
Theorie F: Statistische Physik

P. Wölfle

Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Universität Karlsruhe

<http://www-tkm.physik.uni-karlsruhe.de>

Vorlesung SS 2008

Ausarbeitung: *Daniel Hermann* und *Meikel Frank*

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	2
1 Thermodynamik	4
1.1 Begriffe und Definitionen	4
1.2 Erster Hauptsatz	5
1.3 Zweiter Hauptsatz	6
1.4 Dritter Hauptsatz	9
1.5 Thermodynamische Fundamentalbeziehung	9
1.6 Thermodynamische Potentiale	10
1.7 Thermodynamische Responsefunktionen	12
2 Grundlagen der Statistischen Physik	14
2.1 Ziel und Methode der Statistischen Physik	14
2.2 Reine und statistische Zustände	14
2.3 Entropie und Wahrscheinlichkeitstheorie	16
2.4 Entropie in der statistischen Physik	19
2.5 Thermodynamisches Gleichgewicht für ein abgeschlossenes System	19
2.6 Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme mit Energieaustausch	20
2.7 Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme mit Energie- und Teilchenaustausch	23
2.8 Thermodynamische Funktionale und Stabilität	25
3 Ideale Systeme	26
3.1 Mittelwerte und Korrelationen von Spinsystemen	26
3.2 Thermodynamik des Spin-Modells	28
3.3 Lineare Oszillatoren	30
3.4 Ideales Boltzmannngas	32
3.5 Systeme identischer Teilchen	34
3.6 Das ideale Fermigas	38
3.7 Das ideale Bosegas	45
3.8 Photonen und Phononen (Hohlraumstrahlung)	49
4 Aufbau der Statistischen Physik	53
4.1 Zustandsoperator	53
4.2 Schrödinger- und Heisenberg-Bild	56
4.3 Thermodynamisches Gleichgewicht	58

4.4	Störungsrechnung für den kanonischen Zustand	60
4.5	Thermodynamisches Variationsverfahren	64
4.6	Klassischer Grenzfall	65
4.7	Gleichverteilungssatz und Virialsatz	68
4.8	Quantenkorrekturen zur klassischen Statistik	71
4.9	Klassische Zustandsfunktion	73
4.10	Zeitliche Entwicklung der klassischen Zustandsfunktion	75

Einleitung

Die Beschreibung *makroskopischer* Systeme von Teilchen, d.h. von Systemen mit großer Teilchenzahl N , ist mit der detaillierten Beschreibung der (klassischen oder quantenmechanischen) mikroskopischen Physik weder *möglich* noch *sinnvoll*. Allein die Buchführung über den Mikrozustand eines makroskopischen Systems zur Zeit t , d.h. die Angabe aller Orte und Impulse der Atome in einer klassischen Beschreibung, bzw. aller Besetzungszahlen in einer Einteilchenbasis in der quantenmechanischen Beschreibung würde für ein typisches System mit $N \sim 10^{23}$ Teilchen viele Tonnen Datenträger erfordern.

Die Gesamtheit dieser Informationen wäre aber auch viel zu detailliert. Alle denkbaren Experimente an einem makroskopischen System können nur einen verschwindend kleinen Bruchteil dieser Gesamtinformationen abfragen.

Diese experimentell zugängliche Information gilt es theoretisch zu erfassen. Sie bestimmt das *makroskopische* Verhalten des Systems. Es ist intuitiv klar, daß es sich dabei um *gemittelte Eigenschaften* handeln muß. Das gilt insbesondere für Systeme im *thermodynamischen Gleichgewicht*, deren makroskopischer Zustand *zeitunabhängig* ist. Es ist dann naheliegend, gemittelte Größen über das *Zeitmittel*

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt A(t)$$

einzuführen. Die Hauptidee der statistischen Physik besteht nun darin, dieses Zeitmittel durch eine *Mittlung über Gesamtheiten*

$$\bar{A} = \lim_{N_G \rightarrow \infty} \frac{1}{N_G} \sum_{i=1}^{N_G} A_i$$

zu ersetzen, also über N_G identische Kopien des betrachteten Systems. Sie unterscheiden sich dadurch, daß sie zu einem früheren Zeitpunkt t_{Anfang} mit beliebigen Anfangsbedingungen (verträglich mit globalen Randbedingungen wie Energie, Teilchenzahl, etc.) anfangen, sich in den Gleichgewichtszustand zu entwickeln.

Die Gleichbedeutung von Zeit- und „Schar-“ Mittelung läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen zeigen. Die Definition der Mittelung für gegebene Bedingungen (Energie fest; Temperatur fest; etc.) läßt sich relativ einfach ableiten. Die mathematische Durchführung der Mittelung ist für realistische Systeme sehr schwierig und kann i.a. nur mit Näherungsmethoden erreicht werden.

Dieses Vorgehen läßt sich auf Systeme außerhalb des Gleichgewichtszustandes erweitern, allerdings nur für *kleine Auslenkungen* bzw. für *langsam veränderliche* Erscheinungen.

Es zeigt sich, daß von den 10^{23} Freiheitsgraden des Systems nur eine Handvoll genügt, um den makroskopischen Zustand des Systems zu charakterisieren.

Die phänomenologische Theorie thermodynamischer Systeme wurde bereits im 19. Jahrhundert vollständig entwickelt. Sie war Voraussetzung für den Bau von Wärmekraftmaschinen, die die industrielle Revolution einleiteten. Die statistische Beschreibung von Materie wurde in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts eingeführt (Maxwell, Boltzmann, Gibbs), bedurfte aber einer wesentlichen Erweiterung durch die Quantenmechanik. Die statistische Physik ist noch nicht abgeschlossen und gehört zu den großen aktiven Forschungsgebieten in der gegenwärtigen theoretischen Physik.

Kapitel 1

Thermodynamik

Die Thermodynamik ist eine phänomenologische Theorie (d.h. eine Theorie, die sich nicht auf die mikroskopischen Grundgesetze der Quantenmechanik bezieht) makroskopischer Systeme, in denen Zustandsänderungen auftreten, in denen der Wärmeinhalt eines Systems von Interesse ist. Die Zustandsänderungen sollen hinreichend langsam ablaufen.

1.1 Begriffe und Definitionen

- Ein *thermodynamisches System* ist jedes makroskopische System von N Teilchen mit $\sqrt{N} \gg 1$.
- Ein *thermodynamischer Zustand* ist vollständig bestimmt durch die Angabe eines Satzes von *thermodynamischen Zustandsgrößen* wie:

Druck P , Volumen V , Temperatur T ,
Teilchenzahl N , chemisches Potential μ ,
Magnetfeld \vec{B} , Magnetisierung \vec{M} ,
elektrisches Feld \vec{E} , elektrische Polarisation \vec{P} .

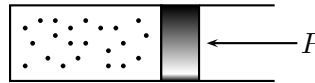
- Man unterscheidet *intensive* und *extensive* Größen, je nachdem, ob die Größe unabhängig von oder proportional zu der Teilchenzahl ist.
- *Thermodynamisches Gleichgewicht* herrscht in einem System, wenn ein stabiler, zeitunabhängiger Zustand vorliegt.
- Der Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht wird *Zustandsgleichung* genannt,
Beispiel: $f(P, V, T) = 0$,
und ist vom betrachteten System abhängig.
- Eine *thermodynamische Zustandsänderung* kann im Gleichgewicht nur durch Änderung der äußeren Bedingungen herbeigeführt werden. Man unterscheidet:
 - (i) *quasistatische Zustandsänderung*: langsame Änderung, so daß das System nahe der Gleichgewichtslage bleibt.

- (ii) *reversible Zustandsänderung*: Prozesse, die bei Zeitumkehr in den Ausgangszustand zurückführen (quasistatische Prozesse im Gleichgewichtszustand sind reversible).
 - (iii) *irreversible Zustandsänderung*: Prozesse, die bei Zeitumkehr in endlicher Zeit nicht zum Ausgangspunkt zurückführen.
 - (iv) *isotherme Zustandsänderung*: bei konstanter Temperatur geführte Prozesse.
 - (v) *adiabatische Zustandsänderung*: Prozeßablauf ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung.
- Jedem thermodynamischen System wird ein *Wärmeinhalt* Q zugeordnet, der bei Temperaturerhöhung größer wird:

$$\delta Q = C \delta T \quad (C = \text{Wärmekapazität})$$

- Ein thermodynamisches System kann *thermodynamische Arbeit* leisten, gegen Kräfte oder Felder, die auf es einwirken. Mechanische Arbeit wird z.B. bei der Bewegung eines Kolbens gegen einen äußeren Druck P geleistet,

$$\delta W = P dV$$



wenn das Volumen des Systems sich um dV ändert.

Magnetische Arbeit wird bei der Änderung des Magnetfeldes \vec{B} von einer Probe mit Magnetisierung \vec{M} geleistet

$$\delta W = \vec{M} d\vec{B}.$$

Ähnlich bewirkt die Änderung des elektrischen Feldes, angelegt an eine Probe mit elektrischer Polarisation \vec{P} , eine Arbeit

$$\delta W = \vec{P} d\vec{E}.$$

- Ein *Wärmebad* ist ein Wärmereservoir, das auf einer konstanten Temperatur T gehalten wird.

1.2 Erster Hauptsatz

„Wärme ist eine Form von Energie“

Energieerhaltungssatz

Wir betrachten eine beliebige infinitesimale Zustandsänderung mit

- (i) aufgenommener Wärmemenge δQ
- (ii) geleisteter äußerer Arbeit δW

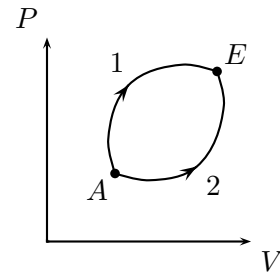
(iii) Änderungen der Teilchenzahl dN

Die Änderung der thermodynamischen „inneren“ Energie U ist

$$dU = \delta Q - \delta W + \mu dN.$$

Da die „innere“ Energie U und die Teilchenzahl N Erhaltungsgrößen sind, ist ihre Änderung dU bzw. dN zwischen gegebenen Anfangs- und Endzuständen *unabhängig* vom Prozeßweg:

$$\int_1 dU = \int_2 dU \quad ; \quad \int_1 dN = \int_2 dN.$$



Konsequenz: Integrale über *Kreisprozesse* (geschlossene Kurven) sind Null:

$$\oint dU = 0 \quad ; \quad \oint dN = 0$$

U und N sind *Zustandsgrößen*.

$\Rightarrow dU$ ist *vollständiges Differential*; z.B. für $U(T, V, N)$ gilt

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$

mit den partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial U(T, V, N)}{\partial T}, \quad \text{etc.}$$

(δQ und δW sind *keine* vollständigen Differentiale).

Mit dem Ausdruck für δW im Falle mechanischer Arbeit

$$\delta W = P dV$$

folgt

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\delta Q=0, N}, \quad \text{ebenso} \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{\delta Q=0, V}.$$

1.3 Zweiter Hauptsatz

Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren einzige Wirkung darin besteht, daß

- (i) *eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.*
- (ii) *eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren Wärmespeicher abgegeben wird.*

Thermodynamische Maschine: Kreisprozeß, wobei

- a) Wärmemenge $Q_>$ aus einem Wärmespeicher aufgenommen wird
- b) Wärmemenge $Q_<$ an einen Wärmespeicher abgegeben wird
- c) Arbeit $W > 0$ geleistet wird

Carnot-Maschine: Reversibler Kreisprozeß mit 4 Stufen (ideales Gas)

$$\Delta U = 0 = \Delta Q - \Delta W$$

$$\Delta W = \text{geleistete Arbeit} = \oint P dV$$

$$\Delta Q = Q_{12} + Q_{34} \quad (Q_{12} : \text{im Prozeß } (1 \rightarrow 2) \text{ aufgenommene Wärme, etc.})$$

Wirkungsgrad einer thermodynamischen Maschine

$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{absorbierte Wärme}} = \frac{\Delta W}{Q_{12}} = \frac{\Delta Q}{Q_{12}} = 1 - \frac{Q_{43}}{Q_{12}} \quad 0 < \eta < 1$$

wobei $Q_{43} = -Q_{34} > 0$ die im Prozeß $(3 \rightarrow 4)$ abgegebene Wärme ist.

- Carnotmaschine ist effektivste Wärmekraftmaschine, d.h. η is maximal

Beweis: Gegeben sei eine Wärmekraftmaschine A und eine Carnot-Maschine B mit $\eta_A > \eta_B$. Benutzung von B als Kühlmachine würde Wärme von $T_<$ nach $T_>$ transferieren \rightarrow Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

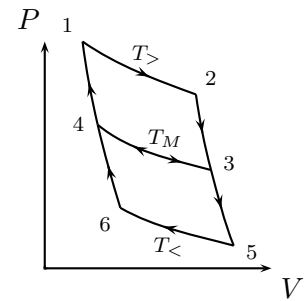
$$\eta_A = \frac{\Delta W_A}{Q_{12}^A}; \eta_B = \frac{\Delta W_B}{Q_{12}^B} \rightarrow Q_{12}^A < Q_{12}^B$$

- Alle Carnotmaschinen mit gleichem $T_>$, $T_<$ haben *gleichen* Wirkungsgrad (Beweis wie oben)

$$\rightarrow 1 - \eta = \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = f(T_>, T_<)$$

Bestimmung von f durch Betrachtung gekoppelter Carnot-Maschinen:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{43}}{Q_{12}} &= f(T_>, T_M) \\ \frac{Q_{65}}{Q_{43}} &= f(T_M, T_<) \\ \frac{Q_{65}}{Q_{12}} &= f(T_>, T_<) = \frac{Q_{65}}{Q_{43}} \frac{Q_{43}}{Q_{12}} \\ &= f(T_M, T_<) f(T_>, T_M) \end{aligned}$$



Diese Funktionalgleichung für f hat die Lösung

$$f(T_>, T_<) = \frac{g(T_>)}{g(T_<)}$$

Wegen $0 \leq f \leq 1$ muß $g(T)$ eine *monoton fallende* Funktion sein. Die Parametrisierung

$$g(T) = \frac{a}{T} \quad , \quad \text{d.h.} \quad f = \frac{T_{<}}{T_{>}}$$

definiert die sog. *Kelvin-Temperaturskala* für T .

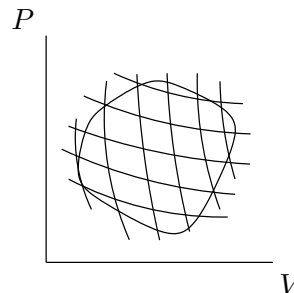
(Das so definierte T stimmt mit $T = PV/nR$ der Zustandsgleichung des idealen Gases überein, denn der Wirkungsgrad einer Carnotmaschine mit idealem Gas als Arbeitssubstanz ist gerade $\eta = 1 - T_{<}/T_{>}$)

Definition der Zustandsgröße Entropie

Für jeden Carnotprozeß gilt

$$\frac{Q_{43}}{Q_{12}} = -\frac{Q_{34}}{Q_{12}} = \frac{T_{<}}{T_{>}} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{Q_{12}}{T_{>}} + \frac{Q_{34}}{T_{<}} = 0$$

Jeder beliebige reversible Kreisprozeß läßt sich aus unendlich vielen infinitesimalen Carnotprozessen aufbauen. Die im Inneren des Bereichs ausgetauschten Wärmemengen benachbarter Carnotprozesse kompensieren sich, es bleiben nur die Randbeiträge übrig



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} \text{ ist vollständiges Differential einer Zustandsgröße } S$$

„Entropie“

Kreisprozesse mit *irreversiblen* Vorgängen besitzen geringeren Wirkungsgrad als der Carnot-Prozeß: (alle Prozesse mit realen Systemen, die in endlicher Zeit ablaufen)

$$\eta_{\text{irr}} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} < 1 - \frac{T_{<}}{T_{>}}$$

Daraus folgt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

bzw. für die Zustandsänderung $1 \rightarrow 2$

$$\int_{1, \text{irr}}^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{1, \text{rev}}^2 \frac{\delta Q}{T} \equiv \int_{1, \text{rev}}^2 dS = \Delta S$$

In einem thermisch isolierten System ($\delta Q \equiv 0$) kann die Entropie nicht abnehmen:

$$\Delta S \geq 0$$

Daraus folgt (bei festgehaltenen äußeren Parametern)

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt die Entropie S ihren Maximalwert an.

Für ein offenes System gilt:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

wobei dS die Entropieänderung bei Durchlaufen reversibler Prozesse ist.

1.4 Dritter Hauptsatz

Die Entropie jedes abgeschlossenen thermodynamischen Systems, das einen nichtentarteten quantenmechanischen Grundzustand besitzt, geht für $T \rightarrow 0$ gegen Null

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

1.5 Thermodynamische Fundamentalbeziehung

Aus dem 2. Hauptsatz folgt für *reversible* Prozesse

$$\delta Q = T dS$$

und damit aus dem 1. Hauptsatz

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Die Ableitungen von S nach U, V, N sind damit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

S ist eine Funktion der *natürlichen* Variablen U, V, N , die *extensive* Größen sind, d.h. proportional zum Volumen sind.

→ S ist ebenfalls extensive Größe

Dann gilt die Skalenrelation bei Änderung der Systemgröße um einen Faktor λ

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

woraus durch Ableitung nach λ mit $\lambda \rightarrow 1$ folgt

$$\frac{d}{d\lambda}(\lambda S) = S = \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V + \frac{\partial S}{\partial N} N$$

und daraus die „*thermodynamische Fundamentalbeziehung*“

$$TS = U + PV - \mu N$$

Aus dem Differential der Fundamentalbeziehung

$$T dS + S dT = dU + P dV + V dP - \mu dN - N d\mu$$

und dem 1. Hauptsatz folgt die *Gibbs-Duhem-Beziehung*

$$\boxed{d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP}$$

Das chemische Potential μ ist also eine Funktion der natürlichen Variablen T, P .

1.6 Thermodynamische Potentiale

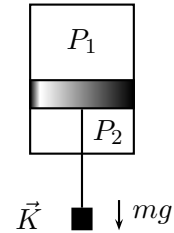
Die Zustandsfunktion *Innere Energie* U kann als thermodynamisches Potential aufgefaßt werden, denn sie beschreibt die Eigenschaft eines thermodynamischen Systems, *potentielle Energie* zu speichern.

Beispiel: Kolben im gasgefüllten Zylinder bei thermischer Isolierung

1. Hauptsatz:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad \longrightarrow \quad -\Delta W$$

(ΔW : mechanische Arbeit)



Minimaleigenschaft

Für irreversible Prozesse gilt mit $\delta Q \leq T dS$

$$\Delta U \leq \int T dS - \Delta W + \int \mu dN$$

d.h. im abgeschlossenen System mit $S, V, N = \text{const.}$ gilt

$$(\Delta U)_{S,V,N} \leq 0$$

\implies Im Gleichgewichtszustand ist U minimal

Beziehungen zwischen thermodynamischen Ableitungen

Aus

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

folgt mit $U = U(S, V, N)$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad ; \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad ; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

durch weitere Ableitung und Beachtung von $\frac{\partial U(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial U(x,y)}{\partial y \partial x}$ erhält man die *Maxwell-Relationen*

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}\end{aligned}$$

Die innere Energie U ist das geeignete thermodynamische Potential zur Beschreibung von Prozessen mit gegebenem S, V, N .

Es ist nützlich, weitere Potentiale zu definieren, mit anderen natürlichen Variablen. Grundsätzlich ist dies durch eine sog. *Legendre-Transformation* zu erreichen:

$$\begin{aligned}f(x, y) : \quad df &= \xi dx + \eta dy \quad ; \quad \xi = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad \eta = \frac{\partial f}{\partial y} \\ F(x, \eta) = f - \eta y : \quad dF &= \xi dx + \eta dy - \eta dy - y d\eta = \xi dx - y d\eta\end{aligned}$$

- **Enthalpie:**

$$\begin{aligned}H(S, P, N) &\equiv U + PV = ST + \mu N \\ \longrightarrow \quad dH &= T dS + V dP + \mu dN\end{aligned}$$

für Prozesse mit gegebenem Druck P , statt V

- **Helmholtz'sche Freie Energie:**

$$\begin{aligned}F(T, V, N) &\equiv U - TS = -PV + \mu N \\ \longrightarrow \quad dF &= -S dT - P dV + \mu dN\end{aligned}$$

für Prozesse mit gegebener Temperatur T , statt S

- **Gibbs'sche Freie Energie:** (freie Enthalpie)

$$\begin{aligned}G(T, P, N) &= U - TS + PV = \mu N \\ \longrightarrow \quad dG &= -S dT + V dP + \mu dN\end{aligned}$$

für Prozesse bei gegebenem T und P

- **Großes Potential:**

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= U - TS - \mu N = -PV \\ \longrightarrow \quad d\Omega &= -S dT - P dV - N d\mu\end{aligned}$$

für Systeme mit variabler Teilchenzahl, z.B. Quantensysteme von Quasiteilchen (Phononen im Festkörper)

Im Gleichgewichtszustand nehmen alle diese Potentiale ihren *Minimalwert* an.

1.7 Thermodynamische Responsefunktionen

Die Reaktion eines thermodynamischen Systems auf zeitunabhängige „thermodynamische Kräfte“ wird durch die Ableitung der thermodynamischen Potentiale beschrieben.

Thermische Responsefunktionen

Von größtem Interesse sind die thermischen Responsefunktionen oder *spezifischen Wärmen* C , die die Änderung des Wärmeinhalts eines Systems (pro Volumen oder pro Masse) bei Änderung der Temperatur angeben:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

Dabei ist zu spezifizieren, welche anderen Variablen festgehalten werden. Für das P - V -System unterscheidet man:

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{V,N} > 0$$

$$C_P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} > 0$$

Bemerkung: Stabilität (2. Hauptsatz) erfordert $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} < 0$, etc. . Somit sind F und G konkave Funktionen von T . Ein System mit negativer spezifischer Wärme ist instabil, da sich ein Gebiet mit erhöhter Temperatur weiter aufheizen würde, anstatt sich auf die Gleichgewichtstemperatur abzukühlen.

Mechanische Responsefunktionen

- **Änderung der Volumens bei Druckänderung:**

Kompressibilität κ , isotherm oder adiabatisch:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T > 0$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S > 0$$

wobei $N = \text{const.}$ und $n = \frac{N}{V}$ gesetzt wurde.

- **Änderung des Volumens bei Temperaturänderung:**

Thermischer Ausdehnungskoeffizient α :

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P$$

Dieser kann größer oder kleiner als Null sein.

Identitäten zwischen mechanischen und thermischen Responsefunktionen

Es gelten folgende Beziehungen:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$
$$C_P - C_V = T \cdot V \cdot \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T} \geq 0$$

$C_P \geq C_V$, da bei $P = \text{const.}$ Volumenänderung auftritt, die zu zusätzlichem Arbeitsaufwand führt.

Magnetische Responsefunktionen

- *magnetische Suszeptibilität:*

$$\chi_{T/S} \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T/S}$$

- *Temperaturkoeffizient der Magnetisierung:*

$$\alpha_B \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$$

Kapitel 2

Grundlagen der Statistischen Physik

2.1 Ziel und Methode der Statistischen Physik

Im Rahmen der statistischen Physik wird versucht, die makroskopischen Eigenschaften von Systemen vieler Teilchen aus den mikroskopischen Bewegungsgesetzen abzuleiten. Von besonderem Interesse sind *nichtabgeschlossene Systeme*, die mit einem Reservoirsystem (z.B. „Wärmebad“) Energie bzw. Teilchen, Impuls, etc. austauschen können. Die Gleichgewichtseigenschaften solcher Systeme, sowie das Verhalten bei langsamen räumlichen und zeitlichen Änderungen werden phänomenologisch beschrieben durch die Thermodynamik, sowie die Mechanik bzw. die Elektrodynamik der kontinuierlichen Medien. Ziel der statistischen Mechanik ist

- (i) die Begründung der Struktur der phänomenologischen Gleichungen (Hauptsätze der Thermodynamik, Zustandsgleichungen, hydrodynamische Gleichungen, Maxwellgleichungen in Materie)
- (ii) die Berechnung von Gleichgewichtsgrößen wie Energie, Druck, aber auch Struktur (langreichweitige Ordnung), Phasendiagramme
- (iii) die Berechnung thermodynamischer Responsefunktionen und Transporteigenschaften
- (iv) die Berechnung mikroskopischer Eigenschaften (dynamische Strukturfunktion)

aus der mikroskopischen Dynamik.

2.2 Reine und statistische Zustände

Wie in der Einleitung ausgeführt wird eine statistische Beschreibung angestrebt, in der die *Wahrscheinlichkeit* $W(n)$ eingeführt wird, das System in einem bestimmten *reinen mikroskopischen Zustand* $|n\rangle$ zu finden.

Für ein klassisches System ist $|n\rangle$ gegeben durch die Gesamtheit der Orte und Impulse aller Teilchen :

$$|n\rangle = |\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}\rangle$$

und damit

$$W(n) = W(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) .$$

Für ein Quantensystem sind $|n\rangle$ normierte Quantenzustände des betrachteten Systems aus N Teilchen im Volumen V im Grenzfall $V \rightarrow \infty$. Man ist vorwiegend an den stationären (Energieeigen-)Zuständen interessiert, die definiert sind durch

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle .$$

Eigenschaften der statistischen Wahrscheinlichkeit $W(n)$

- *Positivität:* $W(n) \geq 0$
- *Normiertheit:* $\sum_n W(n) = 1$

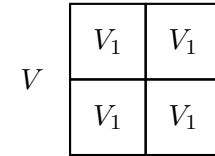
und damit $W(n) \leq 1$.

Interpretation der Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(n)$

Wir definieren eine *statistische Gesamtheit* als die Menge von N_G identischen Kopien des Systems ($N_G \rightarrow \infty$), die bestimmte Nebenbedingungen erfüllen, z.B. gegebene Energie, Teilchenzahl, etc. besitzen. Unter diesen sollen $N_{G,n}$ Systeme im mikroskopischen Zustand $|n\rangle$ vorliegen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System sich im Zustand $|n\rangle$ befindet ist dann

$$W(n) = \lim_{N_G \rightarrow \infty} \frac{N_{G,n}}{N_G}$$

Die Gesamtheit ist in einem makroskopischen System im thermodynamischen Limes (Volumen $\rightarrow \infty$) realisiert, indem das System in N_G Untersysteme aufgeteilt wird, die im Limes Volumen $V_G \rightarrow \infty$ voneinander unabhängig sind (Oberflächenbeiträge geben verschwindenden relativen Beitrag). Makroskopische Größen werden durch *Mittelwerte* über die $W(n)$ berechnet,



$$\langle X \rangle = \sum_n \langle n | X | n \rangle W(n)$$

wobei $\langle n | X | n \rangle$ der quantenmechanische Erwartungswert des Operators X im Zustand $|n\rangle$ ist. Die Mittelwerte sind nur dann aussagekräftig, wenn die *Schwankungen* klein sind, also

$$\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \ll (\langle X \rangle)^2$$

Diese Bedingung ist, wie später gezeigt wird, erfüllt, wenn das betrachtete System als zusammengesetzt aus sehr vielen gleichwertigen Untersystemen beschrieben werden kann. Für die interessierenden Systeme ist das der Fall.

Damit läßt sich die Aufgabe der statistischen Physik etwas genauer formulieren als

- (i) Ableitung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(n)$ für einen gegebenen makroskopischen Zustand: Zustandsfunktion $W(n)$ (später: stat. Operator)

(ii) Berechnung von Mittelwerten beobachtbarer Größen

Dieses Programm ist bisher nicht vollständig durchgeführt worden. Man kennt zwar die $W(n)$ für Gleichgewichtszustände, für Nichtgleichgewichtszustände kann man aber bisher nur Näherungen für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht, bzw. für langsame Änderungen des Zustands in Raum und Zeit angeben. Die analytisch exakte Berechnung thermodynamischer Mittelwerte im Gleichgewicht ist andererseits nur für einige Modellsysteme möglich. Man ist auch hier weitgehend auf Näherungsmethoden oder numerische Simulationen angewiesen.

2.3 Entropie und Wahrscheinlichkeitstheorie

Die Größe Entropie spielt in der Thermodynamik eine zentrale Rolle. In der mikroskopischen Physik ist dieser Begriff nicht definiert. Entropie läßt sich also nicht durch Bildung des Erwartungswerts eines gegebenen Operators berechnen, d.h. ist *nicht* eine Eigenschaft der Dynamik des Systems, sondern muß eine Eigenschaft der Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(n)$ sein.

Definition und Verknüpfungen von Wahrscheinlichkeiten

Wir betrachten eine Folge von M gleichwertigen Versuchen. Jeder Versuch hat als Ergebnis ein bestimmtes Ereignis $|n\rangle$. Es soll N mögliche verschiedene Ergebnisse geben (z.B. Zahlen $1, 2, \dots, 6$ eines Würfels). Die *Wahrscheinlichkeit* $W(n)$ bei einem Versuch das Ereignis $|n\rangle$ zu finden ist definiert als relative Häufigkeit

$$W_n = \frac{M_n}{M} \quad , \quad M_n = \text{Zahl der Versuche mit Ergebnis } |n\rangle$$

Normierung:

$$\sum_n W_n = 1$$

Kombinierte Ereignisse: Die Wahrscheinlichkeit, beim ersten Versuch $|n\rangle$ und beim darauffolgenden $|m\rangle$ zu finden ist

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{M_{nm}}{M} = \frac{M_{nm}}{M_n} \frac{M_n}{M} = \frac{M_m}{M} \frac{M_n}{M} = W_m W_n \quad ,$$

wobei die Unabhängigkeit der Versuche vorausgesetzt wird.

Korrelierte Ereignisse: Bei Ereignissen die nicht unabhängig sind (z.B. Herausgreifen von Kugeln verschiedener Farbe und verschiedenen Gewichts aus einem Reservoir, wobei ein Ereignis durch beide Merkmale $|m\rangle$ und $|n\rangle$ charakterisiert ist) ist es nützlich, die sogenannte *bedingte Wahrscheinlichkeit* $W_{m|n}$ einzuführen, als Wahrscheinlichkeit dafür, daß Merkmal $|m\rangle$ auftritt, wenn $|n\rangle$ mit Sicherheit vorliegt:

$$W_{m|n} = \frac{M_{m|n}}{M_n}$$

Hier ist $M_{m|n}$ die Zahl der Ereignisse mit Merkmalen $|m\rangle$ und $|n\rangle$.

Normierung:

$$\sum_m W_{m|n} = 1.$$

Die Wahrscheinlichkeit sowohl $|m\rangle$ als auch $|n\rangle$ zu finden ist

$$W_{m,n} = W_{m|n}W_n = W_{n|m}W_m$$

Normierung:

$$\sum_{n,m} W_{m,n} = 1$$

Die Ereignisgruppen $|n\rangle$ und $|m\rangle$ sind *statistisch unabhängig* wenn gilt:

$$W_{m|n} = W_m \quad \Rightarrow \quad W_{m,n} = W_m W_n$$

Entropie als Maß der Unbestimmtheit

Definition der Entropie S als skalare Funktion einer Wahrscheinlichkeitsverteilung W_n , die den *Unbestimmtheitsgrad* beschreibt.

Forderungen:

- (i) $S \geq 0$, und $S = 0$ falls $W_n = \delta_{n,n_0}$
- (ii) $S = S(W_1, W_2, \dots, W_N)$, symmetrisch in den W_n
- (iii) für zusammengesetzte korrelierte Ereignisse soll gelten

$$S\{W_{n,m}\} = S\{W_n\} + \sum_n W_n S\{W_{m|n}\}$$

Dieser Zusammenhang erfüllt die Forderungen:

- (a) $S\{W_{n,m}\} \geq S\{W_n\}$
- (b) $S\{W_{n,m}\} = S\{W_n\}$ falls $W_{m|n} = \delta_{m,n}$ (feste Zuordnung von $|m\rangle$, $|n\rangle$)
- (c) $S\{W_{n,m}\} = S\{W_n\} + S\{W_m\}$ für unabhängige Ereignisse $|n\rangle$, $|m\rangle$

Durch (i)-(iii) ist die funktionale Form von S festgelegt.

Annahme: Nur Ereignis $|1\rangle$ sei durch weitere Merkmale $|m\rangle$ gekennzeichnet.

Dann gilt

$$S(\{W_1 W_{m|1}\}, W_2, \dots) = S(W_1, W_2, \dots) + W_1 S\{W_{m|1}\}$$

Dies ist erfüllbar, wenn

$$S\{W_n\} = \sum_n f_n(W_n) \stackrel{\text{Symmetrie}}{=} \sum_n f(W_n)$$

Somit ergibt sich eine Funktionalgleichung für f :

$$\sum_m f(W_1 W_{m|1}) = f(W_1) + W_1 \sum_m f(W_{m|1})$$

Diese wird gelöst durch den Ansatz

$$f(x) = g(x) \ln(x) .$$

Man bekommt

$$\ln(W_1) \left[\sum_m g(W_1 W_{m|1}) - g(W_1) \right] + \sum_m \ln(W_{m|1}) \left[g(W_1 W_{m|1}) - W_1 g(W_{m|1}) \right] = 0 .$$

Diese Gleichung ist erfüllt für $g(x) \sim x$, denn

$$\begin{aligned} \sum_m W_1 W_{m|1} - W_1 &= 0 \\ \sum_m \ln(W_{m|1}) \left[W_1 W_{m|1} - W_1 W_{m|1} \right] &= 0 \end{aligned}$$

Damit ist der *allgemeine Entropieausdruck*:

$$\boxed{S\{W_n\} = S = -k \sum_n W_n \ln(W_n)} \quad \text{wobei } k > 0$$

Maximale Entropie: Im Falle N verschiedener Ereignisse wird der maximale Wert von S erreicht für die *Gleichverteilung* $W_n = \frac{1}{N}$

$$S_{\max} = k \ln N$$

Zum Beweis untersuchen wir die Differenz $S_{\max} - S$:

$$\begin{aligned} S_{\max} - S &= k \ln N + k \sum_n W_n \ln W_n \\ &= k \left[\underbrace{\sum_n W_n \ln N}_{=1} + \sum_n W_n \ln W_n + \underbrace{\sum_n \left(\frac{1}{N} - 1 \right)}_{=0} \right] \\ &= k \sum_n W_n \left[\ln(NW_n) + \frac{1}{NW_n} - 1 \right] . \end{aligned}$$

Unter Verwendung, daß $\frac{1}{x} - 1 \geq \ln \frac{1}{x}$ für $x > 0$ ist, folgt

$$S_{\max} - S \geq 0 ,$$

und damit handelt es sich bei S_{\max} tatsächlich um ein Maximum. ■

Anmerkung: Später wird gezeigt, daß die so definierte Entropie von W_n mit der thermodynamischen Entropie im Gleichgewichtszustand übereinstimmt.

2.4 Entropie in der statistischen Physik

Es ist naheliegend, den oben definierten Begriff der Entropie einer Wahrscheinlichkeitsverteilung auf die Verteilung der mikroskopischen Zustände in einem makroskopischen System, $W(n)$, anzuwenden.

Postulat:

Einem beliebigen Makrozustand mit Zustandsfunktion $W(n)$ ist die Entropie

$$S(\{W(n)\}) = -k \sum_n W(n) \ln W(n)$$

zugeordnet. S wird *maximal* für die Zustandsfunktion $W^{\text{th}}(n)$, die den thermodynamischen Gleichgewichtszustand unter den gegebenen Nebenbedingungen beschreibt. S ist dann gleich der thermodynamischen Entropie. Die Konstante k wird als „*Boltzmannkonstante*“ bezeichnet:

$$k \simeq 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Additivität der Entropie

Für ein System, das aus zwei unabhängigen Teilsystemen besteht, gilt

$$W(n) = W_1(n_1) W_2(n_2)$$

mit

$$\sum_n W(n) = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{n_1} W_1(n_1) = 1 = \sum_{n_2} W_2(n_2) .$$

Dann ist

$$\begin{aligned} S(\{W(n)\}) &= -k \sum_{n_1, n_2} W_1(n_1) W_2(n_2) \left[\ln W_1(n_1) + \ln W_2(n_2) \right] \\ &= -k \left[\sum_{n_1} W_1(n_1) \ln W_1(n_1) + \sum_{n_2} W_2(n_2) \ln W_2(n_2) \right] \\ &= S(\{W_1(n_1)\}) + S(\{W_2(n_2)\}) . \end{aligned}$$

S ist also eine *extensive* Größe.

2.5 Thermodynamisches Gleichgewicht für ein abgeschlossenes System

Die statistische Gesamtheit abgeschlossener Systeme wird als *mikrokanonisch* bezeichnet. Für ein abgeschlossenes System hat die Energie einen festen Wert E . Es gilt also

$$W(n) = 0 \quad \text{falls} \quad E_n \neq E$$

Das Maximum von S ist also zu suchen unter den Nebenbedingungen $E_n = E$, bzw.

$$\sum_{E_n=E} W(n) \equiv \sum'_n W(n) = 1$$

Dieses Extremalproblem mit Nebenbedingung läßt sich mit Hilfe der Lagrange-Multiplikator-Methode in ein uneingeschränktes Extremalproblem überführen. Wir definieren ein erweitertes Funktional S_M ,

$$S_M(\{W(n)\}, \lambda) = \max \left\{ -k \sum'_n W(n) \ln W(n) + \lambda \left[\sum'_n W(n) - 1 \right] \right\}$$

dessen Maximum durch die Extremalbedingungen (Euler-Gleichungen)

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_M}{\partial \lambda} &= 0 = \sum'_n W(n) - 1 \\ \frac{\partial S_M}{\partial W(n)} &= -k \ln W(n) - k + \lambda = 0 \end{aligned}$$

bestimmt wird. Es ergibt sich bei Berücksichtigung der Normierung die *mikrokanonische Zustandsfunktion*

$$W_M(n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & , \text{ alle } n \text{ mit } E_n = E \\ 0 & , \text{ sonst} \end{cases}$$

wobei $\Omega(E) = \sum'_n 1$ die Zahl der Zustände $|n\rangle$ mit Energie E ist. Die Entropie ist dann gegeben durch

$$S_M(E) = k \ln \Omega(E) .$$

Wie man sich leicht überzeugt, ist S maximal.

2.6 Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme mit Energieaustausch

In der Regel sind die betrachteten Systeme nicht abgeschlossen, sondern stehen in Kontakt mit einem Wärmebad. Dann sind zwar Zustände mit beliebiger Energie zulässig, aber durch die vorgegebene Temperatur T des Wärmebads wird der Mittelwert der Energie kontrolliert:

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n W(n)$$

Dies ist die sog. *kanonische* Gesamtheit.

Das Maximum der Entropie ist also zu suchen unter der Nebenbedingung

$$\sum_n W(n) = 1 \quad \text{und} \quad \langle E \rangle = \text{const.}$$

d.h. es ist das Funktional zu maximieren:

$$S_K(W(n), \lambda, \eta) = \sum_n \left[-kW(n) \ln W(n) + \lambda W(n) + \eta E_n W(n) - \lambda - \eta \langle E \rangle \right]$$

Lösen der Euler-Gleichungen

$$\frac{\partial S_K}{\partial W(n)} = 0 = -k \ln W(n) - k + \lambda + \eta E_n$$

führt zur *kanonischen* Zustandsfunktion

$$W^{\text{th}}(n) \equiv W_K(n) = \frac{1}{Z_K} e^{-E_n/kT}$$

wobei $\eta = -1/T$ gesetzt wurde und T zunächst unbestimmt ist, mit der *kanonischen Zustandssumme*

$$Z_K = \sum_n e^{-E_n/kT} .$$

Die Helmholtz'sche Freie Energie ist damit

$$\begin{aligned} F &= \langle E \rangle - TS \\ &= \sum_n E_n W_K(n) + kT \sum_n W_K(n) \left[-\ln Z_K - \frac{E_n}{kT} \right] \\ &= -kT \ln Z_K \end{aligned}$$

Umgekehrt gilt

$$Z_K = e^{-F/kT} .$$

Anschluß an die Thermodynamik:

1. Wir betrachten eine reversible Zustandsänderung, die durch Änderung des Parameters T erfolgt,

$$T \rightarrow T + dT.$$

Änderung der Energie:

$$d\langle E \rangle = \sum_n E_n dW_K(n)$$

Änderung der Entropie:

$$\begin{aligned} dS &= -k \sum_n dW_K(n) [\ln W_K(n) + 1] \\ &= -k \sum_n dW_K(n) \left[-\frac{E_n}{kT} - \ln Z_K + 1 \right] \end{aligned}$$

Aus der Normierung von $W_K(n)$ folgt $\sum_n dW_K(n) = 0$ und damit

$$dS = \frac{1}{T} \sum_n E_n dW_K(n) = \frac{1}{T} d\langle E \rangle$$

Es gilt also der thermodynamische Zusammenhang

$$dU = T dS,$$

wenn man T mit der *absoluten Temperatur* identifiziert, $\langle E \rangle$ mit der inneren Energie U , und S mit der thermodynamischen Entropie.

2. Stabilitätseigenschaft thermodynamischer Responsefunktionen:

Spezifische Wärme:

$$\begin{aligned} C_V &\equiv \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_n E_n \frac{e^{-E_n/kT}}{Z_K} \\ &= \frac{1}{kT^2} \sum_n (E_n^2 - E_n \langle E \rangle) \frac{e^{-E_n/kT}}{Z_K} \\ &= \frac{1}{kT^2} \langle (\hat{E} - \langle \hat{E} \rangle)^2 \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

3. Äußere Kräfte:

Mechanische Kopplung, etc. , führt zu Änderung der Dynamik

$$\hat{H} \longrightarrow \hat{H} + d\hat{H} = \hat{H} + \frac{\partial \hat{H}}{\partial a} da,$$

wobei a ein äußerer Parameter ist (z.B. Volumen, Magnetfeld, etc.). Damit ergeben sich Änderungen der Energieeigenwerte

$$E_n \longrightarrow E_n + dE_n \quad , \quad dE_n = \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial a} | n \rangle da$$

und der Zustandsfunktion $W(n)$. Für die Änderung der Entropie und der inneren Energie folgt

$$\begin{aligned} dS &= -k \sum_n dW(n) \ln W_K(n) = \frac{1}{T} \sum_n dW(n) E_n \\ d\langle E \rangle &= \sum_n E_n dW(n) + \sum_n W_K(n) dE_n \\ &= T dS + \sum_n W_K(n) \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial a} | n \rangle da \end{aligned}$$

Beispiel: Änderung des Volumens: $da = dV$

$$d\langle E \rangle = T dS - P dV$$

mit der Definition für den Druck

$$P = - \sum_n W_K(n) \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} | n \rangle$$

Interpretation: Gefäßwand wird durch Potential V_W beschrieben

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N V_W(\vec{r}_i),$$

wobei \vec{r}_i der Ortsoperator des Teilchens i ist. Bei infinitesimaler Verrückung der Wand $\vec{R} \rightarrow \vec{R} + d\vec{x}$ folgt:

$$dH = \sum_{i=1}^N \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_W \right) d\vec{x} = \sum_{i=1}^N \left(\hat{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_W \right) dx$$

wobei \hat{n} der Normalenvektor auf die Wand und $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_W$ der Operator der Kraft auf Teilchen i ist (die nur auf der Fläche der verschobenen Wand wirkt!). Der auf die Wand ausgeübte Druck (= Kraft/Fläche) ist

$$\begin{aligned} P &= - \sum_n W_K(n) \langle n | \frac{1}{F} \sum_{i=1}^N \hat{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_W | n \rangle \\ &\equiv - \sum_n W_K(n) \langle n | \frac{1}{F} \frac{\partial H}{\partial x} | n \rangle, \end{aligned}$$

wobei F die Wandfläche ist, und $dV = F dx$.

2.7 Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme mit Energie- und Teilchenaustausch

Für die Beschreibung quantenmechanischer Vielteilchensysteme ist es nützlich, das Konzept eines Teilchenreservoirs einzuführen. Falls die betrachteten Teilchen nicht stabil sind, die Teilchenzahl N also sogar im abgeschlossenen Systeme nicht erhalten ist (Photonen, Phononen, etc.), ist es sogar unvermeidlich, so vorzugehen. Die Gesamtteilchenzahl ist dann nur im Mittel festgelegt

$$\langle N \rangle = \sum_n N_n W(n)$$

und die Summation über $|n\rangle$ erstreckt sich über Zustände mit beliebiger Teilchenzahl N_n . Man läßt also Energie- und Teilchenaustausch mit dem Reservoir zu. Dies ist die *großkanonische Gesamtheit*.

Die Zustandsfunktion des Gleichgewichtszustands ergibt sich durch Bestimmung des Maximums des erweiterten Entropiefunktionals

$$\begin{aligned} S_G(W_n, \lambda, \eta, \xi) &= \sum_n \left[-k W(n) \ln(W(n)) + \lambda W(n) \right. \\ &\quad \left. + \eta E_n W(n) + \xi N_n W(n) \right] - \lambda - \eta \langle E \rangle - \xi \langle N \rangle \end{aligned}$$

unter den Nebenbedingungen

$$\langle E \rangle = \text{const.} \quad \text{und} \quad \langle N \rangle = \text{const.} .$$

Man findet dadurch die *großkanonische Zustandsfunktion*

$$W_G(n) = \frac{1}{Z_G} e^{-(E_n - \mu N_n)/kT}$$

wobei $\xi = -\mu/T$ gesetzt wurde, mit der Zustandssumme

$$Z_G = \sum_n e^{-(E_n - \mu N_n)/kT} .$$

Der Zusammenhang mit Z_K ist gegeben durch

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_K^{(N)} e^{+\mu N/kT} ,$$

wobei $Z_K^{(N)}$ die kanonische Zustandssumme des N -Teilchensystems ist (Fugazitätsentwicklung, wobei $\exp(\mu/kT) = \text{Fugazität}$).

Interpretation von μ

Wir betrachten eine Zustandsänderung, bei der sich T und μ ändern, die Dynamik (Hamiltonoperator) aber ungeändert bleibt:

$$dS = -k \sum_n dW_G(n) \ln W_G(n) = k \sum_n dW_G(n) \left[\frac{E_n}{kT} - \frac{\mu N_n}{kT} \right] .$$

Mit den Relationen

$$d\langle E \rangle = dU = \sum_n E_n dW_G(n) \quad \text{und} \quad d\langle N \rangle = dN = \sum_n N_n dW_G(n)$$

folgt

$$d\langle E \rangle = dU = T dS + \mu dN$$

und damit die Identifizierung von μ mit dem chemischen Potential.

Z_G hängt in einfacher Weise mit dem großen thermodynamischen Potential Ω zusammen:

$$\begin{aligned} \Omega &= U - TS - \mu N \\ &= \sum_n W_G(n) \left[E_n - \mu N_n + kT \ln W_G(n) \right] \\ &= -kT \ln Z_G \end{aligned}$$

Umgekehrt gilt:

$$Z_G = e^{-\Omega/kT}$$

2.8 Thermodynamische Funktionale und Stabilität

Die gefundenen Gleichgewichtszustände sind global stabil, d.h. sie führen zum absoluten Maximum der Entropie. Für alle Zustände, die z.B. der Nebenbedingung $U = \langle E \rangle$ genügen, ist nämlich

$$S_K = -k \sum_n W_K(n) \ln W_K(n) = -k \sum_n W(n) \ln W_K(n) ,$$

wobei $W(n)$ eine beliebige Zustandsfunktion ist, die den Nebenbedingungen

$$\sum_n W(n) E_n = U \quad , \quad \sum_n W(n) = 1$$

genügt. Dann ist

$$\begin{aligned} S(\{W_n\}) - S_K &= k \sum_n W(n) \left\{ \ln \frac{W_K(n)}{W(n)} \right\} \\ &\leq k \sum_n W(n) \left[\frac{W_K(n)}{W(n)} - 1 \right] = 0 . \end{aligned}$$

In der Thermodynamik kann man zeigen, daß das jeweilige thermodynamische Potential im Gleichgewicht minimal wird. Es läßt sich ein Funktional definieren, das diese Eigenschaft besitzt und im Minimum gleich dem oben bestimmten Gleichgewichtswert wird. Für die Helmholtz'sche freie Energie ist dies:

$$F(\{W(n)\}) = \sum_n W(n) \left[E_n + kT \ln W(n) \right] .$$

Es gilt also:

$$F(\{W(n)\}) \geq F(\{W_K(n)\}) .$$

Kapitel 3

Ideale Systeme

3.1 Mittelwerte und Korrelationen von Spinsystemen

Wir betrachten ein System aus N Spins $s = 1/2$ im Magnetfeld \vec{B} (allgemein: Zwei-Niveau-System). Das magnetische Moment eines Spins sei μ_0 . Dann ist die Gesamtenergie

$$E(\{s_i\}) = - \sum_{i=1}^N 2s_i \mu_0 B \quad , \quad s_i = \pm \frac{1}{2}$$

wobei $\{s_i\}$ die Spinkonfiguration angibt. Insgesamt kann E folgende Werte annehmen:

$$E = -m\mu_0 B \quad \text{mit } m \in \{-N, -N+2, \dots, N\} .$$

Mikrokanonische Gesamtheit Abgeschlossenes System

E ist fest vorgegeben (mikrokanonische Gesamtheit). Alle Zustände zu gegebenem m haben jeweils

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2}(N+m) \text{ Spins } \uparrow \quad \text{und} \quad N_{\downarrow} = \frac{1}{2}(N-m) \text{ Spins } \downarrow , \quad N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$$

Also ist die Anzahl der möglichen Zustände für gegebenes m

$$\Omega(N, m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} = \frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt:

$$W(n) = \frac{1}{\Omega} .$$

Der Mittelwert eines Spins (z.B. s_1) ist gegeben durch

$$\langle s_1 \rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{\Omega} \left[N(s_1 = 1/2) - N(s_1 = -1/2) \right]$$

mit

$$\begin{aligned} N(s_1 = \pm 1/2) &= \text{Anzahl der Spinkonfigurationen mit } s_1 = \pm \frac{1}{2} \\ &= \Omega(N-1, m \mp 1) \end{aligned}$$

und damit

$$\langle s_1 \rangle = \frac{1}{2} \frac{m}{N}$$

Die Schwankung um den Mittelwert ergibt sich als

$$\langle (s_1 - \langle s_1 \rangle)^2 \rangle = \langle s_1^2 \rangle - \langle s_1 \rangle^2 = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{m^2}{N^2} \right)$$

wobei

$$\langle s_1^2 \rangle = \frac{1}{4} \frac{1}{\Omega} \left[N(s_1 = 1/2) + N(s_1 = -1/2) \right] = \frac{1}{4}$$

benutzt wurde.

Wir betrachten Korrelationen der Spins, z.B. s_1 und s_2 , die durch Erwartungswerte von Produkten von Spinvariablen erfaßt werden. Mit der Zahl der Konfigurationen

$$\begin{array}{lll} \uparrow\uparrow & (s_1 s_2 = 1/4) & \Omega_{\uparrow\uparrow} = \Omega(N-2, m-2) \\ \downarrow\downarrow & (s_1 s_2 = 1/4) & \Omega_{\downarrow\downarrow} = \Omega(N-2, m+2) \\ \downarrow\uparrow, \uparrow\downarrow & (s_1 s_2 = -1/4) & \Omega_{\uparrow\downarrow} = \Omega_{\downarrow\uparrow} = \Omega(N-2, m) \end{array}$$

folgt

$$\begin{aligned} \langle s_1 s_2 \rangle &= \sum_n (s_1 s_2)_n \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{4} \frac{\Omega_{\uparrow\uparrow} + \Omega_{\downarrow\downarrow} - 2\Omega_{\uparrow\downarrow}}{\Omega(N, m)} = \frac{1}{4} \frac{m^2 - N}{N(N-1)} \\ \left(\text{z.B. } \frac{\Omega_{\uparrow\uparrow}}{\Omega} &= \frac{\Omega(N-2, m-2)}{\Omega(N, m)} = \frac{\frac{N+m}{2} \frac{N+m-2}{2}}{N(N-1)}, \text{ etc. } \right) \end{aligned}$$

Korrelationsfunktionen sind definiert durch

$$\begin{aligned} \langle (s_1 - \langle s_1 \rangle)(s_2 - \langle s_2 \rangle) \rangle &= \langle s_1 s_2 \rangle - \langle s_1 \rangle \langle s_2 \rangle \\ &= \frac{1}{4} \left(\left(\frac{m}{N} \right)^2 - 1 \right) \frac{1}{N-1} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0. \end{aligned}$$

Bemerkung: Korrelationen entstehen durch Nebenbedingung $E = \text{const.}$

Kanonische Gesamtheit

Mit der Zustandssumme

$$W_K = \frac{1}{Z_K} e^{-E_n/kT} = \frac{1}{Z_K} \exp \left(\frac{2\mu_0 B}{kT} \sum_{i=1}^N s_i \right)$$

ergibt sich für die Zustandssumme

$$Z_K = \left(\sum_{s_1=\pm 1/2} \sum_{s_2} \dots \right) \exp \left(\frac{2\mu_0 B}{kT} \sum_{i=1}^N s_i \right) = (Z_0)^N,$$

wobei Z_0 die Zustandssumme eines Spins darstellt:

$$Z_0 = \sum_{s=\pm 1/2} \exp \left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s \right) = 2 \cosh \frac{\mu_0 B}{kT}.$$

Die Zustandsfunktion W_K separiert also in ein Produkt über alle Spins

$$W_K = \prod_{i=1}^N W_K^{(i)} = \prod_{i=1}^N \frac{1}{Z_0} \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_i\right)$$

und damit ist

$$\langle s_i s_j \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \quad \langle (s_i - \langle s_i \rangle)(s_j - \langle s_j \rangle) \rangle = 0 \quad , \quad i \neq j$$

Für den Mittelwert eines Spins ergibt sich

$$\langle s_i \rangle = \sum_{s_i = \pm 1/2} s_i W_K^{(i)} = \frac{1}{2} \tanh \frac{\mu_0 B}{kT}$$

und für die Schwankung von dem Mittelwert

$$(\Delta s_i)^2 = \langle (s_i - \langle s_i \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{4} - \langle s_i \rangle^2 = \frac{1}{4} \left(\cosh^2 \frac{\mu_0 B}{kT} \right)^{-1}$$

Die Schwankung um den Mittelwert des Gesamtspins einer Gruppe von ν Spins,

$$s^{(\nu)} = \sum_{i=1}^{\nu} s_i ,$$

ist gegeben durch

$$(\Delta s^{(\nu)})^2 = \langle (s^{(\nu)} - \langle s^{(\nu)} \rangle)^2 \rangle = \nu \langle (s_i - \langle s_i \rangle)^2 \rangle$$

Mit $\langle s^{(\nu)} \rangle = \nu \langle s_i \rangle$ folgt für die relative Schwankung

$$\frac{\Delta s^{(\nu)}}{\langle s^{(\nu)} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\nu}} \frac{\Delta s_i}{\langle s_i \rangle} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} 0$$

Die Verallgemeinerung dieser Betrachtungsweise auf Spins $s > 1/2$, bzw. andere Systeme mit *endlicher* Zahl von Energieniveaus ist direkt durchführbar.

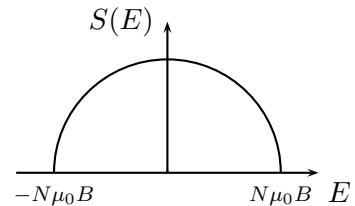
3.2 Thermodynamik des Spin-Modells

In der mikrokanonischen Gesamtheit ergibt sich für die Entropie

$$S(E) = k \ln \Omega(N, m) \stackrel{M \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N}{=} -k \left\{ \frac{N+m}{2} \ln \left(\frac{N+m}{2N} \right) + \frac{N-m}{2} \ln \left(\frac{N-m}{2N} \right) \right\}$$

Hier ist $E = -m\mu_0 B$ und $-N < m < N$. Aus der thermodynamischen Beziehung $dU = T dS$ folgt

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad \begin{cases} > 0 & \text{für } E < 0 \\ < 0 & \text{für } E > 0 \end{cases}$$



Dies ist eine allgemeine Eigenschaft von Systemen mit nach oben beschränktem Energiespektrum.

Der Zusammenhang zwischen E und T ergibt sich im betrachteten Modell zu

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial m} \frac{1}{(-\mu_0 B)} = \frac{k}{2\mu_0 B} \ln \left(\frac{1 - m/N}{1 + m/N} \right) = \frac{k}{2\mu_0 B} \ln \left(\frac{1 - \frac{E}{\mu_0 B N}}{1 + \frac{E}{\mu_0 B N}} \right)$$

oder aufgelöst nach E :

$$E = -N\mu_0 B \tanh \frac{\mu_0 B}{kT}$$

In der kanonischen Gesamtheit läßt sich die Helmholtz'sche Freie Energie aus der Zustandssumme berechnen:

$$F(T) = -kT \ln Z_K = -NkT \ln \left(2 \cosh \frac{\mu_0 B}{kT} \right)$$

Daraus ergibt sich die Entropie

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left\{ \ln \left(2 \cosh \frac{\mu_0 B}{kT} \right) - \frac{\mu_0 B}{kT} \tanh \frac{\mu_0 B}{kT} \right\}$$

und die spezifische Wärme

$$C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = Nk \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu_0 B}{kT}}.$$

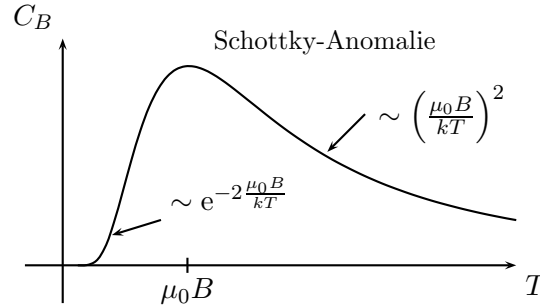


Abbildung 3.1: spezifische Wärme in der kanonischen Gesamtheit

Der Verlauf von $C_B(T)$ ist in Abbildung (3.1) dargestellt. Das Maximum in $C_B(T)$ wird als *Schottky-Anomalie* bezeichnet. Bei tiefen Temperaturen verhält sich $C_B(T)$ exponentiell, proportional zu $\exp(-2\mu_0 B/kT)$ als Folge der Energielücke zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand.

Das Verhalten bei hohen Temperaturen, $C_B \propto 1/T^2$ ist charakteristisch für ein System mit nach oben beschränktem Energiespektrum.

Die Magnetisierung ergibt sich durch Ableitung der freien Energie nach B ($dF = -SdT - MdB$)

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = N\mu_0 \tanh \frac{\mu_0 B}{kT} = 2N\mu_0 \langle s_i \rangle,$$

wobei die letzte Gleichung auch direkt durch Mittelung des mikroskopischen Ausdrucks für M , $M = 2\mu_0 \sum_i s_i$, folgt. Die magnetische Suszeptibilität ist also:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N\mu_0^2}{kT} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu_0 B}{kT}} \xrightarrow{B \rightarrow 0} \frac{N\mu_0^2}{kT}$$

Für die innere Energie findet man

$$U = F + TS = -N\mu_0 B \tanh \frac{\mu_0 B}{kT} = -MB$$

oder äquivalent

$$U = \sum_i (-2\mu_0 B) \langle s_i \rangle = -2N\mu_0 B \langle s_i \rangle .$$

3.3 Lineare Oszillatoren

Wir betrachten nun Systeme, die aus unabhängigen gleichartigen Elementarsystemen mit unendlich vielen diskreten Energieniveaus bestehen. Der einfachste Fall ist durch den linearen harmonischen Oszillator gegeben. Die Energieeigenwerte des i -ten Oszillators sind

$$\epsilon_{n_i} = \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) ,$$

wobei ω die Eigenfrequenz und n_i die Quantenzahl ist ($n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Für ein System von N identischen Oszillatoren (gleiches ω) ist ein Mikrozustand gegeben durch

$$|n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$$

mit der Energie

$$E_n = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = \sum_{i=1}^N \epsilon_{n_i} .$$

Kanonische Gesamtheit

Die Zustandssumme ist definiert durch

$$\begin{aligned} Z_K &= \sum_{\{n_i\}} \exp - \left[\sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right] / kT \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{\epsilon_{n_1}/kT} \cdot \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{\epsilon_{n_2}/kT} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{\epsilon_{n_N}/kT} \\ &= (Z_K^0)^N . \end{aligned}$$

Z_K läßt sich als Produkt N identischer Zustandssummen Z_K^0 für einen einzelnen Oszillator schreiben. Die Zustandssumme eines Oszillators ist

$$\begin{aligned} Z_K^0 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega/2kT} \left(e^{-\hbar\omega/kT} \right)^n = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT}} \end{aligned}$$

Daraus folgen:

a) **Freie Energie:**

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z_K = -NkT \ln Z_K^0 \\ &= NkT \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \\ &= N \left\{ kT \ln \left[1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right] + \frac{1}{2} \hbar\omega \right\} \end{aligned}$$

b) **Entropie:**

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= Nk \left\{ -\ln \left[1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right] + \frac{\hbar\omega/kT}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right\} \\ &= \begin{cases} Nk \ln \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right) & , \quad kT \gg \hbar\omega \\ Nk \frac{\hbar\omega}{kT} e^{-\hbar\omega/kT} & , \quad kT \ll \hbar\omega \end{cases} \end{aligned}$$

c) **Innere Energie:**

$$U = F + TS = N \left\{ \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right\}$$

Die mittlere Zahl von Oszillatorquanten pro Oszillator ergibt sich zu

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{1}{Z_K^0} e^{-\epsilon_n/kT} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} .$$

Dies ist die sog. *Bose-Einstein-Verteilung* für Systeme ohne Teilchenzahlerhaltung. Damit ist die innere Energie darzustellen als

$$U = N\hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right)$$

d) **Spezifische Wärme:**

$$\begin{aligned} C &= T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} = N\hbar\omega \frac{\partial}{\partial T} \langle n \rangle = Nk \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}} \\ &= \begin{cases} Nk & , \quad kT \gg \hbar\omega \\ Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\hbar\omega/kT} & , \quad kT \ll \hbar\omega \end{cases} \end{aligned}$$

- Das *Hochtemperatur-Verhalten* ist im Einklang mit dem Gleichverteilungssatz:

„Freiheitsgrade, die quadratisch im Hamiltonoperator auftreten, tragen $\frac{1}{2}k$ zu C bei.“

In der Hamiltonfunktion des Oszillators treten sowohl die Orts- als auch die Impulsvariable quadratisch auf, was zu einem Beitrag $2(k/2) = k$ pro Oszillator führt.

- Das *Tieftemperatur-Verhalten* ist wegen der Anregungslücke $\hbar\omega$ zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand durch den Boltzmannfaktor $\exp(-\hbar\omega/kT)$ bestimmt. Man nennt dieses Verhalten „*thermisch aktiviert*“.

3.4 Ideales Boltzmann gas

Die bisher betrachteten Systeme aus räumlich lokalisierten Spins bzw. Oszillatoren beschrieben innere Anregungen. Wir wenden uns jetzt den Bewegungsfreiheitsgraden eines Systems von nichtwechselwirkenden, unterscheidbaren Teilchen mit Masse m in einem Kasten mit Volumen L^3 zu, dessen Hamiltonoperator gegeben ist durch

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m},$$

wobei \hat{p}_i der Impulsoperator des i -ten Teilchens ist. Bei Verwendung periodischer Randbedingungen im Kasten der Länge L sind die Einteilchenzustände $|\vec{p}_i\rangle$ die Impulseigenzustände mit Energieeigenwerten

$$\epsilon_{p_i} = \frac{p_i^2}{2m}.$$

Aus den Randbedingungen

$$\langle \vec{r} | \vec{p}_i \rangle \stackrel{!}{=} \langle \vec{r} + L\vec{e}_k | \vec{p}_i \rangle \quad \longleftrightarrow \quad e^{i\vec{p}_i \cdot \vec{r} / \hbar} = e^{i\vec{p}_i \cdot (\vec{r} + L\vec{e}_k) / \hbar}$$

folgt die Quantisierungsbedingung für \vec{p} :

$$e^{i\vec{p}_i \cdot \vec{e}_k L / \hbar} = 1 \quad \rightarrow \quad p_{ix} L = 2\pi n_{ix} \hbar \quad , \quad \text{etc.} \quad \text{mit} \quad n_{ix} = 0, 1, \dots, \infty$$

Die Energieniveaus des Gesamtsystems sind durch die Quantenzahlen n_{ix}, n_{iy}, n_{iz} gegeben als

$$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 \left[n_{1x}^2 + n_{1y}^2 + n_{1z}^2 + n_{2x}^2 + \dots + n_{Nz}^2 \right]$$

Kanonische Gesamtheit

Die Zustandssumme ergibt sich wegen der Unabhängigkeit der Teilchen und der Impulskomponenten zu

$$Z_K = (Z_0)^{ND},$$

wobei D die räumliche Dimension ist. Dabei wurde die Zustandssumme pro Teilchen und Raumrichtung definiert als

$$Z_0 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp -n^2 \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2 kT}$$

Im Limes $L \rightarrow \infty$ gehen die Abstände zwischen den Energieniveaus gegen Null. Die Summe läßt sich dann als Integral schreiben:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dn \exp -n^2 \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2 kT} = \frac{L}{\lambda_T}$$

mit der thermischen deBroglie-Wellenlänge

$$\lambda_T \equiv \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{1/2}$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Temperatur $T > 0$ ist (siehe später). Damit ist

$$Z_K = \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^{ND}$$

und es folgen daraus die Größen

a) **Freie Energie:**

$$\begin{aligned} F &= -NkT \ln \left(\frac{V}{\lambda_T^D} \right) \quad , \quad V = L^D \text{ (Volumen)} \\ &= -NkT \ln \left(\frac{kT}{\Delta} \right)^{D/2} \quad , \end{aligned}$$

wobei Δ definiert wurde als $\Delta = \frac{2\pi \hbar^2}{mL^2}$ und damit $\epsilon_n = \Delta \cdot \pi n^2$.

b) **Entropie:**

$$S = Nk \frac{D}{2} \ln \left(\frac{kT}{\Delta} \right) + Nk \frac{D}{2}$$

c) **Innere Energie:**

$$U = F + TS = Nk \frac{D}{2} \cdot T$$

d) **Spezifische Wärme**

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{D}{2} \quad \text{(Gleichverteilungssatz)}$$

e) **Druck:**

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \quad \text{(ideales Gasgesetz)}$$

f) **Kompressibilität:**

$$\kappa = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{1}{nkT} \quad , \quad n = \frac{N}{V}$$

g) **Chemisches Potential:**

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{D}{2}kT \ln \left(\frac{kT}{\Delta} \right) < 0$$

Der Grenzfall tiefer Temperaturen $kT \ll \Delta$ für das endlich große System erfordert eine gesonderte Diskussion. Die bisher diskutierten Ergebnisse sind für $kT \gg \Delta = \frac{2\pi\hbar^2}{mL^2}$ gültig, da nur dann die Summe über die Quantenzahlen durch das Integral ersetzt werden kann. In diesem Temperaturbereich gibt es keine weitere Energieskala, so daß Z_K durch ein sog. *Skalengesetz* gegeben ist,

$$Z_K \propto T^{ND/2} V^N.$$

Für $kT \ll \Delta$ kann Z_0 durch die ersten Terme der Summe ersetzt werden

$$Z_0 = 1 + 2e^{-\pi\Delta/kT} + \dots$$

und man erhält

$$\begin{aligned} F &\approx -kTN \ln \left(1 + 2e^{-\pi\Delta/kT} \right) \\ &\approx -2kTN e^{-\pi\Delta/kT} \\ \text{und } S &\approx 2kN e^{-\pi\Delta/kT} \left(1 + \frac{\pi\Delta}{kT} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \end{aligned}$$

im Einklang mit dem 3. Hauptsatz.

Wir leiten noch die *Maxwell-Verteilung* der Geschwindigkeiten eines Teilchens ab. Die Zahl der Teilchen mit Impuls \vec{p} im Volumenelement des Impulsraums $d^3p = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$ ist (Dimension $D = 3$)

$$\begin{aligned} f(\vec{p}) d^3p &= \sum_n \delta_{\vec{p}, \vec{p}_n} W_K = \frac{1}{(Z_0)^3} e^{-\vec{p}^2/2mkT} \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 d^3p \\ f(\vec{p}) &= (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\vec{p}^2/2mkT} \end{aligned}$$

wobei die Faktorisierung von W_K in Einteilchenbeiträge benutzt wurde:

$$W_K = \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\frac{\vec{p}_i^2}{2mkT}}}{(Z_0)^D} ; \sum_n \delta_{|\text{vecp}, \vec{p}_1} W_K = \sum_{n_1} \delta_{\vec{p}, \vec{p}_1} \frac{e^{-\frac{\vec{p}_1^2}{2mkT}}}{(Z_0)^D}$$

3.5 Systeme identischer Teilchen

Wir betrachten ein System von N identischen quantenmechanischen Teilchen, dessen Dynamik durch den Hamiltonoperator

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{j=1}^N h(j)$$

gegeben sein soll (nichtwechselwirkendes System). Hierbei ist $j = (\vec{r}_j, \sigma_j)$ die Ortsvariable bzw. Spinprojektion eines Teilchens. Aus den Einteilchen-Energieeigenzuständen $|\lambda\rangle$ mit

$$h |\lambda\rangle = \epsilon_\lambda |\lambda\rangle$$

läßt sich der Hilbertraum eines N -Teilchen-Systems aus Zustandsvektoren aufbauen, die ein direktes Produkt von Einteilchenzuständen sind:

$$\Phi^P(1, 2, \dots, N) = \varphi_{\lambda_1}(1) \varphi_{\lambda_2}(2) \cdots \varphi_{\lambda_N}(N)$$

wobei $\varphi_\lambda(j) = \langle j|\lambda\rangle$ die Einteilchenwellenfunktion in der Ortsdarstellung ist. Für diese gilt:

- Orthonormalität:

$$\int dj \varphi_\lambda^*(j) \varphi_{\lambda'}(j) = \delta_{\lambda\lambda'}$$

- Vollständigkeit:

$$\sum_\lambda \varphi_\lambda^*(j) \varphi_\lambda(j') = \delta(j - j')$$

Dann ist auch Φ orthonormiert ($n = \{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$):

$$\langle \Phi_n^P | \Phi_{n'}^P \rangle = \int d1 \cdots dN \Phi_n^P(1, \dots, N) \Phi_{n'}^P(1, \dots, N) = \delta_{\lambda_1\lambda'_1} \delta_{\lambda_2\lambda'_2} \cdots \delta_{\lambda_N\lambda'_N}$$

und Φ ist Energieeigenzustand von H

$$H |\Phi_n^P\rangle = E_n |\Phi_n^P\rangle \quad , \quad E_n = \sum_{j=1}^N \epsilon_{\lambda_j}$$

Die in der Natur vorkommenden Elementarteilchen lassen sich durch einen kleinen Satz von Quantenzahlen vollständig charakterisieren (z.B. Elektron: Masse m , Ladung e , Spin \vec{s}).

Damit setzen sich Systeme mit großer Teilchenzahl unvermeidlich aus einer großen Zahl *identischer* Teilchen zusammen.

Postulat:

Zustände, die sich nur durch Austausch zweier identischer Teilchen unterscheiden sind äquivalent, d.h. führen zu den gleichen beobachtbaren Eigenschaften.

Mit der Definition des Permutationsoperators \hat{P} (z.B. Transposition \hat{P}_{ij}), angewandt auf einen beliebigen Zustand Φ

$$\hat{P}_{ij}\Phi(1, \dots, i, j, \dots, N) = \Phi(1, \dots, j, i, \dots, N)$$

muß deshalb für jede Permutation gelten

$$\hat{P}\Phi = e^{i\theta}\Phi$$

denn Zustände $e^{i\theta}\Phi$ mit beliebiger Phase θ bilden den Satz unitär-äquivalenter Zustände.

Man kann zeigen, dass in $D = 3$ Dimensionen nur zwei Klassen von Zuständen zulässig sind:

1. Symmetrische Zustände

$$\hat{P} |\Phi_s\rangle = |\Phi_s\rangle \quad \text{für alle } \hat{P}$$

Teilchen mit solchen Zustandsvektoren heißen *Bosonen*.

2. Antisymmetrische Zustände

$$\hat{P} |\Phi_a\rangle = (-1)^P |\Phi_a\rangle \quad \text{für alle } \hat{P}$$

wobei $(-1)^P = \pm 1$ für gerade/ungerade Permutationen, d.h. solche, die durch eine gerade/ungerade Zahl von Transpositionen aufgebaut werden können. Teilchen mit solchen Zustandsvektoren heißen *Fermionen*.

Bemerkungen

(i) Eine genauere Untersuchung des Konfigurationsraumes führt zu folgendem Ergebnis:

$D = 3$,	$\theta = 0, \pi$	Bosonen, Fermionen
$D = 2$,	θ beliebig	„Anyonen“
$D = 1$,	θ beliebig	Untersuchung irrelevant, da kein Teilchenaustausch möglich

(ii) Im Rahmen einer feldtheoretischen Beschreibung der Elementarteilchen, die die Eigenschaften der Lokalität, Kausalität und Lorentzkovarianz besitzt, läßt sich zeigen, daß

- Fermionen halbzahlichen Spin: $S = 1/2, 3/2, \dots$
- Bosonen ganzzahlichen Spin: $S = 0, 1, \dots$

besitzen. Man bezeichnet dies als das „Spin-Statistik-Theorem“.

Struktur quantenmechanischer Vielteilchenzustände

Bosonen: Total symmetrisierte Zustände werden aus Produktzuständen $|\Phi^P\rangle$ durch Superposition gebildet:

$$|\Phi_s\rangle = K_s \sum_P \hat{P} |\Phi^P\rangle$$

Da die Permutationen eine Gruppe bilden, gilt:

$$\hat{P}' |\Phi_s\rangle = K_s \sum_P \hat{P}' \hat{P} |\Phi\rangle = K_s \sum_{P''} \hat{P}'' |\Phi\rangle = |\Phi_s\rangle$$

Für die Normierungskonstante K_s gilt:

$$\langle \Phi_s | \Phi_s \rangle = |K_s|^2 N! \prod_{\lambda} (n_{\lambda}!) \stackrel{!}{=} 1$$

wobei n_{λ} die Anzahl der Eigenzustände φ_{λ} in Φ ist. Es ist also

$$K_s = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{\lambda} (n_{\lambda}!)}}$$

Mit diesem K_s ist $|\Phi_s\rangle$ normiert. (Man beachte, daß $n! = \Gamma(n + 1)$ und $0! = 1$). Die Besetzung der Eigenzustände $|\lambda\rangle$, n_{λ} , ist beliebig.

Fermionen: Total antisymmetrisierte Zustände erhält man analog aus

$$|\Phi_a\rangle = K_a \sum_P (-1)^P \hat{P} |\Phi^P\rangle .$$

Es gilt

$$\hat{P}' |\Phi_a\rangle = K_a \sum_P (-1)^P \hat{P}' \hat{P} |\Phi\rangle = K_a (-1)^{P'} \sum_{P''} (-1)^{P''} \hat{P}'' |\Phi\rangle = (-1)^{P'} |\Phi_a\rangle$$

wobei

$$(-1)^{P''} = (-1)^{P'P} = (-1)^{P'} (-1)^P$$

benutzt wurde. In diesem Fall sind nur $n_\lambda = 0, 1$ möglich, denn $|\Phi_a\rangle \equiv 0$ falls $n_\lambda > 1$ für ein beliebiges λ gilt.

Mit

$$K_a = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

ist $|\Phi_a\rangle$ normiert.

Besetzungszahldarstellung

$|\Phi_{s,a}\rangle$ ist eindeutig charakterisiert durch die Angabe der Besetzungszahlen n_λ

$$|\Phi_{s,a}\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle_{s,a} \equiv |\{n_\lambda\}\rangle_{s,a} \equiv |n\rangle$$

und die Symmetrie des Zustandes (s, a) . Die $|\{n_\lambda\}\rangle_{s,a}$ bilden ein vollständiges, orthonormiertes Basissystem im Hilbertraum der Fermi/Bose-Systeme mit beliebiger Teilchenzahl (Fockraum):

- Orthonormalität:

$$\langle \{n_\lambda\} | \{n'_\lambda\} \rangle = \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2} \dots$$

- Vollständigkeit :

$$\sum_{\{n_\lambda\}} |\{n_\lambda\}\rangle \langle \{n_\lambda\}| = \hat{1}$$

Durch die Festlegung der Teilchenzahl N

$$N = \sum_\lambda n_\lambda$$

wird die Zahl der möglichen Zustände stark eingeschränkt.

Die Zustände $|\{n_\lambda\}\rangle$ sind Eigenzustände des Teilchenzahloperators \hat{N}

$$\hat{N} |\{n_\lambda\}\rangle = N(\{n_\lambda\}) |\{n_\lambda\}\rangle$$

mit Eigenwert

$$N(\{n_\lambda\}) = \sum_\lambda n_\lambda$$

und für *nichtwechselwirkende* Systeme auch Energieeigenzustände

$$\hat{H} |\{n_\lambda\}\rangle = E(\{n_\lambda\}) |\{n_\lambda\}\rangle$$

$$E(\{n_\lambda\}) = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda .$$

3.6 Das ideale Fermigas

Wir betrachten ein System von N identischen, nichtwechselwirkenden Fermionen in der großkanonischen Gesamtheit¹. Der Hamiltonoperator des Systems ist

$$H = \sum_{j=1}^N h(j) ,$$

wobei h die Einteilcheneigenschaften charakterisiert:

$$h |\lambda\rangle = \epsilon_\lambda |\lambda\rangle$$

Gesamtenergie und Teilchenzahl sind gegeben durch

$$\begin{aligned} E(\{n_\lambda\}) &= \sum_{\lambda} \epsilon_\lambda n_\lambda \\ N(\{n_\lambda\}) &= \sum_{\lambda} n_\lambda \quad n_\lambda = 0, 1 \end{aligned}$$

Mit der Zustandsfunktion

$$W_G = \frac{1}{Z_G} \exp - \left[E(\{n_\lambda\}) - \mu N(\{n_\lambda\}) \right] / kT$$

erhält man die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_\lambda\}} \exp - \left[E(\{n_\lambda\}) - \mu N(\{n_\lambda\}) \right] / kT \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^1 e^{-n_1(\epsilon_1 - \mu)/kT} \right) \left(\sum_{n_2=0}^1 e^{-n_2(\epsilon_2 - \mu)/kT} \right) \dots \\ &= \prod_{\lambda} Z_\lambda \end{aligned}$$

mit

$$Z_\lambda = \sum_{n_\lambda=0,1} e^{-n_\lambda(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} = 1 + e^{-(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} .$$

Als mittlere Besetzungszahl ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle n_{\lambda'} \rangle &= \sum_{\{n_\lambda\}} n_{\lambda'} W_G(\{n_\lambda\}) = \sum_{n_{\lambda'}} n_{\lambda'} \frac{1}{Z_{\lambda'}} e^{-n_{\lambda'}(\epsilon_{\lambda'} - \mu)/kT} = \frac{e^{-(\epsilon_{\lambda'} - \mu)/kT}}{1 + e^{-(\epsilon_{\lambda'} - \mu)/kT}} \\ &= \frac{1}{e^{(\epsilon_{\lambda'} - \mu)/kT} + 1} \equiv f(\epsilon_{\lambda'} - \mu) \equiv f_{\lambda'} \quad (\text{Fermi-Funktion}). \end{aligned}$$

Die Schwankung der Besetzungszahl ist dann

$$\langle (n_\lambda - \langle n_\lambda \rangle)^2 \rangle = \langle n_\lambda \rangle - \langle n_\lambda \rangle^2 = f_\lambda(1 - f_\lambda) \leq f_\lambda ,$$

¹man sollte eigentlich mit der kanonischen Gesamtheit rechnen, da aber die Teilchenzahl N als sehr groß angenommen wird, sind kanonische und großkanonische Gesamtheit in diesem Fall annähernd äquivalent ($\Delta N / \langle N \rangle \rightarrow 0$, siehe unten). Die Rechnung vereinfacht sich in der großkanonischen Gesamtheit.

wobei ausgenutzt wurde, daß $n_\lambda^2 = n_\lambda$ ist, d.h. $\langle n_\lambda^2 \rangle = \langle n_\lambda \rangle$. Die Besetzungszahlen sind unkorreliert:

$$\langle n_\lambda n_{\lambda'} \rangle = \langle n_\lambda \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle .$$

Daraus folgt für die Gesamtteilchenzahl

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_\lambda f_\lambda \\ (\Delta N)^2 &= \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \sum_\lambda f_\lambda (1 - f_\lambda) \leq \langle N \rangle \end{aligned}$$

Als relative Schwankung ergibt sich somit

$$\frac{(\Delta N)}{\langle N \rangle} \leq \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \xrightarrow{\langle N \rangle \rightarrow \infty} 0 .$$

(Dies ist die Rechtfertigung dafür, daß in der Rechnung die großkanonische Gesamtheit verwendet wird.)

Aus der Zustandssumme ergibt sich das große thermodynamische Potential

$$\Omega = -kT \ln Z_G = -kT \sum_\lambda \ln \left[1 + e^{-(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} \right] ,$$

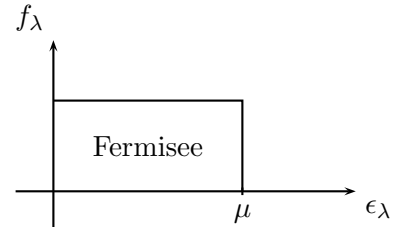
und man erhält

$$\begin{aligned} N = \langle N \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_\lambda f_\lambda \\ S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\frac{\Omega}{T} + \sum_\lambda \frac{\epsilon_\lambda - \mu}{T} f_\lambda \\ P &= -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V} . \end{aligned}$$

Grenzfall $T = 0$

Im Grundzustand sind die Einteilchenzustände bis zur Grenzenergie $\mu(T = 0) \equiv \epsilon_F$ (*Fermienergie*) besetzt:

$$f_\lambda = \Theta(\mu - \epsilon_\lambda) = \begin{cases} 1 & , \quad \epsilon_\lambda < \mu \\ 0 & , \quad \epsilon_\lambda > \mu . \end{cases}$$



Das große Potential ist gleich der Grundzustandsenergie, bezogen auf das chemische Potential:

$$\Omega = \sum_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu) \Theta(\mu - \epsilon_\lambda) ,$$

wobei benutzt wurde, daß

$$\lim_{T \rightarrow 0} -kT \ln \left[1 + e^{-(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} \right] \longrightarrow (\epsilon_\lambda - \mu) \Theta(\mu - \epsilon_\lambda)$$

Es ist außerdem

$$N = \sum_\lambda \Theta(\mu - \epsilon_\lambda) .$$

Die charakteristische Energieskala ist durch ϵ_F gegeben.

Tieftemperaturbereich $kT \ll \epsilon_F$

Die scharfe Fermikante wird in einem Energiebereich $\approx kT$ aufgeweicht (s. Abbildung 3.2(a)). Die Ableitung der Fermifunktion nach der Energie bildet ein scharfes Maximum (s. Abbildung 3.2(b)):

$$-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_\lambda} \equiv -f'(\epsilon_\lambda - \mu) \equiv \frac{1}{4kT \cosh^2 \frac{\epsilon_\lambda - \mu}{2kT}}$$

f' ist eine gerade Funktion in $(\epsilon_\lambda - \mu)$ und schließt mit der ϵ -Achse die Fläche 1 ein

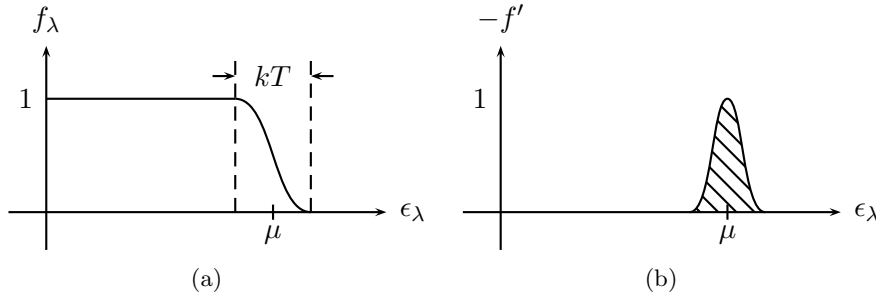


Abbildung 3.2: Fermifunktion und ihre Ableitung

(in Abbildung 3.2(b) schraffiert). Eine Entwicklung von Ω nach Potenzen von $\frac{kT}{\epsilon_F}$ kann ausgehend von dem Ausdruck

$$\Omega = -kTV(2s+1) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon N(\epsilon) \ln \left[1 + e^{-(\epsilon-\mu)/kT} \right] \quad (3.1)$$

vorgenommen werden. Hier wurde (für eine Spinprojektion ($S = 1/2$)) die Zustandsdichte definiert:

$$N(\epsilon) = \frac{1}{V(2s+1)} \sum_{\lambda} \delta(\epsilon - \epsilon_{\lambda}) .$$

Eine zweifache partielle Integration liefert

$$\Omega = -V(2s+1) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon b(\epsilon) [-f'(\epsilon - \mu)] ,$$

wobei definiert wurde

$$b(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' a(\epsilon') \quad ; \quad a(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' N(\epsilon')$$

Im Integralausdruck 3.1 für Ω wird im Integranden die schwach veränderliche Funktion $b(\epsilon)$ mit der rasch veränderlichen Funktion $-f'(\epsilon - \mu)$ multipliziert. Eine Entwicklung von $b(\epsilon)$ um $\epsilon = \mu$ erlaubt eine näherungsweise Auswertung des Integrals:

$$b(\epsilon) = b(\mu) + b'(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2}b''(\mu)(\epsilon - \mu)^2 + \dots$$

wobei

$$b'(\mu) = a(\mu) \quad ; \quad b''(\mu) = a'(\mu) = N(\mu) .$$

Mit Hilfe der Integrale

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon (\epsilon - \mu)^n [-f'(\epsilon - \mu)] = \begin{cases} 1 & , \quad n = 0 \\ \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 & , \quad n = 2 \\ \frac{7\pi^4}{15} (kT)^4 & , \quad n = 4 \end{cases}$$

$$I_n = 0 \quad , \quad n \text{ ungerade}$$

läßt sich die Tieftemperaturentwicklung von Ω (auch *Sommerfeldentwicklung* genannt) angeben:

$$\frac{\Omega}{V} = (2s + 1) \left[-b(\mu) - \frac{\pi^2}{6} N(\mu) (kT)^2 + \mathcal{O}(kT)^4 \right] = -P$$

Die Größen μ, S, C_V ergeben sich daraus durch Ableitung nach den entsprechenden Variablen wie folgt:

• **Chemisches Potential:**

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = V(2s + 1) \left[\frac{\partial b}{\partial \mu} + \frac{\pi^2}{6} \frac{\partial N(\mu)}{\partial \mu} (kT)^2 + \dots \right]$$

mit

$$\frac{\partial b}{\partial \mu} = a(\mu) = a(\epsilon_F) + (\mu - \epsilon_F) a'(\epsilon_F) + \dots$$

$$a(\epsilon_F) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon' N(\epsilon') = \frac{N}{V(2s + 1)} \quad ; \quad a'(\epsilon_F) = N(\epsilon_F)$$

$$\implies \mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{N(\epsilon_F)} \left(\frac{\partial N(\epsilon_F)}{\partial \epsilon_F} \right) (kT)^2 + \mathcal{O}(kT)^4$$

• **Entropie:**

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = V \frac{\pi^2}{3} N(\epsilon_F) k^2 T$$

• **Spezifische Wärme:**

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \equiv S$$

Bemerkung:

1. $S(T) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$
2. Lineare Abhängigkeit $S \propto T$ ist Folge der endlichen Zustandsdichte für beliebig kleine Anregungsenergie $(\epsilon - \epsilon_F)$:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow \epsilon_F} N(\epsilon) = N(\epsilon_F) > 0$$

3. $C_V = \gamma T$; $\gamma \propto N(\epsilon_F)$

Spezialfall: Freie Fermionen mit periodischen Randbedingungen im Kasten mit Volumen L^D .

Die Impulseigenwerte sind

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x \quad , \quad n_x \text{ ganz}$$

$$p_y, p_z \quad \text{analog}$$

Daraus ergibt sich die Energie

$$\epsilon_\lambda \equiv \epsilon_{\vec{p}\sigma} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 \sum_{\mu=1}^D n_\mu^2$$

Für die Zustandsdichte (ohne Spinartung, $s = 1/2$) erhält man

$$\begin{aligned} N(\epsilon) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{p}}) \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^D \int d^D p \delta(\epsilon - \epsilon_p) \\ &= \frac{\Omega_D}{(2\pi\hbar)^D} \int_0^\infty dp p^{D-1} \delta(\epsilon - \epsilon_p) \\ &= \frac{\Omega_D}{(2\pi\hbar)^D} [p(\epsilon)]^{(D-1)} \frac{1}{\left| \frac{d\epsilon_p}{dp} \right|_{p(\epsilon)=\sqrt{2m\epsilon}}} \end{aligned}$$

In drei Dimensionen gilt:

$$D = 3 : \quad \Omega_3 = 4\pi \quad N(\epsilon) = \frac{mp(\epsilon)}{2\pi^2\hbar^3} \quad \text{speziell} \quad N(\epsilon_F) = \frac{mp_F}{2\pi^2\hbar^3} ,$$

wobei $p_F \equiv p(\epsilon_F) = \sqrt{2m\epsilon_F} = \hbar k_F$ der Fermi-Impuls, k_F die Fermi-Wellenzahl ist. Für die Zustandsdichte in zwei bzw. einer Dimension bekommt man

$$\begin{aligned} D = 2 : \quad \Omega_2 &= 2\pi \quad N(\epsilon) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \\ D = 1 : \quad \Omega_1 &= 2 \quad N(\epsilon) = \frac{m}{\pi\hbar p(\epsilon)} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} \infty \quad \blacksquare \end{aligned}$$

• **Kompressibilität:**

$$\kappa_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T .$$

Die Duhem-Gibbs-Relation

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$$

vereinfacht sich mit $dT = 0$ und $n = N/V$ zu

$$dP = n d\mu$$

und es folgt

$$\kappa_T = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T .$$

Mit

$$n = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} f_{\lambda} = 2 \int d\epsilon N(\epsilon) f(\epsilon - \mu)$$

erhält man

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} = 2 \int d\epsilon N(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)$$

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial \mu} = 2N(\epsilon_F) + \mathcal{O}(T^2)}$$

- **Spinsuszeptibilität:** ($S = 1/2$)

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$$

mit der Magnetisierung

$$M = \mu_0 \frac{1}{V} \sum_{\lambda}' \left[f(\epsilon_{\lambda\uparrow} - \mu) - f(\epsilon_{\lambda\downarrow} - \mu) \right] .$$

Im Magnetfeld werden die Einteilchenenergien aufgespalten (Zeeman-Effekt):

$$\begin{aligned} \epsilon_{\lambda\uparrow,\downarrow} &= \epsilon_{\lambda} \mp \mu_0 B \\ M &= 2\mu_0^2 B \frac{1}{V} \sum_{\lambda}' \left(-\frac{\partial f_{\lambda}}{\partial \epsilon} \right) + \mathcal{O}(B^3) \end{aligned}$$

Also folgt

$$\boxed{\chi = 2\mu_0^2 N(\epsilon_F) + \mathcal{O}(T^2)}$$

Hochtemperaturlimes $kT \gg \epsilon_F$

Für hohe Temperaturen findet ein Übergang zu klassischem Verhalten statt (Boltzmann-gas). Wir vermuten, daß für das chemische Potential gilt:

$$-\frac{\mu}{kT} \gg 1$$

Die Fermiverteilung geht dann über in die Boltzmannverteilung

$$f(\epsilon_{\lambda} - \mu) \simeq e^{-(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT} \ll 1$$

Für die Teilchendichte ergibt sich

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} f(\epsilon_{\lambda} - \mu) = \int d\epsilon N(\epsilon) e^{-(\epsilon - \mu)/kT}$$

Freie Fermionen mit Masse m und Spin $S = 1/2$ haben in drei Dimensionen die Zustandsdichte

$$N(\epsilon) = 2 \frac{\sqrt{2m^3}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon} =: C'_3 \sqrt{\epsilon}.$$

In die Teilchendichte eingesetzt ergibt sich

$$n = 2C'_3 e^{\mu/kT} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} e^{-\epsilon/kT} = \tilde{C}_3 e^{\mu/kT} (kT)^{3/2}$$

mit

$$\tilde{C}_3 = C_3 \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} = C'_3 \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Die Gleichung für n läßt sich nach dem chemischen Potential μ auflösen:

$$\mu(T) = kT \ln \frac{n}{\tilde{C}_3 (kT)^{3/2}} = kT \ln \left[\left(\frac{\lambda(T)}{\lambda_F} \right)^3 \frac{4}{3\pi} \right] = \frac{3}{2} kT \ln \frac{\epsilon_F}{kT} + \text{const.}$$

mit

$$\lambda(T) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{1/2} \quad \text{thermische deBroglie-Wellenlänge}$$

$$\lambda_F = \frac{2\pi\hbar}{p_F} \quad \text{Fermi-Wellenlänge } (\simeq \text{mittlerer Teilchenabstand}).$$

Für $\lambda(T) \ll \lambda_F$ ist $-\mu \gg kT$ (oder äquivalent $kT \gg \epsilon_F$).

Für das Thermodynamische Potential erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{V} &= -kT \int d\epsilon N(\epsilon) \ln [1 + e^{-(\epsilon-\mu)/kT}] \simeq -kT \int d\epsilon N(\epsilon) e^{-(\epsilon-\mu)/kT} \\ &= -kT n = -P \end{aligned}$$

und es ergibt sich das ideale Gasgesetz

$$\boxed{PV = NkT}$$

Aus Ω ergeben sich

- Entropie:

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right] = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{kT}{\epsilon_F} + \text{const.}$$

- Innere Energie:

$$U = \Omega + TS + \mu N = \frac{3}{2} NkT$$

- Spezifische Wärme:

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

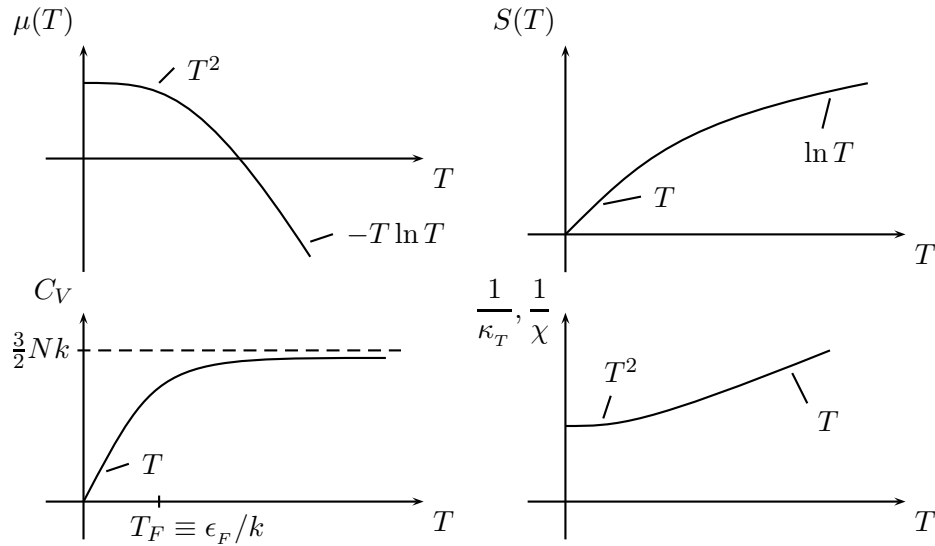


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit von μ , S , C_V und κ_T bzw. χ für das ideale Fermigas

- Kompressibilität:

$$\kappa_T = \frac{1}{nkT} \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{n}{kT}$$

- Spinsuszeptibilität:

$$\chi = n \frac{\mu_0^2}{kT} \quad ; \quad \mu_{\uparrow, \downarrow} = \mu \pm \mu_0 B$$

Die Größen $\mu(T)$, $S(T)$, C_V und κ_T bzw. χ sind in Abbildung 3.3 aufgetragen.

3.7 Das ideale Bosegas

Wir betrachten Systeme identischer, nichtwechselwirkender Bosonen im großkanonischen Ensemble. Die großkanonische Zustandssumme lautet

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_\lambda\}} \exp \left[- \left[E(\{n_\lambda\}) - \mu N(\{n_\lambda\}) \right] / kT \right] \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-n_1(\epsilon_1 - \mu)/kT} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-n_2(\epsilon_2 - \mu)/kT} \right) \dots \\ &= \prod_{\lambda} Z_{\lambda} \end{aligned}$$

mit

$$Z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} e^{-n_{\lambda}(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT} = \frac{1}{1 - e^{-(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT}} .$$

Damit erhält man als mittlere Besetzungszahl

$$\begin{aligned} \langle n_\lambda \rangle &= \sum_{n_\lambda} n_\lambda \frac{1}{Z_\lambda} e^{-n_\lambda(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} = -kT \frac{\partial}{\partial \epsilon_\lambda} \ln Z_\lambda \\ &= \frac{1}{e^{(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} - 1} \equiv g(\epsilon_\lambda - \mu) \quad (\text{Bose-Einstein-Verteilung, s. Abb. 3.4}) \end{aligned}$$

Aus $\langle n_\lambda \rangle \geq 0$ und $\epsilon_\lambda \geq 0$ folgt

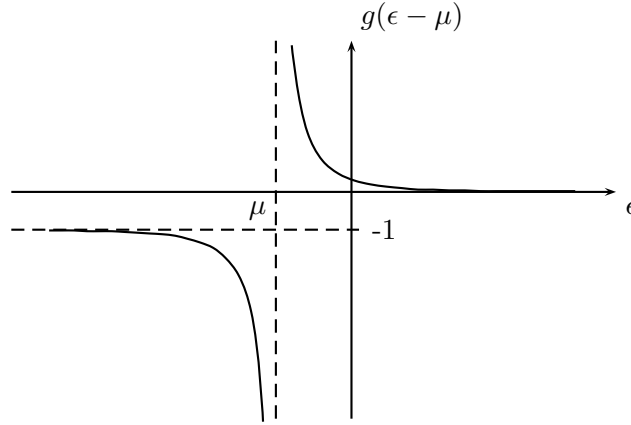


Abbildung 3.4: Bose-Einstein-Verteilung

$$\boxed{\mu \leq 0}$$

Aus der Zustandssumme ergibt sich das große thermodynamische Potential

$$\Omega = -kT \ln Z_G = kT \sum_{\lambda} \ln \left[1 - e^{-(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} \right]$$

und daraus die Größen

- Entropie:

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\frac{\Omega}{T} + \sum_{\lambda} \frac{\epsilon_\lambda - \mu}{T} g(\epsilon_\lambda - \mu)$$

- Innere Energie:

$$U = \Omega + TS + \mu N = \sum_{\lambda} \epsilon_\lambda g(\epsilon_\lambda - \mu)$$

Hohe Temperaturen: $-\mu \gg kT$

Die mittlere Besetzungszahl geht über in

$$\langle n_\lambda \rangle = e^{-(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} \longrightarrow \text{Boltzmannngas}$$

Wie für das ideale Fermigas im Hochtemperaturlimes (siehe Abschnitt 3.6) ergibt sich für das chemische Potential (Spin 0, Masse m , $D = 3$):

$$\mu(T) = 3kT \ln \left(\frac{\lambda(T)}{a_0} \right) + \text{const.}, \quad \lambda(T) \ll a_0,$$

wobei

$$a_0 = n^{-1/3} \quad \text{mittlerer Teilchenabstand}$$

$$\lambda(T) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{1/2} \quad \text{thermische deBroglie-Wellenlänge .}$$

Tiefe Temperaturen: $\lambda(T) \gg a_0$, $kT \ll \frac{\hbar^2}{ma_0^2}$

Wir machen den Ansatz

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)/kT} - 1} \stackrel{?}{=} \int d\epsilon N(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1} .$$

Wir betrachten im folgenden Systeme freier Bosonen (kein Einteilchenpotential, Impulzeigenzustände $|\vec{p}\rangle$) In $D = 3$ Dimensionen ist die Zustandsdichte dann $N(\epsilon) = C_3 \sqrt{\epsilon}$ und man bekommt

$$\begin{aligned} \int d\epsilon N(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1} &\leq \int d\epsilon N(\epsilon) \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} \\ &= \underbrace{C_3(kT)^{3/2}}_{\frac{1}{\lambda^3(T)} \frac{2}{\sqrt{\pi}}} \int_0^\infty dx \underbrace{\frac{x^{1/2}}{e^x - 1}}_{x^{1/2} e^{-x} (1 - e^{-x} + \dots)} \\ &= \frac{1}{\lambda^3(T)} \underbrace{\zeta(3/2)}_{\sum_l \frac{1}{l^{3/2}} = 2.612} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$

Dies ergibt einen Widerspruch, denn die Teilchen können für $T \rightarrow 0$ nicht einfach verschwinden. Vielmehr wird für $T < T_0$ der tiefste Einteilchenzustand makroskopisch besetzt: $N_0 = \langle n_{\vec{p}=0} \rangle \propto V$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_0(T)}{V} + \frac{1}{\lambda^3(T)} \zeta(3/2)$$

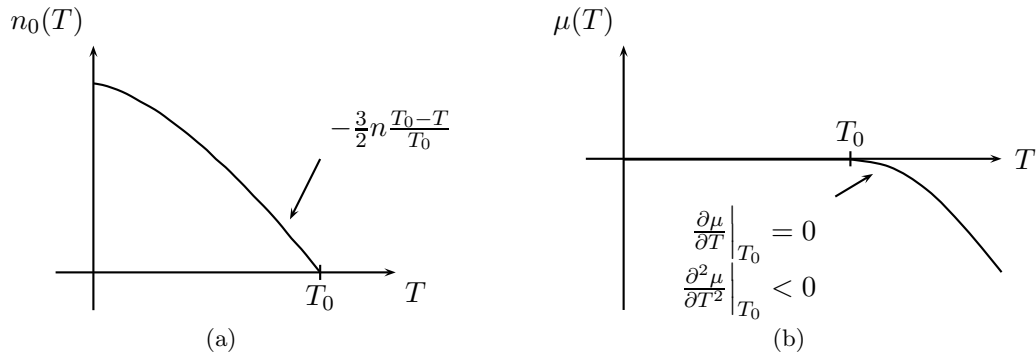
mit

$$\begin{aligned} n_0(T) &\equiv \frac{N_0(T)}{V} = n \left[1 - \left(\frac{a_0}{\lambda(T)} \right)^3 \zeta(3/2) \right] \\ &= n \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \quad , \quad T < T_0 . \end{aligned}$$

Für die sog. *Bose-Einstein-Kondensationstemperatur* erhält man

$$T_0 = \frac{1}{k} \underbrace{2\pi [\zeta(3/2)]^{-2/3}}_{3,31} \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \quad , \quad a_0 = n^{-1/3}$$

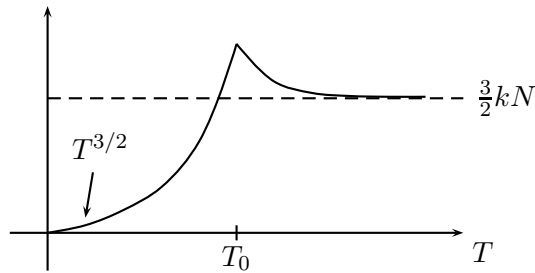
Für $T > T_0$ ist $\mu(T) < 0$ (siehe Abbildung 3.5) Weiter ergibt sich:


 Abbildung 3.5: Besetzung des Grundzustandes $n_0(T)$ und chemisches Potential $\mu(T)$

- Spezifische Wärme:

$$\begin{aligned}
 C_{V,N} &= \int_0^{\infty} d\epsilon N(\epsilon) \epsilon \frac{\partial}{\partial T} g(\epsilon - \mu) \\
 &= \frac{k}{4} \int_0^{\infty} d\epsilon N(\epsilon) \epsilon \frac{1}{kT} \left[\frac{\epsilon - \mu}{kT} + \frac{\partial \mu}{\partial(kT)} \right] \frac{1}{\sinh^2 \frac{\epsilon - \mu}{kT}}
 \end{aligned}$$

Wegen $\lim_{T \rightarrow T_0} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} < 0$ hat $\frac{\partial C_V}{\partial T}$ einen Sprung (s. Abbildung 3.6).


 Abbildung 3.6: Spezifische Wärme $C_V(T)$

- Entropie:

$$S = -\frac{5}{2} kV \int d\epsilon N(\epsilon) \ln \left[1 - e^{-(\epsilon - \mu)/kT} \right] - \frac{\mu}{T} N$$

Für den Grenzübergang $T \rightarrow 0$ ergibt sich

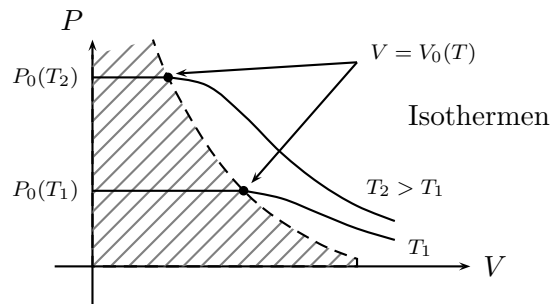
$$S \propto T^{3/2}, \quad T \rightarrow 0$$

Für $T < T_0$ tragen nur die angeregten Teilchen ($\epsilon > 0$) zu S bei. Die *Entropie des Kondensats* ist Null.

- Druck:

$$P = -\frac{\Omega}{V} = -kT \int d\epsilon N(\epsilon) \ln \left[1 - e^{-(\epsilon - \mu)/kT} \right]$$

Der Druck ist also unabhängig von V für $T < T_0$ (s. Abbildung 3.7)!


 Abbildung 3.7: P - V -Diagramm des Bosegases

Bemerkungen:

1. Für beliebig kleine anziehende Wechselwirkung ist das Bosegas instabil gegen Kollaps in einen "Punkt". Stabilität erfordert eine infinitesimal kleine abstoßende Wechselwirkung.
2. Auftreten der Bose-Kondensation hängt von $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} N(\epsilon)$ ab. Für $D = 2$ ($N(\epsilon) \sim \text{const.}$) bzw. $D = 1$ ($N(\epsilon) \sim 1/\sqrt{\epsilon}$) divergiert das Teilchenzahlintegral:

$$\int d\epsilon \frac{N(\epsilon)}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1} \xrightarrow{\mu \rightarrow 0} \infty \quad \left(\begin{array}{ll} \ln \mu & D = 2 \\ \frac{1}{\sqrt{\mu}} & D = 1 \end{array} \right)$$

3. Bose-Kondensation wird durch *makroskopische* Wellenfunktion beschrieben:

$$\psi = |\psi| e^{i\theta}$$

Zustand mit räumlich variierender Phase $\theta(\vec{r})$ beschreibt Teilchenströme im Grundzustand (die dissipationsfrei sind): *Suprastrom*:

$$j_s = \int (\psi^* \frac{\hat{p}}{m} \psi + \text{h.c.}) \sim \vec{\nabla} \theta$$

(Zusammenhang mit Supraleitung in Metallen.)

3.8 Photonen und Phononen (Hohlraumstrahlung)

Systeme harmonischer Oszillatoren können als nichtwechselwirkende Bose-Systeme der als Teilchen interpretierten Oszillatorquanten aufgefasst werden:

Oszillator	Bosonen
Eigenschwingung λ	Einteilchenzustand λ
Anregungszahl n_λ (Zahl der Quanten)	Besetzungszahl n_λ
$E_n = \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda \left(n_\lambda + \frac{1}{2} \right)$	$E_n = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda$

Unterschied: Die Zahl der Oszillatorquanten ist nicht *erhalten*. Das chemische Potential (Lagrangeparameter) ist deshalb Null

$$\sum n_\lambda \text{ beliebig} \quad \mu = 0, \text{ da} \quad \mu \leq \epsilon_{\min}, \text{ wenn} \quad \sum n_\lambda = N \text{ fest}$$

Beispiele:

1. Quantisiertes elektromagnetisches Feld:

Klassische Maxwellgleichungen haben allgemeine Lösungen aufgebaut aus ebenen Wellen mit Wellenvektor \vec{k} , Polarisationsvektor \hat{e}_s und Frequenz $\omega = ck$, z.B.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \hat{e} \cdot E_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$$

Es gibt zwei transversale Polarisationsrichtungen: $s = 1, 2$ Für festes \vec{k} beschreibt die Wellengleichung einen harmonischen Oszillator mit Frequenz $\omega_k = c|\vec{k}|$:

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad \implies \quad \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_k^2 \right) E_{\vec{k}}(t) = 0$$

Quantisierung:

$$\epsilon_{\vec{k}} = \hbar\omega_k = c|\vec{p}| \quad , \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad \rightarrow \quad \text{Photonen}$$

Das elektromagnetische Strahlungsfeld ist also aufgebaut aus *unabhängigen* linearen Oszillatoren mit Quantenzahl:

$$\lambda = (\vec{p}, s)$$

Jeder dieser Oszillatoren kann mit $n_{\vec{p},s}$ Quanten besetzt sein.

2. Gitterschwingungen im Festkörper:

Atome im Festkörper bilden i.a. Kristallgitter. Um die Gleichgewichtslagen sind Schwingungen möglich. Für kleine Schwingungsamplituden reicht die harmonische Näherung aus: Wir haben wieder ein System unabhängiger harmonischer Oszillatoren: „Eigenschwingungen“, bezeichnet durch

Gitterimpuls: $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, $\vec{k} \in 1.$ Brillouinzone ($k_x \leq \frac{\pi}{a}$, etc.)

Polarisation: \hat{e}_s , $s = 1, 2, 3$ (eine longitudinale, zwei transversale Polarisationen)

eventuell weitere innere Quantenzahlen

Energie:

$$\epsilon_{\vec{p}} = \hbar\omega_{\vec{k}} = c |\vec{p}| \quad , \quad |\vec{p}|a \ll \hbar \quad \rightarrow \text{Phononen}$$

wobei hier c die Schallgeschwindigkeit und a die Gitterkonstante ist.

Bemerkung: Für mehratomige Gitter gibt es neben den obigen ‘‘akustischen’’ Phononen auch ‘‘optische’’ Phononen mit $\lim_{p \rightarrow 0} \epsilon_p > 0$

Für die betrachteten Systeme harmonischer Oszillatoren lautet das große thermodynamische Potential allgemein:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu = 0) &= kT \sum_{\vec{p}, s} \ln \left[1 - e^{-\epsilon_p/kT} \right] \\ &= kTV \int_0^\infty d\omega N(\omega) \ln \left[1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right] . \end{aligned}$$

Die Zustandsdichte bei linearem Spektrum $\omega = ck$ für $D = 3$ Dimensionen ist gegeben durch

$$N(\omega) = 2 \cdot \frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\hbar dk}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

Der Faktor zwei berücksichtigt die Polarisation (Photonen). Für das große Potential folgt:

$$\Omega = V \frac{(kT)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \underbrace{\int_0^\infty dx x^2 \ln \left[1 - e^{-x} \right]}_{-\frac{\pi^4}{45}} = -\gamma VT^4$$

Daraus ergeben sich

- spezifische Wärme:

$$C_V = 12\gamma VT^3$$

- Strahlungsdruck:

$$P = \gamma T^4 .$$

Strahlungsenergie pro Frequenzintervall $d\omega$:

$$\frac{dE_\omega}{d\omega} = V N(\omega) \hbar\omega g(\hbar\omega) = V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Dies ist das *Planck'sche Strahlungsgesetz* (s. Abbildung 3.8). Für die Grenzfälle $\hbar\omega \ll kT$ bzw. $\hbar\omega \gg kT$ erhält man:

$$\frac{dE_\omega}{d\omega} = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \begin{cases} kT & , \quad \hbar\omega \ll kT & \text{(Rayleigh-Jeans)} \\ \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT} & , \quad \hbar\omega \gg kT & \text{(Wien)} \end{cases}$$

Das Maximum von $\frac{dE_\omega}{d\omega}$ liegt bei $\hbar\omega_M = 2.822 kT$.

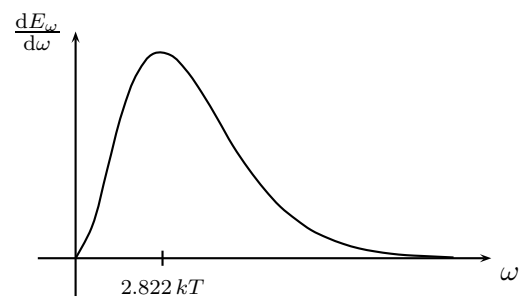


Abbildung 3.8: Planck'sches Strahlungsgesetz

Kapitel 4

Aufbau der Statistischen Physik

4.1 Zustandsoperator

Die bisherige Darstellung der Zustandsfunktion erfordert die Kenntnis der Energieeigenwerte und -zustände des Systems. Für realistische, d.h. wechselwirkende Systeme sind die Energieeigenzustände i.a. *nicht bekannt*. Eine *darstellungsunabhängige* Form der „Zustandsfunktion“ ist dann von Interesse.

Reine Zustände

Wir gehen aus von dem Fall eines *reinen Zustandes* $|\psi_i\rangle$ eines N-Teilchensystems mit Wellenfunktion $\psi_i(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \langle \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N | \psi_i \rangle$. Der quantenmechanische Erwartungswert einer physikalischen Größe X im Zustand $|\psi_i\rangle$ ist gegeben durch

$$X_i \equiv \langle \psi_i | \hat{X} | \psi_i \rangle = \sum_{n,m} \langle \psi_i | n \rangle \langle n | \hat{X} | m \rangle \langle m | \psi_i \rangle ,$$

wobei die Zustände $|n\rangle$ ein vollständiges (i.a. orthonormales) System bilden. Dieses könnte z.B. aus Einteilcheneigenzuständen konstruiert sein. Durch Umstellen der Terme ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} X_i &= \sum_{n,m} \langle \psi_i | n \rangle \langle n | \hat{X} | m \rangle \langle m | \psi_i \rangle \\ &= \sum_{n,m} \langle n | \hat{X} | m \rangle \langle m | \hat{P}_i | n \rangle \\ &= \sum_n \langle n | \hat{X} \hat{P}_i | n \rangle \\ &\equiv \text{Tr} (\hat{X} \hat{P}_i) . \end{aligned}$$

Hier ist $\text{Tr}(\hat{A})$ die „Spur“ (im englischen „trace“) des Operators \hat{A} und der Operator $\hat{P}_i = |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ ist der Projektionsoperator auf den Zustand $|\psi_i\rangle$ im Hilbertraum, d.h. $\hat{P}_i^2 = \hat{P}_i$.

Statistische Zustände

Wir betrachten nun *statistische Zustände*, realisiert durch eine Gesamtheit, d.h. eine Menge von identischen Kopien des Systems. Jedes dieser Systeme befindet sich in einem wohldefinierten reinen Zustand $|\psi_i\rangle$. Ein gegebener Zustand $|\psi_i\rangle$ komme mit der relativen Häufigkeit γ_i in der Gesamtheit vor, wobei

$$\sum_i \gamma_i = 1 \quad \text{und} \quad \gamma_i \quad \text{reell}, \quad 0 \leq \gamma_i \leq 1.$$

Die $|\psi_i\rangle$ müssen eine vollständige Basis bilden, aber nicht unbedingt orthogonal sein. Für den gemittelten Erwartungswert von \hat{X} gilt

$$\langle X \rangle = \sum_i \gamma_i \langle \psi_i | \hat{X} | \psi_i \rangle = \text{Tr}(\hat{X}\hat{W})$$

wobei \hat{W} als *Zustandsoperator* (statistischer Operator, Dichtematrix) bezeichnet wird. Man erhält \hat{W} aus der Beziehung

$$\hat{W} = \sum_i \gamma_i \hat{P}_i.$$

Allgemeine Eigenschaften des Zustandsoperators \hat{W} sind:

1. Normiertheit: $\text{Tr}(\hat{W}) = 1$
2. Hermitizität: $\hat{W}^\dagger = \hat{W}$
3. Positivität: $\langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \geq 0, \forall |\psi\rangle$

Somit besitzt der Zustandsoperator \hat{W} ein orthonormales System von Eigenvektoren $|\mu\rangle$ mit reellen Eigenwerten w_μ , wobei $0 \leq w_\mu \leq 1$. Es gilt also:

$$\hat{W} = \sum_\mu w_\mu |\mu\rangle \langle \mu| \quad \text{mit} \quad \hat{W} |\mu\rangle = w_\mu |\mu\rangle$$

Im allgemeinen ist $\hat{W}^2 \neq \hat{W}$. Falls aber doch $\hat{W}^2 = \hat{W}$ ist, liegt ein reiner Zustand vor.

Mittelwerte und Korrelationen

Der Mittelwert eines hermiteschen Operators \hat{X} ist definiert als

$$\langle \hat{X} \rangle = \text{Tr}(\hat{X}\hat{W}) = \text{Tr}(\hat{W}\hat{X}) = \text{Tr}(\hat{W}^\dagger \hat{X}^\dagger) = (\langle \hat{X} \rangle)^*$$

wobei benutzt wurde, daß die Spur invariant unter zyklischer Vertauschung ist und sowohl $\hat{W} = \hat{W}^\dagger$ als auch $\hat{X} = \hat{X}^\dagger$ gilt. Die Schwankung des Systems ist gegeben durch

$$\langle (\hat{X} - \langle \hat{X} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{X}^2 \rangle - \langle \hat{X} \rangle^2 = \text{Tr}(\hat{X}^2 \hat{W}) - (\text{Tr}(\hat{X}\hat{W}))^2$$

Die Schwankung kann quantenmechanisch auch für den Fall $\hat{W}^2 = \hat{W}$ von Null verschieden sein. Wir definieren weiter die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer physikalischen Größe X als

$$p(X) = \text{Tr} (\delta(X - \hat{X})\hat{W}) ,$$

wobei $p(X)$ reell ist. Die Momente der Verteilungsfunktion $p(X)$ sind dann definiert durch

$$\langle X^n \rangle = \int dX X^n p(X) = \text{Tr} (\hat{X}^n \hat{W}) .$$

Die Korrelationsfunktion zweier miteinander vertauschenden Größen X, Y ist gegeben durch

$$\langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle ,$$

für nichtvertauschende X, Y gilt hingegen $XY \rightarrow \frac{1}{2}(XY + YX)$, also

$$\langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle = \langle \frac{1}{2}(XY + YX) \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle .$$

Einteilchen-Dichtematrix und Verteilungsfunktion

Physikalische Größen hängen oft nur von einer Teilmenge der Quantenzahlen des gesamten Systems ab, z.B. X_1 nur von $|n_1\rangle$ (in einer bestimmten Basis). Dann ist es auch naheliegend, die Mittelung über die restlichen Quantenzustände vorher auszuführen:

Wir wählen ein Basissystem von Zuständen

$$|n\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle = |n_1, n_2\rangle .$$

Der Erwartungswert einer Observablen \hat{X}_1 ergibt sich dann aus

$$\langle n' | \hat{X}_1 | n \rangle = \langle n'_1 | \hat{X}_1 | n_1 \rangle \delta_{n'_2, n_2} .$$

Für den Mittelwert folgt

$$\langle X_1 \rangle = \text{Tr} (\hat{X}_1 \hat{W}) = \text{Tr}_1 (\hat{X}_1 \hat{W}_1)$$

mit dem verkürzten Zustandsoperator

$$\langle n'_1 | \hat{W}_1 | n_1 \rangle = \sum_{n_2} \langle n_2, n'_1 | \hat{W} | n_1, n_2 \rangle .$$

Beispiel: Für Einteilchenoperatoren in Ortsraumdarstellung definieren wir

$$\begin{aligned} |n\rangle &\longrightarrow |\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\rangle \\ |n_1\rangle &\longrightarrow |\vec{r}_1\rangle \\ |n_2\rangle &\longrightarrow |\vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N\rangle \end{aligned}$$

Der verkürzte Zustandsoperator ist dann gegeben durch

$$\langle \vec{r}'_1 | \hat{W}_1 | \vec{r}_1 \rangle = \int d^3 r_2 \cdots d^3 r_N \langle \vec{r}_N, \dots, \vec{r}_2, \vec{r}'_1 | \hat{W} | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N \rangle .$$

Der Einteilchendichteoperator $\hat{\rho}$ ist gegeben durch

$$\hat{\rho} = \hat{X}_1 = \delta(\hat{\vec{r}}_1 - \vec{r}_0)$$

Der Mittelwert des Einteilchenoperators kann mit den Matrixelementen

$$\langle \vec{r}'_1 | \hat{X}_1 | \vec{r}_1 \rangle = \delta(\vec{r}'_1 - \vec{r}_1) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_0)$$

durch \hat{W}_1 dargestellt werden:

$$\langle \hat{\rho} \rangle = \langle \vec{r}_0 | \hat{W}_1 | \vec{r}_0 \rangle .$$

4.2 Schrödinger- und Heisenberg-Bild

Die Zeitentwicklung des Zustandsoperators wird durch die Zeitentwicklung quantenmechanischer Zustände gegeben. Aus der *zeitabhängigen Schrödingergleichung*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i, t\rangle = \hat{H} |\psi_i, t\rangle , \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i(t) | = - \langle \psi_i(t) | \hat{H}$$

folgt damit für die Projektionsoperatoren $\hat{P}_i = |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \hat{H} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{H}$$

oder

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_i(t) = [\hat{H}, \hat{P}_i] .$$

Für den Zustandsoperator $\sum_i \gamma_i \hat{P}_i$ gilt also die *von-Neumann-Gleichung*:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = [\hat{H}, \hat{W}(t)]} .$$

Diese Gleichung kann formal gelöst werden mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators $U(t)$, der definiert wird durch

$$|\psi_i, t\rangle = \hat{U}(t) |\psi_i, 0\rangle .$$

$\hat{U}(t)$ ist Lösung der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t) \quad \text{mit} \quad \hat{U}(0) = \hat{1} .$$

Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator \hat{H} ergibt sich damit der Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t)$ zu :

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$$

Der Zustandsoperator ist damit

$$\hat{W}(t) = \hat{U}(t) \hat{W}(0) \hat{U}^\dagger(t) .$$

Bemerkung: Für den verkürzten Zustandsoperator ist die Zeitentwicklung im allgemeinen nicht durch eine DGL 1.Ordnung gegeben. Die Kenntnis von $W_1(0)$ erlaubt also *nicht* die Berechnung von $W_1(t)$!

Mittelwerte

Für den zeitabhängigen Mittelwert eines Operators \hat{X} folgt:

$$\begin{aligned}\langle \hat{X}(t) \rangle &= \text{Tr}(\hat{X}\hat{W}(t)) = \text{Tr}(\hat{X}\hat{U}(t)\hat{W}(0)\hat{U}^\dagger(t)) \\ &= \text{Tr}(\hat{U}^\dagger(t)\hat{X}\hat{U}(t)\hat{W}(0)) = \text{Tr}(\hat{X}_H(t)\hat{W}_H)\end{aligned}$$

wobei im dritten Schritt zyklisch vertauscht wurde und $\hat{X} \equiv \hat{X}_S \equiv \hat{X}(0)$ ist. Ferner ist $\hat{X}_H(t)$ der Operator im Heisenberg-Bild mit

$$\hat{X}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t)\hat{X}(0)\hat{U}(t).$$

Er erfüllt die *Heisenberg-Bewegungsgleichung*:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{X}_H(t) = [\hat{X}_H, \hat{H}]$$

(falls \hat{X}_S zeitunabhängig). In Tabelle 4.1 sind Schrödinger- und Heisenberg-Bild gegenübergestellt.

	Schrödinger-Bild	Heisenberg-Bild
Zustand	$ \psi_S\rangle = U(t) \psi_i(0)\rangle = \psi_i(t)\rangle$	$ \psi_H\rangle = \psi_i(0)\rangle$
Operator	$\hat{X}_S = \hat{X}(0)$	$\hat{X}_H = \hat{U}^\dagger(t)\hat{X}(0)\hat{U}(t)$
Zustandsoperator	$\hat{W}_S = \hat{U}(t)\hat{W}(0)\hat{U}^\dagger(t)$	$\hat{W}_H = \hat{W}(0)$

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung

Zeitabhängige Korrelationsfunktionen

Zeitliche Korrelationen lassen sich im Heisenberg-Bild am besten behandeln:

$$\langle \hat{X}(0)\hat{Y}(t) \rangle = \text{Tr}(\hat{X}_H(0)\hat{Y}_H(t)\hat{W}_H)$$

Beispiel: Harmonischer Oszillator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

Die Heisenberg-Bewegungsgleichungen für \hat{p} und \hat{x} lauten

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial \hat{p}}{\partial t} &= [\hat{p}, \hat{H}] = \frac{1}{2}m\omega^2[\hat{p}, \hat{x}^2] = -i\hbar m\omega^2\hat{x} \\ i\hbar \frac{\partial \hat{x}}{\partial t} &= [\hat{x}, \hat{H}] = \frac{1}{2m}[\hat{x}, \hat{p}^2] = i\frac{\hbar}{m}\hat{p}\end{aligned}$$

wobei die Relation $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ benutzt wurde. Der Ansatz:

$$\hat{p}(t) = \hat{p}_1 \cos(\lambda t) + \hat{p}_2 \sin(\lambda t) \quad , \quad \text{etc.} \quad \text{mit} \quad \hat{p}_1 = \hat{p}(0) ; \hat{p}_2 = \frac{1}{\lambda} \dot{\hat{p}}(0) ,$$

ergibt eingesetzt den Wert des Parameters λ : $\lambda = \omega$ und damit die Lösung:

$$\begin{aligned} \hat{p}(t) &= \hat{p}(0) \cos(\omega t) - m\omega \hat{x}(0) \sin(\omega t) \\ \hat{x}(t) &= \hat{x}(0) \cos(\omega t) + \frac{1}{m\omega} \hat{p}(0) \sin(\omega t) \end{aligned}$$

Die Korrelationsfunktionen von x und p lassen sich durch die gleichzeitigen Mittelwerte von x^2 und px ausdrücken:

$$\begin{aligned} \langle \hat{x}(0) \hat{x}(t) \rangle &= \frac{1}{m\omega} \sin(\omega t) \langle \hat{p}(0) \hat{x}(0) \rangle + \cos(\omega t) \langle \hat{x}^2(0) \rangle \\ \langle \hat{x}(0) \hat{p}(t) \rangle &= \cos(\omega t) \langle \hat{p}(0) \hat{x}(0) \rangle - m\omega \sin(\omega t) \langle \hat{x}^2(0) \rangle \end{aligned}$$

4.3 Thermodynamisches Gleichgewicht

Für die stationären Zustände eines abgeschlossenen Systems gilt im Schrödingerbild

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W} = 0 = [\hat{H}, \hat{W}]$$

Daraus folgt die Existenz simultaner Eigenzustände von \hat{H} und \hat{W} :

$$\begin{aligned} \hat{H} |n\rangle &= E_n |n\rangle \\ \hat{W} |n\rangle &= W_n |n\rangle . \end{aligned}$$

Für die Eigenwerte $W_n = W(n)$ gilt:

1. aus Normiertheit $\text{Tr}(\hat{W}) = 1$: $\sum_n W(n) = 1$
2. aus Hermitezität $\hat{W}^\dagger = \hat{W}$: $W^*(n) = W(n)$
3. aus Positivität $\langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \geq 0$: $W(n) \geq 0$

Außerdem gilt für einen *reinen Zustand* $|n_0\rangle$: $W(n) = \delta_{n,n_0}$.
Der Erwartungswert eines Operators ist so gegeben durch

$$\langle \hat{X} \rangle = \text{Tr}(\hat{X} \hat{W}) = \sum_n X_n W(n) .$$

Zustandsfunktionen der Gleichgewichtszustände werden durch Bestimmung des Maximums des Entropiefunktional gefunden:

$$S([\hat{W}]) = -k \text{Tr}(\hat{W} \ln \hat{W})$$

mit den Nebenbedingungen für die

1. **Mikrokanonische Gesamtheit:** $\text{Tr}(\hat{W}) = 1$

$$\hat{W}_M = \frac{1}{\Omega(E)} \Delta(\hat{H} - E)$$

$$\Omega(E) = \text{Tr}(\Delta(\hat{H} - E)) \quad (\hat{=} \text{Zahl der Zustände mit Energie } E)$$

$$S(E) = k \ln \Omega(E)$$

wobei $\Delta(\hat{H} - E)$ definiert ist als

$$\Delta(E_n - E) = \begin{cases} 1, & E_n = E \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

2. **Kanonische Gesamtheit:** $\text{Tr}(\hat{W}) = 1$, $\text{Tr}(\hat{H}\hat{W}) = E$

$$\hat{W}_K = \frac{1}{Z_K} e^{-\hat{H}/kT}$$

$$Z_K = \text{Tr}(e^{-\hat{H}/kT})$$

$$F(T) = -kT \ln Z_K(T)$$

3. **Großkanonische Gesamtheit:** $\text{Tr}(\hat{W}) = 1$, $\text{Tr}(\hat{H}\hat{W}) = E$, $\text{Tr}(\hat{N}\hat{W}) = N$

$$\hat{W}_G = \frac{1}{Z_G} e^{-(\hat{H} - \mu\hat{N})/kT}$$

$$Z_G = \text{Tr}(e^{-(\hat{H} - \mu\hat{N})/kT})$$

$$\Omega(T, \mu) = -kT \ln Z_G$$

Beweis des Ausdrucks für \hat{W}_K :

Bestimmung des Extremums von \tilde{S} :

$$\tilde{S}([\hat{W}], \lambda, \eta) = S([\hat{W}]) + \lambda[\text{Tr}(\hat{W}) - 1] + \eta[\text{Tr}(\hat{H}\hat{W}) - E]$$

Mit $\hat{W} = \hat{W}_K + \delta\hat{W}$ folgt:

$$\begin{aligned} \tilde{S} &= -k \text{Tr} \left[(\hat{W}_K + \delta\hat{W}) \ln(\hat{W}_K + \delta\hat{W}) \right] + \lambda[\text{Tr}(\hat{W}_K + \delta\hat{W}) - 1] \\ &\quad + \eta[\text{Tr}(\hat{H}\hat{W}_K) + \text{Tr}(\hat{H}\delta\hat{W}) - E] \end{aligned}$$

und mit

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left[\hat{W}_K \ln(\hat{W}_K + \delta\hat{W}) \right] &= \text{Tr} \left[\hat{W}_K [\ln \hat{W}_K + \ln(1 + \hat{W}_K^{-1} \delta\hat{W})] \right] \\ &= \text{Tr}(\hat{W}_K \ln \hat{W}_K) + \text{Tr}(\delta\hat{W}) + O(\delta\hat{W}^2) \end{aligned}$$

ist am Extremum zu fordern

$$\delta\tilde{S} = S([\hat{W}]) - S([\hat{W}_K]) = \text{Tr} \left[\left\{ -k[\ln \hat{W}_K + 1] + \lambda + \eta\hat{H} \right\} \delta\hat{W} \right] \stackrel{!}{=} 0$$

woraus folgt

$$-k[\ln \hat{W}_K + 1] + \lambda + \eta\hat{H} = 0$$

und damit

$$\hat{W}_K = \frac{1}{Z_K} e^{-\hat{H}/kT} \quad \blacksquare$$

4.4 Störungsrechnung für den kanonischen Zustand

Eine wirkungsvolle und allgemeine Methode zur Berechnung der Gleichgewichtseigenschaften nichtidealer, d.h. realer thermodynamischer Systeme ist die Störungstheorie.

Dabei geht man aus von einem idealen System, charakterisiert durch den Hamiltonoperator H_0 , und betrachtet die Abweichung davon als kleine Störung:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g\hat{V} .$$

Hierbei ist $g\hat{V}$ die Störung, mit dimensionsloser Kopplungskonstante $g \ll 1$. Die Energieeigenzustände $|n\rangle$ von H_0 seien bekannt. Die Entwicklung von \hat{W}_K, Z_K, F in Potenzreihen in g ergibt

$$\begin{aligned}\hat{W}_K &= \hat{W}_0 + g\hat{W}_1 + g^2\hat{W}_2 + \dots \\ Z_K &= Z_0 + gZ_1 + \dots \\ F &= F_0 + gF_1 + \dots ,\end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned}\hat{W}_0 &= \frac{1}{Z_0} e^{-\hat{H}_0/kT} \\ Z_0 &= \text{Tr} (e^{-\hat{H}_0/kT}) \\ F_0 &= -kT \ln Z_0\end{aligned}$$

Eine Entwicklung des Operators

$$e^{-\hat{H}/kT} = e^{-(\hat{H}_0 + g\hat{V})/kT}$$

nach Potenzen von g ist nicht unmittelbar möglich, da i.a. $[\hat{H}_0, \hat{V}] \neq 0$ und deshalb

$$e^{-\hat{H}/kT} \neq e^{-\hat{H}_0/kT} e^{-g\hat{V}/kT} .$$

Wir schreiben deshalb

$$e^{-\hat{H}/kT} = e^{-\hat{H}_0/kT} \hat{S}(1/kT)$$

und berechnen die Potenzreihenentwicklung des allgemeineren Operators

$$\hat{S}(\beta) = e^{+\beta\hat{H}_0} e^{-\beta\hat{H}} ,$$

der für $\beta = 1/kT$ gleich dem zu berechnenden Term ist.

Über die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial\beta} \hat{S}(\beta) = e^{\beta\hat{H}_0} (\hat{H}_0 - \hat{H}) e^{-\beta\hat{H}} = -g\hat{V}(\beta)\hat{S}(\beta)$$

mit

$$\hat{V}(\beta) = e^{\beta\hat{H}_0} \hat{V} e^{-\beta\hat{H}_0}$$

ergibt sich durch Integration die Integralgleichung

$$\hat{S}(\beta) = 1 - g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') \hat{S}(\beta').$$

Diese Integralgleichung läßt sich für kleine Kopplung g i.a. durch Iteration lösen:

$$\begin{aligned} \hat{S}(\beta) &= 1 - g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') + g^2 \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta'' \hat{V}(\beta') \hat{V}(\beta'') + \dots \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} g^n \hat{S}_n(\beta) \end{aligned}$$

mit

$$\hat{S}_n(\beta) = (-1)^n \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_n \hat{V}(\beta_1) \dots \hat{V}(\beta_n).$$

Damit ist also

$$e^{-\hat{H}/kT} = e^{-\hat{H}_0/kT} \left[1 + g \hat{S}_1(1/kT) + g^2 \hat{S}_2(1/kT) + \dots \right]$$

Bemerkung: Definition eines „Ordnungsoperators“

$$\hat{T}_\beta(\hat{V}(\beta_1) \hat{V}(\beta_2)) = \begin{cases} \hat{V}(\beta_1) \hat{V}(\beta_2) & , \beta_1 > \beta_2 \\ \hat{V}(\beta_2) \hat{V}(\beta_1) & , \beta_2 > \beta_1 \end{cases}$$

erlaubt Darstellung von $\hat{S}(\beta)$:

$$\hat{S}(\beta) = \hat{T}_\beta \exp \left[-g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') \right]$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \hat{S}(\beta) &= \hat{T}_\beta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[-g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') \right]^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-g)^n \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_n \hat{V}(\beta_1) \dots \hat{V}(\beta_n) \\ &\text{mit } \beta_1 > \beta_2 > \dots > \beta_n \end{aligned}$$

Erste Ordnung Störungstheorie

- Zustandssumme:

$$\begin{aligned}
 gZ_1 &= -g \operatorname{Tr} \left[e^{-\hat{H}_0/kT} \int_0^{1/kT} d\beta \hat{V}(\beta) \right] \\
 &= -g \operatorname{Tr} \left[\int_0^{1/kT} d\beta e^{-\beta\hat{H}_0} e^{-\hat{H}_0/kT} e^{\beta\hat{H}_0} \hat{V} \right] \\
 &= -\frac{g}{kT} \operatorname{Tr} \left(e^{-\hat{H}_0/kT} \hat{V} \right) = -gZ_0 \frac{\langle \hat{V} \rangle_0}{kT} \rightarrow Z_K = Z_0 \left(1 - g \frac{\langle \hat{V} \rangle_0}{kT} + O(g^2) \right)
 \end{aligned}$$

- Zustandsoperator:

$$\begin{aligned}
 g\hat{W}_1 &= e^{-\hat{H}_0/kT} \left\{ -g \frac{Z_1}{Z_0^2} - \frac{g}{Z_0} \int_0^{1/kT} d\beta \hat{V}(\beta) \right\} \\
 &= -g\hat{W}_0 \int_0^{1/kT} d\beta [\hat{V}(\beta) - \langle \hat{V} \rangle_0]
 \end{aligned}$$

wobei $\langle \hat{V} \rangle_0 = \operatorname{Tr}(\hat{V}\hat{W}_0)$.

- Freie Energie:

$$\begin{aligned}
 F &= -kT \ln Z_K = -kT \left(\ln Z_0 + \ln \left(1 - g \frac{\langle \hat{V} \rangle_0}{kT} \right) \right) = F_0 + g \langle \hat{V} \rangle_0 + O(g^2) \\
 gF_1 &= -kT \frac{gZ_1}{Z_0} = g \langle \hat{V} \rangle_0
 \end{aligned}$$

Bemerkungen:

1. $\operatorname{Tr} \hat{W}_1 = 0$
2. $Z = e^{-F/kT} = e^{-(F_0 + gF_1 + \dots)/kT} = Z_0 e^{-gF_1/kT}$

Zweite Ordnung

Alternative Methode: Kopplungskonstantenintegration von $F(g)$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial g} &= -kT \frac{\partial}{\partial g} \ln \operatorname{Tr} e^{-(\hat{H}_0 + g\hat{V})/kT} \\
 &= \frac{1}{Z_K} \operatorname{Tr} \left[\hat{V} e^{-(\hat{H}_0 + g\hat{V})/kT} \right] \\
 &= \operatorname{Tr}(\hat{V}\hat{W}) = \sum_{n=0}^{\infty} g^n \operatorname{Tr}(\hat{V}\hat{W}_n)
 \end{aligned}$$

Mit $F(g=0) \equiv F_0$ folgt durch Integration

$$\begin{aligned} F(g) &= F_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{g^{n+1}}{n+1} \text{Tr}(\hat{V}\hat{W}_n) \\ &= F_0 + g \text{Tr}(\hat{V}\hat{W}_0) + \frac{g^2}{2} \text{Tr}(\hat{V}\hat{W}_1) + \dots \end{aligned}$$

Matrizelemente von \hat{W}_1 in Eigenzuständen von \hat{H}_0 :

$$\begin{aligned} \langle n' | g\hat{W}_1 | n \rangle &= -\frac{g}{Z_0} \int_0^{1/kT} d\beta \langle n' | e^{-\hat{H}_0/kT} e^{\beta\hat{H}_0} (\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0) e^{-\beta\hat{H}_0} | n \rangle \\ &= -g \langle n' | \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0 | n \rangle \frac{e^{-E_{n'}/kT}}{Z_0} \int_0^{1/kT} d\beta e^{\beta(E_{n'}-E_n)} \\ &= -g \langle n' | \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0 | n \rangle \frac{e^{-E_{n'}/kT} e^{(E_{n'}-E_n)/kT} - 1}{Z_0 (E_{n'} - E_n)} \\ &= +g \langle n' | \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0 | n \rangle \frac{W_0(n') - W_0(n)}{E_{n'} - E_n} \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} g^2 F_2 &= \frac{g^2}{2} \text{Tr}(\hat{V}\hat{W}_1) = \frac{g^2}{2} \text{Tr}[(\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0)\hat{W}_1] \\ &= \frac{g^2}{2} \sum_{n,n'} \langle n | \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0 | n' \rangle \langle n' | \hat{W}_1 | n \rangle \\ &= \frac{g^2}{2} \sum_{n,n'} \left| \langle n' | \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0 | n \rangle \right|^2 \frac{W_0(n') - W_0(n)}{E_{n'} - E_n} \end{aligned}$$

Bemerkung: Die störungstheoretischen Beiträge gF_1 und g^2F_2 entsprechen den Korrekturen zur Grundzustandsenergie, z.B.

$$\begin{aligned} gE_1 &= \langle 0 | g\hat{V} | 0 \rangle \\ g^2E_2 &= g^2 \sum_{n \neq 0} \left| \langle n | \hat{V} | 0 \rangle \right|^2 \frac{1}{E_0 - E_n}, \end{aligned}$$

wobei die thermisch angeregten Zustände mit einem Besetzungszahl-Faktor $W_0(n) \rightarrow 0$ gewichtet werden (Faktor 2 ergibt sich aus den beiden Möglichkeiten $n' = 0, n > 0$ und $n = 0, n' > 0$). Der diagonale Term $n' = n$ in F_2 verschwindet im Limes $T \rightarrow 0$ wie $e^{-(E_1-E_0)/kT}$, da

$$\sum_n W(n) \left| \langle n | \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle | n \rangle \right|^2 \xrightarrow{T \rightarrow 0} \left| \langle 0 | \hat{V} - \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle | 0 \rangle \right|^2 = 0$$

4.5 Thermodynamisches Variationsverfahren

Variationsverfahren sind eine wirksame Methode, um Näherungslösungen für den Fall zu konstruieren, daß Störungstheorie nicht anwendbar ist. In der Quantenmechanik wird das Ritz'sche Variationsverfahren für die Bestimmung des Grundzustands eines Systems benutzt, das auf der Ungleichung für die Grundzustandsenergie E_0 beruht:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$$

Dabei ist $|\psi\rangle$ ein beliebiger, normierter Zustand. Man setzt einen Variationszustand

$$|\psi_{\text{var}}; \lambda_i\rangle$$

an, der von Parametern λ_i abhängt. Diese werden variiert, so daß

$$\langle \psi_{\text{var}}; \lambda_i | \hat{H} | \psi_{\text{var}}; \lambda_i \rangle = E\{\lambda_i\}$$

zum Minimum wird. Dann muß gelten

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i} E\{\lambda_i\} = 0 \quad ; \quad \text{E.W.} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) > 0,$$

wobei E.W.(A) die Eigenwerte der Matrix A bezeichnen soll. Für die statistische Physik läßt sich ein entsprechendes Variationsprinzip für die Freie Energie benutzen, das von der Minimaleigenschaft von F im Gleichgewicht ausgeht.

Die verallgemeinerte Freie Energie

$$\tilde{F}([\hat{W}]) = \langle E \rangle - TS([\hat{W}]) = \text{Tr} \left\{ \hat{H}\hat{W} + kT\hat{W} \ln \hat{W} \right\}$$

nimmt unter der Nebenbedingung $\text{Tr}(\hat{W}) = 1$ ihren kleinsten Wert an, wenn $\hat{W} = \hat{W}_K$.

Beweis:

$$\begin{aligned} \tilde{F}([\hat{W}]) - F(T) &= \text{Tr} \left\{ \hat{H}\hat{W} + kT\hat{W} \ln \hat{W} - \hat{H}\hat{W}_K - kT\hat{W}_K \left[-\ln Z_K - \frac{\hat{H}}{kT} \right] \right\} \\ &= kT \text{Tr} \left\{ \hat{W} \ln \hat{W} - \hat{W} \left[-\ln Z_K - \frac{\hat{H}}{kT} \right] \right\} \\ &= kT \text{Tr} \left\{ \hat{W} \left[\ln \hat{W} - \ln \hat{W}_K \right] \right\} \end{aligned}$$

Mit den Eigenzuständen $|\mu\rangle$ von \hat{W} und $|n\rangle$ von \hat{W}_K ist

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \hat{W} \left[\ln \hat{W} - \ln \hat{W}_K \right] \right\} &= - \sum_{\mu, n} W_\mu |\langle \mu | n \rangle|^2 \ln \frac{W_{Kn}}{W_\mu} \\ &\geq - \sum_{\mu, n} W_\mu |\langle \mu | n \rangle|^2 \left(\frac{W_{Kn}}{W_\mu} - 1 \right) = 0 \end{aligned}$$

und damit

$$\tilde{F}([\hat{W}]) - F(T) \geq 0 \quad \blacksquare$$

Anwendung auf Systeme wechselwirkender Teilchen im äußeren Potential U :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U} + \hat{H}_{\text{int}}$$

Näherung des mittleren (selbstkonsistenten) Feldes (Molekularfeld): Wechselwirkung H_{int} wird näherungsweise durch Einteilchenpotential beschrieben:

$$\hat{U} + H_{\text{int}} \longrightarrow \hat{U}_{\text{eff}} = \hat{U} + \hat{U}_{\text{SF}}; \quad \hat{H} \longrightarrow \hat{H}_{\text{eff}}$$

Damit ergibt sich die Näherung für den Zustandsoperator

$$\hat{W}_{\text{SF}} = \frac{1}{Z_{\text{SF}}} e^{-(\hat{H}_0 + \hat{U}_{\text{eff}})/kT}$$

\hat{U}_{SF} wird so bestimmt, daß $\tilde{F}(\{\hat{W}_{\text{SF}}\})$ minimal wird:

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\{\hat{W}_{\text{SF}}\}) &= \text{Tr} \left\{ \hat{H} \hat{W}_{\text{SF}} + kT \hat{W}_{\text{SF}} \ln \hat{W}_{\text{SF}} \right\} \\ &= -kT \ln Z_{\text{SF}} + \text{Tr} \left[[\hat{H}_{\text{int}} - \hat{U}_{\text{SF}}] \hat{W}_{\text{SF}} \right] \end{aligned}$$

Notwendige Bedingung für Minimum:

$$\frac{\delta \tilde{F}}{\delta U_{\text{SF}}} = 0$$

$$\delta \tilde{F} = -kT \delta \ln Z_{\text{SF}} + \text{Tr} (-\delta \hat{U}_{\text{SF}} \hat{W}_{\text{SF}}) + \text{Tr} \left[[\hat{H}_{\text{int}} - \hat{U}_{\text{SF}}] \delta \hat{W}_{\text{SF}} \right] = 0$$

Mit

$$\delta \hat{W}_{\text{SF}} = \hat{W}_{\text{SF}} \left(-\frac{\delta Z_{\text{SF}}}{Z_{\text{SF}}} - \frac{\delta \hat{U}_{\text{SF}}}{kT} \right)$$

und

$$\frac{\delta Z_{\text{SF}}}{Z_{\text{SF}}} = \text{Tr} \left[\frac{e^{-H_{\text{eff}}/kT}}{Z_{\text{SF}}} \left(\frac{-\delta \hat{U}_{\text{SF}}}{kT} \right) \right],$$

ergibt sich das gegenseitige Wegheben der ersten Terme in $\delta \tilde{F}$. Der verbleibende Term läßt sich mit der Definition

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{SF}} = \text{Tr} (\hat{A} \hat{W}_{\text{SF}})$$

als Bedingung für U_{SF} schreiben,

$$\langle \hat{H}_{\text{int}} - \hat{U}_{\text{SF}} \rangle_{\text{SF}} \langle \delta \hat{U}_{\text{SF}} \rangle_{\text{SF}} = \langle (\hat{H}_{\text{int}} - \hat{U}_{\text{SF}}) \delta \hat{U}_{\text{SF}} \rangle_{\text{SF}},$$

die für beliebige δU_{SF} erfüllt sein muß.

4.6 Klassischer Grenzfall

Wenn die quantenmechanische Wellennatur der Teilchen eines betrachteten Systems unwichtig ist, d.h. wenn die thermische deBroglie-Wellenlänge kurz ist gegen alle charakteristischen Längen des Systems,

$$\lambda_T \ll \text{mittlerer Teilchenabstand}; \quad \text{Reichweite des Potentials}; \quad \dots$$

ist eine rein klassische Beschreibung des Systems möglich ($\lambda_T = (2\pi\hbar^2/mkT)^{1/2}$).

Einzelnes Teilchen

Wir betrachten zunächst ein Teilchen in einer Dimension, dessen Dynamik gegeben sei durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$$

Für die Auswertung der Zustandssumme ist die Vertauschbarkeit von kinetischer und potentieller Energie im klassischen Grenzfall wesentlich:

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, V(\hat{x}) \right] = \frac{\hbar}{2mi} \left[\hat{p}V'(\hat{x}) + V'(\hat{x})\hat{p} \right].$$

Mit

$$V'(\hat{x}) \simeq \frac{1}{a_0} V(\hat{x})$$

läßt sich die rechte Seite abschätzen als

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, V(\hat{x}) \right] \simeq -i \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \langle V(\hat{x}) \rangle \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\lambda_T}{a_0} \right),$$

wobei $\lambda_T \simeq 2\pi\hbar / \langle p \rangle_T$ benutzt wurde. Daraus folgt daß für $\lambda_T/a_0 \rightarrow 0$ die Terme $\hat{p}^2/2m$ und $V(\hat{x})$ vertauschen. Dann ist

$$\begin{aligned} e^{-\hat{H}/kT} &= \exp - \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \right) / kT \\ &= e^{-\hat{p}^2/2mkT} e^{-V(\hat{x})/kT} \left(\hat{1} + \mathcal{O}\left(\frac{\lambda_T}{a_0}\right) \right) \end{aligned}$$

und damit kann die Zustandssumme dargestellt werden als

$$Z_K = \text{Tr} \left(e^{-\hat{p}^2/2mkT} e^{-V(\hat{x})/kT} \right).$$

Die Berechnung der Spur kann mit Hilfe der Impulseigenzustände

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \quad ; \quad \langle p|p'\rangle = 2\pi\hbar \delta(p-p') \quad , \quad \int \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle \langle p| = \hat{1}$$

und Ortseigenzustände

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad ; \quad \langle x|x'\rangle = \delta(x-x') \quad , \quad \int dx |x\rangle \langle x| = \hat{1}$$

und der Wellenfunktion

$$\langle x|p\rangle = \langle p|x\rangle^* = e^{ipx/\hbar}$$

erfolgen. Bildung der Spur in der Basis der Impulseigenzustände

$$Z_K = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \langle p| e^{-\hat{p}^2/2mkT} e^{-V(\hat{x})/kT} |p\rangle$$

und einschieben des Einheitsoperators $\int dx |x\rangle \langle x|$ ergibt

$$Z_K = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} dx e^{-p^2/2mkT} e^{-V(x)/kT} \underbrace{\langle p|x\rangle \langle x|p\rangle}_{=1}$$

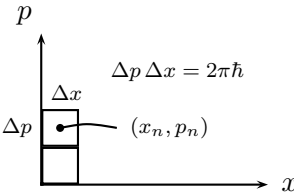
und damit

$$Z_K = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-H(p,x)/kT}$$

mit der klassischen Hamiltonfunktion

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) .$$

Interpretation: Der klassische Zustandsraum ist der sog. *Phasenraum* der Variablen x, p . Die Zustandssumme kann aufgefaßt werden als Summe über alle Volumenelemente der Größe $2\pi\hbar$ mit dem Boltzmanngewicht $e^{-E/kT}$:

$$Z_K = \sum_n e^{-H(p_n, x_n)/kT}$$


(Bohr-Sommerfeld-Quantisierung). Ersetzen der Summe durch ein Integral im Limes $\hbar \rightarrow 0$ ergibt den oben abgeleiteten Ausdruck.

Nach Ausführen der Impulsintegration ergibt sich:

$$Z_K = \frac{1}{\lambda_T} \int dx e^{-V(x)/kT}$$

mit

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{1/2} .$$

N identische Fermionen

Nun werden Systeme mit N identischen Fermionen in $D = 3$ Dimensionen mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}(\hat{r}_1 \dots \hat{r}_N)$$

betrachtet. Wir definieren zuerst als Basiszustände im N -Teilchen-Hilbertraum die antisymmetrisierten Impulseigenzustände

$$|\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N\rangle_F = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |\vec{p}_1\rangle \otimes |\vec{p}_2\rangle \otimes \dots \otimes |\vec{p}_N\rangle ,$$

die orthonormiert und vollständig sind:

$$\begin{aligned} {}_F \langle \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N | \vec{p}'_1 \dots \vec{p}'_N \rangle_F &= (2\pi\hbar)^{3N} \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}'_1) \dots \delta(\vec{p}_N - \vec{p}'_N) \\ \frac{1}{N!} \int \frac{d^3 p_1 \dots d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} |\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N\rangle_{FF} \langle \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N| &= \hat{1} . \end{aligned}$$

Bei der Definition des Einheitsoperators in Ortsdarstellung ist zu beachten, daß Zustände mit permutierten Koordinaten auf Grund der Symmetrieeigenschaften des Zustandsvektors miteinander zu identifizieren sind. Bei unbeschränkter Integration über die \vec{r}_i gilt also

$$\frac{1}{N!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N| = \hat{1}$$

wobei

$$|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle = |\vec{r}_1\rangle \otimes |\vec{r}_2\rangle \otimes \dots \otimes |\vec{r}_N\rangle .$$

Damit läßt sich Z_K analog zum Einteilchenfall schreiben als

$$\begin{aligned} Z_K &= \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i d^3 r_i}{(2\pi\hbar)^3} e^{-H(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\})/kT} \frac{1}{N!} \left| \langle \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N | \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N \rangle \right|^2 \\ &= \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i d^3 r_i}{(2\pi\hbar)^3} e^{-H(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\})/kT} \frac{1}{N!} , \end{aligned}$$

da

$$\left| \langle \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N | \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N \rangle \right|^2 = \left(\frac{1}{N!} \right)^2 \left[N! + (N-2)! e^{i(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} + \dots \right]^2 = 1$$

und Integrale über Phasenfaktoren von der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda_T/a_0)$ und damit vernachlässigbar sind.

Ausführen der Integrale gibt

$$\boxed{Z_K = \frac{1}{N!} \lambda_T^{-3N} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)/kT} .}$$

Die hier betrachtete klassische Näherung gilt für viele Gase und Flüssigkeiten (auch Festkörper bei nicht zu tiefen Temperaturen). Ausnahmen sind:

- flüssiges Helium
- spin-polarisierter Wasserstoff (flüssig)
- festes H₂, Helium, etc.
- Teilsysteme wie Elektronen und Phononen in Metallen, Phononen, etc.

4.7 Gleichverteilungssatz und Virialsatz

Gleichverteilungssatz

Aus der klassischen Zustandsfunktion in der kanonischen Gesamtheit folgt z.B. für ein Teilchen in einer Dimension:

$$\begin{aligned} \left\langle p \frac{\partial H(p, x)}{\partial p} \right\rangle &= \frac{1}{Z} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} p \frac{\partial H}{\partial p} e^{-H/kT} \\ &= \frac{1}{Z} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} (-kT) p \frac{\partial}{\partial p} \left[e^{-H/kT} \right] \\ &= kT \frac{1}{Z} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-H/kT} \end{aligned}$$

Wobei im letzten Schritt eine partielle Integration bezüglich p durchgeführt wurde. Wenn man nun noch in Betracht zieht, daß $Z = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-H/kT}$ ist, dann gilt:

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = kT$$

Für die übliche Impulsabhängigkeit der Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

folgt daraus

$$\frac{1}{2} \left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \langle H_{kin} \rangle = \frac{1}{2} kT .$$

Ebenso gilt

$$\left\langle x \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle = kT \quad (\text{sog. Virialsatz})$$

und damit speziell

$$\left\langle x \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = kT .$$

Für harmonisches Potential $V_h(x) \sim x^2$ folgt

$$\langle V_h \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Es gilt der **Gleichverteilungssatz**:

Jeder Freiheitsgrad, der in der Hamiltonfunktion quadratisch vorkommt, liefert einen Beitrag $\frac{1}{2}kT$ zur inneren Energie.

Für ein einatomiges ideales Gas in $D = 3$ mit

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

sind damit die Innere Energie und die Spezifische Wärme gegeben durch

$$\langle E \rangle = N \frac{3}{2} kT \quad , \quad C_V = N \frac{3}{2} k .$$

Für ein harmonisches Kristallgitter mit

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \vec{x}^2 \right)$$

ergeben sich die innere Energie und die Spezifische Wärme zu

$$\langle E \rangle = N 3kT \quad , \quad C_V = 3Nk \quad (\text{Dulong-Petit-Gesetz}) .$$

Quanteneffekte verkleinern i.a. diese Beiträge („Einfrieren von Freiheitsgraden“).

Virialsatz

Eine allgemeinere Form des Virialsatzes für wechselwirkende Systeme mit

$$H(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}) = H_{\text{kin}} + H_{\text{int}} + H_{\text{Wand}}$$

und

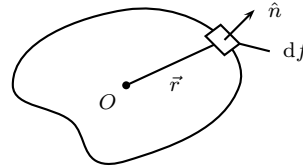
$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

läßt sich ebenfalls ableiten. Hierbei ist i.a. aber der Beitrag des Wandpotentials zu berücksichtigen, das die Teilchen im gegebenen Volumen einschließt,

$$H_{\text{Wand}} = \sum_i w(\vec{r}_i)$$

Die von den Teilchen auf die Wand ausgeübten Kräfte $-\vec{\nabla}_i w(\vec{r}_i)$ addieren sich zum *Druck* P , den die Wand ausübt. Es ergibt sich also für die Summe der Kräfte in einem Volumenelement ΔV mit dem Flächenelement df auf der Wand am Ort \vec{r} folgende Beziehung:

$$\sum_{i \in \Delta V} \vec{\nabla}_i w(\vec{r}_i) = \hat{n} P df$$



Damit erhält man

$$\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i w(\vec{r}_i) = P \oint \vec{r} \cdot \hat{n} df = P \int \text{div } \vec{r} d^3r = 3PV$$

Insgesamt ist also zunächst

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_{r_i} H \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla}_i v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle + 3PV = 3NkT$$

Benutzt man nun $\langle H_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2}NkT$ ergibt sich aufgelöst nach PV der **Virialsatz**:

$$PV = \frac{2}{3} \langle H_{\text{kin}} \rangle - \frac{1}{6} \sum_{i \neq j} \langle \vec{r}_{ij} \cdot \vec{\nabla}_i v(\vec{r}_{ij}) \rangle$$

wobei $\vec{r}_i - \vec{r}_j = \vec{r}_{ij}$. Dieser allgemeine *Virialsatz* ist auch für Quantensysteme gültig.

Zum Beweis betrachtet man eine isotrope Volumenänderung des Systems, und führt dimensionslose Observable \vec{x} ein durch

$$\vec{r} = L\vec{x} \quad \text{mit} \quad V = L^3$$

Der Hamiltonoperator ist dann

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{L^2} \vec{\nabla}_{\vec{x}_i}^2 + H_{\text{int}}(L\vec{x}_1, \dots, L\vec{x}_N) + H_{\text{Wand}}$$

wobei benutzt wurde, daß H_{Wand} unabhängig vom Volumen ist. Differentiation nach V ergibt

$$V \frac{\partial H}{\partial V} = \frac{L}{3} \frac{\partial H}{\partial L} = -\frac{2}{3} H_{\text{kin}} + \frac{1}{3} \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i H_{\text{int}}.$$

Bildet man davon den thermischen Mittelwert, so erhält man den Virialsatz, denn $\langle \frac{\partial H}{\partial V} \rangle = -P$.

4.8 Quantenkorrekturen zur klassischen Statistik

Die Berechnung der Quantenkorrekturen kann in Analogie zur *WKB-Näherung* der Quantenmechanik erfolgen. Dazu nützen wir die formale Ähnlichkeit des Zeitentwicklungsoperators und des Boltzmannoperators $e^{-H/kT}$ aus („imaginäre Zeit“ $\beta = 1/kT$).

Im Beispiel eines Teilchens in $D = 1$ ist zur Berechnung von Z_K das Matrixelement

$$\langle p | e^{-H/kT} | x \rangle$$

zu entwickeln nach Potenzen von \hbar , wobei $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ ist. Wir betrachten die Differentialgleichung

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \langle p | e^{-\beta H} | x \rangle = \langle p | e^{-\beta H} H | x \rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \langle p | e^{-\beta H} | x \rangle$$

die eine Art Schrödinger-Gleichung für imaginäre Zeiten β darstellt. Wir erinnern uns an den Ansatz für die quasiklassische Näherung der Wellenfunktion

$$\phi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} S(\vec{r}, t)}$$

und setzen an

$$\langle p | e^{-\beta H} | x \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} S(\vec{r}, \beta)}$$

Daraus folgt die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \frac{\hbar}{i} \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + V(x) \right] - \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \frac{1}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}$$

Der Potenzreihenansatz

$$S = S_0 + \frac{\hbar}{i} S_1 + \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 S_2 + \left(\frac{\hbar}{i} \right)^3 S_3 + \dots$$

ergibt die Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_0}{\partial \beta} &= 0 \\ \frac{\partial S_1}{\partial \beta} &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S_0}{\partial x} \right)^2 + V = \frac{p^2}{2m} + V = H \\ \frac{\partial S_2}{\partial \beta} &= \frac{1}{m} \frac{\partial S_0}{\partial x} \frac{\partial S_1}{\partial x} = \frac{p}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \beta \\ \frac{\partial S_3}{\partial \beta} &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S_1}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{m} \frac{\partial S_0}{\partial x} \frac{\partial S_2}{\partial x} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2 S_1}{\partial x^2} \\ &= \frac{\beta^2}{2m} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{p^2}{m} \right) \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right] - \frac{\beta}{2m} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Diese kann man nun nach den jeweiligen S_i auflösen. Wenn man beachtet, daß S_0 unabhängig von β ist, folgt für dieses:

$$S_0 = px \quad \text{da gilt} \quad \lim_{\beta \rightarrow 0} \langle p | e^{-\beta H} | x \rangle = e^{-ipx/\hbar}$$

Für die anderen folgt daraus:

$$\begin{aligned} S_1 &= H\beta \quad \text{mit} \quad S_1(0) = 0 \\ S_2 &= \frac{1}{2} \frac{p}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \beta^2 \\ S_3 &= \frac{\beta^3}{6m} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{p^2}{m} \right) \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right] - \frac{\beta^2}{4m} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Für die Zustandssumme erhält man damit ($\beta = 1/kT$):

$$\begin{aligned} Z_K &= \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} \langle p | e^{-\beta H} | x \rangle \langle x | p \rangle \\ &= \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} [S_0 + \frac{\hbar}{1} S_1 + (\frac{\hbar}{1})^2 S_2 + \dots]} e^{ipx/\hbar} \end{aligned}$$

mit $S_0 = px$ folgt $e^{-\frac{i}{\hbar} S_0} = e^{-ipx/\hbar}$ und somit kürzt sich die Exponentialfunktion heraus und übrig bleibt:

$$Z_K = \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} e^{-[S_1 + \frac{\hbar}{1} S_2 + (\frac{\hbar}{1})^2 S_3 + \dots]}$$

Nun setzt man $S_1 = H\beta$ ein und erhält mit $\beta = 1/kT$

$$Z_K = \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} e^{-H/kT} e^{i\hbar[S_2 + \frac{\hbar}{1} S_3 + \dots]}$$

Entwickeln der Exponentialfunktion ergibt:

$$e^{i\hbar[S_2 + \frac{\hbar}{1} S_3 + \dots]} \approx 1 - \frac{\hbar}{i} S_2 + \hbar^2 (S_3 - \frac{1}{2} S_2^2) + \dots$$

wobei zu beachten ist, daß $\langle S_2 \rangle_0 = 0$ da S_2 ungerade in p .

Freie Energie

Mit obigen Überlegungen zu Z_K läßt sich die *freie Energie* schreiben als:

$$F = F_0 - kT \ln(1 + \hbar^2 \langle S_3 - \frac{1}{2} S_2^2 \rangle_0 + \dots)$$

wobei F_0 die klassische freie Energie darstellt und $\langle \rangle_0$ den klassischen Mittelwert bezeichnet. Mit $\langle p^2 \rangle = mkT$ und $\langle \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \rangle = \frac{1}{kT} \langle \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \rangle$ ist

$$\langle S_3 \rangle = \left(\frac{1}{kT} \right)^3 \frac{1}{m} \left[\frac{1}{6} + \frac{1}{6} - \frac{1}{4} \right] \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right\rangle$$

und

$$\langle S_2^2 \rangle = \frac{1}{4m} \left(\frac{1}{kT} \right)^3 \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right\rangle.$$

Die erste Quantenkorrektur zur freien Energie ist damit gegeben durch

$$F = F_0 + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right\rangle = F_0 + \frac{1}{48\pi} \left(\frac{\lambda_T}{r_0} \right)^2 \frac{\langle V^2 \rangle}{kT}$$

wobei in der letzten Gleichung folgende Definition für die Reichweite des Potentials

$$r_0 = \sqrt{\frac{\langle V^2 \rangle}{\left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right\rangle}}$$

eingeführt wurde.

Für ein Vielteilchensystem ergibt sich analog:

$$F = F_0 + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{\nabla}_i V)^2 \right\rangle$$

Beiträge mit ungeraden Potenzen ab \hbar^3 ergeben sich aber noch zusätzlich durch die Identität der Teilchen: „Austauschbeiträge“. Wir werden später den führenden Beitrag berechnen.

4.9 Klassische Zustandsfunktion

Die im vorletzten Abschnitt durchgeführte Grenzwertbildung läßt sich formal auch auffassen als Limes $\hbar \rightarrow 0$ bei festem T , etc. . Damit läßt sich nun der Erwartungswert einer Observablen X in einem beliebigen Zustand, charakterisiert durch den Zustandsoperator \hat{W} , darstellen.

- Für ein Teilchen ist

$$\hat{X} = X(\hat{p}, \hat{x}) \quad , \quad \hat{W} = W(\hat{p}, \hat{x}) .$$

Wir ordnen nun in \hat{X} alle Impulsoperatoren \hat{p} nach links, alle \hat{x} -Operatoren nach rechts

$$\hat{X} \rightarrow \hat{X}_{px} = \hat{X} [1 + \mathcal{O}(\hbar)] ,$$

da die Korrekturen von der Kommutatorrelation $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$ verursacht werden. Für \hat{W} wählen wir die umgekehrte Ordnung:

$$\hat{W} = \hat{W}_{xp} [1 + \mathcal{O}(\hbar)] .$$

Für den Mittelwert von X gilt also im Limes $\hbar \rightarrow 0$

$$\langle X \rangle = \text{Tr} (\hat{X} \hat{W}) = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p | \hat{X} | x \rangle \langle x | \hat{W} | p \rangle = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} X(p, x) W(p, x) ,$$

wobei $X(p, x)$ dadurch entsteht, daß in $\hat{X}(\hat{p}, \hat{x})$ die Operatoren \hat{p}, \hat{x} durch ihre Eigenwerte ersetzt werden, usw., denn $\langle p | X_{px} | x \rangle = X(p, x)$, etc. .

- Die Zustandsfunktion

$$\frac{W(p, x)}{2\pi\hbar} \equiv w(p, x)$$

läßt sich deuten als die Dichte der Punkte im Phasenraum für den gegebenen Zustand. Dies ist gleich der relativen Häufigkeit, mit der der Zustand (p, x) des Systems in der betrachteten Gesamtheit auftritt. Mittelwerte sind damit definiert als:

$$\langle X \rangle = \int dp dx w(p, x) X(p, x) .$$

- Für Systeme von N identischen Teilchen definiert man analog die Zustandsfunktion

$$w(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{W(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{x}_i\})}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}$$

als relative Häufigkeit pro Volumenelement $d^{3N}p d^{3N}x$.

Es ist auch hier nützlich, verkürzte Zustandsfunktionen einzuführen. Die Boltzmann'sche Verteilungsfunktion $f(\vec{p}, \vec{x})$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen mit Impuls \vec{p} am Ort \vec{r} zu finden

$$f(\vec{p}, \vec{x}) = \int d^{3N}p d^{3N}x w(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta(\vec{x} - \vec{x}_i)$$

Im Gleichgewichtszustand der kanonischen Gesamtheit ist

$$w(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{x}_i\}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \frac{1}{Z_K} e^{-H(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{x}_i\})/kT}$$

und damit mit $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V$

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = N \lambda_T^{-3} e^{-p^2/(2mkT)} \frac{\int d^3r_2 \dots d^3r_N \exp[-V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)/kT]}{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \exp[-V/kT]}$$

Und für ein Gas unabhängiger Teilchen mit $H = \sum_i (\frac{p_i^2}{2m} + u(r_i))$ folgt

$$f(\vec{p}, \vec{x}) = N \lambda_T^{-3} \frac{\exp[-(\frac{p^2}{2m} + u(\vec{r}))/kT]}{\int d^3r \exp[-u(\vec{r})/kT]}$$

Die Teilchendichte bzw. Teilchenstromdichte ergibt sich aus

$$n(\vec{r}) = \int d^3p f(\vec{p}, \vec{x})$$

$$\vec{j}(\vec{r}) = \int d^3p \frac{\vec{p}}{m} f(\vec{p}, \vec{x}) .$$

4.10 Zeitliche Entwicklung der klassischen Zustandsfunktion

Die zeitliche Entwicklung eines klassischen Systems wird durch die Newton'schen Bewegungsgleichungen gegeben. Für die Beschreibung der Bewegung im Phasenraum ist die Hamilton'sche Formulierung geeignet:

Für ein Teilchen in einer Dimension gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} p(t) = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial t} x(t) = \frac{\partial H}{\partial p}$$

mit der Hamiltonfunktion $H(p, x)$. Die zeitliche Entwicklung eines reinen Zustands, mit Zustandsfunktion

$$w(p, x; t_0) = \delta(p - p_0) \delta(x - x_0)$$

(Teilchen am Ort x_0 mit Impuls p_0 zur Zeit t_0) ist damit gegeben durch

$$w(p, x; t) = \delta(p - p(t)) \delta(x - x(t))$$

und erfüllt die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} w(p, x; t) &= \left[-\frac{\partial p(t)}{\partial t} \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\partial x(t)}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \right] w(p, x; t) \\ &= \left[\frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial x} \right] w(p, x; t) \\ &= -\{H, w\}, \end{aligned}$$

wobei die Poissonklammer eingeführt wurde als

$$\{A, B\} = \left(\frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p} \right).$$

Für ein System von N Teilchen in $D = 3$ Dimensionen gilt entsprechend

$$\frac{\partial}{\partial t} w(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = -\{H, w\}$$

wobei

$$\{H, w\} = \sum_{i=1}^N \left[\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} w - \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} w \right].$$

Zeitliche Bewegung im Phasenraum

Jedes klassische System kann durch einen Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum dargestellt werden.

Eine statistische Gesamtheit von Systemen wird durch die Punktdichte $w(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\})$ im Phasenraum repräsentiert. Da die Zahl der Punkte (= Zahl der Kopien des Systems) fest gegeben ist, gilt ein *Erhaltungssatz*:

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 x_i w(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = 1$$

Die lokale Form dieses Erhaltungssatzes ergibt sich aus der Bewegungsgleichung für w :

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{V}w) = 0} \quad \text{Liouville}$$

Hierfür wurde die lokale *Strömungsgeschwindigkeit* im Phasenraum

$$\begin{aligned} \vec{V} &= \left(\frac{\partial \vec{p}_1}{\partial t} \cdots \frac{\partial \vec{p}_N}{\partial t}; \frac{\partial \vec{r}_1}{\partial t} \cdots \frac{\partial \vec{r}_N}{\partial t} \right) \\ &= (-\vec{\nabla}_{\vec{r}_1} H \dots - \vec{\nabla}_{\vec{r}_N} H; \vec{\nabla}_{\vec{p}_1} H \dots \vec{\nabla}_{\vec{p}_N} H) \end{aligned}$$

definiert. $\vec{j} = \vec{V}w$ ist die Punktstromdichte im Phasenraum. Die Liouville-Gleichung läßt sich leicht beweisen:

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\vec{V}w) &= \sum_{i=1}^N \left[\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} (-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H w) + \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H w) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \left[-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} w + \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} w \right] \\ &= \{H, w\} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Wegen $\operatorname{div} \vec{V} = 0$ ist das „Phasenraumgas“ *inkompressibel* und es gilt

$$\frac{d}{dt} w = \frac{\partial w}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \operatorname{grad}) w = 0,$$

d.h. die totale Zeitableitung von w verschwindet, die Phasenraumdichte bleibt entlang einer Phasenraumtrajektorie konstant.

Die Bewegungsgleichung für die Boltzmann'sche Verteilungsfunktion

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^2 x_i \rho(\vec{p}, \vec{r}) w(\vec{p}, \vec{r})$$

ergibt sich durch Multiplikation der Gleichung $\frac{\partial}{\partial t} w = -\{H, w\}$ mit

$$\varrho(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

und Spurbildung:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{p}, \vec{r}, t) = \int \prod_j d^3 p_j d^3 r_j \sum_i \left[-\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} w + \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} w \right] \varrho(\vec{p}, \vec{r})$$

Mit der Hamiltonfunktion

$$H(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}) = \sum_i \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + u(\vec{r}_i) \right] + V(\{\vec{r}_i\})$$

und deren Ableitungen

$$\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad ; \quad \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} u(\vec{r}_i) + \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V \equiv -\vec{F}_i$$

erhält man die *Boltzmann-Gleichung*

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = I$$

($\vec{F} = \vec{\nabla} u$ im Grenzfall Dichte $\rightarrow 0$, siehe unten) Dabei wurde benutzt, daß „Oberflächen-terme“ der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \frac{p_{1x}}{m} \frac{\partial}{\partial x_1} w = \frac{p_{1x}}{m} [w(x_1 = \infty) - w(x_1 = -\infty)] = 0$$

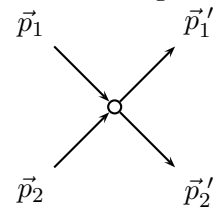
verschwinden und außerdem

$$\int \left(\frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} w \right) \varrho = - \int \left(\frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \varrho \right) w = \int \frac{\vec{p}_i}{m} \cdot (\vec{\nabla}_{\vec{r}} \varrho) w \rightarrow \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f$$

sowie

$$\begin{aligned} \int \sum_i \vec{F}_i \cdot (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} w) \varrho &= - \int \sum_i \vec{F}_i \cdot (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} \varrho) \\ &= \vec{\varrho}_p \int \sum_i \vec{F}_i \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) w \\ &= \vec{F} \cdot \vec{\varrho}_p f + \underbrace{\vec{\varrho} \int \sum_i (\vec{F}_i - \vec{F}) \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) w}_{-I + \Delta \vec{F} \cdot \vec{\varrho}_p f} \end{aligned}$$

gilt. Der Beitrag I der rechten Seite verschwindet, wenn die Wechselwirkung V gegen null geht. In einfachen Fällen läßt sich I als „Stoßintegral“ darstellen, das die Änderung der Verteilungsfunktion durch Stöße der Teilchen beschreibt. Für Zweierstöße gilt z.B.

$$I = - \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 Q(\vec{p}, \vec{p}_2, \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \left[f(\vec{p}, \vec{r}, t) f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) - f(\vec{p}'_1, \vec{r}, t) f(\vec{p}'_2, \vec{r}, t) \right]$$


Im elementaren Stoßprozeß ist i.a. die Energie und auch der Impuls erhalten, so daß

$$Q(p, p_2; p'_1, p'_2) = \overline{Q} \delta(\epsilon_p + \epsilon_{p_2} - \epsilon_{p'_1} - \epsilon_{p'_2}) \delta^3(\vec{p} + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2)$$

weiter gilt $Q \geq 0$ und $Q(pp_2; p'_1 p'_2) = Q(p_2 p; p'_1 p'_2) = Q(p'_1 p'_2, pp_2)$

Im Gleichgewichtszustand ohne äußere Felder ist

$$f(\vec{p}, \vec{r}, t) = f(\epsilon_p)$$

und damit muß $I = 0$ sein. Daraus folgt

$$\begin{aligned} & \left[f(\epsilon_p) f(\epsilon_{p_2}) - f(\epsilon_{p'_1}) f(\epsilon_{p'_2}) \right] \delta(\epsilon_p + \epsilon_{p_2} - \epsilon_{p'_1} - \epsilon_{p'_2}) \delta^3(\vec{p} + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2) \\ &= f(\epsilon_{p'_1}) f(\epsilon_{p'_2}) \left\{ \exp[\ln f(\epsilon_p) + \ln f(\epsilon_{p_2}) - \ln f(\epsilon_{p'_1}) - \ln f(\epsilon_{p'_2})] - 1 \right\} \\ & \quad \times \delta(\epsilon_p + \epsilon_{p_2} - \epsilon_{p'_1} - \epsilon_{p'_2}) \delta^3(\vec{p} + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2) \\ & \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

ist erfüllt für

$$\ln f(\epsilon_p) = a + b\epsilon_p + \vec{c} \cdot \vec{p} \quad \text{d.h.} \quad f(\epsilon_p) = c e^{-\frac{(\vec{p}-m\vec{u})^2}{2mkT}}$$

wobei $b = -1/kT$ gesetzt wurde. Die Überlegung zeigt, daß $I = 0$ für eine größere Klasse von f 's gilt, nämlich

$$f^l(\epsilon_p) = \exp \left\{ \left[-(\vec{p} - m\vec{u}(\vec{r}, t))^2 + \mu(\vec{r}, t) \right] / kT(\vec{r}, t) \right\}$$

die ein sog. *lokales* Gleichgewicht charakterisieren. Hier ist \vec{u} die lokale Strömungsgeschwindigkeit. Der Übergang vom lokalen zum globalen Gleichgewicht erfolgt dann über Strömungsprozesse und nicht durch mikroskopische Stoßprozesse.

Eng verknüpft mit der Existenz von lokalen Gleichgewichtszuständen sind die *Erhaltungssätze* für

$$\begin{aligned} \text{Teilchendichte} \quad n(\vec{r}) &= \int d^3p f(\vec{p}, \vec{r}) \\ \text{Impulsdichte} \quad \vec{g}(\vec{r}) &= \int d^3p \vec{p} f(\vec{p}, \vec{r}) = m\vec{j}(\vec{r}, t) \\ \text{Energiedichte} \quad \epsilon(\vec{r}) &= \int d^3p \epsilon_p f(\vec{p}, \vec{r}) \end{aligned}$$

Sie ergeben sich durch Multiplikation der Boltzmann-Gleichung mit $(1, \vec{p}, \epsilon_p)$ und Integration über \vec{p} :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}) + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \int d^3p \vec{v}_p f(\vec{p}, \vec{r}) + \int d^3p \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f(\vec{p}, \vec{r}) = \int d^3p I.$$

Wegen

$$\vec{F} \cdot \int d^3p \vec{\nabla}_{\vec{p}} f(\vec{p}, \vec{r}) = 0 \quad (\text{aufgrund von } f \rightarrow 0 \text{ für } |\vec{p}| \rightarrow \infty)$$

und

$$\int d^3p x_p I = 0 \quad \text{mit } x_p = 1 \text{ oder } \vec{p}, \text{ oder } \epsilon_p$$

ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}) + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j}(\vec{r}) &= 0 && \text{Kontinuitätsgleichung} \\ \frac{\partial}{\partial t} \vec{g}(\vec{r}) + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\Pi}(\vec{r}) &= \vec{F} n(\vec{r}, t) && \text{Impulserhaltung} \\ \frac{\partial}{\partial t} \epsilon(\vec{r}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\epsilon &= \vec{F} \cdot \vec{g} / m && \text{Energieerhaltung} \end{aligned}$$

Hierbei wurden definiert:

$$\begin{aligned} \text{Spannungstensor:} \quad \Pi_{ij}(\vec{r}) &= \int d^3p \frac{p_i p_j}{m} f(\vec{p}, \vec{r}) \\ \text{Energiestromdichte:} \quad \vec{j}_\epsilon &= \int d^3p \frac{\vec{p}}{m} \epsilon_p f(\vec{p}, \vec{r}) ; \end{aligned}$$

Da das Stoßintegral ein komplizierter Integraloperator ist, der nicht exakt verarbeitet werden kann, verwendet man oft die sog. Relaxationszeitnäherung für das Stoßintegral I :

$$I = -\frac{1}{\tau} \left[f(\vec{p}, \vec{r}, t) - f^\ell(\vec{p}, \vec{r}, t) \right]$$

Boltzmann verwendete seine berühmte Gleichung auch um zu zeigen, daß die „Entropie“, definiert als

$$\mathcal{H}(t) = \int d^3p d^3r f(\vec{p}, \vec{r}, t) \ln \frac{1}{f(\vec{p}, \vec{r}, t)}$$

niemals abnimmt, das sog. \mathcal{H} -Theorem.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathcal{H} &= \int d^3p d^3r \frac{d}{dt} \left[f(\vec{p}, \vec{r}, t) \ln \frac{1}{f(\vec{p}, \vec{r}, t)} \right] \\ &= \int d^3p d^3r \frac{df}{dt} \left[\ln \frac{1}{f} - f \right] \\ &= \int d^3p d^3r \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoß}} \left[\ln \frac{1}{f} - f \right] \\ &= + \int d^3r \int d^3p d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 Q(\vec{p}, \vec{p}_2, \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \frac{1}{4} \ln \frac{f f_2}{f'_1 f'_2} (f f_2 - f'_1 f'_2) \\ &= \frac{1}{4} \int d^3r \int d^3p \dots d^3p'_2 Q \ln \frac{f f_2}{f'_1 f'_2} \underbrace{\left(\frac{f f_2}{f'_1 f'_2} - 1 \right)}_{\geq \ln(f f_2 / f'_1 f'_2)} f'_1 f'_2 \\ &\geq \int d^3r \int d^3p \dots d^3p'_2 Q \left(\ln \frac{f f_2}{f'_1 f'_2} \right)^2 f'_1 f'_2 \geq 0 , \end{aligned}$$

wobei die Positivität und Symmetrie von Q benutzt wurden.

Auch wurde $\int d^3p d^3r \frac{p}{m} \cdot \vec{p} \left[f \ln \frac{1}{f} \right] = 0$, etc. benützt.

Bemerkung: Man kann zeigen, daß $\mathcal{H} = S$ im stoßdominierten (hydrodynamischen) Bereich gilt.