
Theorie F: Statistische Physik

P. Wölffe

Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Universität Karlsruhe

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

Vorlesung SS 2001

Ausarbeitung: *Daniel Hermann* und *Meikel Frank*

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
1 Thermodynamik	5
2 Grundlagen der Statistischen Physik	15
3 Ideale Systeme	27
4 Aufbau der Statistischen Physik	55
5 Reale Systeme im thermodyn. Gleichgewicht und Phasenübergänge	82
6 Thermodynamische Systeme außerhalb des Gleichgewichts	117

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-“ Mittlung läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen zeigen. Die Definition der Mittlung für gegebene Bedingungen (Energie fest; Temperatur fest; etc.) läßt sich relativ einfach ableiten. Die mathematische Durchführung der Mittlung 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.
- (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 Polarisierung $\vec{P}$, 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

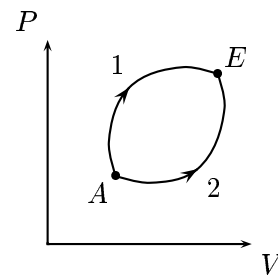
- (i) aufgenommener Wärmemenge δQ
- (ii) geleisteter äußerer Arbeit δW
- (iii) Änderungen der Teilchenzahl dN

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

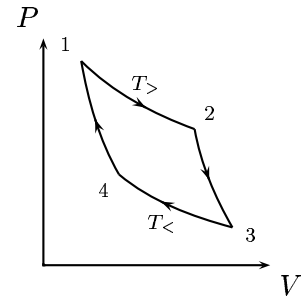
- (i) eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.
- (ii) eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren Wärmespeicher abgegeben wird.

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: Kreisprozeß mit 4 Stufen (ideales Gas)

- a) isotherme Expansion bei $T = T_>$ ($1 \rightarrow 2$)
- b) adiabatische Expansion ($2 \rightarrow 3$)
- c) isotherme Kompression bei $T = T_< < T_>$ ($3 \rightarrow 4$)
- d) adiabatische Kompression ($4 \rightarrow 1$)



Reversible Prozesse: Umlaufsinn umkehrbar!

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

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

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

Wirkungsgrad einer thermodynamischen Maschine

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

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

- Carnotmaschine ist effektivste Wärmekraftmaschine

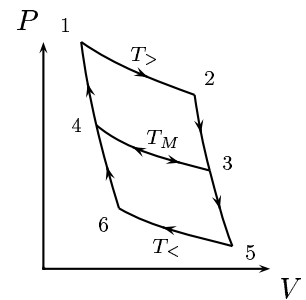
Beweis: Gegeben sei eine Wärmekraftmaschine A und eine Carnot-Maschine B mit $\eta_A > \eta_B$. Benutzung von B als Kühlmaschine würde Wärme von $T_<$ nach $T_>$ transferieren $\rightarrow$ Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

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

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

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 .

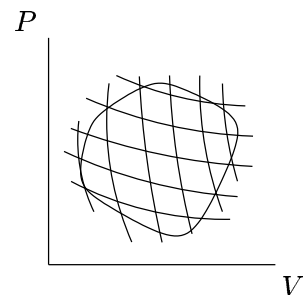
(Das so definierte T stimmt mit $T = PV/nR$ der Zustandsgleichung des idealen Gases überein, denn der Wirkungsgrad einer Carnotmaschine mit idealem Gas als Arbeitssubstanz ist gerade $\eta = 1 - T_</T_>$)

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 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:

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

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

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 quasistatischer 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

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

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“

$$\boxed{TS = U + PV - \mu N}$$

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

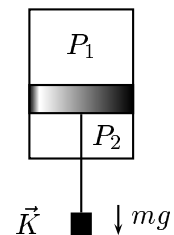
Die Zustandsfunktion *Innere Energie* U kann als thermodynamisches Potential aufgefaßt werden, denn sie beschreibt die Eigenschaft eines thermodynamischen Systems, *potentielle Energie* zu speichern.

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

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

⇒ Im Gleichgewichtszustand ist U minimal

Beziehungen zwischen thermodynamischen Ableitungen

Aus

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

folgt

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

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:

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

- **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 konstantem 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 konstantem 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 konstantem 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:

$$\begin{aligned}C_V &\equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} > 0 \\ C_P &\equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P > 0\end{aligned}$$

Bemerkung: Stabilität (2. Hauptsatz) erfordert $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} < 0$, etc. . Somit sind F und G konkave Funktionen von T .

Mechanische Responsefunktionen

- **Änderung der Volumens bei Druckänderung:**

Kompressibilität κ , isotherm oder adiabatisch:

$$\begin{aligned}\kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T > 0 \\ \kappa_S &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S > 0\end{aligned}$$

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 Grenzfalle $V \rightarrow \infty$. 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

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

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,

V

V_1	V_1
V_1	V_1

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

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
- (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, ..., 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

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

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

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

Damit ist der *allgemeine Entropieausdruck*:

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

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 $S_{\max} - S$:

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

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:

$$k \simeq 1.38 \cdot 10^{16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$$

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 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.

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

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

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

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*

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

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:

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

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

$$dS = \frac{1}{T} \sum_n E_n dW_K(n)$$

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:

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

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

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

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

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

Beispiel: Änderung des Volumens: $da = dV$

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

mit der Definition für den Druck

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

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. Der auf die Wand ausgeübte Druck (= Kraft/Fläche) ist

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

wobei F die Wandfläche ist.

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 von

$$S_G(W_n, \lambda, \eta, \xi) = \sum_n \left[-kW(n) \ln(W(n)) + \lambda W(n) + \eta E_n W(n) + \xi N_n W(n) \right] - \lambda - \eta \langle E \rangle - \xi \langle N \rangle$$

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 $\exp(\mu/kT)$ = 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:

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

Abgeschlossenes System

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

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

Also ist die Anzahl der möglichen Zustände

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

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

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

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

$$\langle s_1 s_2 \rangle = \sum_n (s_1 s_2)_n \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{4} \frac{\Omega_{\uparrow\uparrow} + \Omega_{\downarrow\downarrow} - 2\Omega_{\uparrow\downarrow}}{\Omega(N, m)} = \frac{1}{4} \frac{m^2 - N}{N(N-1)}$$

$$\left(\text{z.B. } \frac{\Omega_{\uparrow\uparrow}}{\Omega} = \frac{\Omega(N-2, m-2)}{\Omega(N, m)} = \frac{\frac{N+m}{2} \frac{N+m-2}{2}}{N(N-1)}, \text{ etc. } \right)$$

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 Zustandsfunktion

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

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.

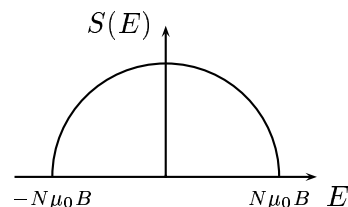
3.2 Thermodynamik des Spin-Modells

In der mikrokanonischen Gesamtheit ergibt sich für die Entropie

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

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

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

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

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

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

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

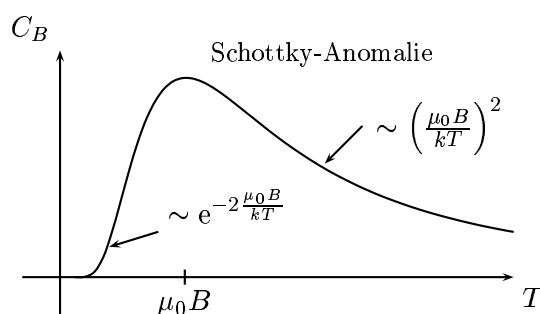


Abbildung 3.1: spezifische Wärme in der kanonischen Gesamtheit

wobei die letzte Gleichung auch direkt durch Mittelung des mikroskopischen Ausdrucks für M , $M = 2\mu_0 \sum_i s_i$, folgt.

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 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 Boltzmannngas

Die bisher betrachteten Systeme aus räumlich lokalisierten Spins bzw. Oszillatoren beschreiben 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

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

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

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

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

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

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) **Chemisches Potential:**

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

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_K^0 durch die ersten Terme der Summe ersetzt werden

$$Z_K^0 = 1 + 2e^{-\pi\Delta/kT} + \dots$$

und man erhält

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

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 $D = 3$)

$$\begin{aligned} f(\vec{p}) d^3p &= \sum_n \delta_{\vec{p}, \vec{p}_n} W_K = \frac{1}{(Z_K^0)^3} e^{-\vec{p}^2/2mkT} \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 d^3p \\ f(\vec{p}) &= (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\vec{p}^2/2mkT} \end{aligned}$$

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 halbzahigen Spin: $S = 1/2, 3/2, \dots$
- Bosonen ganzzahigen 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

$$\begin{aligned} \hat{H} |\{n_\lambda\}\rangle &= E(\{n_\lambda\}) |\{n_\lambda\}\rangle \\ E(\{n_\lambda\}) &= \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} n_{\lambda} . \end{aligned}$$

3.6 Das ideale Fermigas

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

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

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 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

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

erhält man die Zustandssumme

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

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

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

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

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

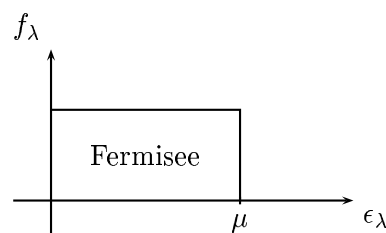
und man erhält

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

Grenzfall $T = 0$

Im Grundzustand sind die Einteilchenzustände bis zur Grenzenenergie $\mu(T = 0) \equiv \epsilon_F$ (*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

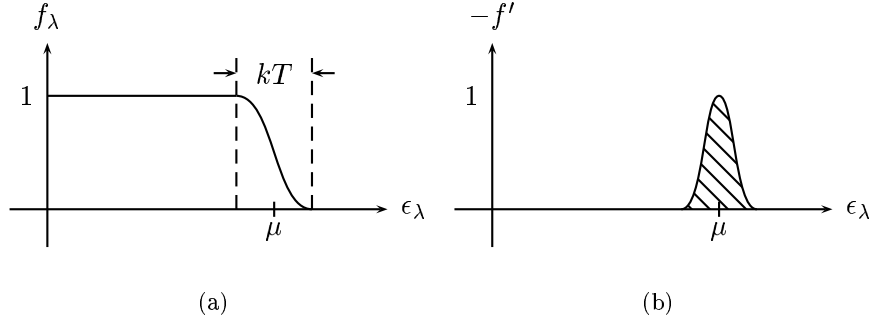


Abbildung 3.2: Fermifunktion und ihre Ableitung

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

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

vorgenommen werden. Hier wurde (für eine Spinprojektion) 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

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

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

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

- **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

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

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

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 Spinentartung, $s = 1/2$) 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

$$n = \frac{N}{V} = 2 \frac{1}{V} \sum_{\lambda} f(\epsilon_\lambda - \mu) = 2 \int d\epsilon N(\epsilon) e^{-(\epsilon - \mu)/kT}$$

(Der Faktor 2 berücksichtigt den Spin). Freie Fermionen mit Masse m haben in drei Dimensionen die Zustandsdichte

$$N(\epsilon) = \frac{\sqrt{2m^3}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon} =: C_3 \sqrt{\epsilon}.$$

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

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

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

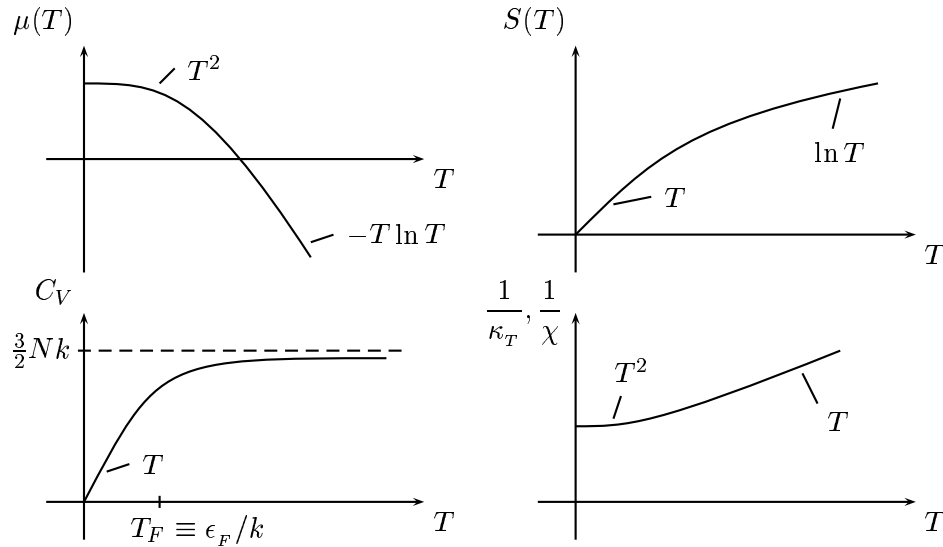


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit von μ, S, C_V und κ_T bzw. χ für das ideale Fermigas

- 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:

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

- 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

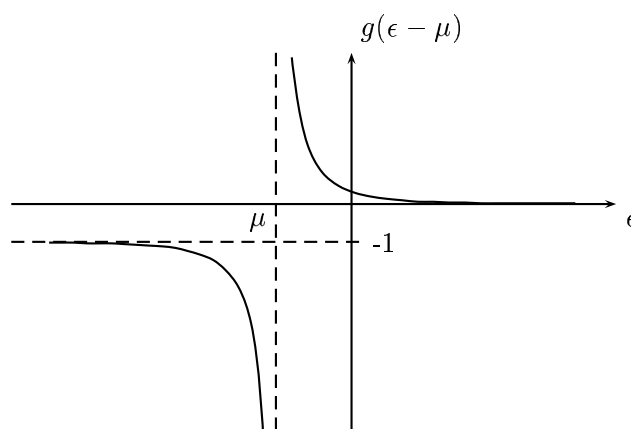


Abbildung 3.4: Bose-Einstein-Verteilung

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

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 , $D = 3$):

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

wobei

$$\begin{aligned} a_0 &= n^{-1/3} && \text{mittlerer Teilchenabstand} \\ \lambda(T) &= \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{1/2} && \text{thermische deBroglie-Wellenlänge} . \end{aligned}$$

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

Wir machen den Ansatz

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

In $D = 3$ Dimensionen ist die Zustandsdichte $N(\epsilon) = C_3 \sqrt{\epsilon}$ 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

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

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

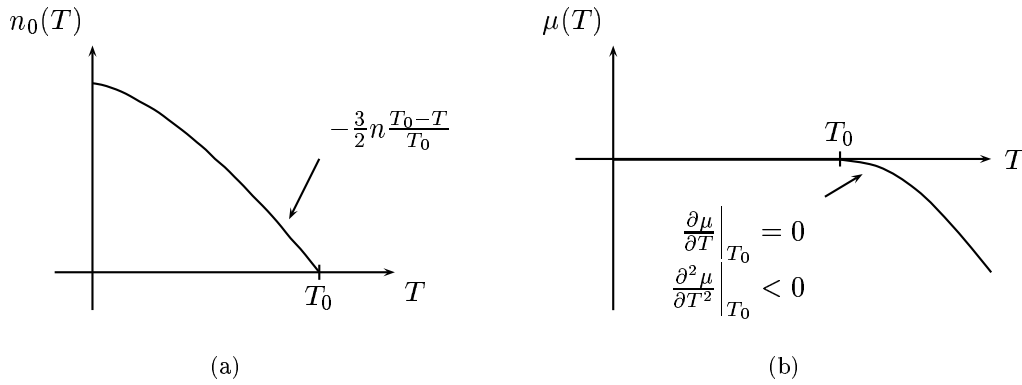
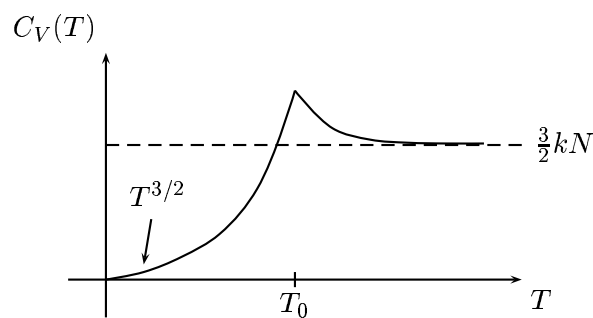


Abbildung 3.5: Besetzung des Grundzustandes $n_0(T)$ und chemisches Potential $\mu(T)$

- 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

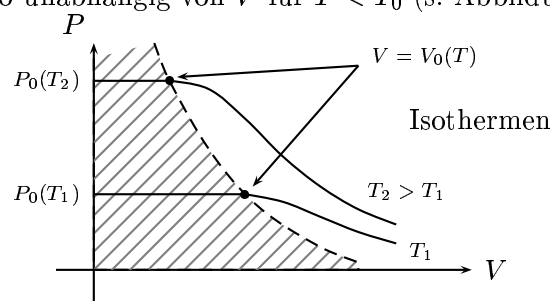
$$S \propto T^{3/2} \quad , \quad T \rightarrow 0$$

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

- Druck:

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

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. 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:

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

2. 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 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

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

Beispiele:

1. Quantisiertes elektromagnetisches Feld:

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

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

Für festes $\vec{k}$ beschreibt die Wellengleichung einen harmonischen Oszillator mit Frequenz $\omega_k = c|\vec{k}|$:

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

Quantisierung:

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

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: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, $\vec{k} \in 1. \text{ Brillouinzone}$

Polarisation: $\hat{e}$

eventuell weitere innere Quantenzahlen

Energie:

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

wobei hier c die Schallgeschwindigkeit und a die Gitterkonstante ist.

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

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

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. Für das große Potential folgt:

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

Daraus ergeben sich

- spezifische Wärme:

$$C_V = 12\gamma V T^3$$

- Strahlungsdruck:

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

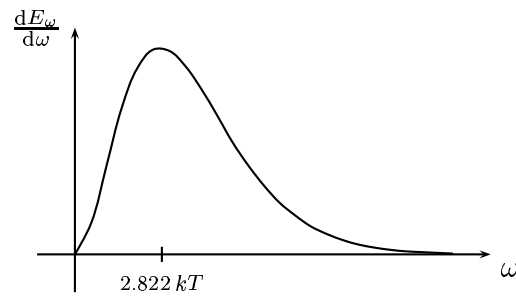


Abbildung 3.8: Planck'sches Strahlungsgesetz

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 $\hbar \omega_M = 2.822 kT$.

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* $|\psi_i\rangle$ 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 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

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

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:

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

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 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

$$p(X) = \frac{1}{2} \text{Tr} (\delta(X - \hat{X}) \hat{W} + \hat{W} \delta(X - \hat{X})) ,$$

wobei $p(X)$ reell, aber nicht unbedingt positiv 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

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

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*

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

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 Mittelwert eines zeitabhängigen Operators $\hat{X}(t)$ 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 = \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:

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

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:

$$\hat{p}(t) = \hat{p}_1 \cos(\lambda t) + \hat{p}_2 \sin(\lambda t) \quad , \quad \text{etc.}$$

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:

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

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 $W(n)$ 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* $W(n) = 0$ oder $W(n) = 1$.

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 Entropiefunktionals 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:

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

und mit

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

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“

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

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:

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

Erste Ordnung Störungstheorie

- Zustandssumme:

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

- 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:

$$gF_1 = -kT \frac{gZ_1}{Z_0} = g\langle \hat{V} \rangle_0$$

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 $F(g)$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial g} &= -kT \frac{\partial}{\partial g} \ln \operatorname{Tr} e^{-(\hat{H}_0 + g\hat{V})/kT} \\
 &= \frac{1}{Z} \operatorname{Tr} \left[\hat{V} e^{-(\hat{H}_0 + g\hat{V})/kT} \right] \\
 &= \operatorname{Tr}(\hat{V}\hat{W}) = \sum_0^\infty g^n \operatorname{Tr}(\hat{V}\hat{W}_n)
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} F(g) &= F_0 + \sum_0^\infty \frac{g^{n+1}}{n+1} \text{Tr}(\hat{V} \hat{W}_n) \\ &= F_0 + g \text{Tr}(\hat{V} \hat{W}_0) + \frac{g^2}{2} \text{Tr}(\hat{V} \hat{W}_1) + \dots \end{aligned}$$

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

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

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.

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

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 Feldes (Molekularfeld): Wechselwirkung wird näherungsweise durch Einteilchenpotential beschrieben:

$$\hat{U} \longrightarrow \hat{U}_{\text{eff}} = \hat{U} + \hat{U}_{\text{SF}}$$

Damit ergibt sich die Näherung für den Zustandsoperator

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

$\hat{U}_{\text{SF}}$ 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

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

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,

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

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

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

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

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

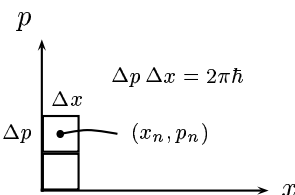
und damit

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

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 Boltzmannngewicht $e^{-E/kT}$:

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


(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 wieder als Basiszustände im N -Teilchen-Hilbertraum die Impulseigenzustände

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

die orthonormiert und vollständig sind:

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

Analog werden die Ortseigenzustände definiert:

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

Damit läßt sich Z_K analog zum Einteilchenfall schreiben als

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

da

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

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

Ausführen der Integrale gibt

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

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

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

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

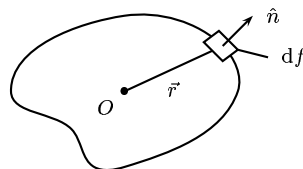
$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

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

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

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

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

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.

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 Matricelement

$$\langle p | e^{-H/kT} | x \rangle$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_0}{\partial \beta} &= 0 \\ \frac{\partial S_1}{\partial \beta} &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S_0}{\partial x} \right)^2 + V = \frac{p^2}{m} + V \\ \frac{\partial S_2}{\partial \beta} &= \frac{1}{m} \frac{\partial S_0}{\partial x} \frac{\partial S_1}{\partial x} = \frac{p}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \beta \\ \frac{\partial S_3}{\partial \beta} &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S_1}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{m} \frac{\partial S_0}{\partial x} \frac{\partial S_2}{\partial x} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2 S_1}{\partial x^2} \\ &= \frac{\beta^2}{2m} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{p}{m} \right)^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right] - \frac{\beta}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} S_1 &= H\beta \quad \text{mit} \quad S_1(0) = 0 \\ S_2 &= \frac{1}{2} \frac{p}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \beta^2 \\ S_3 &= \frac{\beta^3}{6m} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right] + \left(\frac{p^2}{m} \right) \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\beta^2}{4m} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Für die Zustandssumme erhält man damit ($\beta = 1/kT$):

$$\begin{aligned} Z_K &= \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p | e^{-\beta H} | x \rangle \langle x | p \rangle \\ &= \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} [S_0 + \frac{\hbar}{i} S_1 + \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 S_2 + \dots]} e^{ipx/\hbar} \end{aligned}$$

mit $S_0 = px$ folgt $e^{-\frac{i}{\hbar} S_0} = e^{-ipx/\hbar}$ und somit kürzt sich die Exponentialfunktion heraus und übrig bleibt:

$$Z_K = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-[S_1 + \frac{\hbar}{i} S_2 + \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 S_3 + \dots]}$$

Nun setzt man $S_1 = H\beta$ ein und erhält mit $\beta = 1/kT$

$$Z_K = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-H/kT} e^{i\hbar[S_2 + \frac{\hbar}{1}S_3 + \dots]}$$

Entwickeln der Exponentialfunktion ergibt:

$$e^{i\hbar[S_2 + \frac{\hbar}{1}S_3 + \dots]} \approx 1 - \frac{\hbar}{1}S_2 + \hbar^2(S_3 - \frac{1}{2}S_2^2) + \dots$$

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 $\langle \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \rangle = \frac{1}{kT} \langle (\frac{\partial V}{\partial x})^2 \rangle$ ist

$$\langle S_3 \rangle = \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \frac{1}{m} \left[\frac{1}{6} + \frac{1}{6} - \frac{1}{4}\right] \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 \right\rangle$$

und

$$\langle S_2^2 \rangle = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 \right\rangle.$$

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

$$r_0 = \sqrt{\frac{\langle V^2 \rangle}{\langle (\frac{\partial V}{\partial x})^2 \rangle}}$$

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

$$w(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{W(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\})}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}$$

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

$$f(\vec{p}, \vec{x}) = \int d^{3N}p d^{3N}x w(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta(\vec{x} - \vec{r}_i)$$

Im Gleichgewichtszustand der kanonischen Gesamtheit ist

$$w(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{x}_i\}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N! Z_K} e^{-H(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{x}_i\})/kT}$$

und damit mit $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V$

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = N \lambda_T^{-3} e^{-p^2/(2mkT)} \frac{\int d^3r_2 \cdots d^3r_N \exp[-V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)/kT]}{\int d^3r_1 d^3r_2 \cdots d^3r_N \exp[-V/kT]}$$

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*:

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 x_i w(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N; \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \text{const.}$$

Die *lokale* Form dieses Erhaltungssatzes ergibt sich aus der Bewegungsgleichung für w :

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial t} + \text{div}(\vec{V}w) = 0} \quad \text{Liouville}$$

Hierfür wurde die lokale *Strömungsgeschwindigkeit* im Phasenraum

$$\begin{aligned} \vec{V} &= \left(\frac{\partial \vec{p}_1}{\partial t} \dots \frac{\partial \vec{p}_N}{\partial t}; \frac{\partial \vec{r}_1}{\partial t} \dots \frac{\partial \vec{r}_N}{\partial t} \right) \\ &= (-\vec{\nabla}_{\vec{r}_1} H \dots -\vec{\nabla}_{\vec{r}_N} H; \vec{\nabla}_{\vec{p}_1} H \dots \vec{\nabla}_{\vec{p}_N} H) \end{aligned}$$

definiert. $\vec{j} = \vec{V}w$ ist die Punktstromdichte im Phasenraum. Die Liouville-Gleichung läßt sich leicht beweisen:

$$\begin{aligned} \text{div}(\vec{V}w) &= \sum_{i=1}^N \left[\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} (-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H w) + \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} (\vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H w) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \left[-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} w + \vec{\nabla}_{\vec{p}_i} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} w \right] \\ &= \{H, w\} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Wegen $\text{div} \vec{V} = 0$ ist das „Phasenraumgas“ *inkompressibel* und es gilt

$$\frac{d}{dt} w = \frac{\partial w}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \text{grad}) w = 0,$$

d.h. die totale Zeitableitung von w verschwindet, die Phasenraumdichte bleibt entlang einer Phasenraumtrajektorie konstant.

Die Bewegungsgleichung für die Boltzmann'sche Verteilungsfunktion

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 x_i \rho(\vec{p}, \vec{r}) w(\vec{p}, \vec{r})$$

ergibt sich durch Multiplikation der Gleichung $\frac{\partial}{\partial t} w = -\{H, w\}$ mit

$$\varrho(\vec{p}, \vec{x}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

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*

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = I$$

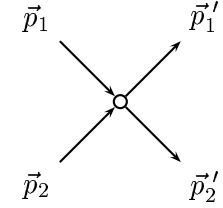
($\vec{F} = \vec{\nabla} u$ im Grenzfall Dichte $\rightarrow 0$, etc.) Dabei wurde benutzt, daß „Oberflächenterme“ der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \frac{p_{1x}}{m} \frac{\partial}{\partial x_1} w = \frac{p_{1x}}{m} [w(x_1 = \infty) - w(x_1 = -\infty)] = 0$$

verschwinden und außerdem

$$\int \left(\frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} w \right) \varrho = - \int \left(\frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \varrho \right) w = \int \frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \varrho w \rightarrow \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f \varrho$$

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.

$$I = - \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 W(\vec{p}, \vec{p}_2, \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \left[f(\vec{p}, \vec{r}, t) f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) - f(\vec{p}'_1, \vec{r}, t) f(\vec{p}'_2, \vec{r}, t) \right]$$


Im elementaren Stoßprozeß ist i.a. die Energie und auch der Impuls erhalten, so daß

$$W(p, p_2; p'_1, p'_2) = \overline{W} \delta(\epsilon_p + \epsilon_{p_2} - \epsilon_{p'_1} - \epsilon_{p'_2}) \delta^3(\vec{p} + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2)$$

Im Gleichgewichtszustand ohne äußere Felder ist

$$f(\vec{p}, \vec{r}, t) = f(\epsilon_p)$$

und damit muß $I = 0$ sein. Daraus folgt

$$\begin{aligned} & \left[f(\epsilon_p) f(\epsilon_{p_2}) - f(\epsilon_{p'_1}) f(\epsilon_{p'_2}) \right] \delta(\epsilon_p + \epsilon_{p_2} - \epsilon_{p'_1} - \epsilon_{p'_2}) = \\ & = f(\epsilon_{p'_1}) f(\epsilon_{p'_2}) \left\{ \exp[\ln f(\epsilon_p) + \ln f(\epsilon_{p_2}) - \ln f(\epsilon_{p'_1}) - \ln f(\epsilon_{p'_2})] - 1 \right\} \\ & \quad \times \delta(\epsilon_p + \epsilon_{p_2} - \epsilon_{p'_1} - \epsilon_{p'_2}) \\ & \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

ist erfüllt für

$$\ln f(\epsilon_p) = a + b\epsilon_p \quad \text{d.h.} \quad f(\epsilon_p) = c e^{-\epsilon_p/kT}$$

wobei $b = -1/kT$ gesetzt wurde. Die Überlegung zeigt, daß $I = 0$ für eine größere Klasse von f 's gilt, nämlich

$$f^l(\epsilon_p) = c e^{-[\epsilon_p - \mu(\vec{r}, t)]/kT(\vec{r}, t)},$$

die ein sog. *lokales* Gleichgewicht charakterisieren. 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

$$\begin{aligned} \text{Teilchendichte} \quad n(\vec{r}) &= \int d^3 p f(\vec{p}, \vec{r}) \\ \text{Impulsdichte} \quad \vec{g}(\vec{r}) &= \int d^3 p \vec{p} f(\vec{p}, \vec{r}) \\ \text{Energiedichte} \quad \epsilon(\vec{r}) &= \int d^3 p \epsilon_p f(\vec{p}, \vec{r}) \end{aligned}$$

Sie ergeben sich durch Multiplikation der Boltzmann-Gleichung mit $(1, \vec{p}, \epsilon_p)$ und Integration über $\vec{p}$:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}) + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \int d^3 p \vec{v}_p f(\vec{p}, \vec{r}) + \int d^3 p \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f(\vec{p}, \vec{r}) = \int d^3 p I.$$

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

$$\int d^3p I = 0 \quad (\text{folgt aus } W(\vec{p}, \vec{p}_1; \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) = W(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2; \vec{p}, \vec{p}_1))$$

ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}) + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{j}(\vec{r}) &= 0 & \text{Kontinuitätsgleichung} \\ \frac{\partial}{\partial t} \vec{g}(\vec{r}) + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\Pi}(\vec{r}) &= 0 & \text{Impulserhaltung} \\ \frac{\partial}{\partial t} \epsilon(\vec{r}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\epsilon &= 0 & \text{Energieerhaltung} \end{aligned}$$

Hierbei wurden definiert:

$$\begin{aligned} \text{Spannungstensor:} \quad \Pi_{ij}(\vec{r}) &= \int d^3p \frac{p_i p_j}{m} f(\vec{p}, \vec{r}) \\ \text{Energiestromdichte:} \quad \vec{j}_\epsilon &= \int d^3p \frac{\vec{p}}{m} \epsilon_p f(\vec{p}, \vec{r}) \end{aligned}$$

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*.

Beweis:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathcal{H} &= \int d^3p d^3r \frac{d}{dt} \left[f(\vec{p}, \vec{r}, t) \ln \frac{1}{f(\vec{p}, \vec{r}, t)} \right] \\ &= \int d^3p d^3r \frac{df}{dt} \left[\ln \frac{1}{f} - f \right] \\ &= \int d^3p d^3r \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{stoß}} \left[\ln \frac{1}{f} - f \right] \\ &= - \int d^3r \int d^3p d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 W(\vec{p}, \vec{p}_2, \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \ln f (f f_2 - f'_1 f'_2) \\ &= \int d^3r \int d^3p \cdots d^3p'_2 W \ln \frac{f f_2}{f'_1 f'_2} \underbrace{\left(\frac{f f_2}{f'_1 f'_2} - 1 \right)}_{\geq \ln(f f_2 / f'_1 f'_2)} f'_1 f'_2 \\ &\geq \int d^3r \int d^3p \cdots d^3p'_2 W \left(\ln \frac{f f_2}{f'_1 f'_2} \right)^2 f'_1 f'_2 \geq 0, \end{aligned}$$

wobei die Positivität und Symmetrie von W benutzt wurden.

Bemerkung: Man kann zeigen, daß $\mathcal{H} = S$ im stoßdominierten (hydrodynamischen) Bereich gilt.

Kapitel 5

Reale Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht und Phasenübergänge

Im folgenden werden wir eine Reihe von thermodynamischen Systemen betrachten, für die die Zustandssumme näherungsweise berechnet werden kann. In all diesen Beispielen gibt es einen vereinfachenden Gesichtspunkt, der entweder eine Entwicklung nach einem kleinen Parameter, oder in Ausnahmefällen sogar eine exakte Lösung erlaubt.

Als *erstes* Beispiel werden Spinmodelle betrachtet, die z.T. exakt lösbar sind, z.T. aber auch mit Hilfe der *Molekularfeldnäherung* behandelt werden. Hier gibt es Phasenübergänge zwischen der magnetisch ungeordneten Hochtemperaturphase und geordneten Tieftemperaturphasen.

Als *zweites* Beispiel betrachten wir ein verdünntes Gas, bei dem eine Dichteentwicklung möglich ist. Eine Extrapolation zu größeren Dichten führt zur sogenannten *van-der-Waals-Theorie*, die den Phasenübergang von Gas zur Flüssigkeit beschreibt.

Die allgemeine Theorie der Phasenübergänge wird dann kurz skizziert.

5.1 Spin-Modelle mit Wechselwirkung

Spinmodelle beschreiben magnetische Momente, die an den Gitterplätzen eines Festkörpers lokalisiert sind, und miteinander wechselwirken. Meist handelt es sich um Isolatoren.

Lokale magnetische Momente

In Atomen mit teilweise gefüllten inneren Elektronenschalen (d-oder f-Schale) addieren sich die Spins und Bahndrehimpulse der Elektronen dieser inneren Schalen oft zu einem von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls, den wir *Spin* nennen. Dieser Spin ist relativ stabil, da die inneren Schalen gut abgeschirmt sind.

Jedem Gitterplatz i läßt sich ein Spinoperator

$$\vec{S}_i = (S_{ix}, S_{iy}, S_{iz})$$

zuordnen, der den Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren genügt:

$$[S_{i\mu}, S_{i\nu}] = i\epsilon_{\mu\nu\lambda} S_{i\lambda}$$

Spinoperatoren verschiedener Gitterplätze $i \neq j$ vertauschen:

$$[S_{i\mu}, S_{j\nu}] = 0$$

Die $S_{i\mu}$ wirken auf Zustände $|\psi\rangle$, die durch $(2S+1)$ -komponentige Spinoren

$$\begin{pmatrix} \langle S|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle -S|\psi\rangle \end{pmatrix}$$

darstellbar sind, wobei $|m\rangle$ mit $-S \leq m \leq S$ die Eigenzustände von S_z und $\vec{S}^2$ sind:

$$\begin{aligned} S_z |m\rangle &= \hbar m |m\rangle \\ \vec{S}^2 |m\rangle &= \hbar^2 S(S+1) |m\rangle \end{aligned}$$

Im folgenden werden wir ausschließlich $S = \frac{1}{2}$ Systeme betrachten.

Für Spin $\frac{1}{2}$ lassen sich die $S_{i\mu}$ durch die Paulimatrizen darstellen:

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

mit den *Paulimatrizen*:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Die Spins besitzen ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S}, \quad |\vec{\mu}| \equiv \mu_0 = \gamma \frac{\hbar}{2},$$

wobei $\gamma = ge/mc$ das *gyromagnetische Verhältnis* ist und der „*g*-Faktor“ von der Zusammensetzung der Spins abhängt. Ein angelegtes Magnetfeld $\vec{B}$ führt zu einem Energiebeitrag

$$H = -\gamma \vec{B} \cdot \vec{S},$$

der sogenannten *Zeeman-Energie*.

Wechselwirkung von Spins

Dipolwechselwirkung: In der klassischen Elektrodynamik wechselwirken zwei magnetische Dipole $\vec{d}_1, \vec{d}_2$ an Orten $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ über das Potential

$$\begin{aligned} U_{\text{Dip}} &= (\vec{d}_1 \cdot \vec{\nabla}_1) (\vec{d}_2 \cdot \vec{\nabla}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &= \frac{3(\vec{d}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\vec{d}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \end{aligned}$$

In der quantenmechanischen Beschreibung ergibt sich für ein System von Spins $\vec{S}_i$, die mittels U_{Dip} wechselwirken

$$H_{\text{Dip}} = \frac{1}{2} \gamma^2 \sum_{i \neq j} (S_i \cdot \vec{\nabla}_i) (S_j \cdot \vec{\nabla}_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Diese Wechselwirkung ist sehr schwach, wie folgende Abschätzung zeigt (a_B =Bohrradius)

$$E_{\text{Dip}} \simeq \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \hbar^2 \frac{1}{a_B^3} = \left(\frac{e^2}{a_B} \right) \left(\frac{\hbar^2}{ma_B^2} \right) \frac{1}{mc^2} \approx 10^{-6} \text{ eV}$$

Austauschwechselwirkung: Die dominierende Wechselwirkung der Spins ist quantenmechanischen Ursprungs und ergibt sich aus der Coulombwechselwirkung durch Austauscheffekte (Heisenberg):

Wir betrachten zwei benachbarte Spins $\vec{S}_1, \vec{S}_2$ im $S = \frac{1}{2}$ -System mit Gesamtspin

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

Falls $S = 0$ (Singlet) ist der Spinzustand gegenüber Vertauschung von S_1, S_2 *ungerade*. Die Bahnwellenfunktion der Elektronen, die die magnetischen Momente verursachen, muß deshalb *gerade* sein ($\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$). Das Umgekehrte gilt für den Zustand mit $S = 1$ (Triplet).

- Für $S = 0$ ist ψ gerade mit Coulomb-Wechselwirkung ΔE_0
- Für $S = 1$ ist ψ ungerade mit Coulomb-Wechselwirkung ΔE_1

Das Matrixelement der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen hängt also von S ab:

$$\Delta E = \Delta E_0 + \frac{1}{2}(\Delta E_1 - \Delta E_0)S(S+1)$$

Ersetzen des Eigenwerts $S(S+1)$ durch

$$\vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 = 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \text{const.}$$

gibt den effektiven *Austausch-Hamiltonoperator*

$$H_{12} = -J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad \text{mit} \quad J_{12} = \Delta E_0 - \Delta E_1 .$$

Für ein System von Spins im Magnetfeld folgt

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \gamma \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i ,$$

das sog. *Heisenberg-Modell*.

- Positive bzw. negative Austausch-Wechselwirkung begünstigt *ferromagnetische* bzw. *antiferromagnetische* Ordnung.

- Die Größenordnung von J ist durch die Aufspaltung $\Delta E_1 - \Delta E_0$ gegeben, d.h. sie ist proportional zur Coulombenergie, also im eV-Bereich.

Es gibt weitere Wechselwirkungen wie *Kristallfeldaufspaltung* und *Spin-Bahn-Kopplung*, die zu Anisotropie im Spinraum führen können, so daß z.B. $\vec{S}$ bevorzugt entlang *einer Achse* orientiert ist. Dies wird im *Ising-Modell* beschrieben

$$H_{\text{Ising}} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_{iz} S_{jz} - \gamma B \sum_i S_{iz}$$

Auch der Fall *planarer* Spins ist realisiert im *X - Y-Modell*

$$H_{X-Y} = - \sum_{i,j} J_{ij} (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy}) - \gamma B \sum_i S_{ix}$$

Diese Spinmodelle lassen sich für Spins beliebiger Länge S definieren. Im Grenzfall $S \rightarrow \infty$ gelangt man zum *klassischen* Heisenbergmodell: Mit der Definition des Einheitsvektors $\hat{s}_i$ in Richtung von $\vec{S}_i$

$$\hat{s}_i = \frac{\vec{S}_i}{\sqrt{S(S+1)}}$$

folgt die Hamiltonfunktion

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j - \mu_0 \vec{B} \cdot \sum_i \hat{s}_i$$

wobei die Reichweite der Wechselwirkung auf die nächsten Nachbarn beschränkt wurde ($\langle ij \rangle$ bedeutet Summation über nächste Nachbarn).

5.2 Eindimensionales Isingmodell

Das Isingmodell in $D = 1$ läßt sich exakt behandeln. Die Energieeigenwerte sind gegeben durch

$$\frac{E(\{\sigma_i\})}{kT} = -g \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_i \sigma_i$$

wobei $\sigma_i = \pm 1$ und

$$g = \frac{J}{kT} \quad , \quad h = \frac{\mu_0 B}{kT} \quad .$$

Mit Einführung periodischer Randbedingungen $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ (geschlossene Spinkette) gilt

$$Z_K = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-E(\{\sigma_i\})/kT} = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} T(\sigma_1 \sigma_2) T(\sigma_2 \sigma_3) \cdots T(\sigma_N \sigma_1) \quad ,$$

wobei die *Transfermatrix* $\hat{T}$ elementweise definiert wurde mit

$$T(\sigma \sigma') = e^{g \sigma \sigma' + h(\sigma + \sigma')/2}$$

oder in Matrixform

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^{g+h} & e^{-g} \\ e^{-g} & e^{g-h} \end{pmatrix} .$$

Dabei ist in der Kompaktschreibweise

$$Z_K = \text{Tr}(\hat{T}^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N ,$$

wobei λ_1 und λ_2 die Eigenwerte der 2×2 -Matrix $\hat{T}$ sind, die aus

$$\det(\hat{T} - \lambda \hat{1}) = 0$$

bestimmt werden können:

$$\begin{aligned} \det(\hat{T} - \lambda \hat{1}) &= (e^{g+h} - \lambda)(e^{g-h} - \lambda) - e^{-2g} \\ &= \lambda^2 - 2\lambda e^g \cosh h + e^{2g} - e^{-2g} = 0 \end{aligned}$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung ist:

$$\lambda_{1,2} = e^g \cosh h \pm e^g \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}}$$

Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ trägt nur der größere Eigenwert, also λ_1 , bei:

$$Z_K = \lambda_1^N (1 + \mathcal{O}(e^{-N})) .$$

Damit ist die freie Energie

$$\begin{aligned} F(T, B) &= -kTN \ln \lambda_1 \\ &= -NJ - kTN \ln \left[\cosh\left(\frac{\gamma B}{2kT}\right) + \sqrt{\sinh^2\left(\frac{\gamma B}{2kT}\right) + e^{-4J/kT}} \right] \end{aligned}$$

Im feldfreien Fall $B = 0$ ist

$$F(T) = -kTN \ln \left(2 \cosh\left(\frac{J}{kT}\right) \right) ,$$

ähnlich dem $F(T)$ für freie Spins im Magnetfeld.

Für $T \rightarrow 0$ und $B \neq 0$ findet man falls $J > 0$

$$F \rightarrow -NJ - N \frac{\gamma B}{2} ,$$

also *ferromagnetisch* ausgerichtete Spins. Falls $J < 0$ und $|J| > \gamma B/4$ findet man

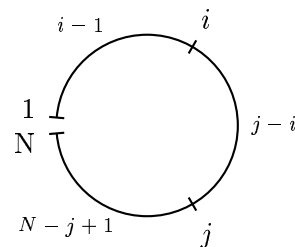
$$F \rightarrow N|J| - N \cdot 2|J| = -N|J| ,$$

den *antiferromagnetischen Neél-Zustand* ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$). Bei hohen Temperaturen ($J \ll kT$) gilt

$$\begin{aligned} F &= -kTN \ln \left(2 \cosh\left(\frac{\gamma B}{2kT}\right) \right) - JN \tanh^2\left(\frac{\gamma B}{2kT}\right) \\ &= F_{\text{frei}} + \mathcal{O}(J) . \end{aligned}$$

Korrelationsfunktionen

$$\begin{aligned}\langle \sigma_i \sigma_j \rangle &= \frac{1}{Z_K} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j e^{-E(\{\sigma_i\})/kT} \\ &= \frac{1}{Z_K} \text{Tr} (\hat{T}^{i-1} \hat{\sigma}_z \hat{T}^{j-i} \hat{\sigma}_z \hat{T}^{N-j-1}) \\ &\quad (\hat{\sigma}_z : \text{Pauli-Matrix})\end{aligned}$$



Mit den Eigenvektoren von $\hat{T}$:

$$\hat{T} |l\rangle = \lambda_l |l\rangle, \quad l = 1, 2$$

gilt allgemein

$$\hat{T} = \sum_l |l\rangle \lambda_l \langle l|$$

und damit

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \sum_{l, l'} |\langle l | \hat{\sigma}_z | l' \rangle|^2 \frac{\lambda_l^{N+i-j} \lambda_{l'}^{j-i}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N}.$$

Im Limes $N \rightarrow \infty$ kann $\lambda_2^N \rightarrow 0$ genommen werden und man erhält

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \sum_{l'=1}^2 |\langle 1 | \hat{\sigma}_z | l' \rangle|^2 \left(\frac{\lambda_{l'}}{\lambda_1} \right)^{j-i}.$$

Wir beschränken uns im weiteren auf den Fall $B = 0$.
Eigenvektoren von

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^g & e^{-g} \\ e^{-g} & e^g \end{pmatrix}$$

sind

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \end{pmatrix}$$

mit den Eigenwerten

$$\lambda_1 = 2 \cosh g, \quad \lambda_2 = 2 \sinh g$$

Damit ist

$$\begin{aligned}\langle 1 | \hat{\sigma}_z | 1 \rangle &= \frac{1}{2} (1, 1) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \\ \langle 1 | \hat{\sigma}_z | 2 \rangle &= 1\end{aligned}$$

und die Spinkorrelationsfunktion ist mit $\lambda_2/\lambda_1 = \tanh g$

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{j-i} = e^{-|j-i|/\xi} (-1)^{(j-i)J/kT}$$

wobei die „Korrelationslänge“ ξ definiert wurde als

$$\frac{1}{\xi} = \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \ln \coth \frac{J}{kT} > 0, \quad T > 0$$

Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ ist $\xi = \frac{1}{4} e^{J/kT} \rightarrow \infty$. Es gibt also für alle $T > 0$ *keine langreichweitige Ordnung (LRO)* des Spinsystems und damit keinen Phasenübergang (*antiferromagnetischer* Zustand).

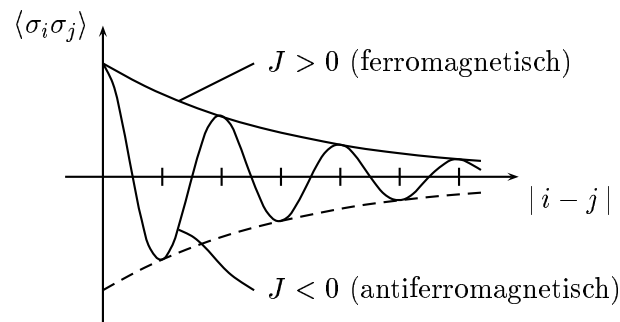
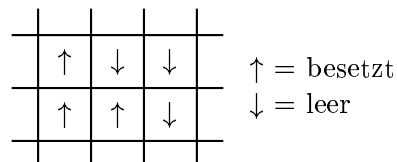


Abbildung 5.1: Spinkorrelationen

Bemerkung: Das Ising-Modell ist auch anwendbar auf Flüssig-Gas-Systeme (Gittergas-Modell):



5.3 Näherung des selbstkonsistenten Feldes für das Heisenbergmodell

Eine besonders wichtige Rolle spielt die Beschreibung des Phasenübergangs im ferromagnetischen Heisenbergmodell:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \gamma \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i, \quad J > 0$$

Bei hohen Temperaturen ($J \ll kT$) verhält sich das System wie ein fast freies paramagnetisches Spinsystem.

Bei $T = 0$ ist der Grundzustand sogar für $B = 0$ durch den vollständig ausgerichteten Zustand

$$|\psi\rangle_0 = |\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\rangle$$

gegeben mit Energie ($B = 0$)

$$E_0 = -J \sum_{\langle ij \rangle} S^2 \quad (\equiv \text{untere Schranke für } H)$$

Dieser Zustand $|\psi\rangle_0$ besitzt *LRO*, unterscheidet sich also qualitativ vom Hochtemperaturzustand. Dazwischen sollte also ein *Phasenübergang* stattfinden.

In Molekularfeldnäherung wählen wir den kanonischen Zustandsoperator als

$$\hat{W}_{\text{SF}} = \frac{1}{Z_{\text{SF}}} e^{-\hat{H}_{\text{SF}}/kT}$$

mit dem Hamiltonoperator

$$H_{\text{SF}} = -\gamma (\vec{B} + \vec{B}_{\text{SF}}) \cdot \sum_i \vec{S}_i,$$

der ein System freier Spins im Magnetfeld $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B} + \vec{B}_{\text{SF}}$ beschreibt. Der Ausdruck für die freie Energie

$$\begin{aligned} F\{W_{\text{SF}}\} &= \langle \hat{H} \rangle_{\text{SF}} - TS\{W_{\text{SF}}\} \\ &= \text{Tr} (\hat{H} \hat{W}_{\text{SF}} + kT \hat{W}_{\text{SF}} \ln \hat{W}_{\text{SF}}) \\ &= -kT \ln Z_{\text{SF}} + \langle \hat{H} - \hat{H}_{\text{SF}} \rangle_{\text{SF}} \end{aligned}$$

muß bezüglich des Variationsparameters $\vec{B}_{\text{SF}}$ minimiert werden. Mit den Abkürzungen

$$x = \frac{\gamma B_{\text{eff}}}{2kT}, \quad h = \frac{\gamma B}{2kT}$$

ist die Zustandssumme gegeben durch

$$\begin{aligned} Z_{\text{SF}} &= \text{Tr} e^{-\hat{H}_{\text{SF}}/kT} = (2 \cosh x)^N \quad (\text{freies Spin } \frac{1}{2}\text{-System}) \\ \langle \vec{S}_i \rangle_{\text{SF}} &= \frac{1}{2} \hat{e} \tanh x \quad (\hat{e} : \text{Einheitsvektor} \parallel \vec{B}) \\ \langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle_{\text{SF}} &= \frac{1}{4} \tanh^2 x = \langle \vec{S}_i \rangle_{\text{SF}} \cdot \langle \vec{S}_j \rangle_{\text{SF}} \end{aligned}$$

Damit erhält man

$$\begin{aligned} F\{W_{\text{SF}}\} &= -kT \ln Z_{\text{SF}} - J \left\langle \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right\rangle_{\text{SF}} + \gamma \vec{B}_{\text{SF}} \cdot \sum_i \langle \vec{S}_i \rangle_{\text{SF}} \\ &= N \left\{ -kT \ln(2 \cosh x) - \frac{1}{2} J z \frac{1}{4} \tanh^2 x + kT(x - h) \tanh x \right\} \end{aligned}$$

z ist die Anzahl nächster Nachbarn. Der stationäre Punkt ist gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial x} F\{W_{\text{SF}}\} \stackrel{!}{=} 0 = \left[-\frac{1}{4} Jz \tanh x + kT(x - h) \right] \frac{1}{\cosh^2 x}$$

und damit

$$\gamma B_{\text{SF}} = \frac{1}{2} Jz \tanh \frac{\gamma B_{\text{eff}}}{2kT}$$

Diese Beziehung ist anschaulich leicht zu verstehen:

γB_{SF} ist das magnetische Moment, das durch Wirkung der umgebenden Spins am Ort i erzeugt wird. Der Wechselwirkungsanteil von H lässt sich dementsprechend wie folgt in Molekularfeldnäherung behandeln:

$$\begin{aligned} H_{\text{ww}} &= -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \simeq -J \sum_i \sum_{\tau} \vec{S}_i \cdot \langle \vec{S}_{i+\tau} \rangle \\ &= -zJ \langle \vec{S} \rangle \cdot \sum_i \vec{S}_i \stackrel{!}{=} -\gamma \vec{B}_{\text{SF}} \cdot \sum_i \vec{S}_i \end{aligned}$$

Daraus folgt

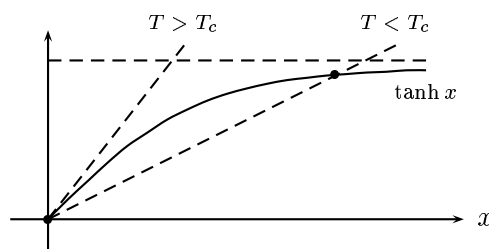
$$\gamma B_{\text{SF}} = zJ \langle S \rangle = \frac{1}{2} zJ \tanh \frac{\gamma B_{\text{eff}}}{2kT}$$

in Übereinstimmung mit der allgemeinen Extremalbedingung.

Die Lösung der Selbstkonsistenzgleichung

$$4 \frac{kT}{Jz} (x - h) = \tanh x$$

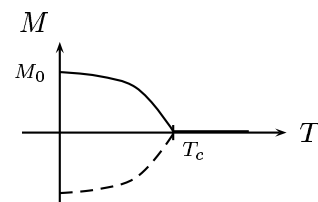
kann graphisch erfolgen (Fall $B = 0$):



1. $T > T_c$: Es existiert nur die Lösung $x = 0$ und somit $B_{\text{SF}} = 0$.
2. $T < T_c$: Es existiert ein Schnittpunkt $x \neq 0$.

Man hat also einen *Phasenübergang* bei $T = T_c = \frac{1}{k} \frac{Jz}{4}$. Die Magnetisierung

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = M_0 \tanh x \quad , \quad M_0 = \gamma S N$$



ist damit für $T < T_c$ ohne äußeres Feld B von null verschieden. Dieses Phänomen nennt man *spontane* Magnetisierung (Ferromagnetismus). Der Zustand besitzt langreichweitige Ordnung (LRO), denn es ist $\langle S_i S_j \rangle_{\text{SF}} = \langle S \rangle_{\text{SF}}^2 \neq 0$, $|i - j| \rightarrow \infty$. Die Richtung von $\vec{M}$ ist beliebig. Für gegebenes $\vec{M}$ ist aber eine Richtung ausgezeichnet, d.h.:

Der Zustand mit spontaner Magnetisierung besitzt geringere Symmetrie bezüglich Drehungen im Spinraum als der Hamiltonoperator: *spontane Symmetriebrechung*

Man nennt $\vec{M}$ den *Ordnungsparameter* (OP).

Aus dieser spontanen Symmetriebrechung ergeben sich wichtige allgemeine Konsequenzen:

1. Existenz von Anregungen mit *lückenlosem Spektrum* $\omega(q) \rightarrow 0$, $q \rightarrow 0$, sog. Spinwellen.
2. Existenz von *Defekten* im Ordnungsparameterfeld (Blochwände).

Phasenübergang in MF-Näherung

Wir definieren den Ordnungsparameter als

$$m = \tanh \frac{\gamma(B + B_{\text{SF}})}{2kT} \quad \begin{cases} = 0 & \text{Paramagnet} \\ \neq 0 & \text{Ferromagnet} \end{cases}$$

Die Freie Energiedichte läßt sich dann schreiben als

$$f(T, m, h) = n \left\{ kT \ln 2 \sqrt{1 - m^2} - \frac{1}{2} kT_c m^2 + kT m [\text{Artanh}(m) - h] \right\}.$$

Für $T \rightarrow T_c$ geht $m \rightarrow 0$. Damit läßt sich f nach Potenzen von m entwickeln:

$$f = -nkT \ln 2 + \bar{f} \left\{ \frac{1}{2} \tau m^2 + \frac{1}{4} b m^4 - m h \right\} + \mathcal{O}(m^6)$$

(Ginzburg-Landau-Entwicklung)

mit

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (\text{reduzierte Temperatur}) \quad \text{und} \quad \bar{f} = nkT_c, \quad b = \frac{1}{3}$$

Jeder Phasenübergang, bei dem

1. sich die Symmetrie des Zustands ändert
2. der Ordnungsparameter für $T \rightarrow T_c$ gegen Null geht

besitzt eine *Ginzburg-Landau-Entwicklung* der freien Energie wie oben. Die Form des relevanten Anteils

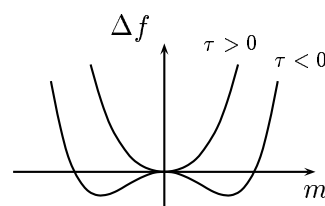
$$\Delta f = \bar{f} \left\{ \frac{1}{2} \tau m^2 + \frac{1}{4} b m^4 - m h \right\}$$

wird allein durch Symmetrieüberlegungen bestimmt.

Ordnungsparameter ist hier ein *Vektor im Spinraum* $\vec{m}$. Da Δf ein Skalar ist, dürfen nur Potenzen von $\vec{m}^2$ bzw. $\vec{m} \cdot \vec{h}$ auftreten.

Minimierung von Δf ergibt:

$$m = \begin{cases} 0 & , \quad \tau > 0 \\ \pm b^{-1/2} |\tau|^{1/2} & , \quad \tau < 0 \end{cases}$$

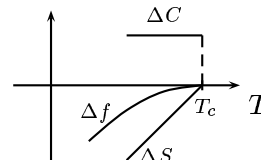


Damit ist

$$\frac{\Delta f}{\bar{f}} = \begin{cases} 0 & \tau > 0 \\ -\frac{\tau^2}{4b} & \tau < 0 \end{cases}$$

Die Spezifische Wärme besitzt einen Sprung bei $T = T_c$:

$$\Delta C = \frac{\bar{f}}{2bT_c^2} = \frac{3}{2} \frac{n}{T_c} k$$



Es handelt sich um einen *Phasenübergang 2. Ordnung* (zweite Ableitung $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ ist unstetig). Für die Suszeptibilität erhält man

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \begin{cases} \tau^{-1} & , \quad \tau > 0 \\ |2\tau|^{-1} & , \quad \tau < 0 \end{cases} \quad \text{Curie-Weiß-Gesetz}$$

Verallgemeinerung: Die Ginzburg-Landau-Beschreibung läßt sich auf räumlich veränderliche Situationen durch Einführung des räumlich variierenden Ordnungsparameters

$$\vec{m}(\vec{r})$$

verallgemeinern. Jede Abweichung von $\vec{m}$ vom homogenen Zustand kostet Energie, umso mehr, je stärker die Abweichung räumlich variiert (*Steifigkeit des OP*). Im Grenzfall langwelliger und damit niederenergetischer Deformationen des OP-Feldes läßt sich diese Energie *allgemein* als $\propto (\vec{\nabla} m)^2$ ausdrücken (wobei die skalare Natur von F zwei $\vec{\nabla}$ -Operatoren verlangt).

Damit ist eine allgemeinere Ginzburg-Landau-Entwicklung für die gesamte Freie Energie

$$\Delta \tilde{F} = \int d^d r \Delta \tilde{f}$$

mit

$$\Delta \tilde{f} = \tilde{f} \left\{ \frac{1}{2} \tau \vec{m}^2 + \frac{1}{4} b (\vec{m}^2)^2 - \vec{m} \cdot \vec{h} + \frac{1}{2} \xi_0^2 \sum_{\alpha=1}^d \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \vec{m} \right)^2 \right\}$$

wobei eine charakteristische Länge ξ_0 des OP-Feldes eingeführt wurde.

5.4 Verdünnte Gase und Lösungen

Die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften solcher Systeme ist am einfachsten in der großkanonischen Gesamtheit, d.h. für ein System, das an ein Wärmebad und ein Teilchenreservoir angekoppelt ist.

Die *großkanonische* Zustandssumme ist

$$Z_G(T, V, \mu) = \text{Tr} \left(e^{-(\hat{H} - \mu \hat{N})/kT} \right) = \sum_N Z_K(T, V, N) e^{\mu N/kT}$$

wobei $Z_K = \text{Tr} (e^{-\hat{H}/kT})$ die *kanonische* Zustandssumme für gegebene Teilchenzahl N ist. Wie bereits früher angesprochen, ist für *verdünnte* Systeme mit

$$\text{mittlerem Teilchenabstand } a_0 \gg \lambda_T, r_0$$

(r_0 = Reichweite des Potentials) das chemische Potential μ negativ und $-\mu \gg kT$. Damit ist die Größe

$$\text{Fugazität } e^{\mu/kT} \ll 1$$

und die Entwicklung von Z_G nach $e^{\mu/kT}$ konvergiert schnell. Dies muß natürlich am Ende der Rechnung verifiziert werden, damit die *Selbstkonsistenz* der Annahme gezeigt ist. Wir approximieren deshalb

$$Z_G = 1 + Z_K(1) e^{\mu/kT} + Z_K(2) e^{2\mu/kT} + \dots$$

mit $Z_K(N) = Z_K(T, V, N)$. Die Auswertung von $Z_K(1)$, d.h. von Z_K für das *Einteilchen-System* ist durch das Ergebnis für das ideale Boltzmannngas gegeben, denn Wechselwirkung kann in diesem Fall nicht stattfinden:

$$Z_K(1) = \sum_{\vec{p}} e^{-p^2/(2mkT)} = \frac{V}{\lambda_T^3} = N \left(\frac{a_0}{\lambda_T} \right)^3$$

Dabei haben wir den mittleren Teilchenabstand a_0 definiert durch

$$a_0 = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

wobei N die mittlere Teilchenzahl ist. Das große Potential ergibt sich in niedrigster Näherung als

$$\Omega = -kT \ln Z_G = -kT Z_K(1) e^{\mu/kT} + \mathcal{O}(e^{2\mu/kT})$$

und die mittlere Teilchenzahl als

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = Z_K(1) e^{\mu/kT} = N \left(\frac{a_0}{\lambda_T} \right)^3 e^{\mu/kT}$$

woraus für μ folgt

$$\mu = kT \ln \left(\frac{\lambda_T}{a_0} \right)^3 \ll -kT$$

falls $\lambda_T/a_0 \ll 1$. Die gemachte Voraussetzung ist also erfüllt:

$$e^{\mu/kT} \ll 1 \quad \text{und sogar} \quad Z_K(1) e^{\mu/kT} \ll 1.$$

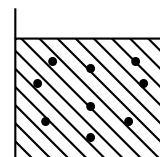
Dafür muß aber $N \ll 1$ sein! Dies bedeutet, daß in den meisten Kopien der Gesamtheit *kein* Teilchen vorhanden ist. Die relativen Schwankungen der Teilchenzahl $\Delta N/N$ werden dann $\gg 1$. Dies ist aber unerheblich für die Berechnung des großen Potentials, das die Skaleneigenschaft

$$\Omega = -VP(\mu, T, V/N) = N\omega(\mu, T, N/V)$$

besitzt, aus der folgt, daß Ω für festes $\mu, T, N/V$ aus einem System mit beliebig kleinem V und damit N berechnet werden kann.

Die Fugazitätsentwicklung läßt sich auch auf *verdünnte Lösungen* anwenden: Diese stellen ein *zweikomponentiges* System aus *Lösungsmittel* und *Lösungsstoff* dar. Mit den chemischen Potentialen μ_m und μ_1 für das Lösungsmittel bzw. den Lösungsstoff ist

$$Z_G(T, V, \mu_m, \mu_1) = Z_G(T, V, \mu_m) + Z_1(T, V, \mu_m) e^{\mu_1/kT} + \dots$$



Für das große Potential gilt

$$\begin{aligned} \Omega &= -kT \ln \left[Z_0 \left(1 + \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1/kT} + \dots \right) \right] \\ &= \Omega_0 - kT \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1/kT} + \dots \end{aligned}$$

wobei $\Omega_0 = -kT \ln Z_0$ das große Potential des reinen Lösungsmittels ist. Im zweiten Term wurde weiter der Logarithmus durch das erste Glied der Reihenentwicklung abgeschätzt. Hieraus folgt auch, daß

$$\frac{Z_1}{Z_0} = Uf(\mu_m, T).$$

Die mittlere Zahl der Teilchen des Lösungsmittels ergibt sich als

$$N_1 = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_1} = \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1/kT}$$

Durch Auflösen nach μ_1 erhält man

$$\mu_1 = kT \ln \left(\frac{Z_0}{Z_1} N_m \right) + kT \ln c$$

Wie oben bemerkt ist $(Z_1/Z_0)/N_m$ eine intensive Funktion und nach Elimination von $\mu_m = \mu_m(P, T)$ (Duhem-Gibbs) zugunsten des Drucks P folgt

$$\mu_1 = g(P, T) + kT \ln c \quad , \quad \text{mit} \quad c = \frac{N_1}{N_m}$$

Die Abhängigkeit von μ_m von c ergibt sich nach Ausnutzen der Maxwellrelation mit Hilfe von $d\Omega = -SdT - PdV - N_m d\mu_m - N_1 d\mu_1$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_m} = \frac{\partial \mu_m}{\partial N_1} = -\frac{kT}{N_m}$$

und daraus

$$\mu_m(P, T, c) = \mu(P, T) - kT c$$

5.5 Virialentwicklung

Die erste Korrektur durch Wechselwirkungseffekte wird im Rahmen der Fugazitätsentwicklung durch den Term $Z_K(2)$ erzeugt. Sie kann direkt als Korrektur zum idealen Gasgesetz aufgefasst werden, denn wegen

$$\Omega = -kT \ln Z_G = -PV$$

gilt auch

$$\begin{aligned} \frac{PV}{kT} &= \ln Z_G = \ln \left[1 + Z(1) e^{\mu/kT} + Z(2) e^{2\mu/kT} + \dots \right] \\ &= Z_1 e^{\mu/kT} + Z_2 e^{2\mu/kT} + \dots \end{aligned}$$

mit

$$Z_1 = Z(1) \quad \text{und} \quad Z_2 = Z(2) - \frac{1}{2} [Z(1)]^2 .$$

Die Fugazität $e^{\mu/kT}$ läßt sich über die Teilchenzahl-Bestimmungsgleichung eliminieren

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = Z_1 e^{\mu/kT} + 2Z_2 e^{2\mu/kT} + \mathcal{O}(e^{3\mu/kT})$$

mit der Lösung

$$Z_1 e^{\mu/kT} = N - 2Z_2 \left(\frac{N}{Z_1} \right)^2$$

Damit ist der Druck

$$\frac{PV}{kT} = N - Z_2 \left(\frac{N}{Z_1} \right)^2 + \mathcal{O}(e^{3\mu/kT})$$

Der Korrekturterm ist der erste Term einer Reihenentwicklung des Drucks P nach Potenzen der Dichte $n = N/V$, der sogenannten *Virialentwicklung*:

$$P = nkT \left[1 + b_2(T) n + b_3(T) n^2 + \dots \right]$$

(ursprünglich aus dem Virialsatz abgeleitet). Die Koeffizienten dieser Entwicklung heißen erster, zweiter, etc. *Virialkoeffizient*. Der 2. Virialkoeffizient ist also

$$b_2(T) = -\frac{V}{[Z(1)]^2} \left\{ Z(2) - \frac{1}{2} [Z(1)]^2 \right\}$$

$b_2(T)$ hat die Dimension eines Volumens.

Auswertung von $Z(2)$

1) Klassischer Grenzfall:

$$H = \sum_{i=1}^2 \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + u(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

Somit folgt also

$$Z_{\text{kl}}(2) = \frac{1}{2!} \frac{1}{\lambda_T^6} \int d^3r_1 d^3r_2 e^{-u(r_{12})/kT} = \frac{1}{2} \frac{V}{\lambda_T^6} \int d^3r e^{-u(\vec{r})/kT}.$$

Mit $Z(1) = V/\lambda_T^3$ ergibt sich dann

$$b_{2,\text{kl}}(T) = -\frac{1}{2} \int d^3r f(\vec{r})$$

wobei

$$f(\vec{r}) = e^{-u(\vec{r})/kT} - 1.$$

Das Integral über f läßt sich mit folgender Näherung abschätzen (kugelsymmetrisches Potential angenommen), die die typische Form von $u(r)$ berücksichtigt (s. Abbildung 5.2):

$$u(r) = \begin{cases} \infty & , \quad r < 2r_0 \\ \ll kT & , \quad r > 2r_0 \end{cases}$$

Damit erhält man

$$f(r) = \begin{cases} -1 & , \quad r < 2r_0 \\ -\frac{u}{kT} & , \quad r > 2r_0, \end{cases}$$

so daß

$$b_{\text{kl}}(T) = b - \frac{a}{kT}$$

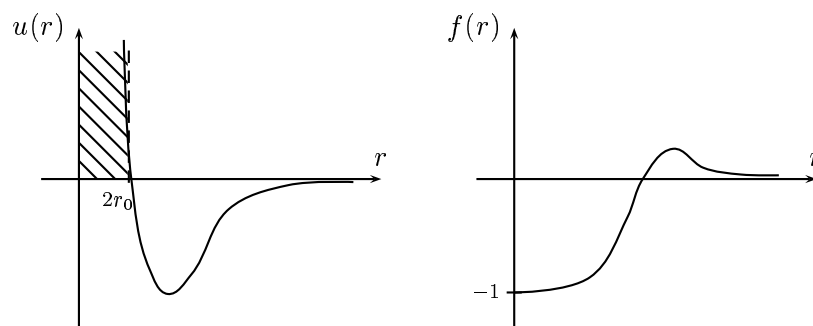


Abbildung 5.2:

mit

$$b = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 = 4v_0 \quad \text{und} \quad a = -\frac{1}{2} \int_{2r_0}^{\infty} d^3r u(r)$$

wobei v_0 das Eigenvolumen der Teilchen mit $v_0 = \frac{4}{3}\pi(r_0)^3$ ist. Aus dem gemessenen Temperaturverlauf von $b(T)$ lassen sich also Aussagen über das Wechselwirkungspotential $u(r)$ gewinnen.

2) Quantenkorrekturen

Es gibt zwei Arten von Quantenkorrekturen:

- a) Austauschkorrekturen
- b) Einteilchenkorrekturen

2a) Austauschkorrekturen: Diese Korrekturen ergeben sich aus den statistischen Korrelationen in der Vielteilchenwellenfunktion sogar für freie Teilchen. Wie bereits betrachtet sind die Zustände für zwei identische Quantenteilchen in der Basis der Einteilchenzustände mit Impulswert $\vec{p}$ und Spinprojektion s gegeben durch

$$|\vec{p}_1, s_1; \vec{p}_2, s_2\rangle_{F/B} = A_N [|\vec{p}_1 s_1\rangle \otimes |\vec{p}_2 s_2\rangle \mp |\vec{p}_2 s_2\rangle \otimes |\vec{p}_1 s_1\rangle]$$

für Fermionen bzw. Bosonen. Für den Fall $(\vec{p}_1 s_1) \neq (\vec{p}_2 s_2)$ ist der Normierungsfaktor $A_N = 1/\sqrt{2}$. Wenn jedoch $(\vec{p}_1, s_1) = (\vec{p}_2, s_2)$, so ist

$$\begin{aligned} |\vec{p}, s; \vec{p}, s\rangle_F &= 0 \\ |\vec{p}, s; \vec{p}, s\rangle_B &= |\vec{p}s\rangle \otimes |\vec{p}s\rangle. \end{aligned}$$

Für die Zustandssumme $Z(2)$ freier Fermionen/Bosonen ergibt sich damit

$$\begin{aligned} Z_{F/B}(2) &= \sum_{\vec{p}_1, \vec{p}_2; s_1, s_2} \langle \vec{p}_1, s_1; \vec{p}_2, s_2 | e^{-(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2)/(2mkT)} | \vec{p}_1, s_1; \vec{p}_2, s_2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} (2s+1)^2 \sum_{\vec{p}_1, \vec{p}_2} e^{-(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2)/(2mkT)} \mp \frac{1}{2} (2s+1) \sum_{\vec{p}} e^{-\vec{p}^2/(mkT)} \end{aligned}$$

wobei $2s + 1$ die Zahl der Spinzustände ist. Ausführen der Impulsintegration liefert

$$Z_{F/B}(2) = \frac{1}{2}(2s + 1)^2 \frac{V^2}{\lambda_T^6} \mp \frac{1}{2}(2s + 1) \frac{V}{2^{3/2} \lambda_T^3}$$

und damit ergibt sich ein Korrekturbeitrag $b_a(T)$ zum 2. Virialkoeffizienten von der Form

$$b_a^{F/B}(T) = \pm \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}(2s + 1)} .$$

Diese Korrektur ist von der Ordnung $\hbar^3$.

2b) Einteilchenkorrekturen: Die Einteilchenquantenkorrekturen b_q zu $b(T)$ ergeben sich aus den Quantenkorrekturen zur Dynamik der Teilchen und hängen damit von der Form des Wechselwirkungspotentials ab. Für die Freie Energie fanden wir die Quantenkorrektur

$$F = F_{kl} + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \sum_{i \neq j} \left\langle [\vec{\nabla}_i u(\vec{r}_i - \vec{r}_j)]^2 \right\rangle_{kl} .$$

Da die Zweiteilchenwechselwirkung in einem System identischer Teilchen für alle Paare gleich ist, läßt sich die Summe über die $\frac{1}{2}N(N-1) = \frac{1}{2}N^2(1 + \mathcal{O}(1/N))$ Paare ausführen

$$\sum_{i \neq j} \left\langle [\vec{\nabla}_i u(\vec{r}_i - \vec{r}_j)]^2 \right\rangle_{kl} = N^2 \frac{\int d^3r_1 \dots d^3r_N [\vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)]^2 e^{-V/kT}}{\int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-V/kT}}$$

Im Sinne der Virialentwicklung ist die Auswertung der Integrale im Limes Dichte $n \rightarrow 0$ vorzunehmen, so daß die potentielle Energie mit Ausnahme des Beitrags der beiden Teilchen 1 und 2 vernachlässigt werden kann. Damit ist

$$\begin{aligned} & \sum_{i \neq j} \left\langle [\vec{\nabla}_i u(\vec{r}_i - \vec{r}_j)]^2 \right\rangle_{kl} \\ &= N^2 \left[\frac{\int d^3r_1 d^3r_2 [\vec{\nabla}_1 u(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)]^2 e^{-u(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/kT}}{V^2} + \text{höhere Ordnungen} \right] \\ &= \frac{N^2}{V} \int d^3r [\vec{\nabla}_r u(\vec{r})]^2 e^{-u(\vec{r})/kT} \end{aligned}$$

Das gleiche Ergebnis erhält man über

$$Z(2) = e^{-F(2)/kT} = e^{-F_{kl}/kT} \left(1 - \frac{\delta F_q(2)}{kT} \right)$$

Für den üblichen Fall eines Wechselwirkungspotentials, das nur vom Abstand r abhängt, also $u = u(r)$, ergibt sich aus $P = -\partial F / \partial V$ die Einteilchenquantenkorrektur

$$b_q(T) = \frac{\pi \hbar^2}{6m(kT)^3} \int_0^\infty dr r^2 \left(\frac{du}{dr} \right) e^{-u(r)/kT} .$$

Diese Korrektur ist von 2. Ordnung in $\hbar$ und damit wichtiger als die Austauschkorrektur.

Beispiel: ^3He -Gas bei tiefen Temperaturen.

Mit dem Lennard-Jones-Modellpotential (Abbildung 5.3)

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

erhält man den in Abbildung 5.3 gezeichneten Verlauf für $b_{\text{kl}}(T)$ mit den Korrekturen b_a und b_q .

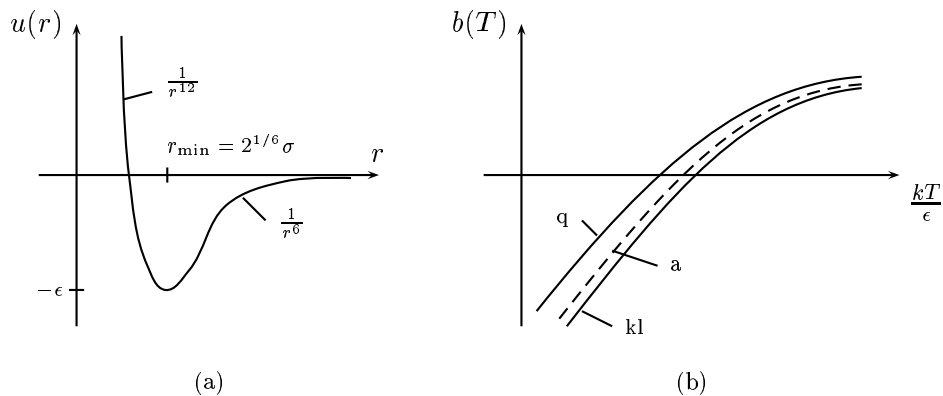


Abbildung 5.3: Lennard-Jones-Potential (a) und 2. Virialkoeffizient (b)

5.6 van-der-Waals-Zustandsgleichung

Eine nützliche Interpolationsformel, die den Druck bei kleinen Dichten wiedergibt, aber auch bei größeren Dichten, wenn das Gas zur Flüssigkeit kondensiert ist qualitativ richtig ist, wurde von van-der-Waals angegeben. Sie beruht auf einer Zerlegung der Wechselwirkung der Gasteilchen in einen

1. stark abstoßenden kurzreichweitigen Anteil
2. schwach anziehenden langreichweitigen Anteil:

$$u(r) = u^{(k)}(r) + u^{(w)}(r)$$

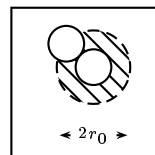
mit

$$u^{(k)}(r) = \begin{cases} \infty & , \quad r < 2r_0 \\ 0 & , \quad r > 2r_0 \end{cases} \quad (\text{„Potential harter Kugeln“})$$

und $u^{(w)}(r) \ll kT$, so daß $u^{(w)}$ in *Störungstheorie* berücksichtigt werden kann.

Die klassische Zustandssumme eines Gases harter Kugeln ist

$$Z_K^{(k)} = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \int_{\{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| > 2r_0\}} d^3 r_1 \cdots d^3 r_N .$$



Offenbar wird durch die Nebenbedingung aus jedem Integrationsbereich für $d^3 r_i$ ein Volumen V_0 herausgeschnitten, das etwa dem N -fachen Eigenvolumen der Teilchen entspricht. Für Dichte $n \rightarrow 0$ (keine Überlappungen) gilt

$$V_0 = \frac{1}{2} N \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 \equiv Nb ,$$

wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt, daß das ausgeschlossene Volumen nicht doppelt gezählt wird und $N - 1 \approx N$ gesetzt wurde. Für höhere Dichten ist ein etwas kleineres ausgeschlossenes Volumen V_0 zu erwarten.

van-der-Waals setzte $V_0 = Nb$ und damit

$$Z_K^{(k)} = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} (V - Nb)^N .$$

Die Freie Energie folgt mit $N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N$ als

$$F^{(k)} = -kTN \left[\ln \frac{v - b}{\lambda_T^3} + 1 \right] \quad \text{mit} \quad v \equiv \frac{V}{N}$$

v ist das Volumen pro Teilchen. Für $v \rightarrow b$ wird $F^{(k)} \rightarrow \infty$ und damit ist der Bereich $v < b$ physikalisch nicht sinnvoll, wie erwartet.

Für den langreichweitigen, i.a. anziehenden Teil des Wechselwirkungspotentials ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie

$$F^{(w)} = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(w)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle$$

Der Mittelwert ist zu bilden für ein Gas harter Kugeln. In einer Entwicklung nach dem Parameter $r_0/r_w \ll 1$, wobei r_w die mittlere Reichweite des Potentials $u^{(w)}$ ist (typisch $r_w = (2 - 5) \cdot r_0$), kann man in erster Näherung $r_0 \rightarrow 0$ setzen, d.h. den Mittelwert für das ideale Gas berechnen:

$$\begin{aligned} F_{\text{id}}^{(w)} &= \frac{1}{V^N} \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(w)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \\ &= \frac{N^2}{2V} \int d^3 r u^{(w)}(r) \\ &\equiv -\frac{N^2}{V} a \quad ; \quad a = -\frac{1}{2} \int d^3 r u^{(w)}(r) \end{aligned}$$

mit dem Parameter a ($\sim$ molekulare Energie $\times$ Volumen), der schon für den 2. Virialkoeffizienten definiert wurde.

Insgesamt ist die freie Energie des van-der-Waals-Gases also

$$F = F^{(k)} + F_{\text{id}}^{(w)} = -kTN \ln \frac{e(V - Nb)}{N\lambda_T^3} - \frac{N^2 a}{V}$$

Der Druck folgt daraus als

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

und damit die bekannte *van-der-Waals-Zustandsgleichung*

$$\boxed{\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT}.$$

Interpretation:

1. Nb berücksichtigt die begrenzte Kompressibilität (Eigenvolumen).
2. $a \frac{N^2}{V^2}$ beschreibt den „Binnendruck“ als Folge der Anziehung ($a > 0$) der Teilchen.

Flüssigkeits-Gas-Phasenübergang in der van-der-Waals-Theorie

Die Kurven konstanter Temperatur („Isothermen“) in der $(P/kT, n)$ -Ebene sind in der van-der-Waals-Theorie durch die Summe eines positiven (hard core) und eines negativen Beitrags (anziehende Wechselwirkung) gegeben:

$$\frac{P}{kT} = \frac{n}{1 - bn} - \frac{a}{kT} n^2, \quad n \equiv \frac{N}{V}.$$

Für große Temperaturen $T > T_c$ überwiegt das Ansteigen des ersten Terms mit n die Abnahme des zweiten Terms und $P(n)$ ist eine *monoton steigende* Funktion von n .

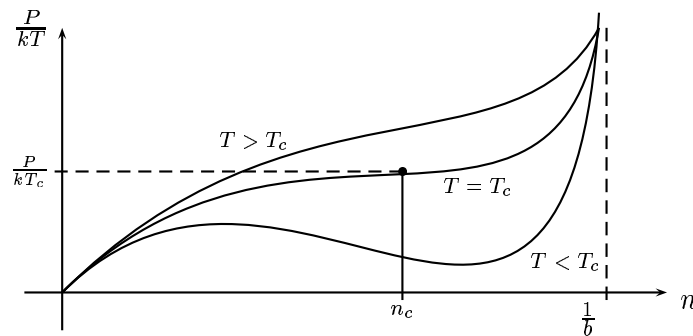


Abbildung 5.4: Isothermen im P - n -Diagramm

Für $T < T_c$ bewirkt der zweite Term eine Abnahme des Drucks in einem mittleren Dichtebereich, bis dann bei höherer Dichte die Druckerhöhung durch das ausgeschlossene

Volumen der harten Kugeln sogar zu einem Unendlichwerden führt (siehe Abbildung 5.4). Der Dichtebereich für $T < T_c$ mit negativer Steigung des Drucks

$$\frac{\partial P}{\partial n} < 0$$

wäre thermodynamisch instabil, was sich auch an der Existenz mehrerer Werte für die Dichte bei festem P äußert, und signalisiert eine qualitative Änderung des Zustands des Systems.

Kritische Temperatur T_c :

Die Isotherme von T_c ist dadurch charakterisiert, daß *Wendepunkt* und *Sattelpunkt* am kritischen Punkt (P_c, n_c) zusammenfallen:

- Sattelpunkt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial n} = 0 &= \frac{1 - bn_c + bn_c}{(1 - bn_c)^2} - \frac{a}{kT_c} 2n_c \\ \longrightarrow kT_c &= 2an_c(1 - bn_c)^2 \end{aligned} \quad (\text{I})$$

- Wendepunkt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} = 0 &= \frac{2b}{(1 - bn_c)^3} - \frac{2a}{kT_c} \\ \longrightarrow kT_c &= \frac{a}{b}(1 - bn_c)^3 \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Aus (I) und (II) ergibt sich

$$2an_c = \frac{a}{b}(1 - bn_c) \quad (\text{lineare Gleichung für } n_c)$$

und damit

$$\boxed{n_c = \frac{1}{3b}} \quad , \quad \boxed{kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}} \quad , \quad \boxed{P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}}$$

Die *drei* kritischen Werte n_c, T_c, P_c hängen in der van-der-Waals-Theorie nur von *zwei* Parametern a, b ab, und damit muß es eine Relation geben:

$$\frac{n_c k T_c}{P_c} = \frac{8}{3} \simeq 2.7$$

Experimentelle Werte für diese Größe sind in guter Näherung unabhängig vom System (jedenfalls für sphärische Moleküle) und man bekommt einen Wert von $\simeq 3.4$.

Thermodynamische Ähnlichkeit

Eine Skalierung von P, T, n mit P_c, T_c, n_c erlaubt eine vollständige Elimination der *Materialparameter* a und b aus der van-der-Waals-Gleichung. Wir definieren dimensionslose Parameter

$$P^* = \frac{P}{P_c} \quad , \quad T^* = \frac{T}{T_c} \quad , \quad n^* = \frac{n}{n_c}$$

und können damit schreiben

$$\frac{P^*}{kT^*} = 8 \frac{n^*}{3 - n^*} - 3 \frac{n^{*2}}{kT^*}$$

oder

$$\left(P^* + \frac{3}{V^*} \right) \left(V^* - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T^*$$

wobei $V^* = V/V_c$ und $V_c = N/n_c$. Man stellt fest:

Nach van-der-Waals sollten die Isothermen aller Gas-Flüssigkeits-Systeme *universelle* Kurven in den skalierten Variablen P^*, T^*, n^* sein. Dies ist experimentell überraschend gut erfüllt.

Für die Freie Energie gilt entsprechend

$$F = kT_c N \tilde{F}(T^*, P^*, V^*)$$

Die Skalenhypothese kann auf Quantensysteme erweitert werden, wobei ein weiterer Parameter λ^* nötig ist, der das Verhältnis thermische deBroglie-Wellenlänge λ_T zu mittlerem Teilchenabstand $r_c = n_c^{-1/3}$, oder

$$\lambda^* = \frac{\hbar^2 / m r_c^2}{kT_c}$$

ausdrückt.

Phasenseparation für $T < T_c$

Die negativen Werte für die Kompressibilität $\kappa = n \frac{\partial P}{\partial n}$ für $T < T_c$ in der Nähe von n_c , die sich aus der van-der-Waals-Theorie ergeben, signalisieren, daß der physikalisch stabile Gleichgewichtszustand kein homogener Zustand sein kann. Negatives κ bedeutet, daß das System spontan einen Zustand mit höherer Dichte einnehmen möchte. Wegen der Erhaltung der Teilchenzahl und bei festem Volumen kann das nur durch Bildung von Gebieten mit *höherer* und *niedrigerer* Dichte geschehen.

Wir zerlegen deshalb das System in zwei Teilsysteme mit Teilchenzahlen und Volumina

$$N_d, V_d \quad \text{und} \quad N_f, V_f \quad ,$$

wobei d für Dampf und f für Flüssigkeit stehen soll und für die Dichten

$$n_d = \frac{N_d}{V_d} \quad \text{und} \quad n_f = \frac{N_f}{V_f}$$

die Beziehung

$$n_d \leq n_0 \leq n_f$$

gilt, wobei $n_0 = N/V$ die Gesamtdichte ist. Für die Teilsysteme muß gelten

$$N_d + N_f = N \quad ; \quad V_d + V_f = V$$

und für die Freie Energie gilt (Oberflächenbeiträge vernachlässigt)

$$F_G = F_d + F_f = V_d f(n_d) + V_f f(n_f) .$$

Falls $F_G \leq F_0 = V f(n_0)$, ist der homogene Zustand instabil gegen *Phasenseparation*. Es bildet sich dann ein Zustand, in dem Dampf und Flüssigkeit koexistieren. Für die Freie Energie F_G des Gemisches als Funktion der Gesamtdichte n_0 gilt:

$$\frac{F_G(n_0)}{V} = f_G(n_0) = \left(\frac{V_d}{V}\right)f(n_d) + \left(\frac{V_f}{V}\right)f(n_f) = f(n_d) + \frac{V_f}{V} [f(n_f) - f(n_d)] ,$$

wobei $V_d + V_f = V$ benutzt wurde. Mit $N_d + N_f = N$ und $n_0 = N/V$, $n_d = N_d/V_d$, $n_f = N_f/V_f$ folgt

$$\frac{V_f}{V} = \frac{n_0 - n_d}{n_f - n_d}$$

und damit

$$f_G(n_0) = f(n_d) + \frac{n_0 - n_d}{n_f - n_d} [f(n_f) - f(n_d)] ,$$

also eine lineare Abhängigkeit von der Dichte n_0 .

Die freie Energiedichte f der van-der-Waals-Theorie ist wie weiter oben abgeleitet gegeben durch

$$f_{\text{vdW}}(n) = -kTn \ln \frac{e(v-b)}{\lambda_T^3} - n^2 a$$

Für negative Steigung von $P(n)$ wird die Krümmung von $f(n)$ negativ:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} = \frac{1}{n} \frac{\partial P}{\partial n}$$

Die Kurve der freien Energie für das Gemisch f_G ist eine Gerade, die auf der Kurve f_{vdW} beginnt und endet, und für die gilt

$$f_G \leq f_{\text{vdW}}$$

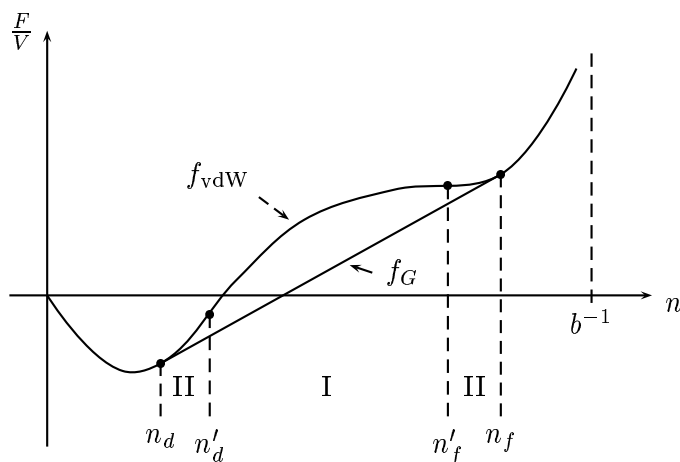
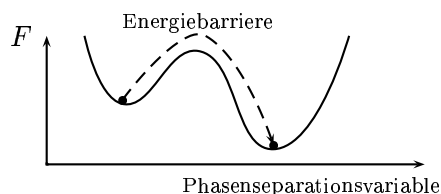


Abbildung 5.5: Freie Energiedichte des van-der-Waals-Gases

Sie ist die Tangente an die beiden Kurvenstücke von f_{vdW} mit positiver Krümmung. Die Berührungspunkte der Tangente definieren die Dichten n_d, n_f von Dampf und Flüssigkeit im Koexistenzgebiet. Der Koexistenzbereich ist größer als der Bereich der Instabilität, für den die Kompressibilität negativ ist und der gegeben ist durch

$$n'_d \leq n_0 \leq n'_f \quad (\text{Bereich I})$$

wobei n'_d und n'_f durch die Wendepunkte von f_{vdW} gegeben sind. Während der homogene Zustand im Bereich I *lokal* instabil ist, d.h. eine kleine Fluktuation des Drucks wächst katastrophal an (positive Rückkopplung!), ist er im Bereich II zwar lokal stabil, aber *global* instabil. Das bedeutet, daß der phasenseparierte Zustand zwar niedrigere Freie Energie besitzt, zu dessen Bildung aber eine Energiebarriere zu überwinden ist:



Diesen Vorgang nennt man *Keimbildung* oder *Nukleation* (z.B. Kondensation von Flüssigkeitströpfchen in der Dampfphase). Der Bereich II ist deshalb *metastabil*.

Bedingungen für die Koexistenz der Phasen:

(i) Teilchenaustausch:

$$\mu_d = \mu_f$$

Dies folgt aus $\frac{\partial F}{\partial N_d} = 0$ (Teilchenaustausch zwischen den beiden Phasen kostet keine Energie) und

$$\frac{\partial F}{\partial N_d} = \frac{\partial}{\partial N_d} \left[V_d f \left(\frac{N_d}{V_d} \right) + V_f f \left(\frac{N_f}{V_f} \right) \right] = \frac{\partial f}{\partial n_d} - \frac{\partial f}{\partial n_f} = 0$$

sowie den Definitionen

$$\mu_{d/f} = \frac{\partial F}{\partial N_{d/f}} = \frac{\partial f}{\partial n_{d/f}} .$$

Im Koexistenzbereich ist f eine lineare Funktion von n und damit ist

$$\mu(n) = \mu_{d/f} \quad , \quad n_d \leq n \leq n_f$$

(ii) Kräftegleichgewicht:

$$P_d = P_f \quad (\text{mechanische Stabilität der Phasengrenzflächen})$$

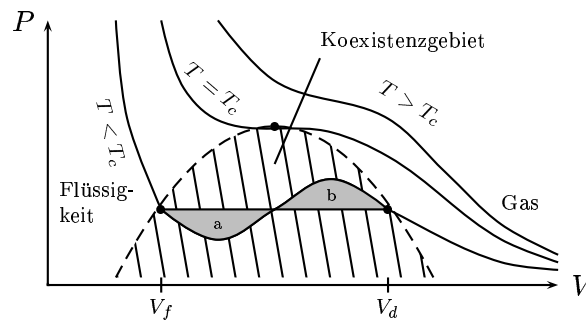
Dies folgt aus

$$P = n\mu - f = \text{const.} \quad , \quad n_d \leq n \leq n_f$$

(iii) Energieaustausch:

$$T_d = T_f$$

Für den Druck im Koexistenzgebiet läßt sich folgende einfache geometrische Beziehung im P - V -Diagramm angeben:



Der Druck P schneidet die P - V -Isotherme als horizontale Gerade so, daß die schraffierten Flächen a und b gleich sind (*Maxwell-Konstruktion*).

Beweis: Aus der thermodynamischen Fundamentalbeziehung folgt

$$\begin{aligned} \mu N = PV + F = \text{const.} \quad \rightarrow \quad PV_f + F_f &= PV_d + F_d \\ F_d - F_f &= -P(V_d - V_f) \end{aligned}$$

Andererseits ist

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \rightarrow \quad F_d - F_f = -\int_{V_f}^{V_d} P \, dV = -\int_{V_f}^{V_d} P_{\text{vdW}} \, dV$$

Daraus folgt direkt die Maxwellkonstruktion. ■

Phasenübergang Gas $\rightarrow$ Flüssigkeit

Bei Abkühlung bzw. bei Kompression eines Gases findet bei einer Temperatur $T_K(P)$ bzw. einem Druck $P_K(T)$ eine Kondensation der Gasmoleküle in den flüssigen Zustand statt. Dieser sog. *Phasenübergang* ist mit einer unstetigen Änderung des Volumens verbunden, wie bereits gezeigt wurde:

$$\Delta V = V_d - V_f .$$

Die Entropie ändert sich dabei ebenfalls unstetig: Aus $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ folgt für die Entropiewerte an den Rändern des Koexistenzbereichs

$$S(T_K \pm 0) = -V_{d/f} \frac{\partial}{\partial T} f(n_{d/f})$$

Für das van-der-Waals-Gas ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} S(T_K \pm 0) &= -V_{d/f} \left[-k n_d \ln \frac{e(v_{d/f} - b)}{\lambda_T^3} - kT \frac{N}{V_{d/f}} \frac{3}{2} \frac{1}{T} \right] \\ &= kN \left[\ln \frac{e(v_{d/f} - b)}{\lambda_T^3} + \frac{3}{2} \right] \end{aligned}$$

Es folgt ein Sprung der Entropie:

$$\Delta S = S(T_K + 0) - S(T_K - 0) = kN \ln \frac{v_d - b}{v_f - b}$$

Wegen $v_d \gg v_f$ ist die Entropie des Gases höher als die Entropie der Flüssigkeit. Beim Abkühlen ist also am Übergang ($T = T_K$) die *latente Wärme* $Q_L = T_K \Delta S$ abzuführen. Am kritischen Punkt ($T_K \rightarrow T_c$) ist $\Delta S = 0$.

Verhalten am kritischen Punkt

Die verschiedenen Phasen des Systems Gas – Flüssigkeit lassen sich am besten im P - T -Diagramm darstellen (siehe Abbildung 5.6).

- Für $P < P_c$ findet bei Abkühlung durch $T_K(P)$ bzw. bei Kompression durch $P_K(T)$ der Phasenübergang Gas $\rightarrow$ Flüssigkeit statt, wobei sich die Dichte des Systems unstetig ändert.
- Die Dichteänderung entlang der Phasengrenzkurve als Funktion von T zeigt eine monotone Abnahme von Δn , bis zu $\Delta n = 0$ am kritischen Punkt.
- Ein Phasenübergang, bei dem sich die ersten Ableitungen der freien Energie, also die Entropie (wie gezeigt) oder der freien Enthalpie, also die Dichte, unstetig ändern, heißt Phasenübergang *erster Ordnung*. Andernfalls heißt er *kontinuierlicher* Phasenübergang oder Phasenübergang zweiter oder höherer Ordnung.

In der Nähe des kritischen Punkts wird $\Delta n/n_c$ klein und bildet damit einen Entwicklungsparameter. Die Entwicklung der freien Energie nach dem Parameter

$$\phi = \frac{n - n_c}{n_c}$$

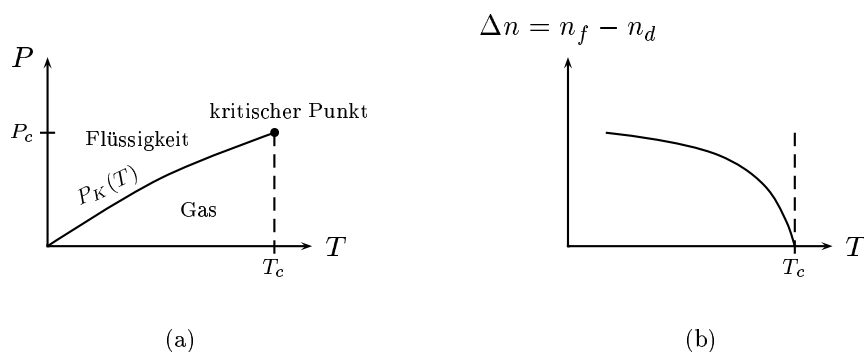


Abbildung 5.6:

ist in der van-der-Waals-Theorie analytisch (Ginzburg-Landau-Entwicklung):

$$\begin{aligned} \frac{F}{V} &= -kTn \ln \frac{e(v-b)}{\lambda_T^3} - n^2 a \\ &= -kTn_c \left(1 + \frac{n-n_c}{n_c}\right) \left[\ln \frac{e}{\lambda_T^3} + \ln \left(\frac{1}{n_c} \frac{1}{\frac{n-n_c}{n_c} + 1} - b \right) \right] - n_c^2 a \left(1 - \frac{n-n_c}{n_c}\right) \\ &= f_c + \mu_c n_c \phi + 3P_c \left(\frac{T}{T_c} - 1\right) \phi^2 + \frac{3}{8} P_c \phi^4 + \mathcal{O}(\phi^6) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} f_c &= \frac{kT}{3b} \ln \frac{\lambda_T^3}{2eb} - \frac{a}{9b^2} = f(T, n_c) \\ \mu_c(T) &= kT \left(\ln \frac{\lambda_T^3}{2b} + \frac{1}{2} \right) - \frac{2a}{3b} = \mu(T, n_c) \end{aligned}$$

Für das chemische Potential μ erhält man daraus

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial f}{\partial n} = \frac{1}{n_c} \frac{\partial f}{\partial \phi} = \mu_c + 2an_c \left(\frac{T}{T_c} - 1\right) \phi + \frac{9}{16} kT_c \phi^3 + \dots$$

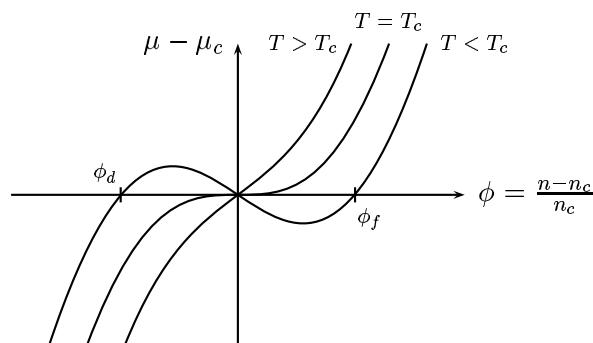
Die Isothermen der ϕ -($\mu - \mu_c$)-Ebene sind in Abbildung 5.7 gezeichnet. Für $T < T_c$ sind die S-förmigen Isothermen durch einen Geradenstrich $\mu = \mu_c$ zu ersetzen. Daraus folgt für den Dichtesprung

$$n_f - n_d = 2n_c \left[\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^4 \right]^{1/2} \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$$

Die Kompressibilität, oder äquivalent die Ableitung

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T = \frac{T_c}{2a(T - T_c)} \quad , \quad T > T_c$$

divergiert für $T \rightarrow T_c$ bei $n = n_c$. Das System läßt sich also beliebig leicht komprimieren, da sich Dampf dann mit geringem Energieaufwand in Flüssigkeit überführen läßt, die geringeres Volumen beansprucht.


 Abbildung 5.7: Isothermen im μ - ϕ -Diagramm

Ergänzung: Ginzburg-Landau-Entwicklung für das van-der-Waals-Gas

Wir definieren die Entwicklungsparameter

$$\phi = \frac{n}{n_c} - 1 \quad , \quad \tau = \frac{T}{T_c} - 1 \quad .$$

Mit den Gleichungen

$$n_c^2 a = \frac{a}{9b^2} = 3P_c \quad \text{sowie} \quad kT_c n_c = -\frac{8}{3}P_c$$

und

$$\frac{v-b}{\lambda_T^3} = \underbrace{\left(\frac{mb^{2/3}kT_c}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}_{\alpha_c} \cdot \frac{3 - \frac{n}{n_c}}{\frac{n}{n_c}} \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

ergibt sich die Freie Energie zu

$$\begin{aligned} \frac{F}{V} &= \frac{P_c}{3} \left\{ -8 \frac{T}{T_c} \frac{n}{n_c} \left[\ln \alpha_c + \ln \left(3 - \frac{n}{n_c} \right) - \ln \frac{n}{n_c} + \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_c} \right] - 9 \left(\frac{n}{n_c} \right)^2 \right\} \\ \frac{3}{P_c} \frac{F}{V} &= -8(1+\tau)(1+\phi) \left[\ln 2\alpha_c + \ln \left(1 - \frac{\phi}{2} \right) - \ln(1+\phi) + \frac{3}{2} \ln(1+\tau) \right] - 9(1+\phi)^2 \\ &= -8(1+\tau)(1+\phi) \left[\ln 2\alpha_c - \frac{\phi}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\phi}{2} \right)^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{\phi}{2} \right)^3 - \frac{1}{4} \left(\frac{\phi}{2} \right)^4 \right. \\ &\quad \left. - \phi + \frac{1}{2} \phi^2 - \frac{1}{3} \phi^3 + \frac{1}{4} \phi^4 + \frac{3}{2} \tau + \dots \right] - 9(1+2\phi+\phi^2) \\ &= -8(1+\tau)(1+\phi) \left[\ln 2\alpha_c - \frac{3}{2} \phi + \frac{3}{8} \phi^2 - \frac{3}{8} \phi^3 + \frac{15}{64} \phi^4 + \frac{3}{2} \tau + \dots \right] - 9(1+2\phi+\phi^2) \\ &= \frac{3}{P_c} \left[f(n_c, T) + \phi \mu_c n_c \right] + 9\tau \phi^2 + \frac{9}{8} (1+\tau) \phi^4 + \dots \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} f(n_c, T) &= -\frac{P_c}{3} \left[8(1+\tau) \left(\ln 2\alpha_c + \frac{3}{2} \tau \right) + 9 \right] \\ \mu_c n_c &= -\frac{P_c}{3} \left[8(1+\tau) \left(\ln 2\alpha_c - \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \tau \right) + 18 \right] \\ &= f_c + P_c(1+4\tau) \quad . \end{aligned}$$

5.7 Molekularfeldnäherung von Responsefunktionen: die Theorien von Debye-Hückel und Ornstein-Zernicke

Wir betrachten Systeme von N wechselwirkenden Teilchen. Wie im Fall des Spinsystems oben betrachtet, besteht die Molekularfeldnäherung für ein System wechselwirkender Teilchen darin, daß die Wechselwirkungsenergie

$$W(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} w(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \int d^3 r' w(\vec{r}_i - \vec{r}') n(\vec{r}')$$

eines Teilchens i (oder Spins s_i) mit den anderen Teilchen approximiert wird durch

$$\langle W(\vec{r}) \rangle = \int d^3 r' w(\vec{r} - \vec{r}') \langle n(\vec{r}') \rangle .$$

Dieser Ausdruck, $\langle W \rangle$, ist dann weiter so zu behandeln wie ein äußeres Feld.

Wir betrachten als Beispiel den Fall des Dichterresponses eines Systems von N Teilchen unter Einwirkung eines äußeren Potentials $W_a(\vec{r})$, das einfach einen Zusatzterm zum chemischen Potetial darstellt

$$\begin{aligned} H &\rightarrow H + \sum_i W_a(\vec{r}_i) = H + \int d^3 r W_a(\vec{r}) n(\vec{r}) \\ \mu &\rightarrow \mu - W_a(\vec{r}) = \mu_{\text{tot}} \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht muß $\mu_{\text{tot}} = \text{const}$ sein. Damit wird $\mu = \mu(\vec{r})$ und es ergibt sich eine Dichteänderung

$$\langle \delta n(\vec{r}) \rangle = \int d^3 r' \chi(\vec{r} - \vec{r}') \delta \mu(\vec{r}')$$

wobei $\delta \mu(\vec{r}') = W_a(\vec{r}')$ und $\chi(\vec{r} - \vec{r}')$ die Dichte-Responsefunktion (siehe später) ist. In Molekularfeldnäherung ist der Einfluß der Wechselwirkung wie oben diskutiert durch eine Verschiebung des chemischen Potentials zu berücksichtigen, d.h. das nichtwechselwirkende System mit $\mu_{\text{tot}} = \mu - \langle W(\vec{r}) \rangle$ hat näherungsweise die Eigenschaften des wechselwirkenden Systems

$$H - \mu \longrightarrow H_0 - (\mu - \langle W \rangle) .$$

Damit gilt in MFA

$$\langle \delta n(\vec{r}) \rangle = \int d^3 r' \chi_0(\vec{r} - \vec{r}') \left[\delta \mu(\vec{r}') - \int d^3 r'' w(\vec{r}' - \vec{r}'') \langle \delta n(\vec{r}'') \rangle \right]$$

also eine Integralgleichung, wobei $\chi_0(\vec{r} - \vec{r}')$ die „Kompressibilität“ des freien Systems ist. Fouriertransformation ergibt (translationsinvariantes System vorausgesetzt)

$$\delta n_{\vec{q}} = \chi_0(q) \left[\delta \mu_{\vec{q}} - w_{\vec{q}} \delta n_{\vec{q}} \right]$$

wobei $\delta n_{\vec{q}}$ bzw. $\delta \mu_{\vec{q}}$ die Fouriertransformierten von $\langle \delta n(\vec{r}) \rangle$ bzw. $\delta \mu(\vec{r})$ sind:

$$\delta n_{\vec{q}} = \int d^3 r e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \langle \delta n(\vec{r}) \rangle \quad \delta \mu_{\vec{q}} \text{ analog} .$$

Man erhält somit

$$\frac{\delta n_q}{\delta \mu_q} \equiv \chi(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 + w_q \chi_0(q)} .$$

Die Wechselwirkung „schirmt ab“, was sich durch den Nenner ausdrückt. Im langwelligen Limes $q \rightarrow 0$ läßt sich $\chi_0(q)$ durch

$$\chi_0(0) = \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_0$$

ersetzen.

Debye-Hückel-Theorie:

Für ein *klassisches* System geladener Teilchen ergibt sich damit aus

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_0 = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\lambda_T^3} e^{\mu/(kT)} \right) = \frac{n}{kT}$$

und mit der Fouriertransformierten des Coulombpotentials

$$w_{\vec{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left(= \int d^3r \frac{e^2}{r} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right)$$

die *Dichteresponsefunktion*

$$\chi(q) = \frac{n}{kT} \frac{q^2}{q^2 + k_D^2}$$

mit der *Debye'schen Abschirmwellenzahl*

$$k_D = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{kT}}$$

Interpretation: Eine in das System bei $\vec{r} = 0$ eingebrachte Testladung e^* führt zu einer Verschiebung des lokalen chemischen Potentials $\delta\mu(\vec{r})$, dessen Fouriertransformierte durch $\delta\mu_q = 4\pi e e^*/q^2$ gegeben ist. Durch die Wechselwirkung mit den anderen Teilchen wird dieses Potentials abgeschirmt:

$$\begin{aligned} \delta\mu_q &\rightarrow \delta\mu_q^{\text{eff}} = \delta\mu_q - w_q \delta n_q = (1 - w_q \chi_q) \delta\mu_q \\ &= \frac{1}{1 + \kappa_D^2/q^2} \frac{4\pi e e^*}{q^2} = \frac{4\pi e e^*}{q^2 + \kappa_D^2} \end{aligned}$$

Die Fouriertransformation von $\delta\mu_q^{\text{eff}}$ ergibt

$$\delta\mu_q^{\text{eff}} = \frac{e e^*}{r} e^{-\kappa_D r} ,$$

d.h. das Coulombpotential wird abgeschirmt über die Länge $1/\kappa_D$.

Thomas-Fermi-Theorie eines entarteten Fermigas:

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} = N(\epsilon_F) \Rightarrow \kappa_{\text{TF}} = \sqrt{4\pi e^2 N(\epsilon_F)}$$

Ornstein-Zernicke-Theorie:

Für kurzreichweitige Potentiale $W(\vec{r})$ ist die Fouriertransformierte $w_{\vec{q}}$ im Limes $q \rightarrow 0$ konvergent und man kann entwickeln:

$$\chi(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 + w_q \chi_0(q)} \approx \frac{\chi_0(0)}{a + \xi_0^2 q^2} \quad , \quad q \rightarrow 0$$

mit

$$a = 1 + w_{q=0} \chi_0(q=0) \quad \text{und} \quad \xi_0^2 = \left. \frac{\partial w}{\partial q^2} \right|_0 \chi_0(0) + w_0 \left. \frac{\partial \chi}{\partial q^2} \right|_0 ,$$

wobei ξ_0 eine Korrelationslänge darstellt, vergleichbar mit der Korrelationslänge ξ_0 des Ordnungsparameters m in der früher diskutierten Ginzburg-Landau-Entwicklung.

Die Dichteresponsefunktion eines Gases am kritischen Punkt, oder die Spinsuszeptibilität eines Systems, das bei T_c einen Übergang in den ferromagnetischen Zustand erfährt, wäre dann in MFA gegeben durch

$$\chi(q) = \frac{C}{T_c} \frac{1}{\tau + \xi_0^2 q^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{C}{T - T_c} \quad , \quad q \rightarrow 0$$

und damit

$$\chi(q) = \frac{C}{T - T_c} \frac{1}{1 + \xi^2(T) q^2} \quad , \quad (\text{Ornstein-Zernicke})$$

wobei die temperaturabhängige *Korrelationslänge* $\xi(T) = \xi_0 / \sqrt{T/T_c - 1}$ definiert wurde. Im Limes $T \rightarrow T_c$ geht $\xi(T) \rightarrow \infty$.

Interpretation : Für $T \geq T_c$ macht sich der Übergang zum geordneten Zustand bemerkbar durch das Auftreten endlicher geordneter Bereiche, die zeitlich fluktuieren und deren charakteristische Ausdehnung durch ξ gegeben ist. Das Auftreten dieser sogenannten „kritischen Fluktuationen“ läßt sich in Streuexperimenten z.B. mit Licht oder Neutronen nachweisen.

5.8 Grenzen der Molekularfeldnäherung: kritische Phänomene

Die im letzten Abschnitt betrachtete Molekularfeldnäherung für das Heisenbergmodell, bzw. die Verallgemeinerung auf beliebige Systeme mit Ordnungsparameter, also spontan gebrochener Symmetrie, liefert einen Phasenübergang unabhängig von Dimension d , Art des Ordnungsparameters (Ising, X - Y , Heisenberg), etc. . Das Temperaturverhalten ist in der MF-Theorie universell gegeben durch, z.B.

$$M(T) \propto \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad , \quad T < T_c$$

für den Ordnungsparameter.

Die Erfahrung zeigt jedoch, daß die Existenz und die Eigenschaften von Phasenübergängen sehr wohl von einigen qualitativen Merkmalen des Systems abhängt, aber auch, daß ein großes Maß an universellen Verhalten gegeben ist. Erste theoretische Hinweise ergaben sich z.B. aus der exakten Lösung des 2-D Isingmodells (Onsager), die einen Phasenübergang bei $T = T_c$ ergab, mit nichtanalytischen Verhalten:

Die Freie Energie ist gegeben durch

$$F = A + \frac{1}{2} B \tau^2 \ln |\tau|$$

wobei

$$\tau = \frac{T}{T_c} - 1 \quad \text{und} \quad kT_c = J \operatorname{Arctanh}(\sqrt{2} - 1) .$$

F und die Entropie $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ sind stetige Funktionen von T , aber die spezifische Wärme wird bei T_c singulär

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{B}{T_c} \ln |\tau| .$$

Für den Ordnungsparameter m und die Suszeptibilität ergaben sich gebrochene Exponenten

$$\begin{aligned} m &\propto |\tau|^{1/8} && (\text{vgl. } |\tau|^{1/2} \text{ in MFA}) \\ \chi &\propto \frac{1}{|\tau|^{7/4}} && (\text{vgl. } |\tau|^{-1} \text{ in MFA}) . \end{aligned}$$

Davon ausgehend kann man annehmen, daß die Responsefunktion in der Nähe eines Phasenübergangs 2.Ordnung, d.h. mit stetigem F und S , nichtanalytisches Verhalten besitzen, das durch die sogenannten *kritischen Exponenten* charakterisiert ist. Man definiert

$$\begin{aligned} C_V &\propto |\tau|^{-\alpha} \\ m &\propto |\tau|^\beta \\ \chi &\propto |\tau|^{-\gamma} \end{aligned}$$

Charakteristisch für einen Phasenübergang 2. Ordnung (im Gegensatz zu 1. Ordnung) ist die Existenz einer charakteristischen Länge ξ , die für $T \rightarrow T_c$ gegen ∞ geht. Diese Länge wurde in der MFA im letzten Abschnitt untersucht und ergab sich als

$$\xi \propto |\tau|^{-\nu} \quad (\nu = \frac{1}{2} \text{ in MFA}) .$$

Im Grenzfall $\xi \rightarrow \infty$ gibt es keinen charakteristischen Längenmaßstab mehr und das System wird *skaleninvariant*, d.h. die Abhängigkeit von ξ läßt sich herauskalieren. Dies bedeutet, daß die Systeme mit verschiedenem Wert von $\xi(T)$ (also verschiedener Temperatur) durch eine Skalentransformation verknüpft sind, die durch die sogenannte *Skalenhypothese* zum Ausdruck gebracht wird. Im Beispiel des magnetischen Systems fordern wir für die Freie Energie F folgendes Skalierungsverhalten:

$$F(\lambda^a \tau, \lambda^b h) = \lambda F(\tau, h)$$

wobei

$$\tau = \frac{T}{T_c} - 1 \quad \text{und} \quad h = \frac{B}{B_0} .$$

Der Skalenparameter λ hängt mit ξ zusammen:

$$\lambda \propto \xi^{-d} \propto |\tau|^{-d\nu} .$$

Ableiten von F ergibt eine Relation für die Magnetisierung M :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial h} F(\lambda^a \tau, \lambda^b h) &= \lambda \frac{\partial}{\partial h} F(\tau, h) \\ \longrightarrow \lambda^b M(\lambda^a \tau, \lambda^b h) &= \lambda M(\tau, h) \\ M(\tau, 0) &= \lambda^{b-1} M(\lambda^a \tau, 0) . \end{aligned}$$

Wir wählen nun ein spezielles λ , $\lambda = (-1/\tau)^{1/a}$, so daß $\lambda^a \tau = -1$. Dann ergibt sich

$$M(\tau, 0) = (-\tau)^{(1-b)/a} M(-1, 0)$$

d.h. der kritische Exponent ist

$$\beta = \frac{1-b}{a} .$$

Nach Differenzieren von M nach h folgt mit $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$

$$\lambda^{2b} \chi(\lambda^a \tau, \lambda^b h) = \lambda \chi(\tau, h)$$

und wieder mit $\lambda^a \tau = -1$ ergibt sich

$$\chi(\tau, 0) = (-\tau)^{-(2b-1)/a} \chi(-1, 0) ,$$

somit lautet der kritische Exponent

$$\gamma = \frac{2b-1}{a} .$$

Schließlich folgt durch zweifaches Differenzieren nach T (d.h. τ) mit $C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$

$$\lambda^{2a} C_V(\lambda^a \tau, 0) = \lambda C_V(\tau, 0)$$

und

$$C_V(\tau, 0) = (-\tau)^{(1-2a)/a} C_V(-1, 0)$$

der kritische Exponent

$$\alpha = \frac{2a-1}{a} .$$

Daraus folgt die Skalenrelation für die Exponenten

$$\boxed{\alpha + 2\beta + \gamma = 2}$$

Das Skalenverhalten der Korrelationsfunktion in der MFA wird somit zu

$$\chi_{\text{MFA}}(\kappa) = \chi(0) \frac{1}{1 + \kappa^2 \xi^2} \quad , \quad \xi = \xi(T) \quad ,$$

wobei $\chi(0)$ das kritische Verhalten bestimmt. Umschreibung so, daß das unkritische Verhalten für $\kappa\xi \gg 1$ abgespalten wird ergibt

$$\chi_{\text{MFA}}(\kappa) = \frac{1}{\kappa^2} \frac{\chi(0)}{\xi^2} \frac{1}{1 + (\kappa\xi)^{-2}} \quad .$$

Im Limes $\kappa\xi \gg 1$ sollte also keine kritische T -Abhängigkeit vorhanden sein. In MFA ist tatsächlich

$$\frac{\chi(0)}{\xi^2} = \frac{C}{T - T_c} \frac{T - T_c}{T_c \xi_0^2} = \frac{C}{T_c \xi_0^2} \quad .$$

Aber der Exponent von κ ist nicht notwendig -2 . Deshalb macht man einen allgemeineren Ansatz:

Allgemeiner Skalenansatz:

$$\chi(\kappa) = \frac{1}{\kappa^{2-\eta}} \Phi(\kappa\xi)$$

wobei $\xi(T) \propto |\tau|^{-\nu}$. Damit $\lim_{\kappa \rightarrow 0} \chi(\kappa)$ endlich ist, muß gelten

$$\Phi(\kappa\xi) \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} (\kappa\xi)^{1-\eta}$$

und damit folgt

$$\xi(0) \propto \xi^{2-\eta} \propto \tau^{-(2-\eta)\nu}$$

Für den kritischen Exponenten γ folgt

$$\boxed{\gamma = (2 - \eta)\nu}$$

Es gibt eine Reihe weiterer Skalenrelationen, bzw. Ungleichungen für die kritischen Exponenten.

Jeder Phasenübergang 2.Ordnung läßt sich in eine *Universalitätsklasse* einordnen, deren Systeme alle die gleichen kritischen Exponenten besitzen.

Wesentliche Merkmale sind

- Dimensionalität d
- Symmetrie des Ordnungsparameters (OP): z.B. Zahl der Spinkomponenten
- Reichweite der Wechselwirkung (W.W.)

Unwesentlich sind

- Physikalische Realisierung des Systems: Spin, Teilchensystem, Festkörper
- Form und Stärke der W.W.

In Tabelle 5.1 sind die kritischen Exponenten für einige Systeme zusammengestellt.

	Systeme	α	β	γ	ν	η
MFA	Systeme mit LR W.W. Spinsysteme mit $S \rightarrow \infty$	0 [Sprung]	1/2	1	1/2	0
Ising $d = 2$	Flüssig/Gas-Filme	0 [log]	1/8	7/4	1	1/4
Ising $d = 3$	Flüssigkeiten/Gas	0,12	0,31	1,25	0,64	0,05
X - Y $d = 3$	Supraflüssigkeit					
Heisenberg $d = 3$	Magnete	≈ 0	0,34	$\approx 1,4$		

Tabelle 5.1: Tabelle kritischer Exponenten

Renormierungsgruppenmethode (RG)

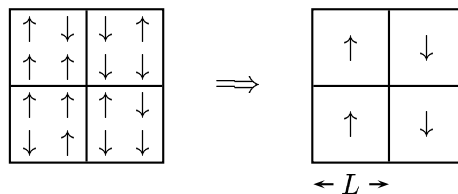
(K.G. Wilson 1971 , F. Wegner 1971)

Idee der RG: Ausgehend von der Ginzburg-Landau-Entwicklung (G-L) der Freien Energie

$$F = \int d^d r \left[a(T) \phi^2 + b \phi^4 + \xi_0^2 (\nabla \phi)^2 \right]$$

führt man eine *Renormierungsgruppentransformation* durch, d.h. man eliminiert die Wechselwirkungsprozesse auf kurzen räumlichen Skalen.

Beispiel: Bloch-Spin-Skalierung:



Effektive Parameter der G-L Freien Energie F sind

$$a(L) , \quad b(L) , \quad \xi_0(L)$$

in Abhängigkeit von der Längenskala L . Der Fixpunkt der RG Transformation ist zu finden bei

$$\frac{\partial a^*(L)}{\partial L} = 0$$

Eine Entwicklung um den Fixpunkt ermöglicht nun die Berechnung der kritischen Exponenten.

Kapitel 6

Thermodynamische Systeme außerhalb des Gleichgewichts

Die Behandlung thermodynamischer Systeme, die nicht im Gleichgewichtszustand sind, umfaßt eine Reihe von Erscheinungen, die im Gleichgewicht nicht auftreten:

- Die *Zeitentwicklung* thermodynamischer Systeme wird durch die *Zunahme der Entropie* (neben den mikroskopischen Gesetzen) charakterisiert. Diese führt zum Auftreten von *Dissipation*, in den Formen *Reibung*, *Dämpfung*, *Relaxation*, *Diffusion* $\implies$ Relaxationsraten.
- *Transportvorgänge* können entweder *konvektiv* oder *diffusiv* ablaufen $\implies$ Transportkoeffizienten.

Eine systematische Beschreibung läßt sich für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht definieren:

Theorie der *Linearen Response*.

Für langsame Änderungen in Zeit und Raum lassen sich phänomenologische Beschreibungen als Verallgemeinerung der Thermodynamik formulieren:

Irreversible Thermodynamik, *Hydrodynamik*, Kontinuumstheorie der elastischen Medien und elektromagnetischen Medien.

6.1 Lineare Responsetheorie

6.1.1 Zeitabhängige Störungstheorie

Wir betrachten ein System mit Hamiltonoperator $\hat{H}_0$ im Gleichgewichtszustand, z.B. der kanonischen Gesamtheit. Eine kleine zeitabhängige Störung durch äußeres Feld $b(t)$ werde auf das System angewandt. Der Störhamiltonoperator sei

$$\hat{H}^{\text{ex}}(t) = -\hat{B} b(t) ,$$

wobei $\hat{B}$ der Operator der Observablen sei, an die $b(t)$ ankoppelt. Wir nehmen an, daß $\lim_{|t| \rightarrow +\infty} b(t) = 0$. Für den Mittelwert einer Observablen $\hat{A}$ im gestörten System gilt dann

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{Tr} (\hat{A}_H(t) \hat{W}_K) ,$$

wobei $\hat{A}_H(t)$ im Heisenbergbild zu nehmen ist und $\hat{W}_K = \hat{W}_K(t \rightarrow \infty)$ zeitunabhängig ist und durch die kanonische Verteilung des ungestörten Systems gegeben ist. Mit dem Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t)$ gilt

$$\hat{A}_H(t) = U^\dagger(t) \hat{A} U(t) ,$$

wobei $\hat{U}$ durch die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = (\hat{H}_0 + \hat{H}^{\text{ex}}(t)) \hat{U}(t)$$

gegeben ist, mit $\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{U}(t) = 1$. Um $\hat{U}(t)$ nach H^{ex} störungstheoretisch entwickeln zu können, definieren wir den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}_0$ in Abwesenheit der Störung, der die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_0(t) = \hat{H}_0 \hat{U}_0(t)$$

erfüllt, also

$$\hat{U}_0 = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} .$$

Den Einfluß der Störung auf $\hat{U}$ drücken wir durch die „S-Matrix“ aus, die durch

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_0(t) \hat{S}(t)$$

definiert ist. Es gilt $\lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{S}(t) = \hat{1}$. Für $\hat{S}(t)$ gilt die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t) = \hat{H}_{H_0}^{\text{ex}}(t) \hat{S}(t) = -b(t) \hat{B}_{H_0}(t) \hat{S}(t) ,$$

wobei

$$\hat{B}_{H_0}(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \quad \text{und} \quad \hat{H}_{H_0}^{\text{ex}} \quad \text{entsprechend.}$$

Integration führt auf die Gleichung

$$\hat{S}(t) = \hat{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' b(t') \hat{B}_{H_0}(t') \hat{S}(t') ,$$

wobei vorausgesetzt wurde, daß $\lim_{t \rightarrow -\infty} b(t) = 0$, d.h. daß die Störung *adiabatisch* eingeschaltet wird. Es genügt anzunehmen, daß

$$b(t) \propto e^{\eta t} \quad , \quad \eta \rightarrow +0 .$$

Entwicklung von $\hat{S}$ in 1. Ordnung in b ergibt

$$\hat{S}(t) = \hat{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' b(t') \hat{B}_{H_0}(t')$$

Eingesetzt in $\hat{A}_H$:

$$\begin{aligned} \hat{A}_H(t) &= \hat{S}^\dagger(t) \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}_0(t) \hat{S}(t) = \hat{S}^\dagger(t) \hat{A}_{H_0}(t) \hat{S}(t) \\ &= \hat{A}_{H_0}(t) + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' b(t') [\hat{A}_{H_0}(t), \hat{B}_{H_0}(t')]_- + \mathcal{O}(b^2) \end{aligned}$$

6.1.2 Responsefunktion

Für die Abweichung von $\langle A(t) \rangle$ vom Gleichgewichtswert gilt also

$$\delta \langle A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AB}(t, t') b(t'),$$

wobei die dynamische Responsefunktion χ_{AB} definiert wurde als

$$\begin{aligned} \chi_{AB}(t, t') &= \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \text{Tr} \left([\hat{A}_{H_0}(t), \hat{B}_{H_0}(t')] \hat{W}_K \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [\hat{A}_{H_0}(t), \hat{B}_{H_0}(t')] \rangle_{H_0}, \end{aligned}$$

wobei

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1 & , t > 0 \\ 0 & , t < 0. \end{cases}$$

χ_{AB} ist als Mittelwert des sogenannten „retardierten Kommutators“ gegeben.

Die „Retardierung“, d.h. die Stufenfunktion $\Theta(t - t')$, ist eine Folge des *Prinzips der Kausalität*, d.h. die Wirkung auf die Observable $A(t)$ kann nur *nach* der Ursache, dem Wirken des Feldes $b(t')$ bei $t = t'$ auftreten.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist jeder Zeitpunkt äquivalent, d.h.

$$\chi(t, t') = \chi(t - t')$$

Die Beziehung $\delta \langle A(t) \rangle = \int dt' \chi(t - t') b(t')$ läßt sich durch Fouriertransformation vereinfachen:

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \int dt e^{i\omega(t-t')} \chi(t - t') \\ \chi(t - t') &= \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} \chi(\omega) \quad , \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

Es gilt dann

$$\delta \langle A(\omega) \rangle = \chi_{AB}(\omega) b(\omega).$$

Es ist nützlich, $\chi(\omega)$ im System der Eigenzustände von $\hat{H}_0$,

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

darzustellen. Mit

$$\text{Tr} (e^{-\hat{H}_0/kT} \hat{A} \hat{B}) = \sum_n e^{-E_n/kT} \sum_{n'} \langle n | A | n' \rangle \langle n' | B | n \rangle$$

ist

$$\begin{aligned} \chi(t-t') &= \Theta(t-t') \frac{i}{\hbar} \frac{1}{Z_K} \sum_{n,n'} e^{-E_n/kT} \times \\ &\times \left[\langle n | e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{A}(0) e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar} | n' \rangle \langle n' | e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar} \hat{B}(0) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} | n \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle n | \hat{B}(t') | n' \rangle \langle n' | \hat{A}(t) | n \rangle \right] \\ &= \Theta(t-t') \frac{i}{\hbar} \frac{1}{Z_K} \sum_{n,n'} e^{-E_n/kT} \left[e^{i(E_n-E_{n'})(t-t')/\hbar} \langle n | A | n' \rangle \langle n' | B | n \rangle \right. \\ &\quad \left. - e^{i(E_n-E_{n'})(t'-t)/\hbar} \langle n | B | n' \rangle \langle n' | A | n \rangle \right]. \end{aligned}$$

und die Fouriertransformation ergibt unter Verwendung der Beziehung

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\eta)t} \Theta(t) = \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega-\eta)t} = -\frac{1}{i\omega - \eta}$$

wobei ein Konvergenzfaktor $e^{-\eta t}$ eingeführt wurde ($\eta = +0$) (Folge der adiabatischen Einschaltbedingung) und mit der Identität (im Raum der Distributionen)

$$\frac{1}{\omega \pm i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega} \mp i\pi \delta(\omega)$$

den Ausdruck

$$\chi_{AB}(\omega + i\eta) = -\frac{1}{Z_K} \sum_{n,n'} e^{-E_n/kT} \left[\frac{\langle n | A | n' \rangle \langle n' | B | n \rangle}{\hbar\omega + E_n - E_{n'} + i\eta} - \frac{\langle n | B | n' \rangle \langle n' | A | n \rangle}{\hbar\omega - E_n + E_{n'} + i\eta} \right]$$

und daraus

$$\begin{aligned} \chi''_{AB}(\omega) &= \frac{1}{2i} [\chi_{AB}(\omega + i\eta) - \chi_{AB}(\omega - i\eta)] \\ &= \pi [1 - e^{-\hbar\omega/kT}] \frac{1}{Z_K} \sum_{n,n'} e^{-E_n/kT} \langle n | A | n' \rangle \langle n' | B | n \rangle \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}). \end{aligned}$$

Die Responsefunktion $\chi(\omega)$ besitzt also eine im thermodynamischen Limes dichte Folge von Polen auf der reellen Achse, d.h. einen Verzweigungsschnitt. Die Diskontinuität am Schnitt ist durch χ'' gegeben:

$$\chi''(t) = \frac{1}{2\hbar} \langle [A(t), B(0)] \rangle$$

Von besonderer Bedeutung ist der Spezialfall $A = B$. Es gilt dann (mit $\chi_{AA} \equiv \chi$)

$$\chi(\omega + i\eta) = \chi(-\omega - i\eta)$$

und mit der Zerlegung

$$\chi(\omega + i\eta) = \chi'(\omega + i\chi''(\omega))$$

in Real- und Imaginärteil:

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \chi'(-\omega) && \text{gerade Funktion von } \omega \\ \chi''(\omega) &= -\chi''(-\omega) && \text{ungerade} \end{aligned}$$

$$\chi''(\omega) = \pi \left[1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right] \frac{1}{Z_K} \sum_{n,n'} e^{-E_n/kT} |\langle n | A | n' \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'})$$

und damit ist

$$\omega \chi''(\omega) \geq 0 ;$$

ähnlich für χ' :

$$\chi'(\omega) = -\frac{1}{Z_K} \sum_{n,n'} \mathcal{P} \frac{|\langle n | A | n' \rangle|^2}{\hbar\omega + E_n - E_{n'}} \left[e^{-E_n/kT} - e^{-E_{n'}/kT} \right]$$

Die interessierenden Operatoren A, B sind i.a. extensive Größen, d.h. lassen sich als Integrale über den Raum von den entsprechenden Dichten darstellen:

$$\hat{A} = \int d^3r \rho^A(\vec{r})$$

Damit sind auch räumlich variierende Felder $b(\vec{r}, t)$ von Interesse, d.h.

$$\hat{H}^{\text{ex}} = - \int d^3r \rho^B(\vec{r}) b(\vec{r}, t)$$

Der raum-zeitliche Response ist in Verallgemeinerung der obigen Ableitung gegeben durch

$$\delta \langle \rho^A(\vec{r}, t) \rangle = \int d^3r' dt' \chi_{AB}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') b(\vec{r}', t')$$

wobei

$$\chi_{AB}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle [\rho_{H_0}^A(\vec{r}, t), \rho_{H_0}^B(\vec{r}', t')] \rangle_{H_0}$$

Wegen der räumlichen Translationsinvarianz des Gleichgewichtszustands ergibt eine Fouriertransformation in Raum und Zeit

$$\chi_{AB}(\vec{q}, \omega) = \int d^3r dt e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r} + i\omega t} \chi_{AB}(\vec{r}, t)$$

den Zusammenhang

$$\delta \langle \rho^A(\vec{q}, \omega) \rangle = \chi_{AB}(\vec{q}, \omega) b(\vec{q}, \omega)$$

Die Darstellung von χ durch die Eigenzustände von H_0 läßt sich ebenfalls verallgemeinern bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die Zustände $|n\rangle$ Eigenzustände des Gesamtimpulsoperators $\hat{\vec{P}}$ sind:

$$\hat{\vec{P}}|\nu, \vec{k}\rangle = \hbar \vec{k}|\nu, \vec{k}\rangle = \vec{P}|\nu, \vec{k}\rangle \quad ; \quad n = \{\nu, \vec{k}\}$$

und daß $e^{i\hat{\vec{P}}\cdot\vec{r}/\hbar}$ der Translationsoperator ist, so daß gilt

$$\rho^A(\vec{r}, t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} e^{i\hat{\vec{P}}\cdot\vec{r}/\hbar} \rho^A(0, 0) e^{-i\hat{\vec{P}}\cdot\vec{r}/\hbar} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$$

Für die Responsefunktion folgt dann

$$\chi_{AB}(\vec{q}, \omega) = -\frac{1}{Z_K} \sum_{\substack{n=(\nu, \vec{k}) \\ n'=(\nu', \vec{k}') \\ \vec{k}=\vec{k}'+\vec{q}}} e^{-E_n/kT} \left[\frac{\langle n | \rho^A(0, 0) | n' \rangle \langle n' | \rho^B(0, 0) | n \rangle}{\hbar\omega + E_n - E_{n'} + i\eta} - \frac{\langle n | \rho^B(0, 0) | n' \rangle \langle n' | \rho^A(0, 0) | n \rangle}{\hbar\omega + E_{n'} - E_n + i\eta} \right]$$

Im Fourierraum lassen sich die Matrixelemente durch die Fourierkomponenten $\vec{q}$ der Operatoren ρ^A, ρ^B ausdrücken:

$$\langle n | \rho^A | n' \rangle \rightarrow \langle n | \rho_{\vec{q}}^A | n' \rangle \quad , \quad \rho_{\vec{q}}^A = \int d^3r e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r}, 0)$$

denn

$$\rho(\vec{r}=0, 0) = \int \frac{d^3q'}{(2\pi)^3} \rho_{\vec{q}'}(0)$$

und

$$\langle \nu, \vec{k} | \rho_{\vec{q}'} | \nu', \vec{k}' - \vec{q} \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{q}' - \vec{q}) \langle n | \rho_{\vec{q}} | n' \rangle$$

Von besonderem Interesse sind die Summenregeln, d.h. Integralbeziehungen der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^n \chi''(\omega) = S_n \quad ; \quad S_n \text{ aus Kurzzeitverhalten}$$

Falls $A = B$, dann ist $S_n = 0$ für n gerade. Für $n = 1$ ergibt sich die sog. „f-Summen-Regel“:

$$\begin{aligned} \int d\omega \omega \chi''(\omega) &= \int d\omega \omega \int dt e^{i\omega t} \chi''(t) = \int d\omega \int dt \left(-i \frac{\partial}{\partial t} \right) e^{i\omega t} \chi''(t) \\ &= \int d\omega \int dt e^{i\omega t} \left(i \frac{\partial}{\partial t} \chi''(t) \right) = \int dt 2\pi \delta(t) \left(i \frac{\partial}{\partial t} \chi''(t) \right) = 2\pi i \left[\frac{\partial}{\partial t} \chi''(t) \right]_0 \\ &= \frac{\pi}{\hbar} \left\langle \left[i \frac{\partial}{\partial t} A(t), B(0) \right] \right\rangle \Big|_{t=0} = \frac{\pi}{\hbar^2} \langle [A, H_0], B \rangle \end{aligned}$$

6.1.3 Kausalität und analytische Struktur der Responsefunktion

Aus der Darstellung von χ in den Eigenzuständen von H_0 folgt, daß $\chi(\omega)$ eine analytische Funktion von ω ist mit einem Verzweigungsschnitt entlang der reellen Achse. Da außerdem $\chi(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} 1/\omega^2$, kann $\chi(z)$ für $\text{Im } z > 0$ durch ein Cauchyintegral dargestellt werden

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi(\omega' + i\eta)}{\omega' - z} \quad , \quad \text{Im } z > 0$$

Zerlegung in Real- und Imaginärteil für $\chi(\omega + i\eta)$ ergibt die *Kramers-Kronig-Relationen*

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega - \omega'} \\ \chi''(\omega) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{\chi'(\omega')}{\omega - \omega'} \end{aligned}$$

Bei der Ableitung ist der Beitrag der δ -Funktion auf der rechten Seite zu berücksichtigen. Die Verwendung der *retardierten* Funktion $\chi(\omega + i\eta)$ und nicht der analog definierten *avancierten* Funktion $\chi(\omega - i\eta)$ ist eine Folge der bereits angesprochenen *Kausalität*.

6.1.4 Positivität der Absorption und Stabilität

Die Diskontinuität von χ , $\Delta\chi = \chi(\omega + i\eta) - \chi(\omega - i\eta)$ ist mit der im System stattfindenden Dissipation, d.h. der Absorption von Energie, verknüpft. Wir betrachten die Änderung der Energie des Systems unter dem Einfluß der Störung

$$\frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right\rangle = -\langle B(t) \rangle \frac{db(t)}{dt} = -\langle B(t) \rangle \dot{b}(t)$$

denn $\frac{d}{dt} \langle H_0 \rangle = 0$ wegen Energieerhaltung, d.h. $\chi_{H_0 B} = 0$. Da

$$\langle \hat{B}(t) \rangle = \langle B \rangle_{H_0} + \delta \langle \hat{B}(t) \rangle \quad ,$$

und mit der Annahme

$$b(t) \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad |t| \rightarrow \infty$$

folgt in erster Ordnung in b für die gesamte Energieänderung

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle \right]^{(1)} = -\langle B \rangle_{H_0} \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{db}{dt} = 0$$

Erst die zweite Ordnung in $b(t)$ ist endlich:

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d}{dt} \langle E(t) \rangle = - \int dt \int dt' \chi_{BB}(t - t') b(t') \dot{b}(t)$$

Nach Fouriertransformation

$$\Delta E = - \int \frac{d\omega}{2\pi} i\omega \chi_{BB}(\omega + i0) b(\omega) b(-\omega)$$

Da $\chi'_{BB}(\omega)$ gerade in ω ist, bleibt nur der Imaginärteil

$$\Delta E = \int \frac{d\omega}{2\pi} \omega \chi''_{BB}(\omega) |b(\omega)|^2 \geq 0$$

wobei $b(\omega) = b^*(\omega)$ benutzt wurde. Die Verallgemeinerung auf ortsabhängige Felder ist

$$\Delta E = \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \omega \chi''_{BB}(\vec{q}, \omega) |b(\vec{q}, \omega)|^2 \geq 0$$

Statische Suszeptibilität: Im Limes $\omega \rightarrow 0$ ist $\chi'(0)$ die statische thermodynamische Suszeptibilität, die sich als zweite Ableitung der freien Energie ausdrücken läßt.

Beispiel: Dichte-Responsefunktion

$$H^{\text{ex}} = - \int d^3r n(\vec{r}, t) \mu(\vec{r}, t)$$

wobei $\rho^A = \rho^B = n(\vec{r}, t)$ die Teilchendichte ist und $\mu(\vec{r}, t)$ das chemische Potential. Im Limes $q \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow 0$ gilt

$$\lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \chi'(q, \omega) = \frac{\partial n}{\partial \mu} \quad (\text{Limes vertauschen nicht!})$$

Aus

$$\chi'(0) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega} \quad \text{folgt} \quad \chi'(0) \geq 0 ,$$

d.h. die thermodynamische Stabilitätsbedingung

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} \geq 0$$

ist eine Folge von Kausalität und Positivität der Absorption (2.Hauptsatz).

Die Analytizität von $\chi(z)$ für $\text{Im } z > 0$, die ebenfalls eine Folge der Kausalität ist, stellt auch sicher, daß das System gegenüber spontanen kollektiven Anregung stabil ist. Ein Pol von $\chi(z)$ für $\text{Im } z > 0$ würde zu einem zeitlich exponentiell anwachsenden Response des Systems auf eine beliebig kleine Störung führen.

Beispiel für Responsefunktionen: Dielektrizitätsfunktion ϵ

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int d^3r' dt' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (\text{isotrope Medien}) .$$

Die Berechnung der elektrischen Polarisierung $\vec{P}$ erfolgt über

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$$

wobei $\vec{P}$ definiert ist als Dipolmoment pro Volumen. Der Operator der elektrischen Dipolmoment-Dichte ist

$$\hat{\vec{\Pi}}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_i q_i \vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Die Ankopplung an das elektrische Feld erfolgt durch

$$H^{\text{ex}} = - \int d^3r \hat{\vec{\Pi}}(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})$$

und

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}(\vec{r}, t) &= \delta_{ij} + 4\pi \chi_{ij}(\vec{r}, t) \\ \chi_{ij}(\vec{r}, t) &= \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [\hat{\Pi}_i(\vec{r}, t), \hat{\Pi}_j(0, 0)] \rangle \end{aligned}$$

wobei $\hat{\Pi}_i$ die i -Komponente von $\hat{\vec{\Pi}}$ bezeichnet. Für die Fouriertransformierte gelten die Kramers-Kronig-Relationen

$$\begin{aligned} \text{Re}(\epsilon(\omega) - 1) &= -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{\text{Im} \epsilon(\omega')}{\omega - \omega'} \\ \text{Im} \epsilon(\omega) &= \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int d\omega' \frac{\text{Re} \epsilon(\omega') - 1}{\omega - \omega'} \end{aligned}$$

Diese Relationen erlauben z.B. aus der Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex n den *Absorptionskoeffizienten* κ zu berechnen. Es gilt nämlich für den komplexen Brechungsindex

$$N = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon}$$

mit

$$\kappa = N \frac{\omega}{c}$$

Für die Absorption gilt hier ($\rho^A = \hat{\Pi}_i$; $\rho^B = \hat{\Pi}_j$)

$$\Delta E = \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \omega \chi''_{ij}(\vec{q}, \omega) |E_i(\vec{q}, \omega)|^2 \quad ; \quad \vec{E} \parallel \hat{e}_i$$

Im homogenen Fall, $\vec{q} = 0$, und für ein Metall, d.h.

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma(\omega)$$

mit der komplexen Leitfähigkeit σ , gilt also

$$\Delta E = \int \frac{d\omega}{2\pi} \text{Re} \sigma(\omega) |E(0, \omega)|^2 = \int \frac{d\omega}{2\pi} E^*(\omega) j(\omega)$$

mit der Stromdichte $j(\omega) = \text{Re} \sigma(\omega) E(\omega)$.

***f*-Summen-Regel:**

$$\int d\omega \, \omega \chi''_{ii}(\omega) = \int d\omega \, \sigma'(\omega) = \text{Vol} \cdot \frac{\pi}{\hbar^2} \langle [\hat{\Pi}_i, H_0], \hat{\Pi}_i \rangle$$

Es sind dabei

$$H_0 = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} + V \quad ; \quad \hat{\Pi}_i = \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{j=1}^N e(x_i^j)$$

$$[x_i^j, H_0] = \frac{1}{2m} 2i\hbar p_j \quad ; \quad [[x_i^j, H_0], x_i^j] = \frac{\hbar^2}{m}$$

wobei N die Teilchenzahl im Volumen Vol ist, also $n = N/\text{Vol}$. Somit folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \, \sigma'(\omega) = \frac{\pi e^2 n}{m} = \frac{\omega_p^2}{4}$$

mit der Plasmafrequenz ω_p .

6.2 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Bereits Einstein hatte in seiner berühmten Arbeit über die Brown'sche Bewegung darauf hingewiesen, daß die Fluktuationen von Beobachtungsgrößen um den Mittelwert, z.B. die örtliche Schwankung des Brown'schen Teilchens $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ und der Response des Systems, nämlich die Beweglichkeit des Teilchens unter dem Einfluß einer äußeren Kraft, eng zusammenhängen.

Wir definieren die Korrelationsfunktion von fluktuierenden Größen als

$$\begin{aligned} \Phi_{AB}(t, t') &= \frac{1}{2} \left\langle \left\{ \left(\hat{A}(t) - \langle \hat{A} \rangle \right), \left(\hat{B}(t') - \langle \hat{B} \rangle \right) \right\}_+ \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\langle \left\{ \hat{A}(t), \hat{B}(t') \right\} \right\rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle . \end{aligned}$$

Die symmetrisierte Kombination stellt sicher, daß Φ_{AB} reell ist, wobei $A = A^\dagger$ und $B = B^\dagger$ vorausgesetzt ist. Im stationären Zustand gilt wieder

$$\Phi_{AB} = \Phi_{AB}(t - t')$$

und die Fouriertransformierte von Φ ist definiert als

$$\Phi_{AB}(\omega) = \int dt \, e^{i\omega t} \Phi_{AB}(t) .$$

Einführung der Darstellung in Eigenzuständen von H_0 erlaubt einen direkten Vergleich von Φ_{AB} und χ''_{AB} :

$$\Phi_{AB}(\omega) = \hbar\pi \left[1 + e^{-\hbar\omega/kT} \right] \frac{1}{Z_k} \sum_{n,n'} e^{-E_n/kT} \langle n | A | n' \rangle \langle n' | B | n \rangle \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'}) .$$

Vergleich mit $\chi_{AB}(\omega)$ ergibt den direkten Zusammenhang

$$\Phi_{AB}(\omega) = \hbar \chi''_{AB}(\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right),$$

das sogenannte *Fluktuations-Dissipations-Theorem* (Callen und Welton 1952). Für das Schwankungsquadrat einer Größe X zu gleichen Zeiten läßt sich damit schreiben

$$\langle (\delta X)^2 \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} \Phi_{XX}(\omega) = \hbar \int \frac{d\omega}{2\pi} \chi''(\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right).$$

Diese Beziehung läßt sich im klassischen Grenzfall vereinfachen, d.h. im Fall, daß für die Anregungsfrequenzen ω des Systems gilt $\hbar\omega \ll kT$ oder anders, daß $\chi''(\omega) \approx 0$ mit $\omega \geq kT$. Dann läßt sich $\coth(\hbar\omega/2kT) \rightarrow 2kT/\hbar\omega$ ersetzen und damit

$$\langle (\delta X)^2 \rangle_{\text{kl}} = \frac{kT}{\pi} \int d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega} = kT \chi(0).$$

Für die statische Suszeptibilität gilt also im klassischen Limes allgemein

$$\chi_{XX}(0) = \frac{1}{kT} \langle (\delta X)^2 \rangle \quad (\text{Curie-Verhalten})$$

6.3 Dynamische Suszeptibilität und Zeitumkehr

Im Falle mehrerer physikalischer Größen $X_1, X_2 \dots X_n$, die an äußere Felder $f_i(t)$ koppeln entsprechend

$$H^{\text{ex}} = - \sum_{i=1}^n \hat{X}_i f_i(t),$$

ergibt sich den linearen Response einer Größe X_i

$$\delta \langle X_i(t) \rangle = \int dt' \sum_{j=1}^n \chi_{ij}(t-t') f_j(t')$$

mit

$$\chi_{ij}(t-t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \langle [X_{iH_0}(t), X_{jH_0}(t')] \rangle_{H_0}$$

Wir erinnern uns, daß die Darstellung von χ_{ij} in den Eigenzuständen von H gegeben ist durch

$$\chi_{ij}(\omega + i\eta) = -\frac{1}{Z_k} \sum_{n,n'} e^{-E_n/kT} \left[\frac{\langle n | X_i | n' \rangle \langle n' | X_j | n \rangle}{\hbar\omega + E_n - E_{n'} + i\eta} - \frac{\langle n | X_j | n' \rangle \langle n' | X_i | n \rangle}{\hbar\omega + E_{n'} - E_n + i\eta} \right].$$

Unter der Zeitumkehroperation $\hat{T}$ hat jeder Operator X_i eine Parität $\epsilon_i = \pm 1$

$$\hat{T} X_i \hat{T}^\dagger = \epsilon_i X_i.$$

Falls der Hamiltonoperator zeitumkehrinvariant ist, gilt, daß

$$\chi_{ij}(t - t') = [\chi_{ij}(t' - t)]_{\hat{T}}$$

oder

$$\chi_{ij}(\omega + i\eta) = [\chi_{ij}(-\omega - i\eta)]_{\hat{T}}$$

wobei das Symbol $\hat{T}$ bedeutet, daß alle Operatoren X_i durch ihre zeitgespiegelten zu ersetzen sind. Für die Matrixelemente $\langle n | X_i | n' \rangle$ gilt damit ($\hat{T}$ ist antiunitärer Operator)

$$\langle n | \hat{T} X_i \hat{T}^\dagger | n' \rangle = \epsilon_i \langle n | X_i | n' \rangle .$$

Damit wird

$$\begin{aligned} [\chi_{ij}(-\omega - i\eta)]_{\hat{T}} &= -\frac{1}{Z_k} \sum_{n, n'} e^{-E_n/kT} \epsilon_i \epsilon_j \times \\ &\times \left[\frac{\langle n | X_i | n' \rangle \langle n' | X_j | n \rangle}{-\hbar\omega + E_n - E_{n'} - i\eta} - \frac{\langle n | X_j | n' \rangle \langle n' | X_i | n \rangle}{-\hbar\omega + E_{n'} - E_n - i\eta} \right] \\ &= \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(\omega + i\eta) . \end{aligned}$$

Unter Benutzung von

$$\chi_{ij}(-\omega - i\eta) = [\chi_{ij}(\omega + i\eta)]_{\hat{T}}$$

gilt also die Symmetriebeziehung

$$\boxed{\chi_{ij}(\omega + i\eta) = \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(\omega + i\eta)} \quad (\text{Onsager})$$

Falls H nicht zeitumkehrinvariant ist, läßt sich im allgemeinen eine zusätzliche (simultane) Symmetrietransformation $\hat{O}$ definieren, so daß H invariant ist unter $\hat{T}$ und $\hat{O}$.

Wichtigster Spezialfall: Magnetfeld $\vec{B}$, das an Ladungen und Spins koppelt

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{B}) &= \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \gamma \vec{S} \cdot \vec{B} + H' \\ \hat{T} H \hat{T}^\dagger &= \frac{1}{2m} \left(-\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + \gamma \vec{S} \cdot \vec{B} + H' \end{aligned}$$

denn unter Zeitumkehr gilt

$$\vec{p} \rightarrow -\vec{p} \quad \text{und} \quad \vec{S} \rightarrow -\vec{S} .$$

Falls aber gleichzeitig mit $\hat{T}$ auch $\vec{B} \rightarrow -\vec{B}$ transformiert wird, gilt

$$H(\vec{B}) = \hat{T} H(-\vec{B}) \hat{T}^\dagger .$$

Damit läßt sich die obige Argumentation für χ_{ij} anwenden, woraus folgt

$$\chi_{ij}(\omega + i\eta; \vec{B}) = \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(\omega + i\eta; -\vec{B}) .$$

Ein weiteres Beispiel ist die Anwendung einer Drehung mit Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$. Die Wirkung von $\vec{\omega}$ ist vergleichbar mit der von $\vec{B}$.

Die *Positivität der Absorption* läßt sich auch um Fall mehrerer Felder $\Phi_i(t)$ zeigen. Es gilt für die Energieänderung in Erweiterung der früher gezeigten Beziehung

$$\begin{aligned}\Delta E &= - \int \frac{d\omega}{2\pi} i\omega \sum_{i,j} \chi_{ij}(\omega + i0) b_i(\omega) b_j(-\omega) \\ &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \omega \left(-\frac{i}{2}\right) \sum_{i,j} \left[\chi_{ij}(\omega + i0) - \chi_{ji}(-\omega + i0) \right] b_i(\omega) b_j(-\omega) .\end{aligned}$$

Vergleich mit der früher definierten Unstetigkeit am Verzweigungsschnitt von $\chi(z)$ zeigt

$$\begin{aligned}\frac{1}{2i} \left[\chi_{ij}(\omega + i0) - \chi_{ji}(-\omega + i0) \right] &= \frac{1}{2i} \left[\chi_{ij}(\omega + i0) - \chi_{ij}(\omega - i0) \right] \\ &= \chi''_{ij}(\omega)\end{aligned}$$

wobei $\chi_{ji}(-z) = \chi_{ij}(z)$ benutzt wurde. Die Matrix $\omega \chi_{ij}(\omega)$ ist positiv definit, so daß

$$\sum_{i,j} \omega \chi''_{ij}(\omega) b_i(\omega) b_j^*(\omega) \geq 0$$

für jedes $b_i(\omega)$. Zum Beweis verwenden wir

$$\chi''_{ij}(\omega) = \frac{2\pi}{Z_K} \left(1 - e^{-\hbar\omega/2kT} \right) \sum_{n,n'} e^{-E_n/kT} \langle n | X_i | n' \rangle \langle n' | X_j | n \rangle \delta(\hbar\omega + E_n - E_{n'})$$

und

$$\omega \left(1 - e^{-\hbar\omega/2kT} \right) \geq 0$$

sowie

$$\sum_{i,j} \langle n | X_i | n' \rangle \langle n' | X_j | n \rangle b_i b_j^* = \left| \sum_i \langle n | X_i | n' \rangle b_i \right|^2$$