B. wird es $\frac{T}{k_B}$ im Van-Der-Waals-Modell. also

$$\kappa_T \rightarrow \infty \quad \text{für } T \rightarrow T_{kr}$$

- Die Definition eines kontinuierlichen Phasenübergangs 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

$$\begin{aligned}\kappa_T &= \frac{1}{k_B T n N} \cdot \langle \delta N^2 \rangle = \frac{1}{k_B T n^2} \frac{1}{V} \cdot \int d^3 r d^3 r' \langle \delta \rho(r) \delta \rho(r') \rangle \\ &= \frac{1}{k_B T n^2} \cdot \int d^3 r \langle \delta \rho(r) \delta \rho(0) \rangle = \frac{1}{k_B T} \cdot \int d^3 r (g(r) - 1) + \frac{1}{k_B T n} \rightarrow \infty\end{aligned}$$

Die thermodynamischen Ableitungen sind also über ein Fluktuationssdissipationstheorem 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:

$$\int d^3 r (g(r) - 1) = \infty$$

Wird die Korrelationslänge verwendet, um das Integral dimensionslos zu machen, so gilt:

$$\kappa_T - \kappa_T^{idG} = \frac{1}{k_B T} \cdot \int d^3 r G\left(\frac{r}{\xi}\right) - 1$$

mit dem Skalengesetz

$$g(r) = G\left(\frac{r}{\xi}\right)$$

folgt also

$$\kappa_T - \kappa_T^{idG} = \frac{\xi^3}{k_B T} \int d^3 x G(x) - 1 = \frac{c}{k_B T} \cdot \xi^3$$

wobei man $\frac{1}{\xi^3}$ als Dichte von fluktuierenden Regionen der Größe ξ betrachten kann, um mit dem $\kappa_T^{idG} = \frac{1}{k_B T n}$ zu vergleichen.

- 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:

$$\hat{S}_q = 1 + n \cdot \int d^3 r e^{iqr} \cdot (g(r) - 1) = 1 + n \xi^3 \cdot \int d^3 x e^{i(q\xi)\left(\frac{r}{\xi}\right)} \cdot (G(\xi) - 1) = 1 + n \xi^3 \cdot \hat{S}(q\xi)$$

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 ($=a$) ist, können vergrößerte Beschreibungen verwendet werden, in die nur die Eigenschaften von vielen Teilchen im Volumen V_{coarse} eingehen. Dabei muss gelten:

$$a^3 \ll V_{\text{coarse}} \ll \xi^3$$

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, was einfache Modelle ermöglicht, die die Physik der vergrößerten Beschreibung richtig machen, obwohl sie molekular völlig falsch sind.

5.2 Exkurs: Strukturfunktionen

[A] Modell und Konfigurationsraum

Wir betrachten ein klassisches System von N Punktteilchen mit dem Wechselwirkungspotential U , so dass die Hamiltonfunktion

$$H(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) = H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\{\mathbf{r}\})$$

translationsinvariant/homogen als **Annahme** ist, d.h. mit \mathbf{a} als beliebige Verschiebung des Koordinatenursprungs

$$U(\{\mathbf{r} + \mathbf{a}\}) = U(\{\mathbf{r}\})$$

weil nur Teilchenabstände

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

in U auftreten.

In der kanonischen Gesamtheit bei $T = \frac{1}{k_B \beta}$ mit der freien Energie

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \cdot \int d^N \mathbf{r} d^N \mathbf{p} e^{-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \right)$$

Da die Impulse klassisch immer nach Maxwell-Boltzmann verteilt sind, können wir sie ausintegrieren. Dies liefert uns die thermische Wellenlänge

$$\lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

wobei $\lambda_T^{3n} \ll 1$ sein soll, wenn man klassische Physik betreiben möchte.

$$F(T, N, V) = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \cdot \int d^N \mathbf{r} e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} \right) \quad (5.8)$$

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:

$$P = \frac{\partial F(T, N, V)}{\partial V} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \int d^N \mathbf{r} e^{-\beta U}$$

und ist unabhängig von der Teilchenmasse m .

Für das ideale Gas ($U = 0$) folgt also:

$$F^{iG} = -k_B T \ln Z^{iG} = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \cdot V^N \right) = -k_B T \ln \left(\frac{V e}{N \lambda_T^3} \right)^N \quad (5.9)$$

mit der Eulerzahl e .

Die letzte Umformung wurde nach Stirling ($N! = (\frac{N}{e})^N$) durchgeführt. Nun lässt sich für $U \neq 0$ die freie Energie schreiben als:

$$F = F^{iG} - k_B T \ln \left(\frac{1}{V^N} \cdot \int d^N \mathbf{r} e^{-\beta U} \right) = F^{iG} + F^{konfig} \quad (5.10)$$

Dieses Integral wird im Konfigurationsraum ausgeführt und das zugehörige F nennt man deshalb auch Konfigurationsanteil. Analog ist die Zustandssumme

$$Z = Z^{iG} \cdot Z^{konfig} \quad \text{mit} \quad Z^{konfig}(T, N, V) = \frac{1}{V^N} \cdot \int d^N \mathbf{r} e^{-\beta U} = \frac{Z_U}{V^N}$$

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 $d^N \mathbf{r} = \prod_i^N d\mathbf{r}_i$ um den Ort $\{\mathbf{r}_i\}$ vorliegt. Die normierte Wahrscheinlichkeitsdichte lautet:

$$P(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{Z^{konfig}} \frac{1}{V^N} e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} \quad (5.11)$$

abgekürzt

$$P^U = \frac{1}{Z^U} e^{-\beta U}$$

somit

$$P(\{\mathbf{r}\}) d^N r = P(\{\mathbf{r}\}) \prod_{i=1}^N d^3 r_i$$

ist die Wahrscheinlichkeit, dass System im Konfigurationsvolumenelement $d^N r$ im Konfigurationspunkt $\{\mathbf{r}\} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ ist.

Somit haben wir die Wahrscheinlichkeitsdichte normiert und gefunden, um mit ihr weiterarbeiten zu können mit dem Ziel F^{konfig} zu berechnen.

[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, d.h. $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}$, dann ist

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{N}{Z^U} \int \underbrace{d\mathbf{r}_2^3 d\mathbf{r}_3^3 \dots d\mathbf{r}_N^3}_{d^{N-1} r} e^{-\beta U} \Bigg|_{r_1=\mathbf{r}}$$

die mittlere Teilchendichte am Ort \mathbf{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 \mathbf{r} sein könnte.

$$\begin{aligned} \varrho^{(1)}(\mathbf{r}) &= N \cdot \frac{\int d^{N-1}\mathbf{r} e^{-\beta U}}{Z^U} = N \cdot \frac{\int d^N\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) e^{-\beta U}}{Z^U} \\ &= N \int d^N\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) P^U = N \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle_U \end{aligned}$$

mit der mikroskopischen Teilchendichte (fluktuierende Zufallsvariable)

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

weil alle Teilchen äquivalent sind, gilt also

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \varrho(\mathbf{r}) \rangle_U$$

dies war der erste Schritt, um zu Fluktuationen zu kommen brauchen wir noch den zweiten Schritt.

Im homogenen System gilt erstaunlicherweise für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\varrho^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} = n$$

Der **Beweis** dazu erfolgt mit der Aufgabe 66, weil U translationsinvariant und nur von $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ abhängt.

- Wir wollen nun zwei Teilchen festhalten, das Erste am Ort \mathbf{r} und das Zweite am Ort \mathbf{r}' , d.h. $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}$ & $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}'$.

$$\varrho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \cdot (N-1) \cdot \frac{\int d^{N-2}\mathbf{r} e^{-\beta U}}{\int d^N\mathbf{r} e^{-\beta U}}$$

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:

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{Z_U} \int \underbrace{d^3\mathbf{r}_3 \dots d^3\mathbf{r}_N}_{d^{N-2}\mathbf{r}} e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} \Big|_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}, \mathbf{r}_2=\mathbf{r}'}$$

da System homogen und isotrop gilt:

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, 0) = n^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

Beweis: (mit Näherung $N-1 \approx N$)

$$n^{(2)}(\mathbf{r} + \mathbf{a}, \mathbf{r}' - \mathbf{a}) = \frac{N^2}{Z_U} \int d^{N-2}\mathbf{r} e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})} \Big|_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}+\mathbf{a}; \mathbf{r}_2=\mathbf{r}'-\mathbf{a}}$$

dann Verschiebung des Koordinatenursprungs $\bar{\mathbf{r}} = \mathbf{r}_i + \mathbf{a} \forall i = 1, \dots, N$

$$= \frac{N^2}{Z_U} \int d^{N-2} \bar{\mathbf{r}} e^{-\beta U(\{\bar{\mathbf{r}}\})} \Big|_{r_1=r+a; r_2=r'+a}$$

mit Erklärung/weil $U(\{\mathbf{r} - \mathbf{a}\}) = U(\{\bar{\mathbf{r}}\})$ folgt

$$n^{(2)}(\mathbf{r} + \mathbf{a}, \mathbf{r}' - \mathbf{a}) = n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

da U translationsinvariant. Damit folgt

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

Der Beweis dazu geht mit der Drehung des Koordinatensystems.

Satz:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{d^3 r}{V} = \frac{1}{nN} n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 r$$

ist die Wahrscheinlichkeit, dass in $d^3 r$ am Ort \mathbf{r} sich ein Teilchen befindet, gegeben, dass am Ort \mathbf{r}' ein anderes Teilchen sitzt, unabhängig davon, wo all die anderen Teilchen sind. $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ heißt Paarverteilungsfunktion.

Im homogenen, isotropen Fall gilt:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{n^2} n^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

wobei $g(r)$ „radiale Paarverteilungsfunktion“ heißt.

Beweis: $n^{(2)}$ ist nach Definition proportional zu einer marginalen Wahrscheinlichkeitsdichte $\Rightarrow g \propto n^{(2)} \geq 0$

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{n^2 Z_U} \int d^{N-2} \mathbf{r} e^{-\beta U} \Big|_{r_1=r; r_2=r'} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{V^2}{Z_U} \int d^{N-2} \mathbf{r} e^{-\beta U} \Big|_{r_1=r; r_2=r'}$$

und Normierung

$$\int d^3 r \frac{1}{V} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{V}{Z_U} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_3 \dots d^3 \mathbf{r}_N e^{-\beta U} \Big|_{r_2=r'}$$

weil U nur Funktion der Abstände $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j|$

$$= \frac{1}{Z_U} \int d^N r e^{-\beta U} = 1 \text{ da } V = \int d^3 r_2$$

damit folgt die Behauptung.

$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist eine bedingte Wahrscheinlichkeit.

Mit $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ verstehen wir die intrinsische Struktur kondensierter Materie oder von Gasen.

Bemerkungen:

- Es gilt auch

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N^2}{n^2} \frac{1}{Z^U} \int d^N \mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) e^{-\beta U} = V^2 \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2) \rangle$$

- mit der mikroskopischen Dichte $\varrho(\mathbf{r})$ gilt also

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle_U \\ &= \frac{N}{n^2} \left\langle \sum_{j=2}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1) \right\rangle \end{aligned}$$

da $g = g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

$$= \frac{1}{n} \int d^3 r'' \left\langle \sum_{j=2}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'' - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'' - \mathbf{r}_1) \right\rangle$$

mit $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_1$

$$= \frac{1}{n} \left\langle \sum_{j=2}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)) \right\rangle$$

mit $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ als dem Abstandsvektor und $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1$ dem Abstand des j -ten Teilchen vom Teilchen 1.

- $ng(r)$ ist die mittlere Dichte bei \mathbf{r} gegeben, dass am Ursprung ein anderes Teilchen sitzt (g ist eine bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte)
- für große Abstände gilt (ξ : Korrelationslänge)

$$g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg \xi) = \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \left\langle \sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle = 1$$

da die Teilchen i und j unabhängig werden, da i bei \mathbf{r} und j bei \mathbf{r}' sein muss.

- im klassischen idealen Gas gilt $g(r) \equiv 1$

[C] Dichtekorrelationsfunktion

Die Dichtekorrelationsfunktion

$$S_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \delta \varrho(\mathbf{r}) \delta \varrho(\mathbf{r}') \rangle$$

im homogenen, isotropen Fall

$$S_N(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

ist mit $g(r)$ verknüpft

Satz:

$$S_N(r) = n\delta(r) + n^2(g(r) - 1)$$

mit $\delta(r)$ als der Selbstkorrelation (einziger Beitrag im idealen Gas) und $g(r)$ als dem intermolekularen Korrelationsanteil ($g(r) \neq 1$ wegen Teilchenwechselwirkung und Korrelation).

Beweis:

$$S_N(r) = S(\mathbf{r} - \mathbf{0}) = \left\langle \underbrace{\sum_{i,j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{0} - \mathbf{r}_j)}_{\langle \varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{0}) \rangle} \right\rangle - \underbrace{n^2}_{\langle \varrho(\mathbf{r}) \rangle^2}$$

wegen Homogenität gilt $\langle \varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{0}) \rangle = \frac{1}{V} \int d^3 r' \langle \varrho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \varrho(\mathbf{r}') \rangle$

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

mit $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_i$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{V} \left\langle \underbrace{\sum_i \delta(\mathbf{r})}_{N\delta(\mathbf{r})} \right\rangle + \frac{1}{V} \left\langle \underbrace{\sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))}_{Nng(r)} \right\rangle - n^2 \\ &= n\delta(\mathbf{r}) + n^2(g(r) - 1) \quad \square \end{aligned}$$

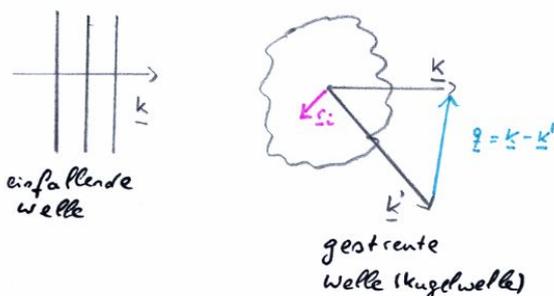
Bemerkung:

Wegen $g(r \rightarrow \infty) \rightarrow 1$ folgt

$$S_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \xrightarrow{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty} \langle \delta \varrho(\mathbf{r}) \rangle \langle \delta \varrho(\mathbf{r}') \rangle = 0$$

wie erwartet. Die Korrelationen zuerfallen für große Abstände \leftrightarrow Grundlage, unabhängige Subvolumina anzunehmen

[D] Strukturfaktor & Streuung



In geeigneten Situationen (1^{te} Bornsche Näherung, Punktteilchen, elastische Streuung) ist Intensität gestreuter Wellen im thermischen Gleichgewicht

$$I \propto \hat{S}(\mathbf{q}) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N e^{iq(r_i-r_j)} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N e^{iqr_j} \right|^2 \right\rangle$$

mit $\hat{S}(\mathbf{q})$ dem Strukturfaktor; $\hat{S}(\mathbf{q}) \geq 0$ offensichtlich

Behauptung: Es gilt

$$\hat{S}(\mathbf{q}) = \frac{|\hat{n}(\mathbf{q})|^2}{N} + \frac{\hat{S}_N(\mathbf{q}, \mathbf{q}')}{N} \stackrel{hom., isotr.}{=} N\delta_{\mathbf{q},0} + 1 + n \int d^3r e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} (g(r) - 1)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \bar{N} \cdot \hat{S}(\mathbf{q}) &= \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{iq(r_i-r_j)} \right\rangle = \int d^3r d^3r' e^{iq(r-r')} \cdot \left\langle \sum_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= \int d^3r d^3r' e^{iq(r-r')} (\langle \varrho(\mathbf{r}) \rangle \langle \varrho(\mathbf{r}') \rangle + \langle \delta\varrho(\mathbf{r}) \delta\varrho(\mathbf{r}') \rangle) \\ &= |\hat{n}(\mathbf{q})|^2 + \int d^3r d^3r' e^{iq(r-r')} S_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned}$$

mit homogen/isotrop folgt

$$n(\mathbf{r}) = n \text{ und } S_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S_N(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

nun $\mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, damit folgt

$$\bar{N} \hat{S}(\mathbf{q}) = V \cdot n^2 \int d^3r e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + V \int d^3r e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} (n\delta(\mathbf{r}) + n^2(g(r) - 1))$$

damit folgt

$$\hat{S}(\mathbf{q}) = N\delta_{\mathbf{q},0} + 1 + n \int d^3r e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \underbrace{(g(r) - 1)}_{r \geq \xi_0}$$

Bemerkungen:

- Streuung traditionell wichtigste Methode, um Korrelationsfunktion zu messen
- in Gasen/Flüssigkeiten ist $\hat{S}(\mathbf{q})$ im wesentlichen Fourier-Transformation der Paarverteilungsfunktion (minus 1), d.h. der Dichtefluktationsfunktion. Im idealen Gas gilt $\hat{S}(\mathbf{q}) = N\delta_{\mathbf{q},0} + 1$
- Streuung in Vorwärtsrichtung $\mathbf{q} = 0$, wo konstruktive Interferenz auftritt, hat $\hat{S} \propto N$, Streuung ungeordneter Teilchen $\hat{S} \propto N^0$
- im Kristall, bei langreichweitiger Ordnung tritt konstruktive Interferenz ($\hat{S} \propto N$) an Gittervektoren \mathbf{G} des reziproken Gitters auf, Bragg-Streuung
reales Gitter: alle Vektoren \mathbf{L} mit $n(\mathbf{r}) = \langle \varrho(\mathbf{r}) \rangle = n(\mathbf{r} + \mathbf{L})$

reziprokes Gitter: alle Vektoren \mathbf{G} mit $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{L}} = 1$
damit folgt

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \left(1 + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right)$$

mit den Debye-Waller Faktoren $n_{\mathbf{G}}$; Ordnungsparameter des Kristalls ($n_{\mathbf{G}} = 0$ dann kein Kristall)

$$\hat{S}(\mathbf{q}) = N \sum_{\mathbf{G}} |n_{\mathbf{G}}|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{G}} + \mathcal{O}(N^0 \text{ „diffuser Hintergrund“})$$

$|n_{\mathbf{G}}|^2$ ist die Grundlage der z.B. Röntgenstrukturanalyse der Kristalle

[E] Kompressibilitäts Zustandsgleichung

Satz: In homogen/isotropen Systemen gilt

$$\kappa_T = \frac{1}{nk_B T} + \frac{1}{k_B T} \int d^3r (g(r) - 1) = \frac{\hat{S}(q \rightarrow 0)}{nk_B T}$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{1}{k_B T n^2} \int d^3r S_N(r) \stackrel{[C]}{=} \frac{1}{k_B T n^2} \int d^3r (n\delta(r) + n^2(g(r) - 1)) \\ &= \frac{1}{nk_B T} \hat{S}(q \rightarrow 0+) \text{ kontinuierlicher Anteil des Strukturfaktors} \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- Deswegen kann $\hat{S}(q)/k_B T$ als Wellenvektor/-Längen-abhängig verallgemeinerte Kompressibilität interpretiert werden
- aus

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(P, T, N)}{\partial P} \stackrel{*}{=} \frac{1}{n} \frac{\partial n(P, T)}{\partial P} \stackrel{**}{=} \left(n \frac{\partial P(T, n)}{\partial n} \right)^{-1}$$

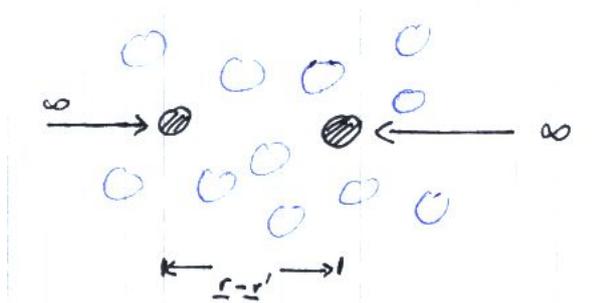
mit *: Gibbs-Duhem, **: $P(T, n)$ bestimmbar
folgt

$$\frac{\partial P(T, n)}{\partial n} = \frac{1}{n\kappa_T(n)} = \frac{k_B T}{\hat{S}(q \rightarrow 0+, nT)}$$

ein Zugang, die Zustandsgleichung $P = P(T, n)$ durch Streuung zu bestimmen.

- $\hat{S}(q \rightarrow 0, T = T_{kr}) \rightarrow \infty \curvearrowright$ „kritische Opaleszenz“

[F] Satz zur reversiblen Arbeit



Die Arbeit $W(\mathbf{r}, T, N, V)$, zwei Teilchen quasistatisch von unendlich in den Abstand \mathbf{r} zu bringen, ist

$$W(\mathbf{r}, T, N, V) = -k_B T \ln g(r)$$

mit $g(r)$ als der radialen Paarverteilungsfunktion (homogen, isotrop)

Beweis: über Aufintegration der mittleren Kraft

$$\left\langle -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} U(\{\mathbf{r}\}) \right\rangle \Big|_{r_1=r'; r_2=r''=r'-r}$$

Potential U enthält WW zwischen allen, inklusive 1 & 2, Teilchen

$$= \frac{1}{Z^U(N-2)} \int d^{N-2} \mathbf{r} \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} e^{-\beta U} \right) \Big|_{r_1=r'; r_2=r''}$$

Mittelung über $N-2$ anderen fluktuierender Teilchen (\approx Bad) (auch in Z^U)

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \int d^{N-2} \mathbf{r} e^{-\beta U} \Big|_{r_1=r'; r_2=r''}}{\int d^{N-2} \mathbf{r} e^{-\beta U} \Big|_{r_1=r'; r_2=r''}} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \ln \left\{ \int d^{N-2} \mathbf{r} e^{-\beta U} \Big|_{r_1=r'; r_2=r''} \right\} \end{aligned}$$

eine 0 dazuaddiert/weil $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \ln \frac{V^2}{Z^U(N)} = 0$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \ln \left\{ \underbrace{\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{V^2}{Z^U(N)} \int d^{N-2} \mathbf{r} e^{-\beta U} \Big|_{r_1=r'; r_2=r'-r}}_{\text{Definition von } g(r)} \right\} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \ln g(r) \end{aligned}$$

Der Gradient von $\ln g(r)$ ergibt die mittlere Kraft gemittelt über alle Teilchen. Damit folgt

$$\ln g(r) = -\beta \int_{-\infty}^r d\mathbf{r}_1 \left\langle \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \right\rangle \Big|_{r_2=0} = -\beta W(\mathbf{r}, T, V, N)$$

Bemerkungen:

- $W(\mathbf{r})$ heißt auch „Potential der mittleren Kraft“
- Da Arbeit quasistatisch bei festem N, T, V verlief, folgt

$$W(r) = \Delta F(r, N, T, V)$$

Änderung der freien Energie beim Einbringen von zwei Teilchen, damit folgt

$$W(r) = F(r, N, T, V) - F(\infty, N, T, V)$$

es gilt

$$\Delta F(r, N, T, V) = -k_B T \ln \left\{ \langle V^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_2) \rangle \right\}$$

mit der Definition von $g(r)$

$$= -k_B T \ln \left\{ \left\langle \frac{1}{n} \sum_{j=2}^N \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)) \right\rangle \right\}$$

Dies ist die Formel für die reversible Arbeit

- Konzept der reversiblen Arbeit bei Änderung von Parametern in Potentieller Energie, um ΔF zu berechnen

5.3 Perturbative Näherungsverfahren

Um Gibbs'sches Potential von wechselwirkenden Teilchen zu bestimmen genügt bei niedrigen Dichten/hohen Temperaturen oft eine Störungstheorie

5.3.1 Virial-Entwicklung

verwende Potential der mittleren Arbeit W

dieses Potential kann in Teilchendichte n entwickelt werden, dies gibt

$$W(r, T, N, V) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} u(r)$$

mit $U(r)$ als dem wirklichen Paarpotential zwischen Teilchen 1 & 2, für das totale Potential gilt

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j; i \neq j}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

damit folgt

$$\begin{aligned} \beta \frac{\partial P(T, n)}{\partial n} &= 1 + n \int d^3 r (e^{-\beta u(r)} - 1) + \mathcal{O}(n^2) \\ &= 1 + 2nB_2(T) + \mathcal{O}(n^2) \end{aligned}$$

und damit

$$P(T, n) = k_B T n (1 + nB_2(T) + \mathcal{O}(n^2))$$

Virialentwicklung mit zweitem Virialkoeffizienten $B_2(T)$ (was einer Taylorentwicklung in der Dichte entspricht)

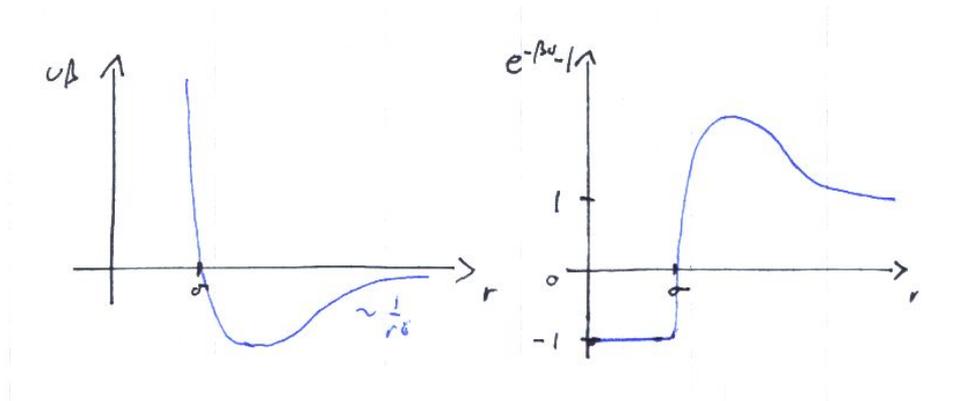
Sie ist eine allgemein gültige (unabhängig von $u(r)$) Niederdichte-Entwicklung, sofern $B_2 < \infty$ ist, das obige Integral also konvergiert. Dies ist zum Beispiel nicht der Fall bei geladenen Systemen, bei denen krumme Potenzen von n auftauchen. Ausgeschrieben sieht der Virialkoeffizient nämlich so aus:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d^3 r (e^{-\beta u(r)} - 1)$$

mit dem Paar-WW-Potential $u(r)$

Bemerkungen:

- Abschätzung von B_2 aus molekularem Eigenvolumen (Größe Radius $\sigma/2$) und Attraktion $u_A(r)$

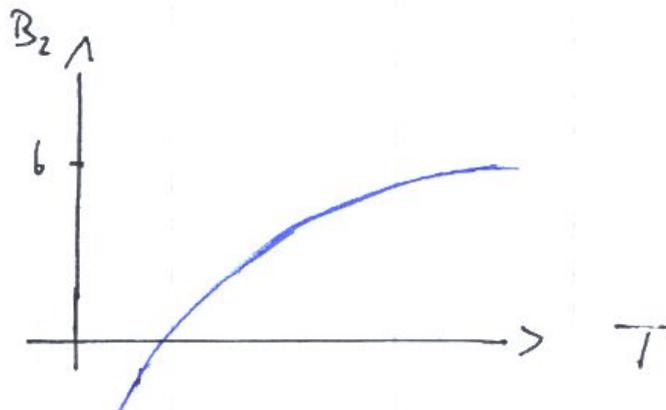


$$B_2 = \frac{1}{2} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{3}\sigma^3}_{=:b} - \frac{a}{k_B T}$$

wobei b der Beitrag zur Repulsion ist und a der Beitrag, der von den Attraktionen kommt:

$$a = \frac{k_B T}{2} \int_0^\infty d^3 r (e^{-\beta u_A(r)} - 1) \approx -\frac{1}{2} \int_0^\infty d^3 r (-u_A(r))$$

Über der Temperatur aufgetragen sieht das Ganze dann so aus:



- 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:

$$F(T, V, N) = k_B T N \cdot \left\{ \underbrace{\ln n \lambda_T^3 - 1}_{\text{id. Gas}} + B_2(T) n + \mathcal{O}(n^2) \right\} \quad (5.12)$$

- Ad-hoc Annahme (Van der Waals)

$$bn \approx -\ln(1 - bn) = \ln \frac{1}{1 - bn}$$

d.h. molekulares Eigenvolumen führt zur Divergenz des Druckes bei $bn \rightarrow 1$, damit folgt Van der Waals Zustandsgleichung

$$F^{vdW} = k_B T N \left\{ \ln \frac{n \lambda_T^3}{(1 - bn)} - 1 - \frac{an}{k_B T} \right\}$$

welche eine gültige Näherung auch für größere n , aber eine Molekularfeldnäherung ist. Die Annahme dahinter ist, dass der Druck für größer werdendes n anwächst.

5.4 Selbstkonsistente Variationsverfahren

5.4.1 Molekularfeld-Theorie (MFT)

[A] Gibbs-Bogoliubov-Feynman Ungleichung

Um zwischen verschiedenen Phasen die thermisch stabilen auswählen zu können, verwenden wir das Minimalitätsprinzip der Freien Energie (siehe § 2.2.5) mit dem Dichteoperator im thermischen Gleichgewicht ϱ im Vergleich zu anderen „freien Energien“ von Nichtgleichgewichtszuständen:

Schema:

$$F[\varrho] \leq F'[\varrho'] = \text{Sp} \{ \varrho' (H + k_B T \ln \varrho') \} = \langle H \rangle' - T S'[\varrho']$$

ϱ ist also der Dichteoperator im thermischen Gleichgewicht, $F = -k_B T \ln Z$. Das ϱ' gehört nicht zu einem thermischen Gleichgewicht und ist im Grunde genommen völlig beliebig, wenn es nur normiert ($\text{Sp} \varrho' = 1$) ist und zu den selben N, V gehört. H ist die Hamiltonfunktion des betrachteten Systems. T, N, V sind die gegebenen Makrovariablen von F .

Bemerkung:

- Die vertraute Lösung $\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$ ist am Phasenübergang und darunter ($T < T_C$), wenn Phasenkoexistenz vorliegt oder das System kondensiert/geordnet ist, nicht eindeutig. Es hängt trotz thermodynamischem Limes von Rand- oder Anfangsbedingungen ab. (Dies wird im Folgenden durch kleines externes Feld modelliert.)
- Die sogenannte Molekularfeldtheorie sucht nun ϱ' , die die rechte Seite minimieren und folgert daraus ϱ und $F[\varrho]$

[B] Molekularfeld-Ansatz

MFT verwendet ϱ' , die **unabhängige** Teilchen im mittleren Feld der anderen Teilchen beschreiben. Man nennt dieses Verfahren „mean field theory“ oder einfach kurz MFT.

$$\varrho'(\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}) = \prod_{i=1}^N \varrho_{MFT}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$$

mit dem Index i als den Freiheitsgraden des i -ten Teilchens. Das bedeutet, die Wahrscheinlichkeiten unabhängiger Teilchen werden multipliziert, wobei

$$\varrho_{MFT}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{1}{Z_1^{MFT}(i)} e^{-\beta H_{MFT}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)}$$

der Dichteoperator eines einzelnen Teilchens im gegebenen Molekularfeld ist. Z_1^{MFT} ist die zugehörige Zustandssumme/Normierung. Damit wird die Vergleichsfreie Energie F'

$$\begin{aligned} F'[\varrho']|_{MFT} &= \text{Sp} \left\{ \prod_{i=1}^N \varrho'_{MFT}(i) \left[H + k_B T \ln \prod_{i=1}^N \varrho_{MFT}(i) \right] \right\} \\ &= -k_B T \ln \prod_{i=1}^N Z_1^{MFT}(i) + \text{Sp} \prod_{i=1}^N \varrho_{MFT}(i) \left[H - \sum_{i=1}^N H_{MFT}(i) \right] \\ &= F_{MFT} + \left\langle H - \underbrace{\sum_{i=1}^N H_{MFT}(i)}_{H^{MFT}} \right\rangle_{MFT} \end{aligned}$$

mit freier Energie in Molekularfeldnäherung

$$F_{MFT} = -k_B T \ln \prod_{i=1}^N Z_1^{MFT}(i)$$

und (linearer) Änderung der mittleren Energie durch Wechselwirkung in MFT-Näherung.

Damit gilt also die sogenannte Gibbs-Bogoliubov-Feynman Ungleichung:

$$F(TNV) \leq F'|_{MFT} = F_{MFT} + \langle H - H^{MFT} \rangle_{MFT} \quad (5.13)$$

Bemerkungen:

- Optimale Wahl von $H_{MFT}(i)$ (d.h. des Molekularfeldes), gibt minimale Abschätzung von F' und damit beste Näherung für F
- Parametrisierung von $H_{MFT}(i)$ durch wenige Parameter b_i^α erlaubt F' zu minimieren mit $\alpha = 1, 2, 3, \dots$ kleine Zahl!
- Häufig reicht es, ein homogenes Molekularfeld anzunehmen, d.h.

$$H_{MFT}(i) = H_{MFT}$$

somit

$$H^{MFT} = N H_{MFT}$$

und

$$Z_1^{MFT}(i) = Z_1^{MFT}$$

damit folgt

$$F(TNV) \leq F'|_{MFT} = -N k_B T \ln Z_1^{MFT} + \langle H - N H_{MFT} \rangle_{MFT} \quad (5.14)$$

und Minimierung nach wenigen globalen Parametern b^α möglich

[C] Die Selbstkonsistenzforderung

Ansatz für $H_{MFT}(i)$ so, dass (einfache) Relation für physikalisch relevante Mittelwerte folgen, welche in Minimierungs-Gleichung für F' auftauchen.

Bemerkungen:

- Physikalische Intuition; Beispiele folgen
- Am Gas-Flüssigkeits Phasenübergang, wo Modell lautet

$$H = H_{kin} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

MFT-Ansatz:

$$H_{MFT}(i) = \frac{p_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i)$$

Teilchen i im gegebenen Potential $v(\mathbf{r})$ des Molekularfeldes, damit folgt

$$\varrho_{MFT}(i) = \frac{1}{Z_1^U} e^{-\beta v(\mathbf{r}_i)} \quad \text{mit} \quad Z_1^U = \int d^3r e^{-\beta v(\mathbf{r})}$$

dies führt auf

$$v(\mathbf{r}) = \int d^3r' u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n^{(1)}(\mathbf{r}')$$

$v(\mathbf{r})$ ist also mittleres Potential am Ort des Teilchens, resultierend aus der Wechselwirkung mit den anderen Teilchen, welches mit mittlerer Teilchendichte bestimmt wird.

5.4.2 Curie-Weiß MFT des Ising-Modells

[A] Lenz-Ising-Modell

Dies ist eine Erweiterung des Modells paramagnetischer Salze (§ 1.4.3) durch Mitnahme der Wechselwirkung (benachbarter) magnetischer Momente

$$H = -B \sum_{i=1}^N \sigma_i - \frac{J}{2} \sum_{[i,j]} \sigma_i \sigma_j$$

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

- (i) Minimum von F' wird gesucht mit Ansatz unabhängiger Spins im Molekularfeld b

$$H_{MFT}(i) = -b\sigma_i$$

mit einem homogenen Molekularfeld b

(ii) Die Zustandssumme eines Spins ist:

$$Z_1^{MFT}(i) = Z_1^{MFT} = \sum_{\sigma=\pm 1} e^{\beta b \sigma} = e^{\beta b} + e^{-\beta b}$$

Der Mittelwert eines Spins ist nun

$$\langle \sigma_i \rangle_{MFT} = \langle \sigma \rangle = \frac{1}{Z_1^{MFT}} \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma e^{\beta b \sigma} = \frac{\partial}{\partial \beta b} \ln Z_1^{MFT} = \frac{e^{\beta b} - e^{-\beta b}}{e^{\beta b} + e^{-\beta b}}$$

damit folgt

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \beta b \quad (5.15)$$

(iii) Bestimmung von $F'[\varrho^{MFT}]$

$$F_{MFT} = -k_B T N \ln Z_1^{MFT} = -k_B T N \ln \sinh \beta b$$

$$N \langle H_{MFT} \rangle_{MFT} = -N b \langle \sigma \rangle_{MFT} = -N b \langle \sigma \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{MFT} &= \frac{1}{(Z_1^{MFT})^N} \prod_{i=1}^N \left(\sum_{\sigma_i} e^{\beta b \sigma_i} \right) \left[-B \sum_k \sigma_k - \frac{J}{2} \sum_{[k,l]} \sigma_k \sigma_l \right] \\ &= -B \sum_k \underbrace{\left(\sum_{\sigma_k=\pm 1} \frac{1}{Z_1^{MFT}} e^{\beta b \sigma_k} \right)}_{\langle \sigma \rangle} \underbrace{\frac{1}{(Z_1^{MFT})^{N-1}} \prod_{i=1; i \neq k} \sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{\beta b \sigma_i}}_{=1} \\ &\quad - \frac{J}{2} \sum_{[k,l]} \left(\sum_{\sigma_k=\pm 1} \frac{1}{Z_1^{MFT}} e^{\beta b \sigma_k} \right) \left(\sum_{\sigma_l=\pm 1} \frac{1}{Z_1^{MFT}} e^{\beta b \sigma_l} \right) \cdot \underbrace{\frac{1}{(Z_1^{MFT})^{N-2}} \prod_{i=1; i \neq k, l} \sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{\beta b \sigma_i}}_{=1} \\ &= -N \left(B \langle \sigma \rangle + \frac{J}{2} \langle \sigma \rangle^2 \right) \end{aligned}$$

damit folgt

$$\beta F' / N |_{MFT} = -\ln 2 \cosh(\beta b) + \beta b \langle \sigma \rangle - \beta \left(B \langle \sigma \rangle + \frac{J}{2} \langle \sigma \rangle^2 \right) \quad (5.16)$$

zu Minimieren als Funktion von b :

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial \beta F' / N}{\partial b} \Big|_{b_{min}} = \underbrace{-\frac{\partial \ln Z_1^{MFT}}{b} + \beta \langle \sigma \rangle}_{=0} + \beta (b - B - Jz \langle \sigma \rangle) \frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial b} \Big|_{b_{min}; L=: b_*}$$

weil

$$\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial b} \neq 0$$

folgt

$$b = B + Jz \langle \sigma \rangle \Big|_{\text{im Extremum}} \quad (5.17)$$

Bemerkungen:

- Molekularfeld b besteht aus externem und gemitteltem Feld produziert von den Nachbar Spins, welche durch mittlere Spins ersetzt werden.

$$H_{MFT}(i) = -(B + Jz \langle \sigma \rangle |_{\text{im Extremum}}) \sigma_i$$

statt

$$H(i) = - \left(B + \sum_{[j]} J \sigma_j \right) \sigma_i$$

(Fehler ist, dass Nachbarspins nicht einfach mittleren Spinzustand einnehmen, wenn zentraler Spin vergeben ist.)

- Die Gleichungen (5.15) und (5.17) geben eine nichtlineare Selbstkonsistenzgleichung für mittlere Magnetisierung $m(B) = \frac{M}{N} = \langle \sigma \rangle |_{\text{im Min.}}$ mit

$$\langle \sigma \rangle |_{\text{im Min.}} =: m = \tanh \beta (B + Jz m) \quad (5.18)$$

was identisch ist zur Selbstkonsistenzgleichung in Aufgabe 65.

(iv) Näherungswert für Freie Energie

$$\begin{aligned} F(T, N, B) &\approx F'(T, N, B, m) \\ &= -k_B T N \left\{ \ln [2 \cosh(\beta(B + zJ\langle \sigma \rangle))] - \frac{Jz}{2k_B T} \langle \sigma \rangle^2 \right\} \Big|_{\langle \sigma \rangle = m} \end{aligned}$$

mit $m(T, N, B)$ aus Gleichung 5.18

weiterhin gilt im Minimum von F' , wo $\langle \sigma \rangle = m$:

$$\begin{aligned} F'_{min}(T, N, B) &= F'(T, N, B, \langle \sigma \rangle) |_{\langle \sigma \rangle = m} \\ &= -k_B T N \left\{ \ln 2 \cosh[\beta(B + Jz m)] - \frac{Jz}{2k_B T} m^2 \right\} \\ &\leq F'(T, N, B, \langle \sigma \rangle) \end{aligned}$$

Dies ist unsere beste Näherung

$$F(T, N, B) \lesssim F'_{min}(T, N, B) = F'(T, N, B, \langle \sigma \rangle) |_{\langle \sigma \rangle = m}$$

$\langle \sigma \rangle = m$ ist die Lösung von 5.15 die minimales F' gibt

Bemerkung: es gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(T, N, B)}{\partial B} &= \langle M \rangle \stackrel{MFT}{\approx} \frac{\partial F'_{min}(T, N, B)}{\partial B} \\ &= \frac{\partial}{\partial B} F'_{min}(T, N, B, b(m(T, B), T)) \\ &= \frac{\partial F'_{min}(T, N, B, b)}{\partial B} + \underbrace{\frac{\partial F'_{min}(T, N, B, b)}{\partial b}}_{=0 \text{ im Min.}} \frac{\partial b(T, B)}{\partial B} \\ &= \frac{\partial F'_{min}(T, N, B, b)}{\partial B} \\ &= -N \langle \sigma \rangle |_{\text{im Min.}} \\ &= -Nm \end{aligned}$$

also gilt

$$m = \frac{\langle M \rangle}{N}$$

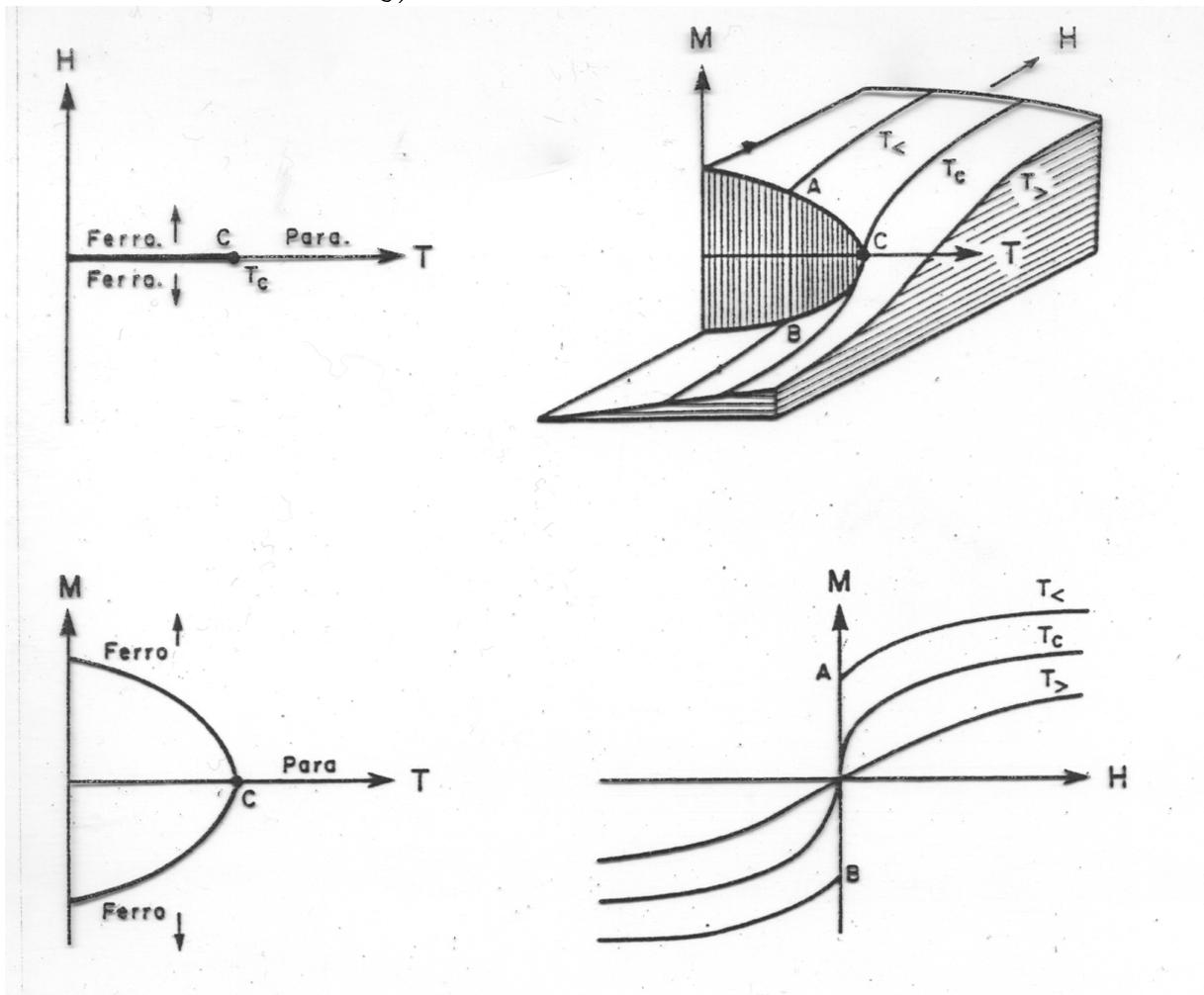
Interpretation als mittlere Magnetisierung

[C] Phasenübergang Para- zu Ferromagnetismus

Die Selbstkonsistenzgleichung 5.18 für m hat unterschiedliches Lösungsverhalten bei $B = 0$ für $F \geq T_{kr}$ mit $T_{kr} = Jz/k_B$ (also $Jz\beta_{kr} = 1$)

Graphische Zusammenfassung

Phasendiagramme zu $F'(T, N, B) = f'(T, B)N$ (gilt wegen Euler-Beziehung (Homogenität) und Gibbs-Duhem Beziehung):



Definieren wir die kritische Temperatur

$$T_{kr} = \frac{Jz}{k_B}$$

Es gilt hierbei:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{x}{\beta Jz} = \frac{k_B T}{Jz} x = \frac{T}{T_{kr}} x \quad \text{mit} \quad \frac{T}{T_{kr}} > 1$$

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:

$$m_0 = \frac{|\langle M \rangle|}{N} \Big|_{B=0}$$

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

$$m = \tanh \left(B + \frac{m}{1+t} \right) \quad (5.19)$$

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 und verallgemeinert das Curie-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:

$$\chi = \left. \frac{\partial N \delta m}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{N}{-2t} \propto \frac{1}{(T_{kr} - T)^\gamma}$$

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

Die Vergleichsfreie Energie $F'(T, N, B, \langle \sigma \rangle)$ 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 unsere beste obere Schranke für $F(T, B, N)$. Zu ihrem Verhalten für $B \rightarrow 0$ bei $T > T_{kr}$ gilt:

$$m \rightarrow \chi B \quad \Rightarrow \quad F'_{min} \rightarrow -Nk_B T \cdot (\ln 2 + \bar{\chi} B^2)$$

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:

$$\begin{aligned} m &\rightarrow +m_0 + \chi' B \quad \text{für } B > 0 \\ m &\rightarrow -m_0 + \chi' B \quad \text{für } B < 0 \end{aligned}$$

Wir haben also einen Sprung in der spontanen Magnetisierung. Die freie Energie ist damit

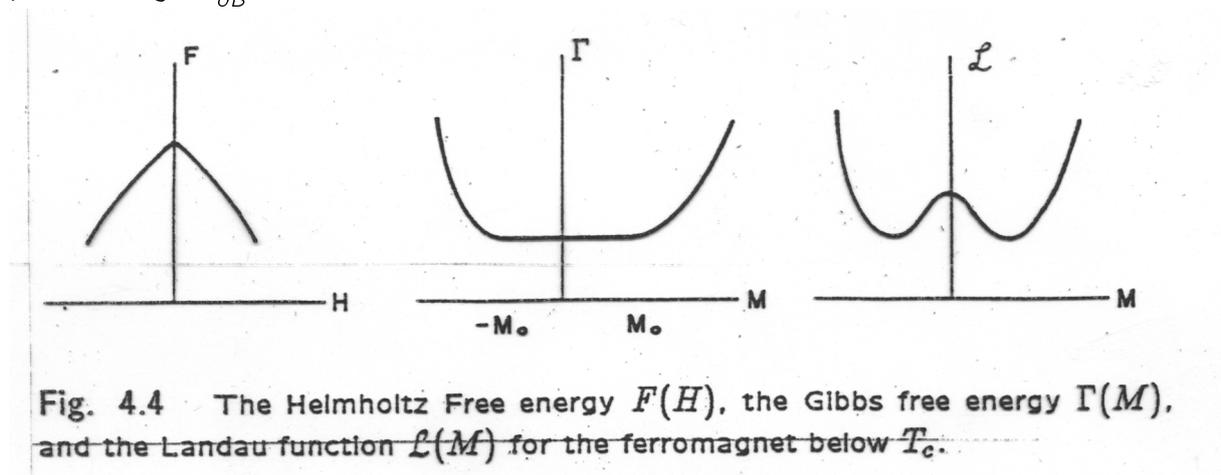
$$\begin{aligned} F'_{min} &\rightarrow -Nk_B T \cdot (-f(m_0^2) - (\bar{\chi})' B) \quad \text{für } B > 0 \\ F'_{min} &\rightarrow -Nk_B T \cdot (-f(m_0^2) + (\bar{\chi})' B) \quad \text{für } B < 0 \end{aligned}$$

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 Gibbschen 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 $\frac{\partial m}{\partial B} \rightarrow \infty$.



[E] MFT-Skalengesetze des singulären Anteils der freien Energie

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 :

$$\frac{F(T, B, N)}{N} = f^{sing}(T, B) + \text{langweilige Funktion} \quad (5.20)$$

mit $t = \frac{(T - T_{kr})}{T_{kr}}$ und $\tilde{B} = \beta B$ genügt

$$f^{sing}(T, B) = t^2 f_{>} \left(\frac{\tilde{B}}{|t|^{\frac{3}{2}}} \right) \quad T > T_{kr}$$

$$f^{sing}(T, B) = t^2 f_{<} \left(\frac{\tilde{B}}{|t|^{\frac{3}{2}}} \right) \quad T < T_{kr}$$

mit den Funktionen

$$f_{>}(x \rightarrow 0) = -c_{>} - c'_{>} x^2 + \dots$$

$$f_{<}(x \rightarrow 0) = -c_{<} - c'_{<} x - c''_{<} x^2 + \dots \quad (5.21)$$

Bemerkungen:

- Funktionen einer Variable $x = \frac{\tilde{B}}{|t|^{\frac{3}{2}}}$ genügen, um das Phasendiagramm T, B zu beschreiben.

•

$$-\frac{\partial^2 f}{\partial B^2} \Big|_{B=0} = \frac{\chi}{N} = -\frac{t^2}{|t|^3} \cdot \frac{\partial^2 f^{sing}}{\partial x^2} \Big|_{x \rightarrow 0} \propto \frac{c''}{|t|}$$

•

$$m(B \rightarrow 0) = -\frac{\partial f^{sing}}{\partial B} \Big|_{B \rightarrow 0} = -\frac{t}{|t|^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{\partial f^{sing}}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow 0}$$

wir haben also für die Magnetisierung:

$$\begin{aligned} m &= 0 && \text{für } T > T_{kr} \\ m &\propto \sqrt{-t} && \text{für } T < T_{kr} \end{aligned}$$

(5.22)

•

$$m(B, T \rightarrow T_{kr}) = -\sqrt{|t|} \cdot \frac{\partial f^{sing}}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \infty}$$

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

$$m(B, T_{kr}) = \sqrt{|t|} \cdot \frac{B^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{|t|}} c''' \rightarrow B^{\frac{1}{3}}$$

5.5 Isingartige Phasenübergänge

Diskussion der Phasenübergänge des Ising-Modells (§ 5.4.2 [A]) zur Vereinfachung auf kubischem Gitter in d Dimensionen

5.5.1 Existenz geordneter Phasen

Wie die exakte Lösung der Ising-Kette ($d = 1$) (Aufgaben 28,50) 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, oberhalb derer die MFT qualitativ richtig ist, also die Exponenten etc. richtig liefert. Für das Ising-Modell ist diese Grenze 4. Zwischen

$$d_{ukr} < d < d_{okr}$$

gibt es einen kontinuierlichen Phasenübergang, aber Fluktuationen, also dass die Nachbarspins ungleich dem mittleren Spin $\langle \sigma \rangle$ sind, sind relevant für $d \leq d_{okr}$.

5.5.2 Spontane Symmetriebrechung

Die reversible Arbeit (siehe § 5.2.1), die Magnetisierung quasistatisch auf den Wert M einzustellen: Die eingeschränkte freie Energie:

$$\Delta W(T, M, B, N) = -k_B T \ln (\text{Sp} e^{\beta H} \delta(\hat{M} - M)) = \int^M dM' \langle \frac{\partial H}{\partial M'} \rangle = \int^M dM' \langle B(M') \rangle$$

$\langle B \rangle$ ist hier das mittlere Feld aus externen und internen Spinbeiträgen. Der Energieunterschied 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:

$$f^{sing}(T, B) = t^{2-\alpha} \cdot f\left(\frac{\tilde{B}}{|t|^\Delta}\right) \quad (5.23)$$

für den singulären Anteil der freien Energie mit $\alpha = 0,110$ und $\Delta = 1,565$ in drei Dimensionen.

5.5.3 Universalität

[A] Ising-Modell-Gittergas-Abbildung

Das vergrößerte Dichteraster mit

$$a^3 \ll v_\alpha \ll \xi^3$$

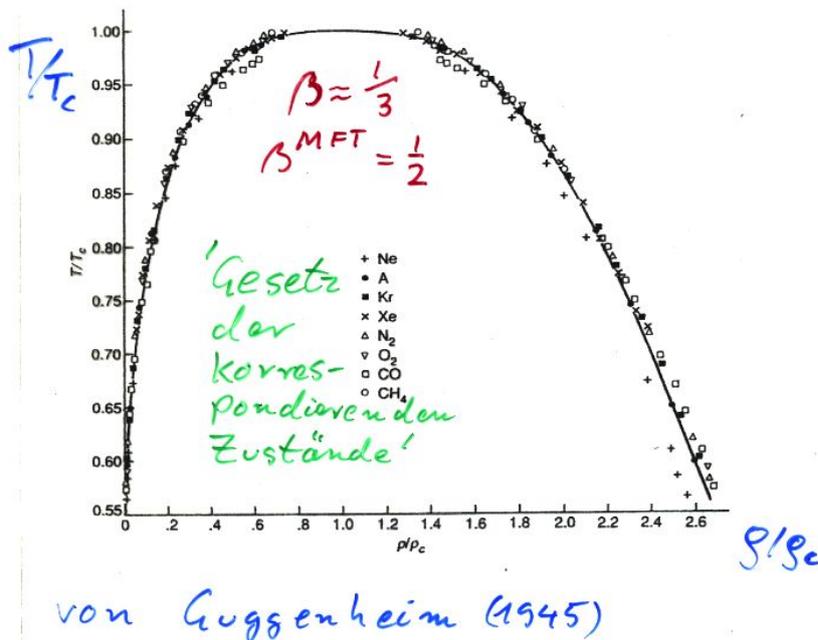
das eingeführt werden kann, weil ξ sehr groß ist bei $T \approx T_{kr}$, kann auf das Ising-Modell abgebildet werden. Dies kann man machen, indem man $n_i = \frac{1}{2}(1 + \sigma_i)$ auf 1 setzt, wenn es etwas dichter ist und auf 0 setzt, wenn es etwas dünner ist. Dann haben wir die großkanonische Zustandssumme:

$$Z(T, \mu, V) = \sum_{n_i=0,1} e^{-\beta(-\epsilon \sum_{[i,j]} n_i n_j - \mu \sum_i n_i)} \quad (5.24)$$

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.



Zum Schluss geben wir hier noch eine Tabelle kritischer Exponenten an:

$d=3$ 'Ising' krit. Exponenten

Ordnungsparam. \rightarrow Dimension

	Xe	Binary fluid	β -brass	^4He	Fe	Ni	MFT	RG
D	①	①	①	2	3	3		
α	< 0.2	0.113 ± 0.005	0.05 ± 0.06	-0.014 ± 0.016	-0.03 ± 0.12	0.04 ± 0.12	0	0.110
β	0.35 ± 0.015	0.322 ± 0.002	0.305 ± 0.005	0.34 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.358 ± 0.003	$\frac{1}{2}$	0.325
γ	1.3^{+1}_{-2}	1.239 ± 0.002	1.25 ± 0.02	1.33 ± 0.03	1.33 ± 0.03	1.33 ± 0.02	1	1.2405
δ	4.2^{+6}_{-3}	4.85 ± 0.03		3.95 ± 0.15	4.3 ± 1	4.29 ± 0.05	3	4.82
η	0.1 ± 0.1	0.017 ± 0.015	0.08 ± 0.07	0.021 ± 0.05	0.07 ± 0.04	0.041 ± 0.01	0	0.032
ν	≈ 0.57	0.625 ± 0.006	0.65 ± 0.02	0.672 ± 0.001	0.69 ± 0.02	0.64 ± 0.1	$\frac{1}{2}$	0.630

Gas Flüss. Ent-misch. Le-gierung T_c Ferromagnet

A Literaturverzeichnis

- [Sbl] Statistische Mechanik. F. Schwabl. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2006.
- [Cdl] Introduction to Modern Statistical Mechanics. D. Chandler. Oxford University Press, 1987.
- [Bal] From Microphysics to Macrophysics Vol 1+2. R. Balian. Springer Verlag 2007.
- [Bre] Statistische Theorie der Wärme, W. Brening, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1992