

Theoretische Physik V: Statistische Mechanik

Dirk H. Rischke

Wintersemester 2011/2012

Inhaltsverzeichnis

1	Klassische Statistische Mechanik	1
1.1	Das Grundproblem der Statistischen Mechanik	1
1.2	Mikrokanonisches Ensemble	2
1.2.1	Das klassische Vielteilchensystem	2
1.2.2	Der zeitliche Mittelwert	5
1.2.3	Quasi-Ergodenhypothese	6
1.2.4	Phasenraum-Mittelwert	8
1.2.5	Statistisches Ensemble, Ensemble-Mittelwert	10
1.2.6	Liouville-Gleichung	11
1.2.7	Mikrokanonisches Ensemble	17
1.2.8	Quasi-isolierte Systeme	20
1.2.9	Ideales Gas im mikrokanonischen Ensemble	22
1.3	Bezug zur Thermodynamik	28
1.3.1	Statistische Entropie	28
1.3.2	Additivität der statistischen Entropie	29
1.3.3	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	31
1.3.4	Der thermodynamische Limes	33
1.3.5	Thermisches Gleichgewicht und Temperatur	34
1.3.6	Mechanisches Gleichgewicht und Druck	36
1.3.7	Chemisches Gleichgewicht und chemisches Potential	39
1.3.8	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	41
1.3.9	Extensive und intensive Zustandsgrößen, Euler–Gleichung, Gibbs– Duhem–Relation	41
1.3.10	Das Äquipartitionstheorem	42
1.4	Kanonisches Ensemble	44
1.4.1	Die kanonische Zustandssumme	44
1.4.2	Laplace–Transformation	48
1.4.3	Freie Energie	51
1.4.4	Fluktuationen im kanonischen Ensemble	53
1.5	Großkanonisches Ensemble	56
1.5.1	Die großkanonische Zustandssumme	56
1.5.2	Das großkanonische Potential	61
1.5.3	Fluktuationen im großkanonischen Ensemble	63
1.6	Druck-Ensemble	67
1.6.1	Die Zustandssumme des Druck-Ensembles	67
1.6.2	Das thermodynamische Potential des Druck-Ensembles	71
1.6.3	Anwendung: reales Gas	72

2	Quantenstatistik	76
2.1	Quantenmechanische Vorüberlegungen	76
2.1.1	Reine und gemischte Zustände	76
2.1.2	Dichtematrix	77
2.2	Mikrokanonisches Ensemble	80
2.3	Kanonisches Ensemble	82
2.4	Großkanonisches Ensemble	84
2.5	Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale	86
2.5.1	Entropie und Dichtematrix	86
2.5.2	Die Boltzmannsche H -Funktion	88
2.5.3	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	90
2.6	Näherungsverfahren	92
2.6.1	Zeitunabhängige (Schrödingersche) Störungstheorie	92
2.6.2	Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie	97
2.6.3	Störungsrechnung für die kanonische Zustandssumme	102
3	Quantengase	109
3.1	Quantenmechanik der Vielteilchensysteme	109
3.1.1	Unterscheidbare Teilchen	109
3.1.2	Identische Teilchen	113
3.1.3	Das Spin-Statistik-Theorem	120
3.1.4	Besetzungszahldarstellung	121
3.1.5	Zweite Quantisierung	122
3.1.6	Operatoren in zweiter Quantisierung	125
3.2	Ideale Fermi- und Bose-Gase	129
3.2.1	Großkanonische Zustandssumme	129
3.2.2	Mittlere Besetzungszahlen	131
3.2.3	Zustandsgleichung des idealen Fermi-Gases	136
3.2.4	Zustandsgleichung des idealen Bose-Gases, Bose-Einstein-Konden- sation	148
3.2.5	Relativistische Bose- und Fermi-Gase	154
4	Phasenübergänge	158
4.1	Bedingungen für Phasengleichgewicht	158
4.1.1	Ein Beispiel: der Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang	158
4.1.2	Gibbssche Phasengleichgewichtsbedingungen	161
4.1.3	Clausius-Clapeyron-Gleichungen	166
4.2	Klassifikation von Phasenübergängen	167
4.2.1	Klassifikation nach Ehrenfest	167
4.2.2	Yang-Lee-Nullstellen	169
4.3	Kritische Phänomene	171
4.3.1	Kritische Exponenten	171
4.3.2	Universalitätshypothese	172
4.3.3	Skalengesetze	173
4.4	Theorie der Phasenübergänge	173

4.4.1 Ordnungparameter 173

1 Klassische Statistische Mechanik

1.1 Das Grundproblem der Statistischen Mechanik

20.10.2011

Die klassische Mechanik beschreibt alle klassischen Systeme, die aus einer beliebigen Anzahl von Massenpunkten bestehen. Für ein System aus einem oder zwei Massenpunkten sind die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik, also z.B. die Newtonsche Grundgleichung (vgl. Vorlesung “Theoretische Physik I: Klassische Mechanik”) oder die Euler-Lagrange-Gleichungen bzw. die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (vgl. Vorlesung “Theoretische Physik II: Analytische Mechanik und Spezielle Relativitätstheorie”), exakt analytisch lösbar. Für ein System aus mehr als zwei Massenpunkten ist dies im allgemeinen nicht mehr möglich, es sei denn, es existieren zusätzliche Bedingungen (wie z.B. im starren Körper), die es erlauben, das System auf ein effektives Einteilchenproblem abzubilden.

Makroskopische Systeme bestehen im allgemeinen aus einer großen Zahl **mikroskopischer** Massenpunkte. Wenn wir die einzelnen Atome eines Körpers (die wir korrekterweise quantenmechanisch beschreiben müssten, was wir für die folgende Betrachtung aber außer acht lassen wollen) mit diesen Massenpunkten identifizieren, dann ist die Zahl dieser Massenpunkte in einem makroskopischen Objekt in der Regel von der Größenordnung der **Avogadro-Zahl**,

$$N_A \simeq 6.023 \cdot 10^{23} .$$

Obwohl die Mechanik eines solchen Systems (sofern wir es klassisch behandeln) ebenfalls den Grundgleichungen der klassischen Mechanik genügt und daher im Prinzip ein lösbares Problem darstellt, ist dies in der Praxis unmöglich. Um die Bewegung von N_A Massenpunkten zu beschreiben, müsste man ein (gekoppeltes) System von $2 N_A$ Differentialgleichungen erster Ordnung (für Ort und Impuls der N_A Massenpunkte) mit $2 N_A$ Anfangsbedingungen lösen, was selbst mit modernen Supercomputern nicht möglich ist. Eine **exakte** Beschreibung des Systems mit den Methoden der klassischen Mechanik ist daher **ausgeschlossen** (dies gilt auch quantenmechanisch, wo wir die Schrödinger-Gleichung für ein System von N_A Teilchen lösen müssten).

Dennoch erlaubt die Theorie der **Wärmelehre**, die sog. **Thermodynamik**, vernünftige Aussagen über solche makroskopischen Systeme zu machen. Sie beschränkt sich dabei auf die Angabe einiger **weniger**, für das System **charakteristischer** Größen, z.B.

$$\begin{array}{ll} \text{Energie} & E , \\ \text{Teilchenzahl} & N , \\ \text{und Volumen} & V . \end{array}$$

Kennt man weiterhin die für das System charakteristische **Zustandsgleichung** in der

Form

$$S = S(E, V, N), \quad (1.1)$$

wobei S die **Entropie** ist, so kann man weitere thermodynamische Systemeigenschaften berechnen, z.B. die **Temperatur** T , gegeben durch

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N}, \quad (1.2)$$

den **Druck**

$$p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}, \quad (1.3)$$

und das **chemische Potential**

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}. \quad (1.4)$$

Natürlich ist der Verlust an **Information** enorm, wenn man sein Wissen von $2 N_A \sim 10^{24}$ im Prinzip (klassisch) meßbaren Größen auf einige wenige (~ 7) beschränkt. Der Vorteil ist allerdings, dass die Beschreibung des Systems mit Hilfe mathematisch-physikalischer Methoden möglich wird. Das **Grundproblem der Statistischen Mechanik** ist es, eine Brücke von den **mikroskopischen Bewegungsgleichungen** des mechanischen Vielteilchensystems zu seinen **makroskopischen Eigenschaften**, wie Entropie, Druck, Temperatur etc., die den Gesetzen der **Thermodynamik** unterliegen, zu schlagen. Wie der Name "Statistische Mechanik" andeutet, geht dies nicht mehr auf analytisch exaktem Wege, aber unter Zugrundelegung einiger weniger plausibler Annahmen mit Hilfe **statistischer Methoden**. Wir werden dies in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels für Vielteilchensysteme, die den Gesetzen der **klassischen Physik** genügen, erläutern.

1.2 Mikrokanonisches Ensemble

1.2.1 Das klassische Vielteilchensystem

Definition: Wir bezeichnen ein System, welches nicht in Kontakt mit seiner Umgebung steht, d.h. mit ihr weder **Energie** noch **Teilchen** austauscht, als ein sog. **isoliertes System**.

Wir betrachten nun ein solches **isoliertes System** von N Teilchen mit s **generalisierten Koordinaten**

$$\vec{q} = (q_1, \dots, q_s),$$

und dazugehörigen **generalisierten Impulsen**

$$\vec{p} = (p_1, \dots, p_s).$$

Anmerkung: für ein System ohne Zwangsbedingungen kann man die s generalisierten Koordinaten einfach mit den $3N$ kartesischen Koordinaten der N Teilchen gleichsetzen,

$$\vec{q} = (x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}, \dots, x^{(N)}, y^{(N)}, z^{(N)}),$$

und entsprechend die s generalisierten Impulse mit den $3N$ kartesischen Impulskomponenten der N Teilchen,

$$\vec{p} = (p_x^{(1)}, p_y^{(1)}, p_z^{(1)}, \dots, p_x^{(N)}, p_y^{(N)}, p_z^{(N)}) . \quad (1.5)$$

Die generalisierten Koordinaten und Impulse spannen den $2s$ -dimensionalen **Phasenraum** Γ auf. Jeder Zustand des Systems ist durch Angabe des $2s$ -dimensionalen **Phasenraum-Vektors**

$$\vec{\pi} \equiv (\vec{q}, \vec{p}) = (q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$$

eindeutig festgelegt. Man bezeichnet einen solchen Zustand auch als sog. **Mikrozustand**.

Im Laufe der Zeit durchläuft der Phasenraum-Vektor $\vec{\pi}$ eine Trajektorie im Phasenraum, die sog. **Phasenraum-Trajektorie**, vgl. Abb. 1.1.

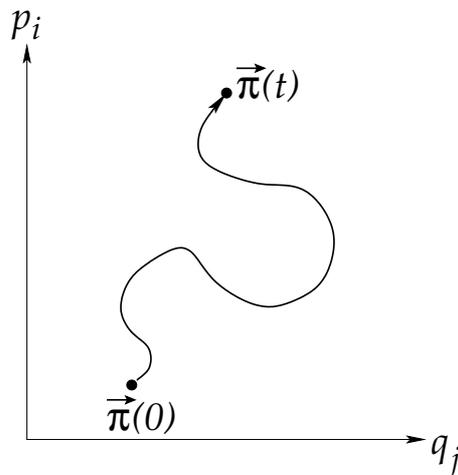


Abbildung 1.1: Phasenraum-Trajektorie in der Projektion auf den zweidimensionalen Unterraum des Phasenraums Γ , der durch den i -ten generalisierten Impuls p_i und die j -te generalisierte Koordinate q_j aufgespannt wird.

Nach Festlegung der **Anfangsbedingungen**, also des Phasenraum-Vektors $\vec{\pi}(0)$, ist die Phasenraum-Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ eindeutig aus den **Hamiltonschen Bewegungsgleichungen**,

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad i = 1, \dots, s, \quad (1.6)$$

berechenbar, falls die **Hamiltonfunktion**

$$H = H(\vec{\pi}) = H(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) \quad (1.7)$$

bekannt ist.

In Gl. (1.7) haben wir ausgenutzt, dass die Hamiltonfunktion für ein isoliertes System **explizit zeitunabhängig** ist,

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0 . \quad (1.8)$$

Dies kann man wie folgt begründen. Zunächst findet für ein isoliertes System kein Energieaustausch mit der Umgebung statt, d.h. es gibt auch keine zeitabhängigen treibenden Kräfte, die dem System Energie zuführen oder entziehen. Desweiteren müssen dann auch eventuell existierende Zwangsbedingungen zeitunabhängig sein, d.h. es handelt sich um ein **skleronomes** System. Dann wird aber beim Übergang von Teilchenkoordinaten zu generalisierten Koordinaten keine weitere Zeitabhängigkeit in die Hamiltonfunktion eingeführt. Insgesamt ist sie also explizit zeitunabhängig, wie durch Gl. (1.8) mathematisch ausgedrückt wird.

Aus der Vorlesung “Theoretische Physik II” wissen wir, dass die Hamilton-Funktion (für eine kinetische Energie T , die lediglich eine quadratische Funktion der generalisierten Geschwindigkeiten ist) der Gesamtenergie des Systems entspricht,

$$H = T + V = E ,$$

wobei V die potentielle Energie symbolisiert. Weil H nicht explizit von der Zeit abhängt, ist die Energie E eine **Erhaltungsgröße**, $H = E = const..$

Die Erhaltung der Energie ist eine zusätzliche Bedingung, die die Bewegung der Phasenraum-Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ auf einen $(2s - 1)$ -dimensionalen **Unterraum** Γ_E des Phasenraums Γ einschränkt,

$$\Gamma_E = \{ \vec{\pi} \in \Gamma, H(\vec{\pi}) = E = const. \} \subset \Gamma . \quad (1.9)$$

Als Beispiel zeigen wir die aus der Vorlesung “Theoretische Physik II” bekannte Phasenraum-Trajektorie des eindimensionalen harmonischen Oszillators, s. Abb. 1.2. Hier verläuft die Bewegung des Phasenraum-Vektors im zweidimensionalen Phasenraum $\Gamma = \{ \vec{\pi} = (q, p) \}$ ausschließlich auf Ellipsen konstanter Energie, die durch die Gleichung

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 q^2}{2} = E = const.$$

definiert werden. Für gegebenes E entspricht eine solche Ellipse dem eindimensionalen Unterraum Γ_E des Phasenraums Γ .

Jede physikalische Observable F ist durch die Angabe von $\vec{\pi}$ und t eindeutig bestimmt,

$$F = F(\vec{\pi}, t) .$$

Die Bewegungsgleichung für F lautet (vgl. Gl. (2.29) der Vorlesung “Theoretische Physik II”)

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t} , \quad (1.10)$$

mit der **Poisson-Klammer**

$$\{F, H\} = \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial F}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial F}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right) . \quad (1.11)$$

Für ein isoliertes System gilt, wie wir oben gesehen hatten, die Energieerhaltung. Dies bedeutet aber auch, dass das System **zeittranslationsinvariant** ist (vgl. die Diskussion des Noether-Theorems in der Vorlesung “Theoretische Physik II”). Dann kann F aber auch

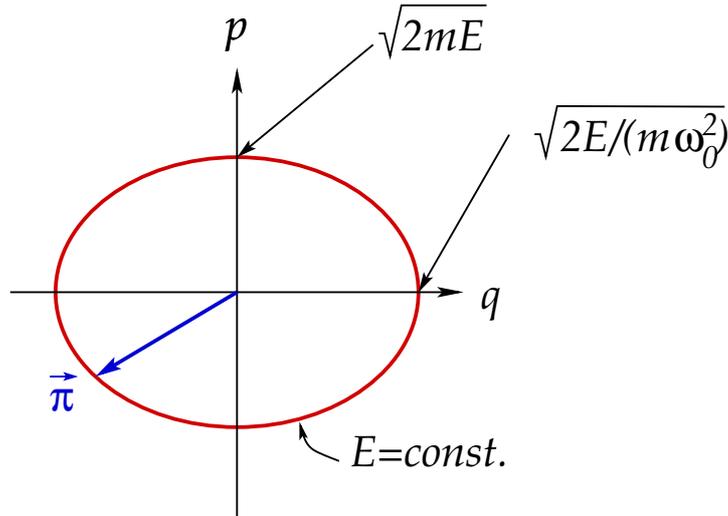


Abbildung 1.2: Phasenraum des eindimensionalen harmonischen Oszillators und Ellipsen konstanter Energie.

nicht explizit von der Zeit abhängen, sondern lediglich implizit, über die Zeitabhängigkeit des Phasenraum-Vektors,

$$F = F(\vec{\pi}(t)) , \quad \frac{\partial F}{\partial t} = 0 ,$$

und die Bewegungsgleichung (1.10) vereinfacht sich zu

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} .$$

Im allgemeinen ist die rechte Seite der Bewegungsgleichung (1.10) eine Funktion von $\vec{\pi}(t)$. Als Beispiel sei hier wieder der harmonische Oszillator angeführt, für den gilt

$$\frac{\partial H}{\partial q} = m\omega_0^2 q , \quad \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} .$$

Die Lösung der Bewegungsgleichung (1.10) für die Observable F erfordert also zunächst die Bestimmung von $\vec{\pi}(t)$ durch Lösen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (1.6). Wie schon in Abschnitt 1.1 erläutert, ist dies für ein makroskopisches System mit $s \sim N_A$ generalisierten Koordinaten und Impulsen in der Praxis unmöglich. Wie wir sehen werden, ist aber die genaue Kenntnis von $\vec{\pi}(t)$ für viele physikalische Fragestellungen auch gar nicht erforderlich.

1.2.2 Der zeitliche Mittelwert

Eine typische physikalische Fragestellung ist z.B., welchen Wert die Observable F **im Mittel** über einen Zeitraum τ (z.B. die Zeitdauer eines Meßvorgangs) annimmt. Dazu müssen wir berechnen

$$\bar{F}_{\tau, t_0} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt F(\vec{\pi}(t)) , \quad (1.12)$$

wobei t_0 ein beliebiger Zeitpunkt ist, zu dem die Messung beginnen soll. Weil ein isoliertes System aber, wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, zeittranslationsinvariant ist, kann der Zeitpunkt, zu dem die Messung beginnt, keine Rolle spielen und wir können o.B.d.A. $t_0 = -\tau/2$ wählen, so dass

$$\bar{F}_\tau = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt F(\vec{\pi}(t)) . \quad (1.13)$$

Wenn wir das Meßintervall τ hinreichend groß machen, wird sich \bar{F}_τ auf einen Wert \bar{F} einstellen, der unabhängig von der Meßdauer τ ist,

$$\bar{F} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt F(\vec{\pi}(t)) . \quad (1.14)$$

Da physikalische Fragen, die das System selber betreffen, keine Antworten liefern sollten, die von der Zeitdauer τ der Messung abhängen, ist es genau der Mittelwert (1.14), der uns im folgenden interessiert.

Um \bar{F} zu bestimmen, müssen wir jedoch formal den Phasenraum-Vektor $\vec{\pi}(t)$ zu jedem Zeitpunkt t kennen, damit wir den Integranden $F(\vec{\pi}(t))$ und damit das Integral in Gl. (1.14) berechnen können. Dies ist, wie schon mehrfach erwähnt, in der Praxis unmöglich. Die grundlegende Idee, um dennoch den Mittelwert (1.14) zu bestimmen, beruht auf folgendem Argument: Wenn wir den Zeitraum τ groß genug wählen, dann wird der Phasenraum-Vektor $\vec{\pi}$ jedem Punkt des Unterraums Γ_E beliebig nahekommen. Dies ist die sog. **Quasi-Ergodenhypothese**, die wir im nächsten Abschnitt diskutieren. Dies wiederum erlaubt es uns, das Zeitmittel in Gl. (1.14) durch einen **Mittelwert bezüglich des Phasenraums** (oder genauer gesagt, des Unterraums Γ_E) auszudrücken. Damit schließlich wird der Mittelwert \bar{F} berechenbar.

1.2.3 Quasi-Ergodenhypothese

Wir zerlegen zunächst den Phasenraum in kleine Volumina

$$\Delta\Gamma \equiv \Delta^{2s}\vec{\pi} = \Delta^s\vec{p}\Delta^s\vec{q} ,$$

vgl. Abb. 1.3. Eine Teilmenge der Volumina $\Delta\Gamma$ wird auch den Unterraum Γ_E enthalten. Als Beispiel betrachten wir wieder den Phasenraum des harmonischen Oszillators, vgl. Abb. 1.4. wo wir diese Teilmenge eingefärbt haben.

Die **Quasi-Ergodenhypothese** besagt nun folgendes:

25.10.2011

Die Phasenraum-Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ kommt im Laufe der Zeit jedem Punkt von Γ_E beliebig nahe.

Dies bedeutet, dass unabhängig von der Größe von $\Delta\Gamma$ **jedes** der Volumina, das einen Teil von Γ_E enthält, irgendwann durchlaufen wird. (Anmerkung: die schärfere Formulierung dieser Hypothese ist die sog. **Ergodenhypothese**, die besagt, dass $\vec{\pi}(t)$ im Laufe der Zeit **jeden** Punkt von Γ_E durchläuft.) Mit anderen Worten, der **gesamte** aufgrund der Energieerhaltung **zugängliche** Teil Γ_E des Phasenraums Γ wird auch tatsächlich von der

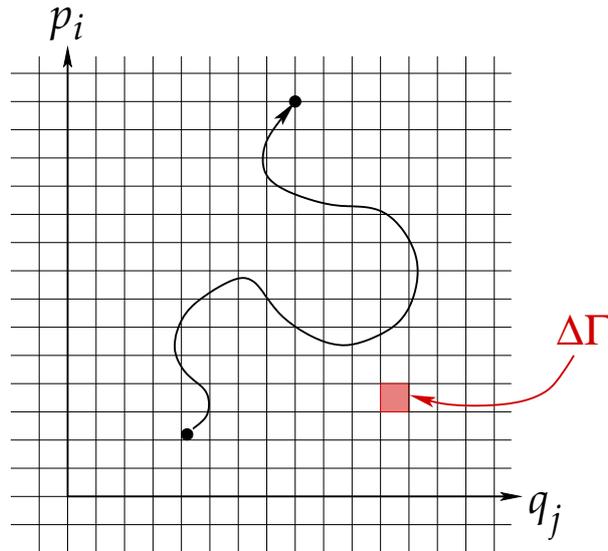


Abbildung 1.3: Zerlegung des Phasenraums in kleine Volumina $\Delta\Gamma$, hier in der zweidimensionalen Projektion in die (p_i, q_j) -Ebene.

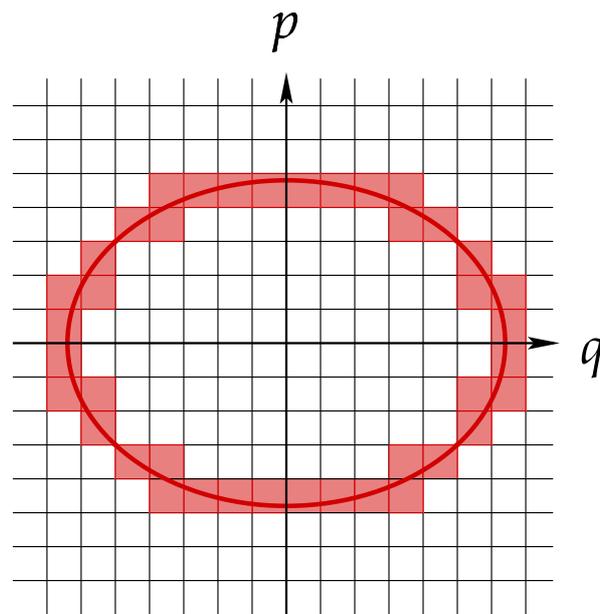


Abbildung 1.4: Zerlegung des Phasenraums des harmonischen Oszillators. Die eingefärbte Teilmenge von Γ enthält den aufgrund der Energieerhaltung zugänglichen Unterraum Γ_E .

Phasenraum-Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ durchlaufen. Für den harmonischen Oszillator (Abb. 1.4) ist dies erfüllt, vorausgesetzt man wartet wenigstens eine volle Periode des Oszillators (einen kompletten Umlauf auf der Ellipse konstanter Energie) ab.

Die Quasi-Ergodenhypothese ist **nicht für beliebige Systeme beweisbar**. Ihre emi-

nente Bedeutung für die Statistische Mechanik erlangt sie allein aufgrund der Tatsache, dass sie die Berechnung des zeitlichen Mittelwerts (1.14) (nach Ersetzen durch einen noch einzuführenden Phasenraum-Mittelwert) ermöglicht und dass damit die wohlbekanntesten Relationen der Thermodynamik durch die Statistische Mechanik mikroskopisch begründet werden können.

Man unterscheidet i.a. **ergodische Systeme**, für die die Quasi-Ergodenhypothese erfüllt ist, und **nicht-ergodische Systeme**, für die sie nicht gilt. Im weiteren Verlauf werden wir ausschließlich ergodische Systeme betrachten.

Dies löst automatisch ein weiteres Problem, das wir bislang noch nicht angesprochen haben. Der Mittelwert (1.14) kann nämlich im Prinzip von der Wahl der Anfangsbedingung $\vec{\pi}(-\infty)$ abhängen, nämlich dann, wenn für eine bestimmte Anfangsbedingung nur ein **Teil** des Unterraums Γ_E zugänglich ist und andere Teile nicht, die wiederum bei einer anderen Wahl der Anfangsbedingung zugänglich werden könnten. Solche nicht-ergodischen Systeme gibt es in der Tat, aber wir werden sie, wie schon gesagt, nicht weiter betrachten. Für ergodische Systeme ist der Mittelwert (1.14) dagegen von der Wahl der Anfangsbedingung **unabhängig**.

1.2.4 Phasenraum-Mittelwert

Wir zählen nun, **wie oft** sich das System beim Durchlaufen seiner Phasenraum-Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ innerhalb der Zeitspanne τ in einem bestimmten Phasenraum-Volumen $\Delta\Gamma$ um den Punkt $\vec{\pi}$ herum aufgehalten hat. Diese Zahl bezeichnen wir mit

$$\Delta Z(\vec{\pi}, \tau, \Delta\Gamma) \equiv \tilde{\sigma}(\vec{\pi}, \tau) \Delta\Gamma .$$

Hierbei ist $\tilde{\sigma}(\vec{\pi}, \tau)$ die sog. **Phasenraum-Belegungsdichte**. τ ist wie oben mit der Meßdauer zu identifizieren und muss für die Berechnung von \bar{F} gegen unendlich geschickt werden. Damit gehen aber auch ΔZ und $\tilde{\sigma}$ gegen unendlich, da das System mit wachsendem τ auch entsprechend häufiger im Phasenraum-Volumen $\Delta\Gamma$ um den Punkt $\vec{\pi}$ anzutreffen sein wird. Dies gilt zumindest für die Volumina $\Delta\Gamma$, welche einen Teil der Phasenraum-Trajektorie, d.h. einen Teil von Γ_E enthalten. Als Beispiel diene wieder der harmonische Oszillator: nach jeder Oszillatorperiode erhöht sich ΔZ um eins an einem beliebigen Punkt auf der Ellipse konstanter Energie E . Die Phasenraum-Belegungsdichte $\tilde{\sigma}$ muss also in geeigneter Weise **normiert** werden.

Die auf eins normierte **Phasenraum-Dichte** lautet

$$\sigma(\vec{\pi}, \tau) \equiv \frac{\tilde{\sigma}(\vec{\pi}, \tau)}{\int_{\Gamma} d\Gamma \tilde{\sigma}(\vec{\pi}, \tau)} . \quad (1.15)$$

Hierbei ist

$$d\Gamma \equiv d^{2s}\vec{\pi} = d^s\vec{p}d^s\vec{q}$$

das **infinitesimale** Phasenraum-Volumenelement. Die **Wahrscheinlichkeit**, das System innerhalb des Zeitintervalls τ im Volumen $d\Gamma$ um den Phasenraumpunkt $\vec{\pi}$ zu finden, ist gegeben durch

$$dW(\vec{\pi}, \tau) = \sigma(\vec{\pi}, \tau) d\Gamma . \quad (1.16)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist korrekt normiert, da wegen Gl. (1.15) gilt

$$\int_{\Gamma} dW(\vec{\pi}, \tau) = \int_{\Gamma} d\Gamma \sigma(\vec{\pi}, \tau) = \frac{\int_{\Gamma} d\Gamma \tilde{\sigma}(\vec{\pi}, \tau)}{\int_{\Gamma} d\Gamma \tilde{\sigma}(\vec{\pi}, \tau)} \equiv 1 .$$

Wir definieren nun den sog. **Phasenraum-Mittelwert**. Zunächst ist klar, dass die Observable F am Phasenraumpunkt $\vec{\pi}$ den Wert $F(\vec{\pi})$ annimmt. Die Wahrscheinlichkeit, dass das System sich während des Zeitintervalls τ am Phasenraumpunkt $\vec{\pi}$ aufhält, ist durch Gl. (1.16) gegeben. Eine geeignete Definition für den **Phasenraum-Mittelwert** $\langle F \rangle_{\tau}$ der Observable F **während des Zeitintervalls** τ ist also offenbar

$$\langle F \rangle_{\tau} \equiv \int_{\Gamma} d\Gamma \sigma(\vec{\pi}, \tau) F(\vec{\pi}) . \quad (1.17)$$

Da es für den so definierten Mittelwert keine Rolle spielt, **wann** das System sich bei $\vec{\pi}$ befindet, können wir die Beiträge zum Integranden so ordnen, dass sie dem **zeitlichen** Ablauf der Phasenraum-Trajektorie folgen. Es ist dann plausibel, dass

$$\bar{F}_{\tau} \equiv \langle F \rangle_{\tau} , \quad (1.18)$$

d.h. der in Gl. (1.13) definierte **zeitliche Mittelwert** entspricht dem in Gl. (1.17) definierten **Phasenraum-Mittelwert**. Insbesondere ist

$$\bar{F} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \bar{F}_{\tau} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle F \rangle_{\tau} = \int_{\Gamma} d\Gamma \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sigma(\vec{\pi}, \tau) F(\vec{\pi}) . \quad (1.19)$$

Da die linke Seite der Gleichung von τ unabhängig ist, muss es auch die rechte sein. Daher strebt $\sigma(\vec{\pi}, \tau)$ im Limes großer Zeiten τ gegen eine von τ unabhängige Funktion,

$$\sigma(\vec{\pi}) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sigma(\vec{\pi}, \tau) . \quad (1.20)$$

Wir definieren nun den (zeitunabhängigen) **Phasenraum-Mittelwert** der Observable F als

$$\langle F \rangle \equiv \int_{\Gamma} d\Gamma \sigma(\vec{\pi}) F(\vec{\pi}) . \quad (1.21)$$

Er ist identisch mit dem Zeitmittelwert (1.14),

$$\bar{F} = \langle F \rangle . \quad (1.22)$$

Was haben wir bislang erreicht? Wir brauchen offensichtlich nicht mehr die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen für gegebene Anfangsbedingungen zu lösen, daraus die Phasenraum-Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ zu bestimmen und daraus dann das Zeitmittel \bar{F} zu berechnen. Aber wir benötigen stattdessen die **Phasenraum-Dichte** $\sigma(\vec{\pi})$. Haben wir wirklich etwas gewonnen? Letztlich ergibt sich $\sigma(\vec{\pi})$ ja aus der Kenntnis, wie häufig sich das System am Phasenraumpunkt $\vec{\pi}$ (bzw. in einer Umgebung $d\Gamma$ desselben) aufgehalten hat. Dazu müssen wir aber streng genommen auch das Vielteilchenproblem lösen. Da wir dies in der Praxis nicht können, müssen wir also weitere vereinfachende Annahmen machen.

1.2.5 Statistisches Ensemble, Ensemble-Mittelwert

Wir stellen uns vor, dass wir nicht ein einzelnes System, sondern ein **Ensemble** (manchmal auch als **Gesamtheit** bezeichnet) von Systemen vorliegen haben. Diese Systeme seien mit dem ursprünglichen System identisch, was die Bewegungsgleichungen und Zwangsbedingungen angeht. Der einzige Unterschied soll sein, dass der Bewegung jeden Systems **unterschiedliche** Anfangsbedingungen zugrunde liegen. Jedes System dieses Ensembles nimmt einen Mikrozustand $\vec{\pi}$ an, der mit der Forderung konstanter Gesamtenergie E verträglich ist, also gilt z.B. für das a -te System im Mikrozustand $\vec{\pi}_a$

$$\vec{\pi}_a \in \Gamma_E, \quad a = 1, 2, \dots,$$

wobei der Index a die Ensemble-Mitglieder durchnumeriert. Wir fordern weiterhin, dass das Ensemble so groß ist, dass es **dicht** in Γ_E ist, d.h. **jeder** Mikrozustand $\vec{\pi} \in \Gamma_E$ wird auch durch ein Mitglied des Ensembles repräsentiert.

Die Einführung eines solchen Ensembles enthebt uns von der Verpflichtung, u.U. beliebig lange warten zu müssen, bis unser ursprüngliches System einem gegebenen Mikrozustand $\vec{\pi} \in \Gamma_E$ gemäß Quasi-Ergodenhypothese beliebig nahe kommt. Denn es gibt zu **jedem** Zeitpunkt wenigstens **ein** Mitglied des Ensembles, welches dem gegebenen Mikrozustand beliebig nahe ist (da das Ensemble nach Voraussetzung dicht in Γ_E sein soll).

Das Ensemble verkörpert zu **jedem** Zeitpunkt die **volle** Zeitentwicklung des ursprünglichen Systems. Man kann also den Zeitmittelwert oder den Phasenraum-Mittelwert durch einen **Ensemble-Mittelwert** ersetzen. Dieser kann zu **jedem festen** Zeitpunkt **instantan** durchgeführt werden. Wir brauchen also die Meßdauer τ nicht mehr unendlich lang zu machen und wir benötigen nicht mehr die Lösung der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen, um die Phasenraum-Trajektorie zu bestimmen.

Wie kann man einen solchen Ensemble-Mittelwert geeignet definieren? Der Phasenraum sei wieder in (infinitesimal) kleine Volumenelemente zerlegt,

$$d\Gamma \equiv d^{2s}\vec{\pi} = d^s\vec{p}d^s\vec{q} \equiv \prod_{i=1}^s dp_i dq_i.$$

Wir definieren eine **Verteilungsfunktion** $\tilde{\rho}(\vec{\pi}, t)$ durch die Forderung, dass

$$dZ(\vec{\pi}, t) \equiv \tilde{\rho}(\vec{\pi}, t) d\Gamma \tag{1.23}$$

die **Anzahl** der Ensemble-Mitglieder ist, die sich zum Zeitpunkt t in $d\Gamma$ befinden. Es ist klar, dass

$$Z \equiv \int_{\Gamma} d\Gamma \tilde{\rho}(\vec{\pi}, t) \tag{1.24}$$

die **Gesamtzahl** der Mitglieder des Ensembles ist und

$$\rho(\vec{\pi}, t) \equiv \frac{\tilde{\rho}(\vec{\pi}, t)}{Z} \tag{1.25}$$

die **Wahrscheinlichkeitsdichte**, zum Zeitpunkt t ein Ensemble-Mitglied am Phasenraumpunkt $\vec{\pi}$ anzutreffen. Entsprechend ist

$$dW(\vec{\pi}, t) \equiv \rho(\vec{\pi}, t) d\Gamma$$

die zugehörige Wahrscheinlichkeit.

Der **Ensemble-Mittelwert** der Observable F zum Zeitpunkt t ist dann

$$\langle F \rangle_t = \int_{\Gamma} d\Gamma \rho(\vec{\pi}, t) F(\vec{\pi}) . \quad (1.26)$$

Dies ähnelt dem oben eingeführten Phasenraum-Mittelwert (1.21), ist aber nicht mit ihm identisch, da die Mittelung nun **instantan** zum Zeitpunkt t ausgeführt wird und man nicht unendlich lange warten muss. Die Quasi-Ergodenhypothese, angewendet auf das Ensemble, garantiert, dass zu **jedem** Zeitpunkt wenigstens ein Mitglied des Ensembles einem beliebigen Phasenraumpunkt $\vec{\pi} \in \Gamma_E$ beliebig nahekommt und somit zur Mittelung beiträgt. Ferner ist die Gewichtsfunktion in Gl. (1.26) $\rho(\vec{\pi}, t)$ und nicht $\sigma(\vec{\pi})$. Falls wir also nicht mehr die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen explizit lösen müssen, um $\rho(\vec{\pi}, t)$ zu bestimmen (wie dies für die Bestimmung von $\sigma(\vec{\pi})$ noch nötig war), haben wir in der Tat einen Fortschritt erzielt.

Zum Schluss dieses Abschnitts bemerken wir noch, dass **stationäre** Wahrscheinlichkeitsdichten,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 , \quad \rho(\vec{\pi}, t) \equiv \rho(\vec{\pi}) ,$$

auch **zeitunabhängige** Ensemble-Mittelwerte liefern,

$$\frac{\partial \langle F \rangle_t}{\partial t} = 0 , \quad \langle F \rangle_t \equiv \langle F \rangle = \int_{\Gamma} d\Gamma \rho(\vec{\pi}) F(\vec{\pi}) . \quad (1.27)$$

Insbesondere wird ein System, welches sich im **thermodynamischen Gleichgewicht** befindet, durch stationäre Wahrscheinlichkeitsdichten $\rho(\vec{\pi})$ beschrieben. Im folgenden bezeichnen wir mit spitzen Klammern (ohne Index) stets den Ensemble-Mittelwert (1.27) für eine stationäre Wahrscheinlichkeitsdichte. Es sollte daher keine Verwirrung entstehen, wenn wir dasselbe Symbol wie für den Phasenraum-Mittelwert (1.21) benutzen.

1.2.6 Liouville-Gleichung

Für eine gegebene Phasenraum-Trajektorie $\vec{\pi}(t)$ läßt sich eine **Phasenraum-Geschwindigkeit** definieren,

$$\vec{v}(t) \equiv \dot{\vec{\pi}}(t) = (\dot{q}_1(t), \dot{q}_2(t), \dots, \dot{q}_s(t), \dot{p}_1(t), \dot{p}_2(t), \dots, \dot{p}_s(t)) . \quad (1.28)$$

Da sich an **jedem** Punkt der Energie-Hyperfläche Γ_E ein Ensemble-Mitglied befindet, gibt es auch an jedem Punkt eine Phasenraum-Trajektorie (nämlich die des betreffenden Ensemble-Mitglieds) und damit auch eine zugehörige Geschwindigkeit $\vec{v}(t)$. Diese Geschwindigkeit ist also ein **Feld**, welches auf der **gesamten** Hyperfläche Γ_E definiert ist, $\vec{v}(t) \equiv \vec{v}(\vec{\pi}, t)$. Zusammen mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{\pi}, t)$ definieren wir eine **Wahrscheinlichkeitsstromdichte** auf Γ_E ,

$$\vec{j}(\vec{\pi}, t) \equiv \rho(\vec{\pi}, t) \vec{v}(\vec{\pi}, t) . \quad (1.29)$$

Diese Stromdichte ist ganz ähnlich der aus der Elektrodynamik bekannten Ladungsstromdichte, nur fließen hier keine Ladungen im dreidimensionalen Raum, sondern **Wahrscheinlichkeiten**, Ensemble-Mitglieder bei $\vec{\pi}$ zum Zeitpunkt t im $2s$ -dimensionalen Phasenraum anzutreffen. In diesem Sinne ist \vec{j} ähnlicher der aus der Quantenmechanik bekannten Stromdichte für die Wahrscheinlichkeit, ein quantenmechanisches Teilchen an einem Ort \vec{r} zur Zeit t zu finden. Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte (1.29) ist aber, da auf einem Phasenraum mit beliebig scharf vorgegebenen Koordinaten **und** Impulsen definiert, eine **rein klassische** Größe. Falls wir jedoch \vec{j} mit Z , der Gesamtzahl der Mitglieder des Ensembles, multiplizieren, erhalten wir die **Anzahlstromdichte** der Ensemble-Mitglieder, eine der Ladungsstromdichte aus der Elektrodynamik genau entsprechende Größe.

Wir betrachten nun ein Volumen $G \subset \Gamma$ und berechnen den Wahrscheinlichkeitsfluss durch die Oberfläche $\Sigma(G)$ von G ,

$$\oint_{\Sigma(G)} d\vec{\Sigma} \cdot \vec{j} ,$$

wobei $d\vec{\Sigma} \equiv d\Sigma \vec{n}$ der Vektor ist, der aus der Fläche $d\Sigma$ eines infinitesimalen Oberflächenelements von $\Sigma(G)$ und dem Normalenvektor \vec{n} auf diesem Oberflächenelement gebildet wird, vgl. Abb. 1.5. Dieser soll per Konvention stets nach außen zeigen.

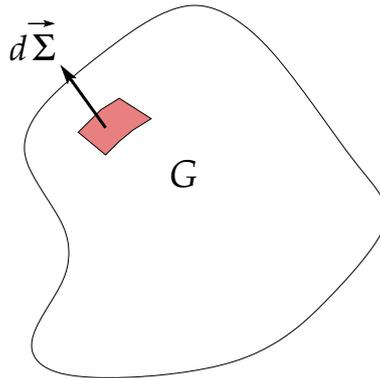


Abbildung 1.5: Oberfläche $\Sigma(G)$ und infinitesimaler Oberflächenelement-Vektor $d\vec{\Sigma}$.

Da es keine Quellen und Senken der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{\pi}, t)$ im Phasenraum gibt, entspricht dem Wahrscheinlichkeitsfluss durch die Oberfläche $\Sigma(G)$ der zeitlichen Änderung der Wahrscheinlichkeit $W(G)$, Ensemble-Mitglieder in G anzutreffen,

$$\oint_{\Sigma(G)} d\vec{\Sigma} \cdot \vec{j} = -\frac{\partial W(G)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_G d\Gamma \rho . \quad (1.30)$$

Das Vorzeichen auf der rechten Seite ist so gewählt, dass ein Fluss durch $\Sigma(G)$ nach **außen** die Wahrscheinlichkeit $W(G)$ **verringert**. Mit dem Satz von Gauß gilt

$$0 = \int_G dG \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \right) , \quad (1.31)$$

wobei

$$\vec{\nabla} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_s}, \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_s} \right)$$

der $2s$ -dimensionale Nabla-Operator im Phasenraum ist, so dass

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \sum_{j=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_j} (\rho \dot{q}_j) + \frac{\partial}{\partial p_j} (\rho \dot{p}_j) \right].$$

Da Gl. (1.31) für **beliebige** Phasenraum-Volumina G gilt, muss sogar der Integrand selbst verschwinden und wir erhalten die **Kontinuitätsgleichung** für die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ ,

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}. \quad (1.32)$$

Diese Gleichung bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, Ensemble-Mitglieder im Phasenraum zu finden, erhalten bleibt, oder, wenn wir mit Z , der Gesamtzahl der Ensemble-Mitglieder, multiplizieren, dass die Zahl der Ensemble-Mitglieder im Phasenraum erhalten bleibt. Dies ist nichts anderes als die Tatsache, dass es keine Quellen und Senken für Ensemble-Mitglieder gibt (es kommen keine neuen zum Ensemble hinzu und es verschwinden auch keine Mitglieder).

Die Kontinuitätsgleichung läßt sich mit der Produktregel und den Hamiltonschen Gleichungen (1.6) weiter umformen. Wir berechnen zunächst

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right) = \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_j \partial p_j} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_j \partial q_j} \right) \equiv 0. \quad (1.33)$$

Daher gilt

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho \equiv \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho.$$

Mit der Definition (1.28) der Phasenraum-Geschwindigkeit erhalten wir also für die Kontinuitätsgleichung (1.32)

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{\vec{\pi}} \cdot \vec{\nabla} \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \left(\dot{q}_j \frac{\partial \rho}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \right) \equiv \frac{d\rho}{dt}; \quad (1.34)$$

die totale Zeitableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte verschwindet (was wiederum synonym für die Wahrscheinlichkeitserhaltung ist). Gleichung (1.34) bezeichnet man als **Liouville-Gleichung**.

Die Liouville-Gleichung bedeutet nichts anderes als dass

$$\rho(\vec{\pi}(t), t) \equiv \rho(\vec{\pi}(0), 0),$$

d.h. ein sich mit der ‘‘Strömung’’ der Wahrscheinlichkeitsdichte (bzw. auf einer bestimmten Phasenraum-Trajektorie) mitbewegender Beobachter sieht stets eine **konstante** Wahrscheinlichkeitsdichte ρ (bzw. eine konstante Zahl von Ensemble-Mitgliedern) in seiner Umgebung. Der mathematische Grund ist Gl. (1.33), welche dafür sorgt, dass die Kontinuitätsgleichung in die Liouville-Gleichung übergeht, d.h. dass die totale Zeitableitung von ρ verschwindet.

Nebenbemerkung: Gleichung (1.33) ist auch aus der **Hydrodynamik** bekannt. Dort gilt bekannterweise die **Teilchenzahlerhaltung** in der Form

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} ,$$

wobei aber ρ die **Teilchenzahldichte** und $\vec{j} \equiv \rho \vec{v}$ die **Teilchenzahlstromdichte** darstellen, wobei \vec{v} die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist. (Wir benutzen hier der Einfachheit halber dieselben Symbole wie für die Wahrscheinlichkeitsdichte, die Wahrscheinlichkeitsstromdichte und die Phasenraum-Geschwindigkeit; man sollte aber bedenken, dass die hydrodynamischen Größen im gewöhnlichen dreidimensionalen Ortsraum und nicht im Phasenraum definiert sind.) Flüssigkeiten, für die Gl. (1.33) für die Flüssigkeitgeschwindigkeit \vec{v} gilt, also $0 = \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$, bezeichnet man als **inkompressibel**. Auch für sie gilt Gl. (1.34), d.h. die totale Zeitableitung der Teilchenzahldichte verschwindet, $d\rho/dt = 0$. Dies wiederum bedeutet, wie oben diskutiert, dass die Teilchenzahldichte in der Umgebung eines sich mit \vec{v} mit der Flüssigkeit mitbewegenden Beobachters stets konstant bleibt. Das ist aber gerade das Charakteristikum für eine inkompressible Flüssigkeit: die lokale Teilchenzahldichte nimmt weder zu noch ab, da sich die Flüssigkeit nicht verdichten (durch Erhöhung der lokalen Teilchenzahl) oder verdünnen (durch Verringerung der lokalen Teilchenzahl) läßt.

27.10.2011

Wenn wir die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (1.6) auf Gl. (1.34) anwenden, erhalten wir mit Hilfe der Poisson-Klammer (1.11) eine alternative Formulierung für die Liouville-Gleichung,

$$0 = \frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial \rho}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \right) \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} . \quad (1.35)$$

In dieser Form hat die Liouville-Gleichung große Ähnlichkeit mit der Heisenbergschen Bewegungsgleichung für Operatoren, die Erhaltungsgrößen entsprechen.

Die Tatsache, dass der Wahrscheinlichkeitsfluss der Ensemble-Mitglieder das Verhalten einer inkompressiblen Flüssigkeit aufweist, wird im sog. **Liouvilleschen Theorem** noch mathematisch prägnanter formuliert:

Sei $G_0 \subset \Gamma$ ein Phasenraum-Volumen, dessen Punkte bei $t = 0$ mit den Mitgliedern eines Ensembles besetzt sind. Die Bewegung dieser Punkte geschieht derart, dass für das von diesen Punkten zum Zeitpunkt $t > 0$ belegte Phasenraum-Volumen G_t gilt

$$\int_{G_0} d\Gamma = \int_{G_t} d\Gamma .$$

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 1.6 graphisch verdeutlicht. Obwohl sich die Gestalt des Volumens im Laufe der Zeit geändert hat, $G_t \neq G_0$, bleibt der **Volumeninhalt** erhalten.

Beweis: Wir bezeichnen den Volumeninhalt von G_0 mit

$$\Gamma_0 = \int_{G_0} d\Gamma \equiv \int_{G_0} d^{2s} \vec{\pi}(0) ,$$

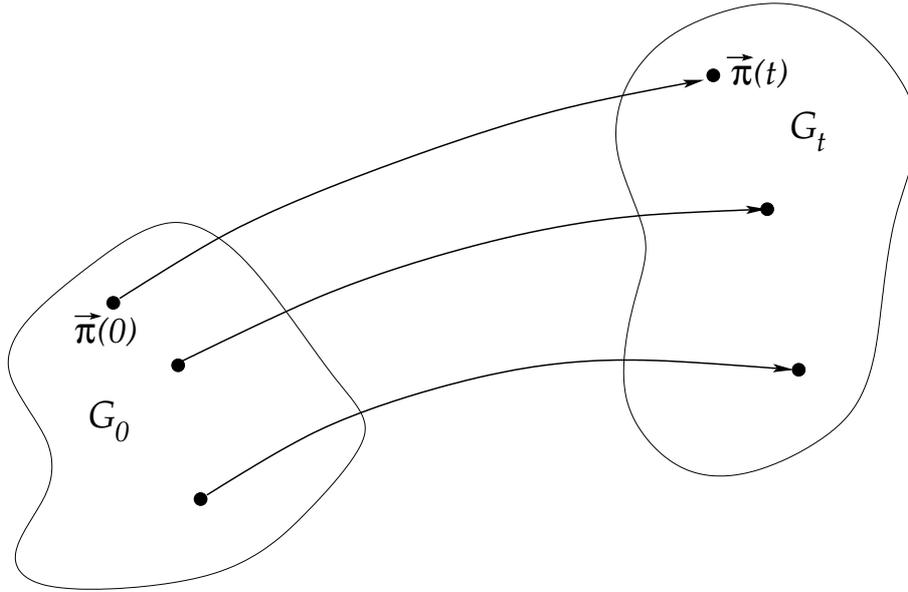


Abbildung 1.6: Veranschaulichung des Liouvilleschen Theorems.

und den von G_t mit

$$\Gamma_t = \int_{G_t} d\Gamma \equiv \int_{G_t} d^{2s} \vec{\pi}(t) . \quad (1.36)$$

Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen bilden $\vec{\pi}(0)$ in der Regel eineindeutig auf $\vec{\pi}(t)$ ab, d.h. Phasenraum-Trajektorien schneiden sich nicht. Daher kann man im Ausdruck (1.36) für Γ_t eine Variablensubstitution vornehmen,

$$\Gamma_t = \int_{G_0} d^{2s} \vec{\pi}(0) \frac{\partial \vec{\pi}(t)}{\partial \vec{\pi}(0)} .$$

Man beachte, dass sich bei dieser Substitution die Grenzen der Integration von G_t in G_0 ändern.

Zum Beweis des Liouvilleschen Theorems muss man nun nur noch zeigen, dass die **Jacobi-Determinante**

$$\mathcal{J}(t) \equiv \frac{\partial \vec{\pi}(t)}{\partial \vec{\pi}(0)}$$

der Variablensubstitution den Wert eins annimmt. Dies geht wie folgt. Nach dem **Determinantenentwicklungssatz**, vgl. Vorlesung ‘Mechanik I’, Gl. (1.105), lautet die Entwicklung der Jacobi-Determinante nach der i -ten Zeile

$$\mathcal{J}(t) = \sum_{k=1}^{2s} j_{ik}(t) \mathcal{J}_{ik}(t) , \quad (1.37)$$

wobei i einen beliebigen festen Wert, $1 \leq i \leq 2s$, annimmt,

$$j_{ik}(t) \equiv \frac{\partial \pi_i(t)}{\partial \pi_k(0)} \quad (1.38)$$

das (ik) -Element der der Jacobi-Determinante entsprechenden Matrix ist und

$$\mathcal{J}_{ik}(t) \equiv \frac{\partial \mathcal{J}(t)}{\partial j_{ik}(t)} \quad (1.39)$$

der sog. **Cofaktor** ist, d.h. die Unterdeterminante, die sich aus $\mathcal{J}(t)$ ergibt, wenn man die i -te Zeile und k -te Spalte streicht, multipliziert mit einem Faktor $(-1)^{i+k}$. Nach Gl. (1.117) der Vorlesung "Mechanik I" gilt außerdem für $j \neq i$

$$0 = \sum_{k=1}^{2s} j_{ik}(t) \mathcal{J}_{jk}(t) . \quad (1.40)$$

Die beiden Glgen. (1.37) und (1.40) lassen sich kompakt wie folgt schreiben,

$$\mathcal{J}(t) \delta_{ij} = \sum_{k=1}^{2s} j_{ik}(t) \mathcal{J}_{jk}(t) . \quad (1.41)$$

Nun berechnen wir mit Hilfe von Gl. (1.37) die **totale Zeitableitung** der Jacobi-Determinante. Nach der Kettenregel für das totale Differential gilt

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{J}(t)}{dt} &= \sum_{i,k=1}^{2s} \frac{\partial \mathcal{J}(t)}{\partial j_{ik}(t)} \frac{dj_{ik}(t)}{dt} \\ &\equiv \sum_{i,k=1}^{2s} \mathcal{J}_{ik}(t) \frac{d}{dt} \frac{\partial \pi_i(t)}{\partial \pi_k(0)} = \sum_{i,k=1}^{2s} \mathcal{J}_{ik}(t) \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_k(0)} \\ &= \sum_{i,k=1}^{2s} \mathcal{J}_{ik}(t) \sum_{\ell=1}^{2s} \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_\ell(t)} \frac{\partial \pi_\ell(t)}{\partial \pi_k(0)} \\ &\equiv \sum_{i,k,\ell=1}^{2s} j_{\ell k}(t) \mathcal{J}_{ik}(t) \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_\ell(t)} \\ &\equiv \sum_{i,\ell=1}^{2s} \delta_{\ell i} \mathcal{J}(t) \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_\ell(t)} = \mathcal{J}(t) \sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_i(t)} , \end{aligned}$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Definition (1.38) von $j_{ik}(t)$ und die Definition (1.39) des Cofaktors, von der zweiten zur dritten Zeile erneut die Kettenregel, von der dritten zur vierten Zeile wieder Gl. (1.38) und von der vierten zur fünften Zeile Gl. (1.41) benutzt haben. Der letzte Term verschwindet aber aufgrund der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen:

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial \dot{\pi}_i(t)}{\partial \pi_i(t)} = \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i(t)}{\partial q_i(t)} + \frac{\partial \dot{p}_i(t)}{\partial p_i(t)} \right] \equiv \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial^2 H(\vec{q}(t), \vec{p}(t))}{\partial q_i(t) \partial p_i(t)} - \frac{\partial^2 H(\vec{q}(t), \vec{p}(t))}{\partial p_i(t) \partial q_i(t)} \right] \equiv 0 .$$

Also erhalten wir

$$\frac{d\mathcal{J}(t)}{dt} \equiv 0 \quad \implies \quad \mathcal{J}(t) = \mathcal{J}(0) = const. .$$

Da per Definition

$$\mathcal{J}(0) \equiv \frac{\partial \vec{\pi}(0)}{\partial \vec{\pi}(0)} \equiv 1 ,$$

ist auch $\mathcal{J}(t) \equiv 1$, q.e.d.

Zum Schluss dieses Abschnitts machen wir noch eine Bemerkung über **stationäre Wahrscheinlichkeitsdichten**,

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 , \quad \text{also } \rho \equiv \rho(\vec{\pi}) . \quad (1.42)$$

Gleichung (1.42) wird sicherlich erfüllt, wenn ρ irgendeinen konstanten Wert annimmt, $\rho = \text{const.}$, d.h. die Wahrscheinlichkeit, ein Ensemble-Mitglied im Phasenraum anzutreffen, ist **überall gleich groß**. Es genügt aber auch, wenn ρ von $\vec{\pi}$ nur über ein **Integral der Bewegung** $C(\vec{\pi}) = \text{const.}$ abhängt, d.h.

$$\rho = \rho(C(\vec{\pi})) .$$

Dann gilt nämlich aufgrund der Kettenregel

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{dC} \frac{dC}{dt} \equiv 0 ,$$

da $C = \text{const.}$ ein Integral der Bewegung ist. Also ist $\rho(C(\vec{\pi})) = \text{const.}$, d.h. stationär. Der wichtige Unterschied zu einer **überall** auf Γ konstanten Wahrscheinlichkeitsdichte ist aber, dass jetzt $\rho(\vec{\pi})$ lediglich auf dem **Unterraum** des Phasenraums, auf dem $C(\vec{\pi})$ ein Integral der Bewegung darstellt, einen konstanten Wert annimmt.

Beispiel: Für isolierte Systeme stellt die Gesamtenergie ein Integral der Bewegung dar, $C(\vec{\pi}) \equiv H(\vec{\pi}) \equiv E$. Dann nimmt $\rho(H(\vec{\pi}))$ auf Γ_E einen konstanten Wert an. Für $E_1 \neq E_2$, mithin $\Gamma_{E_1} \neq \Gamma_{E_2}$, gilt zwar jeweils $\rho(E_1) = \text{const.}$ und $\rho(E_2) = \text{const.}$, aber die beiden konstanten Werte sind nicht miteinander identisch, $\rho(E_1) \neq \rho(E_2)$.

Auf den Unterräumen Γ_E von Γ konstante Wahrscheinlichkeitsdichten werden in den folgenden Abschnitten zur Beschreibung von Systemen im **thermodynamischen Gleichgewicht** von großer Bedeutung sein.

1.2.7 Mikrokanonisches Ensemble

Wir betrachten ein isoliertes, ergodisches System. In solchen Systemen ist, wie wir bereits wissen, die Energie **exakt** erhalten, $H(\vec{\pi}) = E = \text{const.}$. Desweiteren ist die **Teilchenzahl** N konstant, da ein isoliertes System auch keine Teilchen mit seiner Umgebung austauscht. Schließlich ist auch das **Volumen** V konstant, da auf ein isoliertes System keine äußeren Kräfte einwirken, die sein Volumen verändern könnten. Wir berechnen nun den **Volumeninhalt** der $(2s - 1)$ -dimensionalen Hyperfläche zu konstanter Energie E . Dieser ist proportional zu

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) , \quad (1.43)$$

wobei die δ -Funktion dafür sorgt, dass die Hamilton-Funktion $H(\vec{\pi})$ des Systems den Wert der vorgegebenen Gesamtenergie E annimmt. Man beachte, dass die Dimension der

in Gl. (1.43) definierten Funktion gleich der des Phasenraums Γ ist, jedoch dividiert durch eine Größe der Dimension Energie.

Wie sieht nun die **Wahrscheinlichkeitsdichte** $\rho(\vec{\pi})$ für dieses System aus? Für einen vorgegebenen Wert E der Gesamtenergie kann die Wahrscheinlichkeitsdichte nur auf Γ_E von null verschieden sein. Wir berücksichtigen dies durch den Ansatz

$$\rho(\vec{\pi}) \equiv \rho_E(\vec{\pi}) \delta(H(\vec{\pi}) - E) . \quad (1.44)$$

Die entscheidende Frage ist nun, wie die Funktion $\rho_E(\vec{\pi})$ aussieht. Es ist intuitiv klar, dass Systeme im **thermodynamischen Gleichgewicht** durch **stationäre** Wahrscheinlichkeitsdichten beschrieben werden sollten, da sich (makroskopische) Observable (die durch Mittelwert-Bildung mit dem Gewicht $\rho(\vec{\pi})$ berechnet werden) im thermodynamischen Gleichgewicht **nicht mehr ändern**. Nach dem im vorangegangenen Abschnitt Gesagten ist $\rho(\vec{\pi})$ eine **stationäre** Wahrscheinlichkeitsdichte, falls die Funktion $\rho_E(\vec{\pi})$ von $\vec{\pi}$ nur über die Gesamtenergie abhängt,

$$\rho_E(\vec{\pi}) = \rho_E(H(\vec{\pi})) \equiv \rho_E(E) = \text{const.} . \quad (1.45)$$

Um ein System im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Methoden der Statistischen Mechanik zu beschreiben, benötigen wir also eine auf Γ_E **konstante** Wahrscheinlichkeitsdichte. Dieser Sachverhalt läßt sich formal durch sog. **Postulat der gleichen “a priori”-Wahrscheinlichkeiten** ausdrücken:

Alle mit der Energieerhaltung verträglichen Mikrozustände $\vec{\pi}$ werden mit der gleichen Wahrscheinlichkeit angenommen, d.h.

$$\rho_E(\vec{\pi}) \equiv \rho_0 = \text{const.} . \quad (1.46)$$

Die Konstante ρ_0 läßt sich aus der Normierungsbedingung der Wahrscheinlichkeitsdichte berechnen,

$$1 = \int_{\Gamma} d\Gamma \rho(\vec{\pi}) = \int_{\Gamma} d\Gamma \rho_E(\vec{\pi}) \delta(H(\vec{\pi}) - E) \equiv \rho_0 \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) \equiv \rho_0 \Gamma(E, V, N) ,$$

wobei wir Gl. (1.44) mit den Glgen. (1.45) und (1.46), sowie im letzten Schritt Gl. (1.43) benutzt haben. Also ist

$$\rho_0 \equiv \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} . \quad (1.47)$$

Was haben wir erreicht? Der Ansatz einer auf Γ_E konstanten Wahrscheinlichkeitsdichte macht die Lösung der Hamiltonschen Bewegungsgleichung **überflüssig!** Die Berechnung der Funktion $\Gamma(E, V, N)$ ist, wie wir im folgenden sehen werden, **weitaus einfacher** als die Lösung von $2s \sim 2N_A$ Bewegungsgleichungen! Das durch die Wahrscheinlichkeitsdichte (1.44) mit den Glgen. (1.45) und (1.47) definierte Ensemble,

$$\rho_{\text{MKE}}(\vec{\pi}) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \delta(H(\vec{\pi}) - E) , \quad (1.48)$$

nennt man **mikrokanonisches Ensemble** oder auch **mikrokanonische Gesamtheit**.

Nun berechnen wir **Mittelwerte** von Observablen im **mikrokanonischen Ensemble**:

$$\langle F \rangle = \int_{\Gamma} d\Gamma \rho_{\text{MKE}}(\vec{\pi}) F(\vec{\pi}) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) F(\vec{\pi}). \quad (1.49)$$

Wir können das Integral weiter auswerten, indem wir $d\Gamma$ in ein $(2s - 1)$ -dimensionales Flächenelement df_E der Energie-Hyperfläche und ein eindimensionales Längenelement $d\pi_{\perp}$ senkrecht dazu zerlegen, vgl. Abb. 1.7.

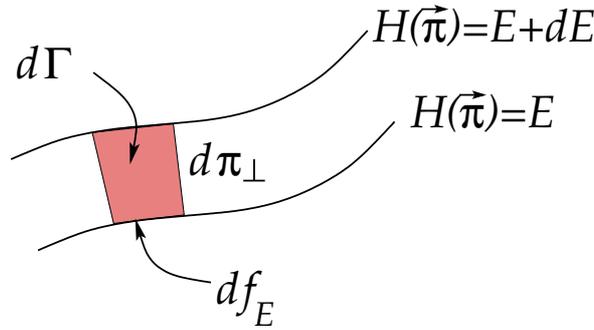


Abbildung 1.7: Zerlegung $d\Gamma = df_E d\pi_{\perp}$.

Es gilt dann für den Mittelwert (1.49)

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma} df_E d\pi_{\perp} \delta(H(\vec{\pi}) - E) F(\vec{\pi}). \quad (1.50)$$

Wir wollen die δ -Funktion benutzen, um das Integral zu vereinfachen. Dazu müssen wir die π_{\perp} -Integration in eine H -Integration umwandeln. Nach der Definition des totalen Differentials gilt

$$dH = d\vec{\pi} \cdot \vec{\nabla} H(\vec{\pi}).$$

Der Gradient $\vec{\nabla} H(\vec{\pi})$ steht aber per Definition **senkrecht** auf der durch $H(\vec{\pi}) = E = \text{const.}$ definierten Hyperfläche, d.h. senkrecht auf Γ_E und damit **parallel** zu $d\pi_{\perp}$. Also gilt

$$dH = d\vec{\pi} \cdot \vec{\nabla} H(\vec{\pi}) \equiv d\pi_{\perp} |\vec{\nabla} H(\vec{\pi})| \iff d\pi_{\perp} = \frac{dH}{|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|}. \quad (1.51)$$

Eingesetzt in Gl. (1.50) ergibt sich

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma} df_E dH \frac{F(\vec{\pi})}{|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|} \delta(H - E) \equiv \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma_E} df_E \frac{F(\vec{\pi})}{|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|}. \quad (1.52)$$

Insbesondere ist

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) \equiv \int_{\Gamma_E} df_E \frac{1}{|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|} \quad (1.53)$$

und

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma_E} df_E \frac{H(\vec{\pi})}{|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|} \equiv \frac{E}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma_E} df_E \frac{1}{|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|} \\ &= \frac{E}{\Gamma(E, V, N)} \Gamma(E, V, N) \equiv E, \end{aligned} \quad (1.54)$$

wie es sein muss, wenn das Ensemble lediglich auf der Hyperfläche Γ_E existiert, auf der stets $H(\vec{\pi}) \equiv E$ ist.

1.2.8 Quasi-isolierte Systeme

In der Praxis gibt es natürlich keine vollständig isolierten Systeme, es findet immer ein **Energieaustausch** ΔE mit der Umgebung statt. Falls dieser jedoch sehr viel **kleiner** ist als die **Gesamtenergie** E des Systems,

$$\frac{\Delta E}{E} \ll 1,$$

so spricht man von einem **quasi-isolierten System**. In diesem Fall ist die Hamilton-Funktion $H(\vec{\pi})$ nicht mehr exakt gleich der Energie E , sondern darf in einem Bereich ΔE um E schwanken,

$$E \leq H(\vec{\pi}) \leq E + \Delta E.$$

Dann müssen wir die δ -Funktion $\delta(H(\vec{\pi}) - E)$ in den vorangegangenen Überlegungen durch ein Produkt zweier Stufenfunktionen ersetzen,

$$\delta(H(\vec{\pi}) - E) \longrightarrow \Theta(H(\vec{\pi}) - E) \Theta(E + \Delta E - H(\vec{\pi})).$$

Dies definiert keine $(2s - 1)$ -dimensionale Hyperfläche $\Gamma_E \subset \Gamma$, sondern eine **Schale** der Dicke ΔE , die sog. **Energieschale**

$$D(E, V, N) \equiv \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(H(\vec{\pi}) - E) \Theta(E + \Delta E - H(\vec{\pi})), \quad (1.55)$$

vgl. Abb. 1.8.

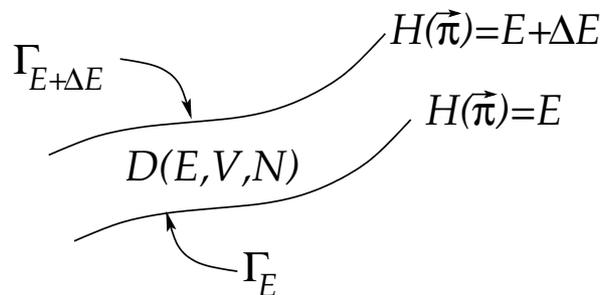


Abbildung 1.8: Zur Definition der Energieschale $D(E, V, N)$.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte (1.48) des mikrokanonischen Ensembles ist für quasi-isolierte Systeme zu ersetzen durch

1.11.2011

$$\rho_{\text{MKE}}(\vec{\pi}) \longrightarrow \rho_{\text{QI}}(\vec{\pi}) = \rho_0 \Theta(H(\vec{\pi}) - E) \Theta(E + \Delta E - H(\vec{\pi})) , \quad (1.56)$$

wobei sich aus der Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte,

$$1 \equiv \int_{\Gamma} d\Gamma \rho_{\text{QI}}(\vec{\pi}) = \rho_0 \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(H(\vec{\pi}) - E) \Theta(E + \Delta E - H(\vec{\pi})) \equiv \rho_0 D(E, V, N) ,$$

die Konstante ρ_0 zu

$$\rho_0 = \frac{1}{D(E, V, N)}$$

berechnet, d.h.

$$\rho_{\text{QI}}(\vec{\pi}) = \frac{1}{D(E, V, N)} \Theta(H(\vec{\pi}) - E) \Theta(E + \Delta E - H(\vec{\pi})) . \quad (1.57)$$

Wir definieren das sog. **Phasenvolumen**

$$\varphi(E, V, N) \equiv \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) , \quad (1.58)$$

d.h. den Teil des Phasenraums Γ , der durch die Energie-Hyperfläche Γ_E beschränkt wird. Letztere ist offensichtlich die **Oberfläche** von $\varphi(E, V, N)$, $\Gamma_E = \Sigma(\varphi)$. Die Energieschale $D(E, V, N)$ ergibt sich offensichtlich aus der **Differenz** zweier Phasenvolumina,

$$D(E, V, N) \equiv \varphi(E + \Delta E, V, N) - \varphi(E, V, N) . \quad (1.59)$$

Für spätere Zwecke definieren wir noch die sog. **Zustandsdichte**

$$\begin{aligned} \Delta(E, V, N) &\equiv \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{D(E, V, N)}{\Delta E} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\varphi(E + \Delta E, V, N) - \varphi(E, V, N)}{\Delta E} \\ &\equiv \frac{\partial \varphi(E, V, N)}{\partial E} . \end{aligned} \quad (1.60)$$

Weil

$$\begin{aligned} \Delta(E, V, N) &= \frac{\partial \varphi(E, V, N)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) = \int_{\Gamma} d\Gamma \frac{\partial}{\partial E} \Theta(E - H(\vec{\pi})) \\ &\equiv \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(E - H(\vec{\pi})) \equiv \Gamma(E, V, N) , \end{aligned} \quad (1.61)$$

ist $\Delta(E, V, N)$ identisch mit dem oben definierten Volumeninhalt $\Gamma(E, V, N)$ von Γ_E . Dies ist auch intuitiv verständlich, denn eine unendlich dünne ($\Delta E \rightarrow 0$) Energieschale $D(E, V, N)$ entspricht natürlich wieder der Energie-Hyperfläche Γ_E . Die Zustandsdichte $\Delta(E, V, N)$ auf dieser Hyperfläche ist identisch mit ihrem Volumeninhalt $\Gamma(E, V, N)$. Für sehr dünne Energieschalen $\Delta E \ll E$ gilt in guter Näherung

$$D(E, V, N) \simeq \Delta E \Delta(E, V, N) , \quad \text{bzw.} \quad \Delta(E, V, N) \simeq \frac{D(E, V, N)}{\Delta E} . \quad (1.62)$$

Wir berechnen nun Mittelwerte für quasi-isolierte Systeme:

$$\langle F \rangle = \int_{\Gamma} d\Gamma \rho_{\text{Qi}}(\vec{\pi}) F(\vec{\pi}) = \frac{1}{D(E, V, N)} \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(H(\vec{\pi}) - E) \Theta(E + \Delta E - H(\vec{\pi})) F(\vec{\pi}). \quad (1.63)$$

Wie in Abb. 1.7 gezeigt zerlegen wir das infinitesimale Phasenraumvolumen

$$d\Gamma = df_E d\pi_{\perp} = df_E dH \frac{1}{|\vec{\nabla}H(\vec{\pi})|},$$

so dass

$$\langle F \rangle = \frac{1}{D(E, V, N)} \int_{\Gamma} df_E dH \frac{F(\vec{\pi})}{|\vec{\nabla}H(\vec{\pi})|} \Theta(H - E) \Theta(E + \Delta E - H) F(\vec{\pi}).$$

Weil $F(\vec{\pi})/|\vec{\nabla}H(\vec{\pi})|$ in guter Näherung über die Dicke ΔE der Energieschale konstant bleibt, können wir die Integration über df_E und dH separieren,

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &\simeq \frac{1}{D(E, V, N)} \int_{\Gamma_E} df_E \frac{F(\vec{\pi})}{|\vec{\nabla}H(\vec{\pi})|} \int_E^{E+\Delta E} dH \\ &= \frac{\Delta E}{D(E, V, N)} \int_{\Gamma_E} df_E \frac{F(\vec{\pi})}{|\vec{\nabla}H(\vec{\pi})|} \simeq \frac{1}{\Delta(E, V, N)} \int_{\Gamma_E} df_E \frac{F(\vec{\pi})}{|\vec{\nabla}H(\vec{\pi})|}, \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (1.62) benutzt haben. Dieser Ausdruck ist äquivalent zur Mittelwertbildung in isolierten Systemen, vgl. Gl. (1.52), es ist lediglich das Volumen $\Gamma(E, V, N)$ der Energie-Hyperfläche Γ_E durch die Zustandsdichte $\Delta(E, V, N)$ auf der Energieschale $D(E, V, N)$ ersetzt worden. Aufgrund von Gl. (1.61) sind beide Mittelwerte aber (in der Näherung sehr dünner Energieschalen) identisch. Wir werden sehen, dass es zuweilen zweckmäßiger ist, zur Berechnung eine endliche Schalendicke anzunehmen, d.h. ein quasi-isoliertes System zu betrachten, als mit einer unendlich dünnen Energie-Hyperfläche zu rechnen, d.h. ein isoliertes System zu betrachten.

1.2.9 Ideales Gas im mikrokanonischen Ensemble

Als Anwendung des in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten betrachten wir ein Modellsystem, das sog. **ideale Gas**. Das ideale Gas ist ein (quasi-)isoliertes System in einem Volumen V , das aus N Teilchen der Masse m besteht, die **nicht miteinander wechselwirken**. Außerdem sollen sie an den Grenzflächen des Volumens V **elastisch** reflektiert werden, so dass sich ihre kinetische Energie nicht ändert. Damit ist auch die Gesamtenergie $H(\vec{\pi}) = E$ eine **Erhaltungsgröße**. Die Hamilton-Funktion lautet

$$H(\vec{\pi}) = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \equiv \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad (1.64)$$

wobei wir im vorletzten Schritt die Nummerierung (1.5) für die Impulse und im letzten den $3N$ -dimensionalen Impulsvektor $\vec{p} = (p_1, \dots, p_{3N})$ eingeführt haben.

Das **Phasenvolumen**, vgl. Gl. (1.58), berechnet sich wie folgt:

$$\varphi(E, V, N) = \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) = \int_{\Gamma} d^{3N}\vec{q} d^{3N}\vec{p} \Theta\left(E - \frac{\vec{p}^2}{2m}\right). \quad (1.65)$$

Der Integrand hängt nicht von den q_i ab, also können wir das Integral über die generalisierten Koordinaten sofort ausführen. Wir schreiben zunächst die generalisierten Koordinaten q_i wieder auf die gewöhnlichen Ortsvektoren \vec{r}_j der N Teilchen um,

$$\int d^{3N}\vec{q} \equiv \int \prod_{i=1}^{3N} dq_i \equiv \int \prod_{j=1}^N d^3\vec{r}_j.$$

Jedes Teilchen kann innerhalb des Volumens V jede mögliche Position annehmen. Also sind die Integrationsgrenzen jeder $d^3\vec{r}_j$ -Integration durch die Abmessungen des Volumens V gegeben,

$$\int \prod_{j=1}^N d^3\vec{r}_j \equiv \prod_{j=1}^N \int_V d^3\vec{r}_j \equiv \left[\int_V d^3\vec{r} \right]^N \equiv V^N.$$

Nun wenden wir uns der Integration über die generalisierten Impulse p_i zu. Wir multiplizieren das Argument der Θ -Funktion in Gl. (1.65) mit $2m$, was nichts am Definitionsbereich und Wertebereich der Θ -Funktion ändert,

$$\Theta\left(E - \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) \equiv \Theta(2mE - \vec{p}^2) \equiv \Theta\left(\sqrt{2mE} - |\vec{p}|\right),$$

wobei im letzten Schritt ausgenutzt haben, dass sich die Θ -Funktion auch nicht ändert, wenn wir anstelle des ursprünglichen Arguments seine (positive) Wurzel nehmen. Das vorläufige Zwischenergebnis lautet also

$$\varphi(E, V, N) = V^N \int d^{3N}\vec{p} \Theta\left(\sqrt{2mE} - |\vec{p}|\right). \quad (1.66)$$

Das Integral auf der rechten Seite entspricht nun genau dem **Volumen** der $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius $\sqrt{2mE}$. Um dieses zu berechnen, machen wir folgende Zwischenüberlegung.

Betrachten wir das Integral

$$\mathcal{I} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 \cdots dy_N \exp\left(-\sum_{i=1}^N y_i^2\right) \equiv \left(\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2}\right)^N \equiv \sqrt{\pi}^N = \pi^{N/2},$$

wobei wir im eindimensionalen Integral auf der rechten Seite ein wohlbekanntes Gauß-Integral erkannt haben. Andererseits läßt sich das Integral \mathcal{I} auch in N -dimensionalen Polarkoordinaten ausrechnen,

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{\infty} d^N\vec{y} e^{-\vec{y}^2} = \int_0^{\infty} dR R^{N-1} e^{-R^2} S_{N-1},$$

wobei wir den Betrag des N -dimensionalen Vektors \vec{y} mit $|\vec{y}| \equiv R$ bezeichnet haben. Aus Dimensionsgründen tritt noch ein Faktor R^{N-1} auf (man erinnere sich an die Formel in

drei Raumdimensionen: $d^3\vec{r} \equiv dr r^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$). Das verbleibende $(N-1)$ -dimensionale Winkelintegral hängt nicht von R ab und liefert gerade die **Oberfläche** S_{N-1} der N -dimensionalen **Einheitskugel** (man erinnere sich an drei Raumdimensionen, wo $S_2 \equiv \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \equiv 4\pi$). Aus Gründen, die später noch klar werden, schreiben wir

$$S_{N-1} \equiv N C_N, \quad (1.67)$$

mit einer noch zu bestimmenden Konstante C_N . Das dR -Integral liefert mit der Variablensubstitution $R^2 \equiv x$ bis auf einen Faktor $1/2$ die Γ -Funktion,

$$\int_0^\infty dR R^{N-1} e^{-R^2} \equiv \frac{1}{2} \int_0^\infty dx x^{N/2-1} e^{-x} \equiv \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right).$$

Also erhalten wir letztendlich

$$\mathcal{I} = \pi^{N/2} = \frac{N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) C_N \quad \Longrightarrow \quad C_N = \frac{2\pi^{N/2}}{N\Gamma(N/2)}. \quad (1.68)$$

Für **gerades** N schreiben wir $N/2 \equiv n \in \mathbb{N}_0$ und

$$\Gamma\left(\frac{N}{2}\right) = \Gamma(n) = (n-1)! = (N/2-1)! = (N/2)! \frac{1}{N/2},$$

so dass

$$C_N = \frac{\pi^{N/2}}{(N/2)!}, \quad N \text{ gerade}. \quad (1.69)$$

Für **ungerades** N schreiben wir $(N-1)/2 \equiv n \in \mathbb{N}_0$ und

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) &= \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \equiv \left(n - \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(n - \frac{1}{2}\right) = \dots \\ &= \left(n - \frac{1}{2}\right) \left(n - \frac{3}{2}\right) \dots \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &\equiv \frac{1}{2^n} (2n-1)(2n-3) \dots 1 \sqrt{\pi} = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\pi} = \frac{(N-2)!!}{2^{(N-1)/2}} \sqrt{\pi} \\ &= \frac{N!!}{2^{(N-1)/2} N} \sqrt{\pi}, \end{aligned}$$

so dass

$$C_N = \frac{2(2\pi)^{(N-1)/2}}{N!!}, \quad N \text{ ungerade}. \quad (1.70)$$

Mit dem Ergebnis (1.69) bzw. (1.70) können wir das Volumen der $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius $\sqrt{2mE}$ aus Gl. (1.66) berechnen,

$$\begin{aligned} \int d^{3N}\vec{p} \Theta\left(\sqrt{2mE} - |\vec{p}|\right) &= \int_0^{\sqrt{2mE}} dR R^{3N-1} S_{3N-1} \equiv S_{3N-1} \int_0^{\sqrt{2mE}} dR R^{3N-1} \\ &= 3N C_{3N} \frac{1}{3N} (2mE)^{3N/2} = (2mE)^{3N/2} C_{3N}, \end{aligned}$$

wobei wir Gl. (1.67) benutzt haben. Da es bei $N \sim N_A \sim 10^{23}$ Teilchen keine Rolle spielt, ob die Teilchenzahl gerade oder ungerade ist, nehmen wir der Einfachheit halber das Ergebnis (1.69) für gerade Teilchenzahlen und erhalten für das Phasenvolumen (1.66)

$$\varphi(E, V, N) = V^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!}. \quad (1.71)$$

Wir berechnen daraus nun die **Zustandsdichte**, Gl. (1.60),

$$\Delta(E, V, N) = \frac{\partial \varphi(E, V, N)}{\partial E} = V^N \frac{3N}{2} (2\pi m)^{3N/2} \frac{E^{3N/2-1}}{(3N/2)!} = \frac{3N}{2} \frac{\varphi(E, V, N)}{E}. \quad (1.72)$$

Zum Schluss berechnen wir noch das Volumen $\Gamma(E, V, N)$ der Energie-Hyperfläche Γ_E mit Hilfe von Gl. (1.53). Wegen

$$\begin{aligned} \Gamma(E, V, N) &= \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) = \int d^{3N} \vec{q} d^{3N} \vec{p} \delta(H(\vec{\pi}) - E) \\ &\equiv V^N \int d^{3N} \vec{p} \frac{1}{|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|} \delta(|\vec{p}| - \sqrt{2mE}) \end{aligned}$$

ist zunächst klar, dass diese Hyperfläche identisch mit der **Oberfläche** des Phasenvolumens aus Gl. (1.65), d.h. der Oberfläche der $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius $|\vec{p}| = \sqrt{2mE}$, multipliziert mit einem Faktor V^N und dividiert durch $|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|$ auf der Oberfläche der Kugel, ist. Zur weiteren Berechnung benötigen wir

$$\vec{\nabla} H(\vec{\pi}) \equiv \frac{1}{2m} \vec{\nabla} \vec{p}^2 = \frac{(\vec{0}, \vec{p})}{m},$$

wobei wir berücksichtigt haben, dass der $6N$ -dimensionale Nabla-Operator in den ersten $3N$ Komponenten Ableitungen nach den Koordinaten enthält. Der Betrag von $\vec{\nabla} H(\vec{\pi})$ ist

$$|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})| = \frac{|\vec{p}|}{m}.$$

Auf der Energie-Hyperfläche Γ_E ist $|\vec{p}| = \sqrt{2mE}$, so dass

$$\frac{1}{|\vec{\nabla} H(\vec{\pi})|} = \frac{m}{\sqrt{2mE}}.$$

3.11.2011

Die Oberfläche der $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius $\sqrt{2mE}$ ist identisch mit der Oberfläche S_{3N-1} der $3N$ -dimensionalen **Einheitskugel**, **multipliziert mit einem Faktor** $R^{3N-1} \equiv (2mE)^{(3N-1)/2}$, der die Einheitskugel auf den richtigen Radius hochskaliert. Insgesamt erhalten wir also

$$\begin{aligned} \Gamma(E, V, N) &= V^N 3N C_{3N} (2mE)^{(3N-1)/2} \frac{m}{\sqrt{2mE}} = V^N \frac{3N}{2} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{(3N/2)!} E^{3N/2-1} \\ &\equiv \frac{3N}{2} \frac{\varphi(E, V, N)}{E} \equiv \Delta(E, V, N), \end{aligned} \quad (1.73)$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (1.72) benutzt haben. Das Volumen der Energie-Hyperfläche $\Gamma(E, V, N)$ und die Zustandsdichte $\Delta(E, V, N)$ sind also **identisch**! Es spielt also keine Rolle, ob man das ideale Gas als isoliertes oder quasi-isoliertes System betrachtet.

Wir bilden den natürlichen Logarithmus von Gl. (1.73),

$$\ln \Gamma(E, V, N) = \ln \Delta(E, V, N) = \ln \varphi(E, V, N) + \ln \frac{3N}{2E}. \quad (1.74)$$

Ferner gilt

$$\ln \varphi(E, V, N) = N \ln [V(2\pi mE)^{3/2}] - \ln [(3N/2)!]. \quad (1.75)$$

Für große Teilchenzahlen dürfen wir die **Stirlingsche Formel**,

$$\begin{aligned} n! &\simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n, \\ \text{bzw. } \ln n! &\simeq \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \simeq n(\ln n - 1) + O(\ln n), \end{aligned} \quad (1.76)$$

benutzen. Diese liefert, angewendet auf den letzten Term in Gl. (1.75),

$$\ln [(3N/2)!] \simeq \frac{3N}{2} \left(\ln \frac{3N}{2} - 1 \right) = N \left[\ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{3/2} - \frac{3}{2} \right],$$

so dass

$$\begin{aligned} \ln \varphi(E, V, N) &\simeq N \left\{ \ln [V(2\pi mE)^{3/2}] - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right\} \\ &= N \left\{ \ln \left[V \left(\frac{4\pi m}{3} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (1.77)$$

Aufgrund von Gl. (1.74) gilt aber auch, dass

$$\begin{aligned} \ln \Gamma(E, V, N) &= \ln \Delta(E, V, N) = \ln \varphi(E, V, N) + \ln \frac{3N}{2E} \\ &= \ln \varphi(E, V, N) + O\left(\ln \frac{E}{N}\right) \simeq \ln \varphi(E, V, N). \end{aligned} \quad (1.78)$$

Für große Teilchenzahlen N sind also die **Logarithmen** der drei Größen $\Gamma(E, V, N)$, $\Delta(E, V, N)$ und $\varphi(E, V, N)$ **identisch** bis auf Korrekturen von der Größenordnung des Logarithmus der **Energie pro Teilchen**, E/N , der sog. **spezifischen Energie**.

Was bedeutet dieses Resultat? Erinnern wir uns an die Definition von $\varphi(E, V, N)$ und $\Gamma(E, V, N)$, so bedeutet dies, dass Volumina und Oberflächen von Kugeln in hochdimensionalen Räumen nahezu identisch sind (zumindest wenn man ihre Logarithmen betrachtet). Dies liegt daran, dass in einem hochdimensionalen Raum die Region nahe der Oberfläche der Kugel den größten Beitrag zum Volumen beisteuert.

Die obige Formel (1.75) ist noch nicht ganz korrekt. Es sind noch folgende Dinge zu berücksichtigen:

- (i) Die Größen $\Gamma(E, V, N)$, $\Delta(E, V, N)$ und $\varphi(E, V, N)$ sind **dimensionsbehaftet**. Daher kann man nicht einfach ihren Logarithmus nehmen. Z.B. hat $\varphi(E, V, N)$ die Dimension des **Phasenraumvolumens** Γ . Um den Logarithmus von $\varphi(E, V, N)$ korrekt zu definieren, müssen wir $\varphi(E, V, N)$ noch durch das **minimale Phasenraumvolumen** $\Delta\Gamma_{\min}$, welches dadurch definiert ist, dass es gerade einen **einzigen** Mikrozustand (ein einziges Ensemble-Mitglied) enthält, dividieren,

$$\ln \varphi(E, V, N) \longrightarrow \ln \frac{\varphi(E, V, N)}{\Delta\Gamma_{\min}} .$$

Wie kann man das minimale Phasenraumvolumen festlegen? Wir machen dazu eine Anleihe bei der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation,

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi} \sim h .$$

Das Produkt der Unbestimmtheit der (generalisierten) Koordinate und dem (generalisierten) Impuls ist also von der Größenordnung des **Planckschen Wirkungsquantums** h . Auch wenn die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation in einer **klassischen** Betrachtung, wie wir sie in diesem Kapitel durchführen, keine Rolle spielt, ist es **sinnvoll** das minimale Phasenraumvolumen $\Delta\Gamma_{\min}$ nicht kleiner zu wählen, als es der Unbestimmtheitsrelation entspräche. Wir legen also fest, dass

$$\Delta\Gamma_{\min} \equiv \Delta^s p_{\min} \Delta^s q_{\min} \equiv h^s = h^{3N} . \quad (1.79)$$

Dies ist das **minimale** oder **elementare Phasenraumvolumen**, welches jeder Mikrozustand im Phasenraum einnimmt. Das **normierte, d.h. dimensionslose Phasenraumvolumen** lautet also

$$\Phi(E, V, N) \equiv \frac{\varphi(E, V, N)}{\Delta\Gamma_{\min}} = \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!} . \quad (1.80)$$

Dieses normierte Phasenraumvolumen läßt sich als die **Anzahl der Mikrozustände** im von der Energie-Hyperfläche Γ_E eingeschlossenen Phasenraumvolumen interpretieren. Wir bezeichnen $\Phi(E, V, N)$ im folgenden als **mikrokanonische Zustandssumme**.

Wir prüfen die Dimension von $\Phi(E, V, N)$:

$$\dim \Phi(E, V, N) = \left(\frac{\text{m}}{\text{J s}} \right)^{3N} (\text{kg J})^{3N/2} = \left(\frac{\text{m}^2 \text{kg J}}{\text{J}^2 \text{s}^2} \right)^{3N/2} = \left(\frac{\text{J}^2}{\text{J}^2} \right)^{3N/2} \equiv 1 ,$$

wie es sein muss.

- (ii) Bislang haben wir die N Teilchen als **unterscheidbar** angesehen. **Identische** Teilchen (und um solche soll es sich im idealen Gas handeln) sind aber **ununterscheidbar**. Jeder Mikrozustand, der sich von einem anderen lediglich in einer **Permutation** der N Teilchen unterscheidet, ist also eigentlich kein neuer Mikrozustand. Wir

müssen also die mikrokanonische Zustandssumme $\Phi(E, V, N)$ noch durch die **Zahl der möglichen Permutationen**, $N!$, der N Teilchen dividieren,

$$\Phi(E, V, N) \longrightarrow \Phi_{\text{id}}(E, V, N) = \frac{\Phi(E, V, N)}{N!} \equiv \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{N!(3N/2)!}. \quad (1.81)$$

Für den Logarithmus der mikrokanonischen Zustandssumme erhalten wir mit Gl. (1.77) und der Stirlingschen Formel (1.76)

$$\begin{aligned} \ln \Phi_{\text{id}}(E, V, N) &= N \left\{ \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} - \ln N! \\ &\simeq N \left\{ \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3 h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} - N(\ln N - 1) \\ &= N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3 h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Man beachte, dass unter dem Logarithmus keine Größen mehr auftreten, die mit der Größe des Systems skalieren: V/N ist das Volumen pro Teilchen, das sog. **spezifische Volumen**, und E/N die spezifische Energie.

1.3 Bezug zur Thermodynamik

1.3.1 Statistische Entropie

Die **statistische Entropie** ist definiert durch

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Phi(E, V, N), \quad (1.83)$$

wobei

$$k_B \simeq 1.3805 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

die sog. **Boltzmann-Konstante** ist. Die statistische Entropie ist also proportional zum **Logarithmus der mikrokanonischen Zustandssumme** $\Phi(E, V, N)$, also der **Zahl der Mikrozustände**, die dem System zu gegebenem E, V, N zur Verfügung stehen. Eine größere statistische Entropie bedeutet, dass dem System mehr Mikrozustände zur Verfügung stehen, die es belegen kann. Falls dem System nur **ein einziger** Mikrozustand zur Verfügung steht, so ist die statistische Entropie null,

$$\Phi(E, V, N) \equiv 1 \implies S(E, V, N) = k_B \ln 1 \equiv 0.$$

Die Proportionalitätskonstante (die Boltzmann-Konstante k_B) in Gl. (1.83) ist zunächst vollkommen willkürlich gewählt. Wir werden aber sehen, dass die Wahl k_B dafür sorgt, dass die statistische Entropie identisch mit der **thermodynamischen Entropie** ist.

Aus Gl. (1.78) geht hervor, dass die folgenden Definitionen für $S(E, V, N)$ im Limes großer Teilchenzahlen N (und wenn wir die zur korrekten Normierung der Größen nötigen Konstanten vernachlässigen) vollkommen synonym sind:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \ln \Phi(E, V, N) = k_B \ln \varphi(E, V, N) \\ &= k_B \ln \Delta(E, V, N) = k_B \ln \Gamma(E, V, N) . \end{aligned} \quad (1.84)$$

Wir werden davon im folgenden Gebrauch machen.

Zum Schluss geben wir als Beispiel noch die statistische Entropie des idealen Gases an. Aus den Glgen. (1.82) und (1.83) folgt, dass

$$S(E, V, N) = k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\} . \quad (1.85)$$

Eine Relation dieser Form bezeichnet man als **Zustandsgleichung**, in diesem Fall handelt es sich um die des idealen Gases.

1.3.2 Additivität der statistischen Entropie

Wir betrachten zwei isolierte Systeme mit den Energien E_1, E_2 , Volumina V_1, V_2 und Teilchenzahlen N_1, N_2 . Die statistischen Entropien der beiden Systeme sind (gemäß der Identität (1.84)) gegeben durch

$$S_1(E_1, V_1, N_1) = k_B \ln \Gamma_1(E_1, V_1, N_1) , \quad S_2(E_2, V_2, N_2) = k_B \ln \Gamma_2(E_2, V_2, N_2) .$$

Die statistische Entropie des **Gesamtsystems** mit der Energie $E = E_1 + E_2$, dem Volumen $V = V_1 + V_2$ und der Teilchenzahl $N = N_1 + N_2$ ist

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Gamma(E, V, N) ,$$

mit

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) . \quad (1.86)$$

Weil die beiden Systeme isoliert sind, mithin also auch nicht untereinander in Wechselwirkung stehen, werden sie jeweils durch unabhängige Sätze von Phasenraumvariablen $\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2$ beschrieben. Die Hamilton-Funktion $H(\vec{\pi})$ des Gesamtsystems ist eine Funktion von $\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2$ und zudem **additiv**,

$$H(\vec{\pi}) \equiv H(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2) = H_1(\vec{\pi}_1) + H_2(\vec{\pi}_2) .$$

Der Phasenraum des Gesamtsystems zerfällt in zwei **disjunkte** Unterräume,

$$\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2 , \quad \Gamma_1 \cap \Gamma_2 = \emptyset .$$

Die Phasenraumintegration können wir getrennt über die Teilräume von System 1 und System 2 durchführen,

$$\int_{\Gamma} d\Gamma \equiv \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1 \int_{\Gamma_2} d\Gamma_2 . \quad (1.87)$$

Gleichung (1.86) wird damit zu

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1 \int_{\Gamma_2} d\Gamma_2 \delta(H_1(\vec{\pi}_1) + H_2(\vec{\pi}_2) - E) .$$

Die Energie des Systems 1 ist aber gerade $H_1(\vec{\pi}_1) \equiv E_1$ und die des Systems 2 gerade $H_2(\vec{\pi}_2) \equiv E_2$. Für **diesen speziellen Fall** können wir also die δ -Funktion schreiben als

$$\delta(H_1(\vec{\pi}_1) + H_2(\vec{\pi}_2) - E) \equiv \delta(H_1(\vec{\pi}_1) - E_1) \delta(H_2(\vec{\pi}_2) - E_2) .$$

Man beachte, dass dies **im allgemeinen** nicht korrekt ist; der Träger der δ -Funktion auf der linken Seite ist größer als der des Produktes der beiden δ -Funktionen auf der rechten Seite. Dies macht man sich klar, indem man bedenkt, dass man die Gesamtenergie E nicht nur wie E_1 und E_2 auf die beiden Teilsysteme aufteilen kann, sondern auch wie $E_1 + \Delta E$ und $E_2 - \Delta E \equiv E - (E_1 + \Delta E)$, mit

$$-E_1 \leq \Delta E \leq E - E_1 .$$

Die Intervallgrenzen für ΔE ergeben sich daraus, dass an der linken Grenze die Gesamtenergie E komplett im System 2 steckt und nichts im System 1, während an der rechten Grenze die Gesamtenergie E im System 1 steckt und nichts im System 2. Da ΔE eine kontinuierliche Variable ist, ergibt sich über die vorgegebene Aufteilung (E_1 im System 1, E_2 im System 2) hinaus ein Kontinuum von Möglichkeiten. Solange es aber **keine Wechselwirkung** zwischen den Systemen gibt, die zu einem **Energieaustausch** ΔE zwischen den Systemen führt, kann es nur **eine mögliche** Aufteilung (nämlich E_1 in System 1 und E_2 in System 2) geben. Also erhalten wir

$$\begin{aligned} \Gamma(E, V, N) &= \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1 \delta(H(\vec{\pi}_1) - E_1) \int_{\Gamma_2} d\Gamma_2 \delta(H(\vec{\pi}_2) - E_2) \\ &\equiv \Gamma_1(E_1, V_1, N_1) \Gamma_2(E_2, V_2, N_2) . \end{aligned} \quad (1.88)$$

Dieses Ergebnis ist sinnvoll: $\Gamma(E, V, N)$ entspricht (zumindest logarithmisch) der Zahl der Mikrozustände $\Phi(E, V, N)$, die das Gesamtsystem annehmen kann, und diese Zahl muss für das Gesamtsystem proportional zum **Produkt** der Zahlen der Mikrozustände der einzelnen Systeme sein.

Durch Bilden des Logarithmus von Gl. (1.88) beweist man nun sofort die **Additivität** der statistischen Entropie,

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \ln \Gamma(E, V, N) = k_B \ln [\Gamma_1(E_1, V_1, N_1) \Gamma_2(E_2, V_2, N_2)] \\ &= k_B \ln \Gamma_1(E_1, V_1, N_1) + k_B \ln \Gamma_2(E_2, V_2, N_2) \\ &\equiv S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) . \end{aligned} \quad (1.89)$$

Wir fügen an, dass auch die thermodynamische Entropie diese additive Eigenschaft hat.

8.11.2011

Zum Abschluss der Diskussion der Additivität kommen wir noch einmal auf die **Unterscheidbarkeit** der Teilchen in den Systemen 1 und 2 zu sprechen. Falls die Teilchen

in diesen Systemen **nicht unterscheidbar** sind, müssen wir $\Gamma(E, V, N)$ in Gl. (1.86), ähnlich wie zum Ende des vorangegangenen Abschnitts über das ideale Gas, noch durch die Zahl der Permutationen der Teilchen untereinander dividieren. Für ein Gesamtsystem mit $N = N_1 + N_2$ Teilchen wäre diese Zahl $(N_1 + N_2)!$. Da aber Teilchen nicht von einem System zum anderen wandern können, ist prinzipiell unterscheidbar, ob ein Teilchen zu System 1 oder zu System 2 gehört. Dies ändert sich auch nicht im Laufe der Zeit. Also darf man nur Teilchen in den jeweiligen Teilsystemen untereinander permutieren. Dies ergibt eine geringere Zahl von Permutationen, nämlich $N_1! N_2!$. Gleichung (1.86) wird ersetzt durch

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{1}{N_1! N_2!} \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) .$$

Der Rest der Rechnung verläuft analog wie oben; der kombinatorische Faktor zieht sich bis zum Schluss durch und liefert in Gl. (1.88) die korrekte Zahl von Mikrozuständen in den einzelnen Systemen,

$$\Gamma_i(E_i, V_i, N_i) = \frac{1}{N_i!} \int_{\Gamma_i} d\Gamma_i \delta(H_i(\vec{\pi}_i) - E_i) , \quad i = 1, 2 .$$

Die Schlussfolgerungen hinsichtlich der Additivität der statistischen Entropie bleiben unberührt.

1.3.3 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Wir bringen nun die beiden isolierten Systeme aus dem vorangegangenen Abschnitt miteinander in Kontakt, so dass ein **Austausch von Energie** (aber – zunächst – nicht von Teilchenzahl) möglich wird. Man sagt, die beiden Systeme befinden sich im **thermischen Kontakt**, vgl. Abb. 1.9.

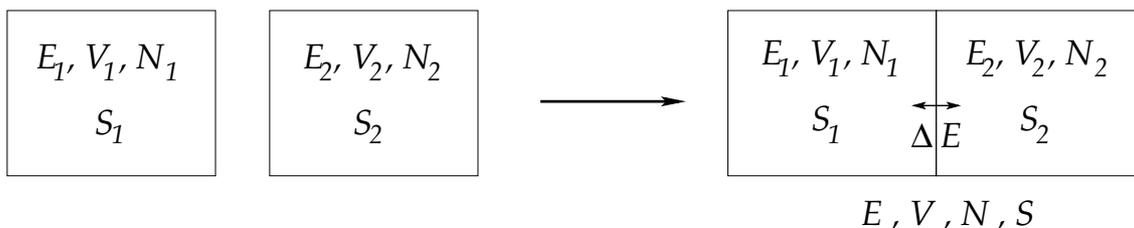


Abbildung 1.9: Zwei Systeme im thermischen Kontakt. Über die Grenzfläche ist ein Austausch ΔE von Energie möglich.

Die Situation entspricht genau der, die wir im vorangegangenen Abschnitt besprochen hatten (und verwerfen mussten, weil dort die Systeme nicht in Kontakt miteinander stehen). Durch den Austausch ΔE von Energie stehen dem Gesamtsystem nun **mehr** Mikrozustände zur Verfügung als den vormals getrennten Systemen. Es ist nach dem Vorangegangenen sofort intuitiv klar, dass dies zu $S > S_1 + S_2$ führen wird. Daraus folgt dann aber letztlich auch schon der **zweite Hauptsatz der Thermodynamik**.

Zunächst nehmen wir an, dass der Energieaustausch zwischen den Systemen in gequantelter Form vor sich geht,

$$\Delta E = m \varepsilon ,$$

wobei ε der minimal mögliche Energieaustausch ist. Dieser ist typisch von der Größenordnung der spezifischen Energie, $\varepsilon \sim E/N$. Wir nehmen außerdem an, dass durch den Austausch von ΔE sich die Energie des Systems 1 zu $E_1 + \Delta E$ und die des Systems 2 zu $E_2 - \Delta E$ ändert. Die ganze Zahl m nimmt daher die Werte

$$m = m_{\min} \equiv -\frac{E_1}{\varepsilon} , -\frac{E_1}{\varepsilon} + 1 , \dots , \frac{E - E_1}{\varepsilon} \equiv \frac{E_2}{\varepsilon} \equiv m_{\max}$$

an. Die Grenzen ergeben sich aus der Überlegung, dass für die untere Grenze die gesamte verfügbare Energie E an das System 2 übertragen wird, während für die obere Grenze die gesamte Energie an das System 1 übergeht. (Bemerkung: E_1/ε und E_2/ε sind nicht notwendigerweise ganze Zahlen. Man kann sie aber durch geringfügige Veränderung zu ganzen Zahlen machen.)

Die Zahl der Mikrozustände, die dem Gesamtsystem zur Verfügung stehen, ergeben sich wie im vorangegangenen Abschnitt aus dem Produkt der Zahl der Mikrozustände der Teilsysteme, nun aber **summiert** über alle möglichen Partitionen der Energie,

$$\begin{aligned} \Phi(E, V, N) &= \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} \Phi_1(E_1 + m\varepsilon, V_1, N_1) \Phi_2(E_2 - m\varepsilon, V_2, N_2) \\ &\equiv \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} \Phi_1(E_1 + m\varepsilon, V_1, N_1) \Phi_2(E - E_1 - m\varepsilon, V_2, N - N_1) \\ &> \Phi_1(E_1, V_1, N_1) \Phi_2(E_2, V_2, N_2) . \end{aligned} \quad (1.90)$$

Die Abschätzung nach unten folgt aus der Tatsache, dass die rechte Seite nur **einem einzigen** Summanden (dem für $m = 0$) der Summe über m entspricht.

Weil der Logarithmus eine streng monotone Funktion ist, folgt aus Gl. (1.90) sofort

$$S(E, V, N) \equiv k_B \ln \Phi(E, V, N) > S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) . \quad (1.91)$$

Die statistische Entropie **wächst** also an, wenn wir die beiden vormals isolierten Systeme in thermischen Kontakt miteinander bringen. Dies ist aber gerade die Aussage des **zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik**:

Bei allen innerhalb eines isolierten Systems ablaufenden Prozessen kann die Entropie nicht abnehmen.

In unserem Fall sind diese Prozesse der Energieaustausch zwischen den vormals getrennten Teilsystemen 1 und 2. Wir werden aber sehen, dass der zweite Hauptsatz auch gültig bleibt, wenn wir zusätzlich noch Volumenänderungen und Teilchenaustausch zwischen den Systemen zulassen.

Gleichung (1.91) besagt, dass der zweite Hauptsatz der Thermodynamik auch für die **statistische Entropie** gilt. Es liegt also nahe, die statistische Entropie mit der **thermodynamischen Entropie** zu identifizieren.

1.3.4 Der thermodynamische Limes

Betrachten wir den Term

$$\Phi_1(E_1 + m\varepsilon, V_1, N_1) \Phi_2(E_2 - m\varepsilon, V_2, N_2) \quad (1.92)$$

in der Summe in Gl. (1.90) etwas genauer. Es ist klar, dass dies im Fall $m = m_{\min} = -E_1/\varepsilon$ oder $m_{\max} = (E - E_1)/\varepsilon$ sehr klein wird, weil dann die gesamte Energie E **ausschließlich** im System 2 bzw. im System 1 steckt. Solche Konfigurationen sind sehr unwahrscheinlich. Als Beispiel betrachten wir die mikrokanonische Zustandssumme für das ideale Gas, Gl. (1.81). Offenbar ist $\Phi_{\text{id}}(0, V, N) = 0$, es gibt also **gar keinen** Mikrozustand, der der Energie $E = 0$ entspricht (eine Ausnahme bildet der Fall $N = 0$, also wenn keine Teilchen im System sind; dann ist $\Phi_{\text{id}}(0, V, 0) = 1$, da $0! = 1$).

Es ist also plausibel anzunehmen, dass das Produkt (1.92) von $m = m_{\min}$ beginnend zunimmt, (mindestens) ein Maximum (bei $m = m_*$) erreicht und dann zu $m = m_{\max}$ hin wieder abfällt, vgl. Abb. 1.10.

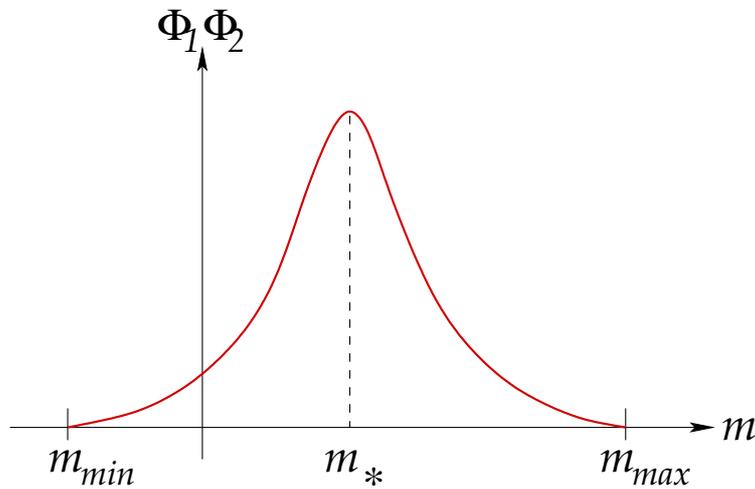


Abbildung 1.10: Qualitativer Verlauf des Produkts (1.92) als Funktion von m .

Die Energieaufteilung, die dem Maximum m_* entspricht, ist also diejenige, bei der dem Gesamtsystem die **maximale Zahl von Mikrozuständen** zur Verfügung steht. Dies entspricht dann auch dem **wahrscheinlichsten Zustand** für das Gesamtsystem. Bezeichnen wir mit $E_1^* = E_1 + m_*\varepsilon$ die Energie des Systems 1 für die Energieaufteilung, die dem Maximum m_* entspricht, und entsprechend mit $E_2^* = E_2 - m_*\varepsilon$ die des Systems 2 für diese Aufteilung. Es gilt folgende Abschätzung:

$$\begin{aligned} \Phi_1(E_1^*, V_1, N_1) \Phi_2(E_2^*, V_2, N_2) &\equiv \Phi_1(E_1 + m_*\varepsilon, V_1, N_1) \Phi_2(E_2 - m_*\varepsilon, V_2, N_2) \\ &\leq \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} \Phi_1(E_1 + m\varepsilon, V_1, N_1) \Phi_2(E_2 - m\varepsilon, V_2, N_2) \\ &\equiv \Phi(E, V, N) \\ &\leq n_0 \Phi_1(E_1 + m_*\varepsilon, V_1, N_1) \Phi_2(E_2 - m_*\varepsilon, V_2, N_2) \\ &\equiv n_0 \Phi_1(E_1^*, V_1, N_1) \Phi_2(E_2^*, V_2, N_2), \end{aligned} \quad (1.93)$$

wobei $n_0 \equiv m_{\max} - m_{\min}$ die Zahl der Terme in der Summe über n ist. Die Zahl n_0 entspricht wegen $m_{\max} - m_{\min} = (E - E_1)/\varepsilon - (-E_1/\varepsilon) \equiv E/\varepsilon$ auch der Zahl der Energiequanten ε , die sich zur Gesamtenergie E addieren. Weil $\varepsilon \sim E/N$, ist $n_0 \sim E/(E/N) = N$.

Für die Entropie gilt mit der Abschätzung (1.93)

$$\begin{aligned} S_1(E_1^*, V_1, N_1) + S_2(E_2^*, V_2, N_2) &\leq S(E, V, N) \\ &\leq k_B \ln n_0 + S_1(E_1^*, V_1, N_1) + S_2(E_2^*, V_2, N_2) . \end{aligned} \quad (1.94)$$

Wir beachten nun, dass $S_i \sim O(N_i) \gg k_B \ln n_0 \sim O(\ln N)$. Im **Limes großer Teilchenzahlen**, dem sog. **thermodynamischen Limes**, können wir also den ersten Term in Gl. (1.94) gegenüber den letzten beiden vernachlässigen. Dann gilt

$$S(E, V, N) \simeq S_1(E_1^*, V_1, N_1) + S_2(E_2^*, V_2, N_2) \quad (N \rightarrow \infty) . \quad (1.95)$$

Dividieren wir beide Seiten durch k_B und exponentieren, so erhalten wir die wichtige Aussage

$$\begin{aligned} \Phi(E, V, N) &\simeq \Phi_1(E_1^*, V_1, N_1) \Phi_2(E_2^*, V_2, N_2) \\ \iff \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} \Phi_1(E_1 + m\varepsilon, V_1, N_1) \Phi_2(E_2 - m\varepsilon, V_2, N_2) \\ &\simeq \Phi_1(E_1 + m_*\varepsilon, V_1, N_1) \Phi_2(E_2 - m_*\varepsilon, V_2, N_2) . \end{aligned} \quad (1.96)$$

Diese Gleichung besagt, dass die Summe über m auf der linken Seite der Gleichung i.w. durch **einen einzigen Term**, nämlich den für $m = m_*$, dominiert wird. Alle anderen Energiepartitionen tragen im thermodynamischen Limes nicht zu $\Phi(E, V, N)$ bei. Das Produkt (1.92) muss also im thermodynamischen Limes ein **extrem scharfes** Maximum bei m_* besitzen, vgl. Abb. 1.11. Dies bedeutet wiederum, dass alle anderen Energiepartitionen **extrem unwahrscheinlich** sind, weil sie nur einen unwesentlichen Beitrag zur Zustandssumme leisten.

1.3.5 Thermisches Gleichgewicht und Temperatur

Im vorangegangenen Abschnitt hatten wir gesehen, dass die mikrokanonische Zustandssumme des Systems durch das Maximum des Produkts (1.92) bei $m = m_*$ dominiert wird,

$$\Phi \simeq \Phi_1^* \Phi_2^* \iff S \simeq S_1^* + S_2^* .$$

Am Maximum gilt aber per Definition

$$0 = d(\Phi_1 \Phi_2) = \Phi_2 d\Phi_1 + \Phi_1 d\Phi_2 ,$$

oder nach Division durch $\Phi_1 \Phi_2$,

$$0 = \frac{1}{\Phi_1} d\Phi_1 + \frac{1}{\Phi_2} d\Phi_2 \equiv d \ln \Phi_1 + d \ln \Phi_2 ,$$

bzw. nach Multiplikation mit k_B ,

$$0 = d(k_B \ln \Phi_1) + d(k_B \ln \Phi_2) \equiv dS_1 + dS_2 \equiv dS . \quad (1.97)$$

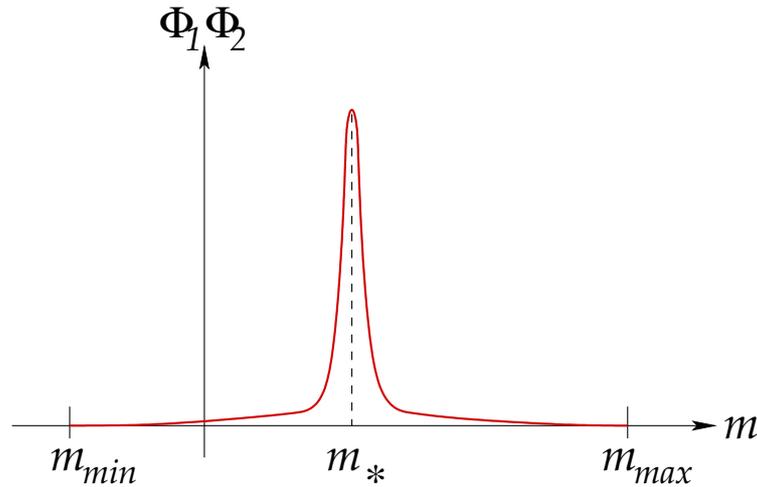


Abbildung 1.11: Qualitativer Verlauf des Produkts (1.92) als Funktion von m im thermodynamischen Limes.

Nachdem man die beiden isolierten Systeme in thermischen Kontakt gebracht hat, nimmt die Entropie also ein **Extremum** an, welches aufgrund der Monotonität des Logarithmus ebenfalls ein **Maximum** sein muss (weil es mit dem Maximum von Φ übereinstimmt). Am Maximum ist die Entropie **stationär**, d.h. sie ändert sich nicht mehr. Das Maximum der Entropie entspricht auch dem wahrscheinlichsten Zustand bei $m = m_*$. Man sagt, das System befindet sich im **thermischen Gleichgewicht**.

Am stationären Punkt der Entropie gilt

$$\begin{aligned} 0 &= dS_1 + dS_2 \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2. \end{aligned} \quad (1.98)$$

Da aber die Volumina V_1 , V_2 und die Teilchenzahlen N_1 , N_2 konstant bleiben sollen, gilt $dV_1 = dV_2 = dN_1 = dN_2 \equiv 0$ und wir erhalten

$$0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2.$$

Weil ferner die Gesamtenergie E erhalten ist, gilt

$$0 = dE = dE_1 + dE_2 \quad \implies \quad dE_2 = -dE_1,$$

woraus folgt

$$0 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 \quad \iff \quad \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (1.99)$$

Der Kehrwert der partielle Ableitung der Entropie nach der Energie ist die sog. **statistische Temperatur**,

$$\frac{1}{T} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N}. \quad (1.100)$$

Gemäß Definition entspricht sie dem Inversen der Änderung des Logarithmus der mikrokanonischen Zustandssumme mit der Energie.

Beispiel: Temperatur des idealen Gases.

Gemäß Gl. (1.85) gilt

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = k_B N \frac{d \ln E^{3/2}}{dE} = k_B N \frac{3}{2E} \iff k_B T = \frac{2}{3} \frac{E}{N} .$$

Daraus folgt sofort die bekannte **Zustandsgleichung** für die Energie des idealen Gases in Abhängigkeit von Temperatur und Teilchenzahl,

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \iff \frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T . \quad (1.101)$$

Gleichung (1.99) besagt nun nichts anderes als die wohlbekannte Tatsache, dass die statistischen) Temperaturen T_1, T_2 der beiden Teilsysteme **im thermischen Gleichgewicht identisch sind**,

$$\frac{1}{T_1} \equiv \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \equiv \frac{1}{T_2} \iff T_1 = T_2 .$$

Wenn wir zwei isolierte Systeme betrachten, die verschiedene (statistische) Temperaturen besitzen, o.B.d.A. $T_1 > T_2$, und diese in thermischen Kontakt miteinander bringen, dann wird sich aufgrund von Energieaustausch-Prozessen das System zum thermischen Gleichgewicht hin entwickeln. Die Entropie des Gesamtsystems kann gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik dabei nicht abnehmen, also gilt für die Entropiedifferenz

$$\begin{aligned} 0 &\leq \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Delta E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Delta E_2 \\ &\equiv \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \Delta E_1 \equiv \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E_1 , \end{aligned} \quad (1.102)$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Energieerhaltung, $E = E_1 + E_2 = \text{const.} \iff \Delta E_2 = -\Delta E_1$, benutzt haben. Da nach Voraussetzung $1/T_1 < 1/T_2$, muss $\Delta E_1 < 0$ sein, um die Ungleichung (1.102) zu erfüllen. Dies bedeutet, dass das (statistisch) **heißere** System 1 Energie **verliert**, die vom (statistisch) **kühleren** System 2 **aufgenommen** wird. Dabei wird System 1 kühler und System 2 heißer, bis sich ein **thermisches Gleichgewicht** eingestellt hat. Da sich diese Beobachtung mit den Eigenschaften der aus der Thermodynamik bekannten **thermodynamischen Temperatur** deckt, liegt es nahe, die statistische Temperatur mit der letztgenannten zu identifizieren. Dies ist eine weitere Bestätigung der vorangegangenen Identifizierung der statistischen mit der thermodynamischen Entropie. Diese Identifizierung hat also offenbar auch für die Ableitung von S nach E (welche gerade dem Kehrwert von T entspricht) Bestand.

1.3.6 Mechanisches Gleichgewicht und Druck

Wir betrachten wie vorher zwei isolierte Systeme, die wir miteinander in Kontakt bringen, vgl. Abb. 1.9. Wie vorher sollen die beiden Systeme Energie ΔE über die Trennwand austauschen können, sie sollen also im **thermischen Kontakt** miteinander sein. Die Trennwand zwischen den beiden Systemen soll nun aber zusätzlich noch **beweglich** sein, d.h.

ein System kann auf das andere eine **Kraft** ausüben, indem es die Trennwand verschiebt und dabei eine **Volumenänderung** der Volumina V_1, V_2 der Teilsysteme herbeiführt. Dabei soll aber das Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$ konstant bleiben, d.h. $\Delta V_1 = -\Delta V_2$.

Hierbei wird ebenfalls Energie zwischen den Systemen ausgetauscht, aber nun handelt es sich um **mechanische** Energie. Man sagt, die Systeme seien im **mechanischen Kontakt** miteinander. Um den vormals besprochenen Energieaustausch ΔE aufgrund des thermischen Kontakts vom mechanischen Energieaustausch aufgrund des mechanischen Kontakts zu unterscheiden, spricht man im erstgenannten Fall auch vom Austausch sog. **innerer Energie** oder **Wärmeenergie**. Nach wie vor sollen keine Teilchen zwischen den Systemen ausgetauscht werden.

Eine Volumenänderung wird dann stattfinden, falls der **mechanische Druck**, den die Teilchen auf die Trennwand ausüben, in den einzelnen Systemen **unterschiedlich** ist. Der mechanische Druck ist definiert als

$$p_{\text{mech}} \equiv \frac{F_{\perp}}{A}, \quad (1.103)$$

wobei F_{\perp} die Kraftkomponente ist, die senkrecht auf der Trennwand mit der Fläche A steht. Wir sprechen von **mechanischem Gleichgewicht**, wenn die Nettokraft auf die Trennwand verschwindet,

$$F_{\perp,1} = F_{\perp,2} \quad \Longrightarrow \quad p_{\text{mech},1} = \frac{F_{\perp,1}}{A} = \frac{F_{\perp,2}}{A} = p_{\text{mech},2}, \quad (1.104)$$

d.h. wenn die **mechanischen Drücke** der beiden Systeme identisch sind.

Die Berechnung des mechanischen Druckes über seine Definition ist recht kompliziert. Im Prinzip müssen wir wieder die Hamiltonschen Bewegungsgleichung für die einzelnen Teilchen lösen, um zu wissen, welches Teilchen zu welchem Zeitpunkt mit der Trennwand kollidiert und dabei einen Kraftstoß auf letztgenannte ausübt. Dies ist aber, wie schon oben besprochen, in der Praxis unmöglich. Wir wollen daher eine dem mechanischen Druck äquivalente Definition für den Druck angeben, die die Berechnung aus der Zustandssumme bzw. der Entropie erlaubt. Dieser Druck ist der sog. **statistische Druck**, welcher wiederum mit dem **thermodynamischen Druck** übereinstimmt (sofern die Identifizierung der statistischen und thermodynamischen Entropie und ihrer jeweiligen Ableitungen nach der Energie, die den statistischen und thermodynamischen Temperaturen entsprechen, gültig ist). Das mechanische Gleichgewicht ergibt sich damit als die wahrscheinlichste Konfiguration für das Gesamtsystem, in der die statistischen Drücke übereinstimmen.

10.11.2011

Wir betrachten wieder die Zustandssumme des Gesamtsystems, welche dem Produkt der Zustandssummen der Teilsysteme für **eine gegebene Energiepartition** und **eine gegebene Volumenkonfiguration** entspricht, **summiert über alle möglichen** Energiepartitionen und Volumenkonfigurationen. Da das Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$ konstant ist, kann das Volumen V_1 alle Werte von 0 bis V annehmen. Im Gegenzug nimmt das Volumen $V_2 = V - V_1$ alle Werte von V bis 0 an. Wir führen einen **kontinuierlichen** Parameter λ , $0 \leq \lambda \leq 1$, ein und schreiben

$$V_1 = \lambda V, \quad V_2 = V - V_1 = V - \lambda V = (1 - \lambda)V, \quad 0 \leq \lambda \leq 1.$$

Die Zustandssumme des Gesamtsystems ist dann

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} \int_0^1 d\lambda \Phi_1(E_1 + m\varepsilon, \lambda V, N_1) \Phi_2(E_2 - m\varepsilon, (1 - \lambda)V, N_2) . \quad (1.105)$$

Die wahrscheinlichste Konfiguration ist diejenige, bei der m einen Wert m_* annimmt (wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert) und λ einen Wert $\lambda_* \in [0, 1]$, definiert durch die Bedingung

$$0 = d[\Phi_1(E_1 + m\varepsilon, \lambda V, N_1) \Phi_2(E_2 - m\varepsilon, (1 - \lambda)V, N_2)]_{\lambda=\lambda_*, m=m_*} . \quad (1.106)$$

Solange im System 1 wie im System 2 Teilchen sind, die auf die Trennwand Druck ausüben können, wird λ_* nicht zu nahe an 0 oder 1 sein, denn das entspräche nicht der wahrscheinlichsten Situation, bzw. der, wo mechanisches Gleichgewicht herrscht, Gl. (1.104). Die Fälle $\lambda_* = 0$ oder $\lambda_* = 1$ sind also **extrem unwahrscheinlich**, daher nimmt $\Phi_1 \Phi_2$ bei $\lambda = \lambda_*$ und $m = m_*$ ein **Maximum** an. Wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, ist dieses Maximum im thermodynamischen Limes **extrem scharf**. (Dass dies für $\Phi_1 \Phi_2$ auch als Funktion von λ gilt, ergibt sich daraus, dass für ein System mit sehr vielen Teilchen die Erzeugung eines mechanischen Ungleichgewichts extrem viel Kraft erfordert.)

Eine analoge Rechnung wie im vorangegangenen Abschnitt zeigt, dass die **statistische Entropie** bei $\lambda = \lambda_*$ und $m = m_*$ ein **Maximum** annimmt. Wiederum gilt Gl. (1.98), die wir nun mit $dN_1 = dN_2 = 0$, $dE_2 = -dE_1$ und $dV_2 = -dV_1$ als

$$\begin{aligned} 0 &= dS_1 + dS_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 \end{aligned} \quad (1.107)$$

schreiben. Im **thermischen Gleichgewicht** verschwindet der erste Term und wir erhalten

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} . \quad (1.108)$$

Dies gilt übrigens auch, wenn **kein** Wärmeaustausch stattfindet, d.h. wenn $dE_1 = 0$.

Wir definieren nun den **statistischen Druck**

$$p \equiv T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} . \quad (1.109)$$

Beispiel: Druck des idealen Gases.

Mit Gl. (1.85) gilt

$$p = k_B T N \frac{d \ln V}{dV} = k_B T \frac{N}{V} \iff pV = N k_B T ; \quad (1.110)$$

die wohlbekannte Zustandsgleichung des idealen Gases, die das Produkt aus Druck und Volumen mit dem der Teilchenzahl und der Temperatur verknüpft.

Mit dem statistischen Druck läßt sich die Bedingung (1.108) schreiben als

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} ,$$

oder, da auch thermisches Gleichgewicht herrschen soll,

$$p_1 = p_2 . \tag{1.111}$$

Falls sich statistischer und mechanischer Druck lediglich um eine Konstante $\Delta p = const.$ unterscheiden,

$$p_{\text{mech}} = p + \Delta p ,$$

liefert die Gleichheit der statistischen Drücke, Gl. (1.111), die Bedingung für **mechanisches Gleichgewicht**, nämlich die Gleichheit der mechanischen Drücke, Gl. (1.104).

1.3.7 Chemisches Gleichgewicht und chemisches Potential

Wir betrachten wieder die beiden isolierten Systeme aus Abb. 1.9, nun aber erlauben wir zusätzlich zum Austausch von innerer Energie auch noch den **Austausch von Teilchen**, z.B. indem wir die Trennwand zwischen den beiden Systemen permeabel machen, vgl. Abb. 1.12. Im Prinzip können wir auch den Austausch mechanischer Energie infolge von Volumenänderungen zulassen, aber wir lassen dies hier zunächst außer acht, um die folgenden Rechnungen zu vereinfachen, d.h. $V_1 = const.$ und $V_2 = const..$

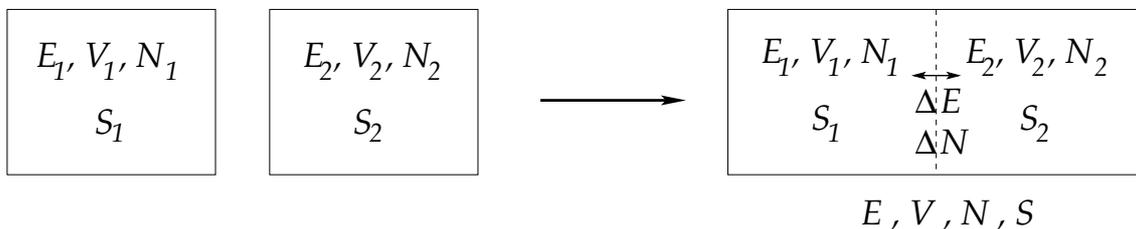


Abbildung 1.12: Zwei Systeme im thermischen und chemischen Kontakt. Über die permeable Trennwand ist sowohl ein Austausch ΔE von innerer Energie und ein Austausch ΔN von Teilchen möglich.

Durch den Teilchenaustausch ΔN soll sich die Zahl der Teilchen in System 1 erhöhen, $N_1 + \Delta N$. Da die Gesamtzahl der Teilchen erhalten ist, $N = N_1 + N_2 = const.$, muss sich die in System 2 entsprechend erniedrigen, $N_2 - \Delta N$. ΔN muss eine ganze Zahl n sein, die in den Grenzen

$$-N_1 \leq n \equiv \Delta N \leq N_2$$

läuft. Die untere Grenze ergibt sich, wenn das System 1 seine gesamte Teilchenzahl N_1 auf das System 2 überträgt, und die obere entsprechend, wenn das System 2 seine Teilchenzahl N_2 auf das System 1 überträgt. Die mikrokanonische Zustandssumme $\Phi(E, V, N)$ für das Gesamtsystem ergibt sich wie in den beiden vorangegangenen Abschnitten aus dem

Produkt $\Phi_1 \Phi_2$ der Zustandssummen der Teilsysteme, summiert über **alle möglichen Energie- und Teilchenzahlpartitionen**,

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} \sum_{n=-N_1}^{N_2} \Phi_1(E_1 + m\varepsilon, V_1, N_1 + n) \Phi_2(E_2 - m\varepsilon, V_2, N_2 - n) . \quad (1.112)$$

Das Produkt $\Phi_1 \Phi_2$ nimmt bei $m = m_*$ und $n = n_*$ ein (im thermodynamischen Limes extrem) scharfes Maximum an,

$$0 = d [\Phi_1(E_1 + m\varepsilon, V_1, N_1 + n) \Phi_2(E_2 - m\varepsilon, V_2, N_2 - n)]_{m=m_*, n=n_*} ,$$

vgl. Gl. (1.106). Eine analoge Rechnung (vgl. Gl. (1.98)) wie in den vorangegangenen Abschnitten führt auf die Bedingung

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} . \quad (1.113)$$

Dies gilt im thermischen Gleichgewicht, $T_1 = T_2$, oder wenn kein Energieaustausch zugelassen wird, $dE_1 \equiv 0$.

Das **chemische Potential** ist definiert als

$$\mu \equiv -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V} . \quad (1.114)$$

Beispiel: Chemisches Potential des idealen Gases.

Mit Gl. (1.85) gilt

$$\begin{aligned} \mu &= -T \left(\frac{S}{N} + k_B N \frac{d \ln N^{-5/2}}{dN} \right) = -T \left(\frac{S}{N} - \frac{5}{2} k_B \right) = \frac{5}{2} k_B T - \frac{TS}{N} \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] . \end{aligned} \quad (1.115)$$

Damit folgt aus Gl. (1.113)

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} , \quad (1.116)$$

bzw. im Fall thermischen Gleichgewichts

$$\mu_1 = \mu_2 . \quad (1.117)$$

Man spricht bei Gleichheit der chemischen Potentiale in den Teilsystemen von **chemischem Gleichgewicht**.

1.3.8 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Das totale Differential der Entropie lautet mit den Definitionen der Temperatur, Gl. (1.100), des Druckes, Gl. (1.109) und des chemischen Potentials, Gl. (1.114),

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} dN \\ &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN . \end{aligned} \quad (1.118)$$

Multiplizieren wir diese Gleichung mit T und stellen um, so erhalten wir den wohlbekanntesten **ersten Hauptsatz der Thermodynamik**,

$$dE = T dS - p dV + \mu dN , \quad (1.119)$$

der die Änderung der inneren Energie E mit den Änderungen der Entropie, des Volumens und der Teilchenzahl verknüpft. Andererseits gilt für das totale Differential der Funktion $E(S, V, N)$

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} dN . \quad (1.120)$$

Durch Vergleich mit dem ersten Hauptsatz (1.119) identifizieren wir

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} , \quad p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} , \quad \mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} . \quad (1.121)$$

1.3.9 Extensive und intensive Zustandsgrößen, Euler–Gleichung, Gibbs–Duhem–Relation

Das Volumen V und die Teilchenzahl N sind Maße für die **Größe** eines Systems. Auch die Entropie S ist proportional zur Größe eines Systems, vgl. z.B. Gl. (1.85) für das ideale Gas, $S \sim N$. Man bezeichnet S , V und N daher als sog. **extensive Zustandsgrößen**. Aufgrund des ersten Hauptsatzes ist dann auch die innere Energie E eine extensive Größe.

Im Gegensatz dazu sind die Größen T , p und μ sog. **intensive Zustandsgrößen**. Falls E , S , V und N in **gleichem Maße** mit der Systemgröße wachsen, sind T , p und μ sogar **unabhängig** von der Systemgröße. Dies folgt direkt aus Gl. (1.121).

Nehmen wir nun an, dass E , S , V und N **linear proportional** zur Systemgröße sind. Wenn wir diese um einen Faktor α verändern, gilt also

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = \alpha E(S, V, N) . \quad (1.122)$$

Diese Gleichung besagt, dass die Energie eine **homogene Funktion erster Ordnung** in den extensiven Zustandsgrößen S , V und N ist. Setzen wir $\alpha = 1 + \varepsilon$, $\varepsilon \ll 1$, so können wir mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung um den Punkt (S, V, N) schreiben

$$\begin{aligned} E((1 + \varepsilon)S, (1 + \varepsilon)V, (1 + \varepsilon)N) &= E(S, V, N) + \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial N} dN \\ &\quad + O(dS^2, dV^2, dN^2) \\ &= E + T \varepsilon S - p \varepsilon V + \mu \varepsilon N + O(\varepsilon^2) \\ &= E + \varepsilon(TS - pV + \mu N) \equiv (1 + \varepsilon) E . \end{aligned}$$

Aus der letzten Zeile folgt die sog. **Euler-Gleichung**

$$E = TS - pV + \mu N . \quad (1.123)$$

Wir überprüfen ihre Gültigkeit für das ideale Gas. Mit den Glgen. (1.110) und (1.115) erhalten wir

$$E = TS + \mu N - pV = \frac{5}{2} N k_B T - N k_B T = \frac{3}{2} N k_B T ,$$

was mit Gl. (1.101) übereinstimmt.

Bilden wir das totale Differential der Euler-Gleichung (1.123), so erhalten wir

$$\begin{aligned} dE &= d(TS) - d(pV) + d(\mu N) \\ &= T dS - p dV + \mu dN \\ &+ S dT - V dp + N d\mu . \end{aligned}$$

Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, Gl. (1.119), folgt daraus die sog. **Gibbs-Duhem-Relation**

$$0 = S dT - V dp + N d\mu . \quad (1.124)$$

1.3.10 Das Äquipartitionstheorem

Wir erinnern uns an Gl. (1.61), die wir mit Hilfe der Identität

$$\frac{\partial}{\partial E} \Theta(E - H(\vec{\pi})) = \delta(E - H(\vec{\pi}))$$

bewiesen hatten. Wir berechnen damit nun den folgenden Ensemble-Mittelwert:

$$\begin{aligned} \left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \\ &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \\ &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) \pi_i \frac{\partial(H - E)}{\partial \pi_j} \\ &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) \left\{ \frac{\partial}{\partial \pi_j} [\pi_i (H - E)] - (H - E) \frac{\partial \pi_i}{\partial \pi_j} \right\} \\ &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) \frac{\partial}{\partial \pi_j} [\pi_i (H - E)] \right. \\ &\quad \left. + \delta_{ij} \left[E \varphi(E, V, N) - \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) H(\vec{\pi}) \right] \right\} . \quad (1.125) \end{aligned}$$

Das erste Integral in den geschweiften Klammern läßt sich mit dem $(2s-1)$ -dimensionalen Integrationsmaß $d\Gamma' \equiv \prod_{i \neq j} d\pi_i$ wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) \frac{\partial}{\partial \pi_j} [\pi_i (H - E)] &= \int d\Gamma' \int d\pi_j \Theta(E - H(\vec{\pi})) \frac{\partial}{\partial \pi_j} [\pi_i (H - E)] \\ &= \int d\Gamma' \int_{\pi_j^a}^{\pi_j^b} d\pi_j \frac{\partial}{\partial \pi_j} [\pi_i (H - E)] \\ &= \int d\Gamma' [\pi_i (H - E)]_{\pi_j^a}^{\pi_j^b} \equiv 0, \end{aligned}$$

wobei wir die Integrationsgrenzen π_j^a und π_j^b für die $d\pi_j$ -Integration eingeführt haben, die sich ergeben, wenn man die Bedingung $H(\vec{\pi}) = E$ nach π_j auflöst. An diesen Grenzen ist damit aber diese Bedingung erfüllt, woraus sofort folgt, dass der Integrand der verbleibenden $d\Gamma'$ -Integration verschwindet.

Wir rechnen nun mit Gl. (1.125) weiter,

$$\begin{aligned} \left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle &= \delta_{ij} \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \frac{\partial}{\partial E} \left[E \varphi(E, V, N) - \int_{\Gamma} d\Gamma \Theta(E - H(\vec{\pi})) H(\vec{\pi}) \right] \\ &= \delta_{ij} \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \left[\varphi(E, V, N) + E \frac{\partial \varphi(E, V, N)}{\partial E} - \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(E - H(\vec{\pi})) H(\vec{\pi}) \right] \\ &= \delta_{ij} \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} [\varphi(E, V, N) + E \Delta(E, V, N) - E \Gamma(E, V, N)] \equiv \delta_{ij} \frac{\varphi(E, V, N)}{\Delta(E, V, N)}, \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (1.61) benutzt haben. Wir benutzen nun die Definition (1.60) von $\Delta(E, V, N)$, die Definition (1.83) der Entropie, sowie die Definition (1.100) der Temperatur und erhalten

$$\begin{aligned} \left\langle \pi_i \frac{\partial H}{\partial \pi_j} \right\rangle &= \delta_{ij} \left[\frac{1}{\varphi(E, V, N)} \frac{\partial \varphi(E, V, N)}{\partial E} \right]^{-1} = \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \varphi(E, V, N) \right]^{-1} \\ &= \delta_{ij} k_B \left[\frac{\partial S}{\partial E} \right]^{-1} \equiv \delta_{ij} k_B T. \end{aligned} \quad (1.126)$$

Diese Relation bezeichnet man als **verallgemeinertes Äquipartitionstheorem**. 15.11.2011

Mit den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (1.6) läßt sich aus Gl. (1.126) folgern

$$\langle p_i \dot{q}_i \rangle = -\langle q_i \dot{p}_i \rangle = k_B T, \quad i = 1, \dots, s = 3N. \quad (1.127)$$

Für eine Hamilton-Funktion der Form

$$H(\vec{\pi}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{q})$$

gilt ferner

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m}, \quad -\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{\partial V}{\partial q_i},$$

und damit

$$-\sum_{i=1}^{3N} \langle q_i \dot{p}_i \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = 3N k_B T, \quad (1.128)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \langle p_i \dot{q}_i \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle \equiv \langle T \rangle = 3N \frac{1}{2} k_B T. \quad (1.129)$$

Die zweite Gleichung ist das sog. **Äquipartitionstheorem der Energie**: jeder Freiheitsgrad trägt im statistischen Mittel die kinetische Energie $\frac{1}{2} k_B T$.

Beispiel: Ideales Gas, $V(\vec{q}) \equiv 0$.

$$E = \langle H(\vec{\pi}) \rangle \equiv \langle T \rangle = \frac{3}{2} N k_B T,$$

in Übereinstimmung mit Gl. (1.101).

Kombinieren wir Gl. (1.128) mit Gl. (1.129), erhalten wir den schon aus der Vorlesung "Mechanik I" (Gl. (3.19)) bekannten **Virialsatz**,

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle. \quad (1.130)$$

1.4 Kanonisches Ensemble

1.4.1 Die kanonische Zustandssumme

Wir betrachten ein nach außen hin isoliertes System Σ , welches aus zwei disjunkten Teilsystemen Σ_1 und Σ_2 besteht, die sich untereinander im **thermischen Gleichgewicht** befinden, d.h. Σ_1 und Σ_2 haben **dieselbe Temperatur** T . Jedoch sei Σ_1 sehr viel **kleiner** als Σ_2 , vgl. Abb. 1.13. Man sagt, Σ_2 ist ein **Wärmereservoir** oder **Wärmebad** für Σ_1 .

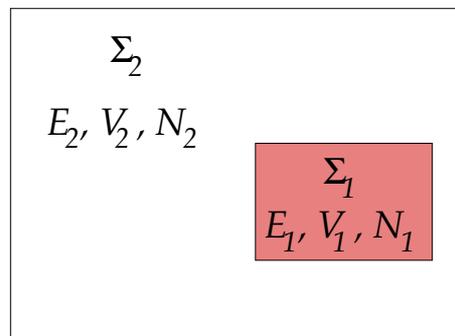


Abbildung 1.13: Ein System Σ , das aus zwei Teilsystemen Σ_1 und Σ_2 im thermischen Gleichgewicht besteht. Σ_2 sei ein Wärmebad für Σ_1 .

Die Situation ist identisch mit der in Abschnitt 1.3.2 besprochenen. Der Phasenraum Γ des Gesamtsystems wird gebildet aus den Phasenraumvariablen $\vec{\pi}_1$ des Systems Σ_1 und den Variablen $\vec{\pi}_2$ des Systems Σ_2 . Das Integrationsmaß zerfällt wie in Gl. (1.87) angegeben. Wir leiten nun die **Wahrscheinlichkeitsdichte** $\rho_1(\vec{\pi}_1)$ des Systems Σ_1 her.

Zunächst ist $\rho(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, System Σ_1 im Mikrozustand $\vec{\pi}_1$ **und** System Σ_2 im Mikrozustand $\vec{\pi}_2$ zu finden. Fragt man nach der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_1(\vec{\pi}_1)$, das System Σ_1 im Zustand $\vec{\pi}_1$ zu finden, **unabhängig** vom Zustand $\vec{\pi}_2$ des Systems Σ_2 , so muss man $\rho(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2)$ über den Phasenraum Γ_2 des Systems Σ_2 integrieren (oder mit anderen Worten, über alle Mikrozustände, die Σ_2 annehmen kann, summieren),

$$\rho_1(\vec{\pi}_1) \equiv \int_{\Gamma_2} d\Gamma_2 \rho(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2) . \quad (1.131)$$

Da Σ nach Voraussetzung isoliert ist, ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2)$ für das Gesamtsystem Σ durch eine **mikrokanonische** Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben,

$$\rho(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \delta(H(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2) - E) .$$

Für den Fall, dass die Wechselwirkung zwischen Σ_1 und Σ_2 schwach ist (sie soll lediglich für thermisches Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen sorgen, ganz gleich wie lange dies dauert), so können wir in guter Näherung annehmen, dass

$$H(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2) \simeq H_1(\vec{\pi}_1) + H_2(\vec{\pi}_2) ,$$

so dass

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{\pi}_1) &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma_2} d\Gamma_2 \delta(H_2(\vec{\pi}_2) - [E - H_1(\vec{\pi}_1)]) \\ &\equiv \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \Gamma_2(E - H_1(\vec{\pi}_1), V_2, N_2) \\ &\equiv \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \exp[\ln \Gamma_2(E - H_1(\vec{\pi}_1), V_2, N_2)] . \end{aligned} \quad (1.132)$$

Hierbei haben wir von der ersten zur zweiten Zeile die Definition (1.43) der Funktion $\Gamma(E, V, N)$, bezogen auf das System Σ_2 , benutzt. Da Σ_1 viel kleiner als Σ_2 ist, ist auch $E \gg H_1(\vec{\pi}_1)$ und wir können den Logarithmus im Exponenten um E entwickeln,

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{\pi}_1) &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \exp \left[\ln \Gamma_2(E, V_2, N_2) - H_1(\vec{\pi}_1) \frac{\partial}{\partial E} \ln \Gamma_2(E, V_2, N_2) + O(H_1^2) \right] \\ &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \exp \left[\ln \Gamma_2(E, V_2, N_2) - H_1(\vec{\pi}_1) \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E, V_2, N_2} + O(H_1^2) \right] , \end{aligned} \quad (1.133)$$

wobei wir den Zusammenhang (1.84) zwischen Entropie und $\ln \Gamma(E, V, N)$ benutzt haben.

Mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung berechnen wir

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E-H_1(\vec{\pi}_1)} + H_1(\vec{\pi}_1) \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \Big|_{E_2=E-H_1(\vec{\pi}_1)} + O(H_1^2) .$$

Benutzen wir dies in Gl. (1.133), so sehen wir, dass der Term linear in $H_1(\vec{\pi}_1)$ zusammen mit dem Vorfaktor von quadratischer Ordnung in $H_1(\vec{\pi}_1)$ ist. Da wir solche Terme bereits in Gl. (1.133) vernachlässigt haben, gilt bis zur Genauigkeit, mit der wir rechnen, die vereinfachte Relation

$$\left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} \simeq \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E-H_1(\vec{\pi}_1)} \equiv \frac{1}{T} .$$

Diese etwas umständliche Zwischenbetrachtung war notwendig, um die korrekte Temperatur T in den folgenden Gleichungen benutzen zu können. Nun setzen wir dieses Zwischenergebnis in Gl. (1.133) ein und erhalten mit der Definition

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \tag{1.134}$$

das Resultat

$$\rho_1(\vec{\pi}_1) \simeq \frac{\Gamma_2(E, V_2, N_2)}{\Gamma(E, V, N)} \exp[-\beta H_1(\vec{\pi}_1)] \sim \exp[-\beta H_1(\vec{\pi}_1)] . \tag{1.135}$$

Ein **Ensemble** von Systemen bei **konstanter Temperatur** T , **konstantem Volumen** V und **konstanter Teilchenzahl** N nennt man ein **kanonisches Ensemble**. Die konstante Temperatur wird dadurch erreicht, dass man die Systeme des Ensembles in Kontakt mit einem **Wärmebad** mit fest vorgegebener Temperatur bringt und wartet, bis sich **thermisches Gleichgewicht** eingestellt hat. Offenbar sind dann die Systeme vom selben Typ wie das oben diskutierte System Σ_1 , haben mithin eine Wahrscheinlichkeitsdichte, die der aus Gl. (1.135) **proportional** ist. Die **normierte Wahrscheinlichkeitsdichte** für das **kanonische Ensemble** lautet

$$\rho(\vec{\pi}) = \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp[-\beta H(\vec{\pi})] , \tag{1.136}$$

wobei der Normierungsfaktor

$$Z(T, V, N) \equiv \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \exp[-\beta H(\vec{\pi})] \tag{1.137}$$

die sog. **kanonische Zustandssumme** ist. Wir haben hier bereits die richtige Dimension (per Division durch ein Elementarvolumen h^{3N} im Phasenraum) und die Ununterscheidbarkeit der Teilchen (per Division durch alle möglichen Permutationen $N!$ der Teilchen untereinander) berücksichtigt.

Man beachte, dass das Integral über den Phasenraum nicht länger auf die Hyperfläche Γ_E konstanter Energie E beschränkt ist, wie dies noch beim mikrokanonischen Ensemble der Fall war. Es wird über **alle** Energien E (mit exponentiell fallender Wahrscheinlichkeit) integriert. Der physikalische Grund dafür ist, dass das Wärmebad Energie an das System abgeben oder von ihm aufnehmen kann. Daher ist der Wert der Energie $H(\vec{\pi})$ nicht mehr exakt gleich dem auf einer im mikrokanonischen Ensemble noch fest vorgegebenen Energie-Hyperfläche.

Mittelwerte werden im kanonischen Ensemble wie folgt berechnet:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{Z(T, V, N)} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma F(\vec{\pi}) e^{-\beta H(\vec{\pi})} . \tag{1.138}$$

Z.B. gilt für die **mittlere Energie**

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} \equiv \langle H(\vec{\pi}) \rangle &= \frac{1}{Z(T, V, N)} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma H(\vec{\pi}) e^{-\beta H(\vec{\pi})} \\
&= \frac{1}{Z(T, V, N)} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta H(\vec{\pi})} \right)_{V, N} \\
&= -\frac{1}{Z(T, V, N)} \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\beta H(\vec{\pi})} \right)_{V, N} \\
&= -\frac{1}{Z(T, V, N)} \frac{\partial Z(T, V, N)}{\partial \beta} \Big|_{V, N} \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V, N) \Big|_{V, N} \equiv k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(T, V, N) \Big|_{V, N}, \quad (1.139)
\end{aligned}$$

wobei wir in der letzten Zeile

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \equiv -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \quad (1.140)$$

benutzt haben. Wir betrachten zwei **Spezialfälle**:

(i) Für eine Hamilton-Funktion der Form

$$H(\vec{\pi}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{q})$$

gilt

$$\begin{aligned}
\int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\beta H(\vec{\pi})} &= \int d^{3N} \vec{q} e^{-\beta V(\vec{q})} \int d^{3N} \vec{p} \exp \left(-\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2mk_B T} \right) \\
&= \int d^{3N} \vec{q} e^{-\beta V(\vec{q})} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left(-\frac{p^2}{2mk_B T} \right) \right]^{3N} \\
&= (2\pi mk_B T)^{3N/2} \int d^{3N} \vec{q} e^{-\beta V(\vec{q})},
\end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt das wohlbekannte Gauß-Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2/2\sigma} = \sqrt{2\pi\sigma} \quad (1.141)$$

benutzt haben. Die sog. **thermische de Broglie-Wellenlänge** ist definiert als

$$\lambda(T) \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2 \beta}{m}}. \quad (1.142)$$

Damit gilt für die kanonische Zustandssumme (1.137)

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N} \vec{q} e^{-\beta V(\vec{q})}. \quad (1.143)$$

(ii) **Ideales Gas:** $V(\vec{q}) = 0$, $\int d^{3N}\vec{q} \equiv V^N$. Die kanonische Zustandssumme vereinfacht sich zu

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} V^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (1.144)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \ln Z(T, V, N) &\simeq N \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) - N(\ln N - 1) \\ &= N \left[\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + 1 \right], \end{aligned} \quad (1.145)$$

wobei wir wieder die (vereinfachte) Stirlingsche Formel (1.76) benutzt haben. Man beachte, wie einfach die Berechnung der kanonischen Zustandssumme gegenüber der der mikrokanonischen Zustandssumme geworden ist. Man braucht keine Volumina von Körpern in hochdimensionalen Räumen mehr zu berechnen, ein einfaches Gauß-Integral genügt!

Die mittlere Energie (1.139) ergibt sich durch Ableiten von (1.145) nach β . Unter Benutzung von Gl. (1.142) erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= - \frac{d\lambda}{d\beta} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z(T, V, N) \Big|_{V, N} \\ &= - \frac{\lambda}{2\beta} N \frac{d \ln \lambda^{-3}}{d\lambda} = \frac{3}{2} N \frac{\lambda}{\beta} \frac{1}{\lambda} = \frac{3}{2} N k_B T, \end{aligned} \quad (1.146)$$

also die gleiche Relation wie im mikrokanonischen Fall, vgl. Gl. (1.101), nur dass die fest vorgegebene Energie E im mikrokanonischen Ensemble durch die **mittlere** Energie \mathcal{E} im kanonischen Ensemble ersetzt wird.

17.11.2011

1.4.2 Laplace–Transformation

Die kanonische Zustandssumme (1.137) kann als **Laplace-Transformierte** der normierten mikrokanonischen Zustandsdichte

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}(E, V, N) &\equiv \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) \equiv \frac{\Gamma(E, V, N)}{h^{3N} N!} \equiv \frac{\Delta(E, V, N)}{h^{3N} N!} \\ &\equiv \frac{\partial}{\partial E} \frac{\varphi(E, V, N)}{h^{3N} N!} \equiv \frac{\partial \Phi_{\text{id}}(E, V, N)}{\partial E} \end{aligned} \quad (1.147)$$

auf der Energie-Hyperfläche Γ_E aufgefaßt werden.

Mathematisch ist die Laplace-Transformierte $F(s)$ einer Funktion $f(t)$ folgendermaßen definiert:

$$F(s) = \int_0^{\infty} dt e^{-st} f(t). \quad (1.148)$$

Hierbei ist $t \in \mathbb{R}$ und $s \in \mathbb{C}$. Die Funktion $f(t)$ muss exponentiell wachstumsbeschränkt sein, $|f(t)| \leq K e^{dt}$ sein, mit Konstanten $K, d \in \mathbb{R}$, damit das Integral in der Halbebene $\text{Re } s > d$ konvergiert.

Um den Zusammenhang zwischen der kanonischen Zustandssumme als Laplace-Transformierte der Zustandsdichte zu sehen, fügen wir eine Eins,

$$1 \equiv \int_0^\infty dE \delta(H(\vec{\pi}) - E) ,$$

in die Definition (1.137) der kanonischen Zustandssumme ein,

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int_\Gamma d\Gamma \int_0^\infty dE \delta(H(\vec{\pi}) - E) e^{-\beta H(\vec{\pi})} \\ &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_\Gamma d\Gamma \delta(H(\vec{\pi}) - E) \\ &\equiv \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \bar{\Gamma}(E, V, N) . \end{aligned} \quad (1.149)$$

Durch Vergleich mit Gl. (1.148) erkennen wir, dass die kanonische Zustandssumme die Laplace-Transformierte der mikrokanonischen Zustandsdichte bezüglich der Variable E ist. Die Laplace-Transformierte hängt streng genommen von der Variablen β ab, aber diese Abhängigkeit ist aufgrund der Definition (1.134) von β identisch mit einer Abhängigkeit von der Temperatur T .

Den Zusammenhang (1.149) kann man ausnutzen, um die normierte mikrokanonische Zustandsdichte $\bar{\Gamma}(E, V, N)$ bzw. die mikrokanonische Zustandssumme $\Phi_{\text{id}}(E, V, N)$ mit Hilfe der **inversen Laplace-Transformation** der kanonischen Zustandssumme zu berechnen. Da sich die kanonische Zustandssumme, wie wir oben am Beispiel des idealen Gases gesehen haben, relativ einfach berechnen läßt und eine inverse Laplace-Transformation (wie wir noch sehen werden) ebenfalls keine größeren mathematischen Schwierigkeiten birgt, ist dies in den meisten Fällen wesentlich einfacher als die direkte Bestimmung der mikrokanonischen Zustandssumme $\Phi_{\text{id}}(E, V, N)$ als Volumen eines hochdimensionalen Körpers.

Die zu Gl. (1.148) **inverse Laplace-Transformation** lautet

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} ds e^{st} F(s) , \quad (1.150)$$

wobei die s -Integration entlang einer **Geraden** in der komplexen s -Ebene verläuft, welche **parallel** zur imaginären s -Achse und **rechts** von allen Singularitäten von $F(s)$ verläuft, vgl. Abb. 1.14. Mit anderen Worten, wenn wir die Singularitäten von $F(s)$ mit s_i^* bezeichnen, $i = 1, 2, \dots$, und wenn o.B.d.A. $\text{Re } s_1^* > \text{Re } s_i^*$, $i = 2, 3, \dots$, dann ist $c > \text{Re } s_1^*$.

Angewendet auf Gl. (1.149) lautet die inverse Laplace-Transformation

$$\bar{\Gamma}(E, V, N) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} d\beta e^{\beta E} Z\left(\frac{1}{k_B \beta}, V, N\right) . \quad (1.151)$$

Da dies relativ unanschaulich ist, betrachten wir das folgende

Beispiel: Mikrokanonische Zustandsdichte des idealen Gases als inverse Laplace-Transformierte der kanonischen Zustandssumme.

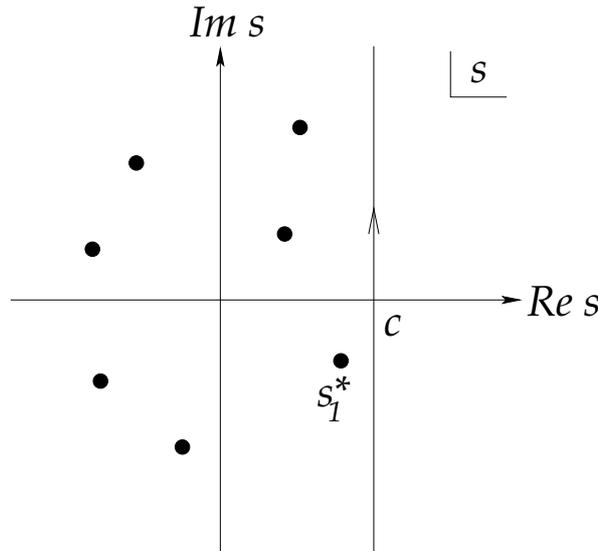


Abbildung 1.14: Integrationskontur in der komplexen s -Ebene bei der inversen Laplace-Transformation. Die Singularitäten von $F(s)$ in der komplexen s -Ebene sind durch Punkte gekennzeichnet.

Die kanonische Zustandssumme für das ideale Gas war in Gl. (1.144) berechnet worden. Zur Vereinfachung der nachfolgenden Rechnung führen wir die Abkürzung

$$\gamma(V, N) \equiv \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (1.152)$$

ein, so dass

$$Z \left(\frac{1}{k_B \beta}, V, N \right) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} \equiv \gamma(V, N) \beta^{-3N/2} . \quad (1.153)$$

Offensichtlich hat $Z(T, V, N)$ einen $3N/2$ -fachen Pol am Ursprung, $\beta = 0$, der komplexen β -Ebene. Wir können daher die Integrationskontur in Gl. (1.151) beliebig (d.h. infinitesimal) nahe an die imaginäre s -Achse legen, $c \equiv \delta \ll 1$,

$$\bar{\Gamma}(E, V, N) = \frac{\gamma(V, N)}{2\pi i} \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} d\beta e^{\beta E} \beta^{-3N/2} . \quad (1.154)$$

Wir schließen nun die Integrationskontur im Unendlichen in der **linken** Halbebene, d.h. für $\text{Re } \beta < 0$, vgl. Abb. 1.15.

Der Halbkreis im Unendlichen trägt wegen $\text{Re } \beta < 0$ nichts bei (exponentielle Unterdrückung des Integranden). Wir wenden nun den **Residuensatz** zur Berechnung des geschlossenen Konturintegrals an,

$$\bar{\Gamma}(E, V, N) = \gamma(V, N) \text{Res} [e^{\beta E} \beta^{-3N/2}; 0] . \quad (1.155)$$

Das Residuum einer Funktion $f(z)$, die einen Pol p -ter Ordnung an der Stelle z_0 hat, lautet bekanntlich (vgl. Gl. (3.90) in [11])

$$\text{Res} [f; z_0] = \frac{1}{(p-1)!} \frac{d^{p-1}}{dz^{p-1}} [(z-z_0)^p f(z)]_{z=z_0} .$$

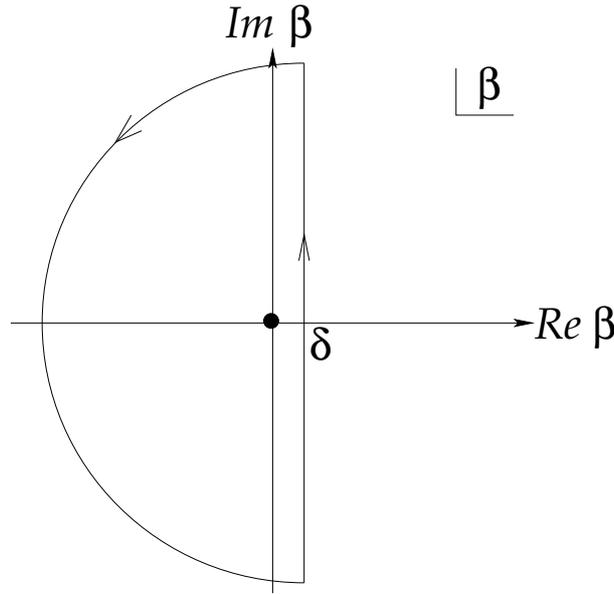


Abbildung 1.15: Integrationskontur in der komplexen β -Ebene bei der Berechnung von $\bar{\Gamma}(E, V, N)$ durch die inverse Laplace-Transformation.

Angewendet auf Gl. (1.155) erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \bar{\Gamma}(E, V, N) &= \gamma(V, N) \frac{1}{(3N/2 - 1)!} \frac{d^{3N/2-1}}{d\beta^{3N/2-1}} [\beta^{3N/2} e^{\beta E} \beta^{-3N/2}]_{\beta=0} \\
 &= \gamma(V, N) \frac{1}{(3N/2 - 1)!} E^{3N/2-1} \\
 &= \frac{V^N}{N!} \frac{1}{(3N/2 - 1)!} \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{3N/2-1} \frac{2\pi m}{h^2} \\
 &\equiv \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{V^N}{N!} \frac{1}{(3N/2)!} \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{3N/2} \right] \equiv \frac{\partial}{\partial E} \Phi_{\text{id}}(E, V, N) . \quad (1.156)
 \end{aligned}$$

wobei wir von der zweiten zur dritten Zeile Gl. (1.152) und im letzten Schritt Gl. (1.81) benutzt haben. Dies ist genau das gemäß Gl. (1.147) erwartete Resultat.

1.4.3 Freie Energie

Die **freie Energie** ist in der Statistischen Mechanik definiert als

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) . \quad (1.157)$$

Funktionen der Form $F(T, V, N)$ oder auch $E(S, V, N)$ bezeichnet man auch als **thermodynamische Potentiale**. Die freie Energie $F(T, V, N)$ ist dasjenige thermodynamische Potential, was aus $E(S, V, N)$ entsteht, wenn man die Variable S durch die Variable T ersetzt. Mathematisch formal geschieht so ein Variablenwechsel mit Hilfe einer

Legendre-Transformation. (Man erinnere sich an die Vorlesung “Theoretische Physik II”, in der wir die Hamilton-Funktion $H(\vec{p}, \vec{q}, t)$ mittels einer Legendre-Transformation der Lagrange-Funktion $L(\vec{q}, \dot{\vec{q}}, t)$ konstruiert hatten, bei der die generalisierten Geschwindigkeiten $\dot{\vec{q}}$ durch die generalisierten Impulse \vec{p} ersetzt wurden.) In diesem Fall lautet diese Transformation

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= E(S(T, V, N), V, N) - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N} S(T, V, N) \\ &\equiv E(S(T, V, N), V, N) - T S(T, V, N), \end{aligned} \quad (1.158)$$

wobei wir Gl. (1.121) benutzt und darauf geachtet haben, dass die Abhängigkeit von S, V, N auf der rechten Seite durch eine von T, V, N ersetzt werden muss. Für das **totale Differential** der freien Energie gilt damit unter Benutzung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für die Energie, Gl. (1.119),

$$\begin{aligned} dF &= dE - T dS - S dT \\ &= T dS - p dV + \mu dN - T dS - S dT \\ &\equiv -S dT - p dV + \mu dN. \end{aligned} \quad (1.159)$$

Dies ist der **erste Hauptsatz der Thermodynamik**, formuliert für die **freie Energie** anstelle der inneren Energie. Er bestätigt noch einmal, dass die freie Energie eine Funktion der unabhängigen Variablen T, V und N ist. Durch Vergleich von Gl. (1.159) mit der Identität

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} dV + \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} dN$$

für das totale Differential erhalten wir außerdem die Relationen

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}, \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}, \quad (1.160)$$

welche den Relationen (1.121) für die innere Energie $E(S, V, N)$ entsprechen. Setzen wir die Definition (1.157) ein, so erhalten wir Relationen, welche die Berechnung der Entropie, des Drucks und des chemischen Potentials aus der kanonischen Zustandssumme ermöglichen. Für die Entropie gilt

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} = k_B \ln Z + k_B T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right|_{V, N} \equiv - \frac{F}{T} + \frac{\mathcal{E}}{T}, \quad (1.161)$$

wobei wir die Definition (1.157) und Gl. (1.139) für die mittlere innere Energie \mathcal{E} benutzt haben. Man erkennt, dass diese Relation konsistent mit der Legendre-Transformation (1.158) ist, wenn man die Energie $E(S(T, V, N), V, N)$ mit der mittleren Energie \mathcal{E} identifiziert. Für den Druck und das chemische Potential erhalten wir

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = k_B T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_{T, N}, \quad (1.162)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = -k_B T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right|_{T, V}. \quad (1.163)$$

Die freie Energie ist eine **extensive** Zustandsgröße. Dies erkennt man unmittelbar an Gl. (1.158), da sowohl innere Energie wie auch Entropie extensive Größen sind, während die Temperatur eine intensive Größe ist. Die Extensivität folgt aber auch aus der **Additivität** der freien Energie. Dazu betrachten wir zwei Systeme mit jeweils **identischen** Teilchen im **thermischen Gleichgewicht**, d.h. es findet Energie- aber kein Teilchenaustausch statt. Die (gemeinsame) Temperatur der Systeme sei T , die Volumina und Teilchenzahlen der einzelnen Systeme seien V_1, V_2 bzw. N_1, N_2 . Die kanonische Zustandssumme des Gesamtsystems ($V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$) ist

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N_1! N_2!} \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\beta H(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2)},$$

wobei $\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2$ Zustandsvektoren des ersten bzw. zweiten Systems, $\int_{\Gamma} d\Gamma \equiv \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1 \int_{\Gamma_2} d\Gamma_2$ der Phasenraum und $H(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2)$ die Hamilton-Funktion des Gesamtsystems ist. Der kombinatorische Vorfaktor begründet sich daraus, dass zwar die Teilchen eines jeweiligen Teilsystems ununterscheidbar sind, aber dass kein Teilchenaustausch stattfindet, der eine größere Zahl von Permutationen der Teilchen untereinander erlauben würde. Für den Fall schwacher Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen gilt

$$H(\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2) \simeq H_1(\vec{\pi}_1) + H_2(\vec{\pi}_2)$$

und daher

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &\simeq \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int_{\Gamma_1} d\Gamma_1 e^{-\beta H_1(\vec{\pi}_1)} \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int_{\Gamma_2} d\Gamma_2 e^{-\beta H_2(\vec{\pi}_2)} \\ &\equiv Z_1(T, V_1, N_1) Z_2(T, V_2, N_2). \end{aligned} \quad (1.164)$$

Mit Gl. (1.157) folgt daraus sofort die Additivität der freien Energie,

$$F(T, V, N) \equiv F_1(T, V_1, N_1) + F_2(T, V_2, N_2). \quad (1.165)$$

1.4.4 Fluktuationen im kanonischen Ensemble

Die **Wärmekapazität bei konstantem Volumen** (und konstanter Teilchenzahl) ist definiert als

$$C_V \equiv \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right|_{V, N}. \quad (1.166)$$

Mit der mittleren Energie (1.139) und Gl. (1.140) kann man die Wärmekapazität bei konstantem Volumen wie folgt umschreiben:

$$\begin{aligned} C_V &= \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \right|_{V, N} = - \left. \frac{d\beta}{dT} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right|_{V, N} = k_B \beta^2 \left. \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right|_{V, N} \\ &= k_B \beta^2 \left. \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right|_{V, N} = k_B \beta^2 \left[\left. \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right|_{V, N} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right]_{V, N}. \end{aligned}$$

Nun ist aber gemäß der Definition von Mittelwerten im kanonischen Ensemble, vgl. Gl. (1.138),

$$\begin{aligned} \left. \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right|_{V,N} &= -\frac{1}{Z} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma H(\vec{\pi}) e^{-\beta H(\vec{\pi})} \equiv -\langle H(\vec{\pi}) \rangle \equiv -\mathcal{E} , \\ \left. \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right|_{V,N} &\equiv \frac{1}{Z} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma H^2(\vec{\pi}) e^{-\beta H(\vec{\pi})} \equiv \langle H^2(\vec{\pi}) \rangle , \end{aligned}$$

und daher

$$C_V \equiv k_B \beta^2 [\langle H^2(\vec{\pi}) \rangle - \langle H(\vec{\pi}) \rangle^2] \equiv k_B \beta^2 [\langle H^2(\vec{\pi}) \rangle - \mathcal{E}^2] . \quad (1.167)$$

Dies läßt sich mit der Identität

$$\langle [H(\vec{\pi}) - \mathcal{E}]^2 \rangle = \langle H^2(\vec{\pi}) \rangle - 2\mathcal{E} \langle H(\vec{\pi}) \rangle + \mathcal{E}^2 \equiv \langle H^2(\vec{\pi}) \rangle - 2\mathcal{E}^2 + \mathcal{E}^2 = \langle H^2(\vec{\pi}) \rangle - \mathcal{E}^2$$

umschreiben in

$$C_V \equiv k_B \beta^2 \langle [H(\vec{\pi}) - \mathcal{E}]^2 \rangle \geq 0 . \quad (1.168)$$

Der Mittelwert entspricht der **mittleren, absoluten quadratischen Schwankung der Energie**. Er ist offensichtlich immer positiv semi-definit. Die positive Semi-Definitheit der Wärmekapazität bei konstantem Volumen entspricht gemäß ihrer Definition (1.166) der Aussage, dass eine **Temperaturerhöhung** eine **Erhöhung der inneren Energie** zur Folge hat, oder auch umgekehrt, dass **Energiezufuhr** eine **Temperaturerhöhung** zur Folge hat. Die Tatsache, dass $C_V \geq 0$, bezeichnet man als **thermische Stabilität**.

Wir können auch die **mittlere, relative quadratische Schwankung der Energie** berechnen,

$$\overline{\Delta E} \equiv \sqrt{\frac{\langle [H(\vec{\pi}) - \mathcal{E}]^2 \rangle}{\mathcal{E}^2}} = \sqrt{\frac{C_V}{k_B \beta^2 \mathcal{E}^2}} = \sqrt{\frac{C_V k_B T^2}{\mathcal{E}^2}} = \sqrt{k_B C_V} \frac{T}{\mathcal{E}} . \quad (1.169)$$

Da aber $\mathcal{E} \sim N$ und dementsprechend auch $C_V \sim N$, ist

$$\overline{\Delta E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \longrightarrow 0 \quad (N \rightarrow \infty) ,$$

d.h. die mittlere, relative quadratische Schwankung der Energie geht im **thermodynamischen Limes** gegen Null!

22.11.2011

Nun ist aber $\overline{\Delta E}$ auch ein Maß für die **Breite der Verteilung der inneren Energie** auf die einzelnen Mitglieder des kanonischen Ensembles. Wenn diese im thermodynamischen Limes gegen Null strebt, tragen Mitglieder, deren Energie $H(\vec{\pi})$ **nicht** mit dem Mittelwert \mathcal{E} übereinstimmen, nur **in verschwindend geringem Maße** zur kanonischen Zustandssumme bei und dies, obwohl man zur Berechnung von Z über alle Werte $H(\vec{\pi})$ der Energie im Phasenraum integriert, vgl. Gl. (1.137).

Wenn man diese Beobachtung auf die Laplace-Transformation (1.149) überträgt, so muss der Integrand $e^{-\beta E} \bar{\Gamma}(E, V, N)$ bei $E = \mathcal{E}$ ein ausgeprägt scharfes Maximum haben, vgl. Abb. 1.16.

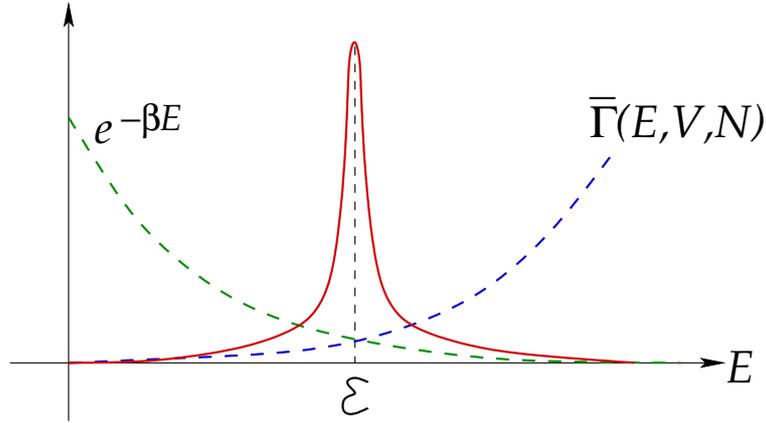


Abbildung 1.16: Integrand der Laplace-Transformation (1.149).

Dies ist auch rein mathematisch begründbar: $\bar{\Gamma}(E, V, N)$ ist eine (im thermodynamischen Limes) mit hoher Potenz von E wachsende Funktion (vgl. Gl. (1.156) für das ideale Gas, wo $\bar{\Gamma}(E, V, N) \sim E^{3N/2-1}$), aber $e^{-\beta E}$ ist eine mit E exponentiell fallende Funktion. Das Produkt beider Funktionen hat ein scharfes Maximum bei einer Energie \mathcal{E} , die man aus folgender Bedingung bestimmt:

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial}{\partial E} \ln [e^{-\beta E} \bar{\Gamma}(E, V, N)]_{E=\mathcal{E}} \\
 &= \frac{\partial}{\partial E} [-\beta E + \ln \bar{\Gamma}(E, V, N)]_{E=\mathcal{E}} \\
 &= -\beta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} S_{\text{MKE}}(E, V, N) \Big|_{E=\mathcal{E}} .
 \end{aligned} \tag{1.170}$$

Die Ableitung der mikrokanonischen Entropie nach der Energie ist identisch mit der **Temperatur im mikrokanonischen Ensemble**, vgl. Gl. (1.100), so dass

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \equiv \frac{1}{k_B T_{\text{MKE}}} . \tag{1.171}$$

Die Temperatur T im kanonischen Ensemble stimmt also mit der Temperatur T_{MKE} im mikrokanonischen Ensemble überein, sofern man letzteres bei der Energie $E = \mathcal{E}$ betrachtet.

Wir entwickeln nun den Logarithmus des Integranden in Gl. (1.149) in eine Taylor-Reihe um das Maximum $E = \mathcal{E}$,

$$\begin{aligned}
 \ln [e^{-\beta E} \bar{\Gamma}(E, V, N)] &= \ln [e^{-\beta \mathcal{E}} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, N)] \\
 &+ \frac{1}{2} (E - \mathcal{E})^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln [e^{-\beta E} \bar{\Gamma}(E, V, N)]_{E=\mathcal{E}} + O[(E - \mathcal{E})^3] ,
 \end{aligned}$$

wobei der Term mit der ersten Ableitung aufgrund von Gl. (1.170) verschwindet. Den

Term mit der zweiten Ableitung nach E formen wir wie folgt um:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln [e^{-\beta E} \bar{\Gamma}(E, V, N)] &= -\frac{\partial^2}{\partial E^2} \beta E + \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \bar{\Gamma}(E, V, N) \equiv \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \bar{\Gamma}(E, V, N) \\ &= \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} S_{\text{MKE}}(E, V, N) \right] = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k_B T_{\text{MKE}}} \right) = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{k_B T^2 C_V}, \end{aligned}$$

wobei wir Gl. (1.171) und, da das ganze bei $E = \mathcal{E}$ auszuwerten ist, Gl. (1.166) benutzt haben. Wir erhalten also

$$e^{-\beta E} \bar{\Gamma}(E, V, N) \simeq e^{-\beta \mathcal{E}} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, N) \exp \left[-\frac{(E - \mathcal{E})^2}{2 k_B T^2 C_V} \right],$$

und eingesetzt in Gl. (1.149)

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \bar{\Gamma}(E, V, N) \\ &\simeq e^{-\beta \mathcal{E}} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, N) \int_0^\infty dE \exp \left[-\frac{k_B}{2 C_V} \left(\frac{E - \mathcal{E}}{k_B T} \right)^2 \right] \\ &\simeq e^{-\beta \mathcal{E}} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, N) k_B T \int_{-\infty}^\infty dx \exp \left(-\frac{k_B}{2 C_V} x^2 \right) \\ &\equiv \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, N) e^{-\beta \mathcal{E}}, \end{aligned} \quad (1.172)$$

wobei wir von der zweiten auf die dritte Zeile $x \equiv (E - \mathcal{E})/(k_B T)$ substituiert haben und die untere Integralgrenze gegen minus unendlich geschickt haben, da einerseits $\mathcal{E}/(k_B T) \gg 1$ und der Integrand nur in der Nähe des Maximums bei $x = 0$ wesentlich von null verschieden ist. Das verbleibende Gauß-Integral läßt sich mit Gl. (1.141) sofort auswerten.

Berechnen wir aus dem Ausdruck (1.172) mit Hilfe von Gl. (1.157) die freie Energie, so erhalten wir

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \ln Z(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, V, N) \\ &\simeq \mathcal{E} - \frac{1}{\beta} \ln \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, N) - \frac{1}{2\beta} \ln(2\pi k_B T^2 C_V) \\ \iff \mathcal{E} - T S(T, V, N) &\simeq \mathcal{E} - T S_{\text{MKE}}(\mathcal{E}, V, N) + O(\ln N) \\ \iff S(T, V, N) &\simeq S_{\text{MKE}}(\mathcal{E}, V, N), \end{aligned} \quad (1.173)$$

wobei wir von der zweiten zur dritten Zeile die Abschätzung $C_V \sim N$ benutzt haben. Die Entropie $S(T, V, N)$ im kanonischen Ensemble, die man bei der Temperatur T , dem Volumen V und der Teilchenzahl N berechnet, stimmt also im thermodynamischen Limes mit der mikrokanonischen Entropie $S_{\text{MKE}}(\mathcal{E}, V, N)$, berechnet für die mittlere Energie \mathcal{E} , das Volumen V und die Teilchenzahl N , überein.

1.5 Großkanonisches Ensemble

1.5.1 Die großkanonische Zustandssumme

Wir betrachten wieder die Situation aus Abb. 1.13, d.h. wir betten ein System Σ_1 in ein **Wärmebad** Σ_2 ein. Zusätzlich zum Energieaustausch, der für thermisches Gleichge-

wicht zwischen den Systemen sorgt, erlauben wir nun auch noch **Teilchenaustausch**, z.B. dadurch, dass die Grenzfläche zwischen den Systemen permeabel sein soll, vgl. Abb. 1.17. Der Teilchenaustausch sorgt dafür, dass die beiden Systeme auch ins **chemische Gleichgewicht** kommen. Zusätzlich zu seiner Funktion als Wärmebad hat Σ_2 daher die Funktion, für Σ_1 ein **Teilchenreservoir** oder **Teilchenbad** zu sein.

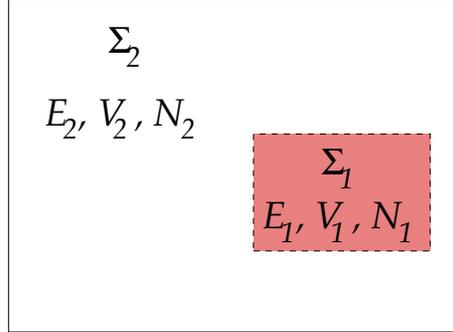


Abbildung 1.17: Ein System Σ , das aus zwei Teilsystemen Σ_1 und Σ_2 im thermischen und chemischen Gleichgewicht besteht. Σ_2 sei ein Wärme- und Teilchenbad für Σ_1 .

Wir wollen nun die **Wahrscheinlichkeitsdichte** $\rho_1(\vec{\pi}_1)$ für diesen Fall bestimmen. Eine Rechnung analog der, die uns im kanonischen Ensemble auf Gl. (1.132) geführt hat, liefert nun

$$\rho_1(\vec{\pi}_1) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \exp [\ln \Gamma_2(E - H_1(\vec{\pi}_1), V_2, N - N_1)] . \quad (1.174)$$

Der einzige Unterschied zu Gl. (1.132) ist der, dass statt des Arguments N_2 nun $N - N_1$ auftritt. Dies ist wegen $N = N_1 + N_2 = \text{const.}$ formal identisch, berücksichtigt aber, dass das System Σ_2 Teilchen von Σ_1 aufnehmen oder an Σ_1 abgeben kann. Weil $E \gg H_1(\vec{\pi}_1)$ und $N \gg N_1$ können wir, wie schon in Gl. (1.132), den Logarithmus in eine Taylor-Reihe entwickeln, nun allerdings bezüglich zweier Argumente von Γ_2 ,

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_2(E - H_1(\vec{\pi}_1), V_2, N - N_1) &= \ln \Gamma_2(E, V_2, N) \\ &- H_1(\vec{\pi}_1) \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E, N_2=N} - N_1 \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Big|_{E_2=E, N_2=N} + O(H_1^2, N_1^2, H_1 N_1) , \end{aligned}$$

wobei wir Gl. (1.84) benutzt haben. In führender Ordnung in $H_1(\vec{\pi}_1)$ bzw. N_1 gilt nun wieder

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E, N_2=N} &\simeq \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E-H_1(\vec{\pi}_1), N_2=N-N_1} \equiv \frac{1}{T} , \\ \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Big|_{E_2=E, N_2=N} &\simeq \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Big|_{E_2=E-H_1(\vec{\pi}_1), N_2=N-N_1} \equiv -\frac{\mu}{T} , \end{aligned}$$

so dass

$$\ln \Gamma_2(E - H_1(\vec{\pi}_1), V_2, N - N_1) \simeq \ln \Gamma_2(E, V_2, N) - \beta H_1(\vec{\pi}_1) + \beta \mu N_1 ,$$

und daher

$$\rho_1(\vec{\pi}_1) \simeq \frac{\Gamma_2(E, V, N)}{\Gamma(E, V, N)} \exp[-\beta (H_1(\vec{\pi}_1) - \mu N_1)] \sim \exp[-\beta (H_1(\vec{\pi}_1) - \mu N_1)] . \quad (1.175)$$

Ein **Ensemble** von Systemen bei **konstanter Temperatur** T , **konstantem Volumen** V und **konstantem chemischen Potential** μ nennt man ein **großkanonisches Ensemble**. Die konstante Temperatur wird, wie schon im kanonischen Ensemble, dadurch erreicht, dass man die Systeme des Ensembles in Kontakt mit einem **Wärmebad** mit fest vorgegebener Temperatur bringt und wartet, bis sich **thermisches Gleichgewicht** eingestellt hat. Das konstante chemische Potential ergibt sich analog dadurch, dass man die Systeme des Ensembles in Kontakt mit einem **Teilchenbad** mit vorgegebenem chemischen Potential bringt und wartet, bis sich **chemisches Gleichgewicht** eingestellt hat. Offenbar sind dann die Systeme vom selben Typ wie das oben diskutierte System Σ_1 , haben mithin eine Wahrscheinlichkeitsdichte, die der aus Gl. (1.175) **proportional** ist. Die **normierte Wahrscheinlichkeitsdichte** für das **großkanonische Ensemble** lautet

$$\rho(\vec{\pi}) = \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \exp[-\beta (H(\vec{\pi}) - \mu N)] , \quad (1.176)$$

wobei der Normierungsfaktor

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \exp[-\beta (H(\vec{\pi}) - \mu N)] \quad (1.177)$$

die sog. **großkanonische Zustandssumme** ist. Man beachte, dass die obere Grenze für die Summe über N eigentlich durch die Zahl der Teilchen im Teilchenbad gegeben ist, denn mehr als sämtliche Teilchen des Bades kann das System nicht aufnehmen. (In der obigen Überlegung ist das System Σ_2 das Teilchenbad, also sollte die Obergrenze der Summe N_2 sein.) Da aber das Teilchenbad viel größer als das betrachtete System ist, kann man in guter Näherung die Obergrenze auch gleich unendlich setzen.

Gleichung (1.177) läßt sich mit der kanonischen Zustandssumme (1.137) auch etwas anders schreiben,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\beta H(\vec{\pi})} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, V, N) \\ &\equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) , \end{aligned} \quad (1.178)$$

wobei wir die sog. **Fugazität**

$$z \equiv e^{\beta\mu} \quad (1.179)$$

eingeführt haben.

Mittelwerte im großkanonischen Ensemble berechnen sich wie folgt:

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma F(\vec{\pi}) e^{-\beta[H(\vec{\pi}) - \mu N]} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma F(\vec{\pi}) e^{-\beta H(\vec{\pi})} . \end{aligned} \quad (1.180)$$

Bezeichnen wir den Mittelwert im kanonischen Ensemble, Gl. (1.138) mit $\langle F \rangle_{\text{KE}}$, so können wir Gl. (1.180) mit Gl. (1.178) umschreiben in

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) \langle F \rangle_{\text{KE}}}{\sum_{M=0}^{\infty} z^M Z(T, V, M)}. \quad (1.181)$$

In dieser Form tritt das Teilchenbad dadurch zutage, dass es zusätzlich zur kanonischen Mittelwertbildung für eine Mittelung über alle Teilchenzahlen mit einem Gewichtsfaktor $z^N Z(T, V, N)$ sorgt.

Beispiele:

(i) **Mittlere Energie:**

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \langle H(\vec{\pi}) \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma H(\vec{\pi}) e^{-\beta[H(\vec{\pi}) - \mu N]} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma H(\vec{\pi}) e^{-\beta H(\vec{\pi})} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta H(\vec{\pi})} \\ &= -\frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{V, z} \\ &\equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{V, z}. \end{aligned} \quad (1.182)$$

(ii) **Mittlere Teilchenzahl:**

$$\begin{aligned} \mathcal{N} = \langle N \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma N e^{-\beta[H(\vec{\pi}) - \mu N]} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z(T, V, N) \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} z \frac{\partial z^N}{\partial z} \Big|_{T, V} Z(T, V, N) \\ &= \frac{z}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{T, V} \\ &\equiv z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{T, V}. \end{aligned} \quad (1.183)$$

Mit Hilfe der Relation

$$z \frac{\partial}{\partial z} \Big|_{T, V} = \frac{\partial}{\partial \ln z} \Big|_{T, V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \Big|_{T, V}$$

können wir die mittlere Teilchenzahl auch alternativ schreiben als

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{T,V} \equiv k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{T,V} . \quad (1.184)$$

Auch für die mittlere Energie läßt sich eine alternative Form angeben, bei der nicht bei konstantem V und z nach β abgeleitet wird, sondern bei konstantem V und μ . Dies erfordert jedoch das Umrechnen der partiellen Ableitung für einen anderen Satz unabhängiger Variablen. Da analoge Rechnungen in der Statistischen Mechanik immer wieder vorkommen, führen wir diese Umrechnung explizit vor. Zunächst gilt es, die partielle Ableitung in eine **Jacobi-Determinante** umzuschreiben. Für eine beliebige Funktion $\Psi(T, V, \mu)$ gilt mit Hilfe der Sarrus-Regel für Determinanten

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \Big|_{V,z} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi}{\partial V} & \frac{\partial \Psi}{\partial z} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi}{\partial V} & \frac{\partial \Psi}{\partial z} \\ \frac{\partial V}{\partial \beta} & \frac{\partial V}{\partial V} & \frac{\partial V}{\partial z} \\ \frac{\partial z}{\partial \beta} & \frac{\partial z}{\partial V} & \frac{\partial z}{\partial z} \end{vmatrix} \equiv \frac{\partial(\Psi, V, z)}{\partial(\beta, V, z)} .$$

Ein Variablenwechsel in einer Jacobi-Determinante ist aber gemäß einem in der Vorlesung "Mechanik I" in Abschnitt 1.5.1 bewiesenen Satz sehr einfach,

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\Psi, V, z)}{\partial(\beta, V, z)} &\equiv \frac{\partial(\Psi, V, z)}{\partial(\beta, V, \mu)} \frac{\partial(\beta, V, \mu)}{\partial(\beta, V, z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi}{\partial V} & \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{\partial z}{\partial \beta} & 0 & \frac{\partial z}{\partial \mu} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{\partial z}{\partial \beta} & 0 & \frac{\partial z}{\partial \mu} \end{vmatrix}^{-1} \\ &= \frac{1}{\beta z} \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \\ \mu z & \beta z \end{vmatrix} \equiv \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \Big|_{V,\mu} - \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \Big|_{T,V} . \end{aligned}$$

Mit $\Psi \equiv \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)$ schreibt sich Gl. (1.182) also um in

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &\equiv - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{V,\mu} + \mu \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{T,V} \\ &\equiv - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{V,\mu} + \mu \mathcal{N} , \end{aligned} \quad (1.185)$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (1.184) benutzt haben.

24.11.2011

Beispiel: Ideales Gas im großkanonischen Ensemble.

Die kanonische Zustandssumme des idealen Gases hatten wir in Gl. (1.144) berechnet. Mit Hilfe von Gl. (1.178) erhalten wir sofort die entsprechende großkanonische Zustandssumme,

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N \equiv \exp \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right) \quad (1.186)$$

$$\implies \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \frac{zV}{\lambda^3} . \quad (1.187)$$

Der Ausdruck für die großkanonische Zustandssumme des idealen Gases ist noch erheblich einfacher als der für die kanonische Zustandssumme!

Mit Hilfe der Gln. (1.182) und (1.183) können wir auch sofort die mittlere Energie und die mittlere Teilchenzahl berechnen,

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= - \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)}{\partial \beta} \right|_{V, z} = -z V \frac{d\lambda}{d\beta} \frac{d\lambda^{-3}}{d\lambda} = -z V \frac{\lambda}{2\beta} (-3\lambda^{-4}) \\ &\equiv \frac{3}{2\beta} \frac{zV}{\lambda^3} = \frac{3}{2} k_B T \frac{zV}{\lambda^3},\end{aligned}\quad (1.188)$$

$$\mathcal{N} = z \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)}{\partial z} \right|_{T, V} = \frac{zV}{\lambda^3} \equiv \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu). \quad (1.189)$$

Kombinieren wir die beiden Gleichungen, so erhalten wir wieder die Zustandsgleichung des idealen Gases,

$$\mathcal{E} = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B T,$$

vgl. Gl. (1.146), wobei jetzt allerdings die fest vorgegebene Teilchenzahl N im kanonischen Ensemble durch die **mittlere** Teilchenzahl \mathcal{N} im großkanonischen Ensemble ersetzt wird.

Zum Schluss dieses Abschnitts bemerken wir noch, dass auch die großkanonische Zustandssumme als Laplace-Transformierte der normierten mikrokanonischen Zustandssumme geschrieben werden kann. Mit den Gln. (1.149) und (1.178) erhalten wir den Ausdruck

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dE e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N). \quad (1.190)$$

1.5.2 Das großkanonische Potential

Das Analogon zur freien Energie (1.157) im großkanonischen Ensemble ist das **großkanonische Potential**,

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu). \quad (1.191)$$

Genau wie man $F(T, V, N)$ per Legendre-Transformation bezüglich der Variable S aus der inneren Energie $E(S, V, N)$ erhält, kann man $\Omega(T, V, \mu)$ per Legendre-Transformation bezüglich der Variable N aus der freien Energie $F(T, V, N)$ erhalten,

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= F(T, V, N(T, V, \mu)) - \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} N(T, V, \mu) \\ &= F(T, V, N(T, V, \mu)) - \mu N(T, V, \mu),\end{aligned}\quad (1.192)$$

wobei wir die letzte Identität aus Gl. (1.160) benutzt haben.

Aufgrund von Gl. (1.158) kann man $\Omega(T, V, \mu)$ aber auch als **doppelte** Legendre-Transformation der inneren Energie bezüglich der Variablen S und N auffassen,

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= E(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N} S(T, V, \mu) - \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V} N(T, V, \mu) \\ &= E(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - T S(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu),\end{aligned}\quad (1.193)$$

wobei wir die erste und die letzte Identität aus Gl. (1.121) benutzt haben. Mit Hilfe der Euler-Gleichung (1.123) erkennen wir, dass

$$\Omega \equiv -pV . \quad (1.194)$$

Beispiel: Ideales Gas.

Für das ideale Gas hatten wir die Relation (1.189) gefunden, d.h.

$$\mathcal{N} \equiv \ln \mathcal{Z} \equiv -\frac{\Omega}{k_B T} \equiv \frac{pV}{k_B T} \iff pV = \mathcal{N} k_B T .$$

Dies ist die wohlbekannte Zustandsgleichung (1.110) des idealen Gases, wobei die Teilchenzahl N durch die mittlere Teilchenzahl \mathcal{N} ersetzt werden muss.

Der **erste Hauptsatz der Thermodynamik**, formuliert für das **großkanonische Potential**, folgt aus den Glgen. (1.159) und (1.192),

$$\begin{aligned} d\Omega &= dF - d(\mu N) = dF - \mu dN - N d\mu \\ &= -S dT - p dV + \mu dN - \mu dN - N d\mu \\ &= -S dT - p dV - N d\mu . \end{aligned} \quad (1.195)$$

Dies zeigt, dass die unabhängigen Variablen im großkanonischen Potential in der Tat T, V und μ sind. Andererseits gilt für das totale Differential von $\Omega(T, V, \mu)$

$$d\Omega = \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V, \mu} dT + \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T, \mu} dV + \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V} d\mu , \quad (1.196)$$

woraus wir durch Vergleich mit dem ersten Hauptsatz (1.195) die folgenden Identitäten ablesen:

$$S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V, \mu} , \quad p = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T, \mu} , \quad N = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V} . \quad (1.197)$$

Mit der Definition (1.191) erhalten wir für die Entropie

$$\begin{aligned} S &= - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V, \mu} = k_B \ln \mathcal{Z} + k_B T \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right|_{V, \mu} = -\frac{\Omega}{T} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \Big|_{V, \mu} \\ &= -\frac{\Omega}{T} + \frac{\mathcal{E} - \mu \mathcal{N}}{T} = -\frac{\Omega - \mathcal{E} + \mu \mathcal{N}}{T} , \end{aligned} \quad (1.198)$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile Gl. (1.185) benutzt haben. Wir sehen, dass dies konsistent mit der doppelten Legendre-Transformation (1.193) ist, wenn wir die Energie $E(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu))$ und die Teilchenzahl $N(T, V, \mu)$ in dieser Gleichung mit der mittleren Energie \mathcal{E} und der mittleren Teilchenzahl \mathcal{N} im großkanonischen Ensemble identifizieren.

Für den Druck berechnen wir aus der zweiten Identität in Gl. (1.197)

$$p = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T, \mu} = k_B T \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \right|_{T, \mu} . \quad (1.199)$$

Nach Gl. (1.194) gilt aber auch

$$p = \left. \frac{\partial(pV)}{\partial V} \right|_{T,\mu} = p + V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,\mu} \implies \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,\mu} \equiv 0 ,$$

d.h.

$$p = p(T, \mu) ,$$

der Druck hängt **nicht** vom Volumen ab. Dies muss so sein, da er eine **intensive** Zustandsgröße ist.

Für die Teilchenzahl erhalten wir letztlich

$$N = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T,V} = k_B T \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right|_{T,V} \equiv \mathcal{N} , \quad (1.200)$$

d.h. die Teilchenzahl N ist, wie im großkanonischen Ensemble zu erwarten, identisch mit der mittleren Teilchenzahl (1.184).

1.5.3 Fluktuationen im großkanonischen Ensemble

Wir betrachten die **mittlere, absolute quadratische Schwankung der Teilchenzahl** im großkanonischen Ensemble,

$$\begin{aligned} \langle (N - \mathcal{N})^2 \rangle &= \langle N^2 \rangle - 2 \langle N \rangle \mathcal{N} + \mathcal{N}^2 \equiv \langle N^2 \rangle - 2 \mathcal{N}^2 + \mathcal{N}^2 = \langle N^2 \rangle - \mathcal{N}^2 \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma N^2 e^{-\beta[H(\vec{\pi}) - \mu N]} - \mathcal{N}^2 \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} e^{-\beta[H(\vec{\pi}) - \mu N]} \Big|_{T,V} - \mathcal{N}^2 \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{T,V} - \mathcal{N}^2 . \end{aligned} \quad (1.201)$$

Nun ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)^2 \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)^2 \\ &\equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} - \beta^2 \mathcal{N}^2 , \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (1.184) benutzt haben. Dividieren wir beide Seiten durch β^2 und benutzen das Resultat in Gl. (1.201), so erhalten wir, wiederum unter Benutzung von Gl. (1.184),

$$\langle (N - \mathcal{N})^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{T,V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right) \Big|_{T,V} \equiv \frac{1}{\beta} \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mu} \Big|_{T,V} . \quad (1.202)$$

Wir berechnen nun die sog. **isotherme Kompressibilität**

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T, \mathcal{N}} . \quad (1.203)$$

Zunächst gilt aufgrund der Tatsache, dass $p = p(T, \mu)$ lediglich eine Funktion von T und μ ist, mit Hilfe der Kettenregel

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, \mathcal{N}} = \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T, \mathcal{N}} . \quad (1.204)$$

Die partielle Ableitung von μ nach V bei festgehaltenem T und \mathcal{N} läßt sich mit Hilfe einer der berühmten **Maxwell-Relationen** wie folgt umschreiben:

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T, \mathcal{N}} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} \right|_T = - \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T, V} ,$$

wobei wir zum Beweis dieser Relation lediglich Gl. (1.160) benutzt haben. Da p aber wiederum nur eine Funktion von T und μ ist, gilt mit Hilfe der Kettenregel

$$\left. \frac{\partial p}{\partial \mathcal{N}} \right|_{T, V} \equiv \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T \left. \frac{\partial \mu}{\partial \mathcal{N}} \right|_{T, V} .$$

Eingesetzt in Gl. (1.204) erhalten wir also

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, \mathcal{N}} = - \left(\left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T \right)^2 \left. \frac{\partial \mu}{\partial \mathcal{N}} \right|_{T, V} . \quad (1.205)$$

Aufgrund der Glgen. (1.194) und (1.197) und der Tatsache, dass $p = p(T, \mu)$ nicht von V abhängt, gilt aber

$$\mathcal{N} = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial(pV)}{\partial \mu} \right|_{T, V} \equiv V \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T \iff n \equiv \frac{\mathcal{N}}{V} = \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T , \quad (1.206)$$

wobei wir die **Teilchendichte** n eingeführt haben. Benutzen wir dies in Gl. (1.205), so erhalten wir für die isotherme Kompressibilität (1.203)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T, \mathcal{N}} = \frac{1}{n^2 V} \left. \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mu} \right|_{T, V} \equiv \frac{\beta V}{\mathcal{N}^2} \langle (N - \mathcal{N})^2 \rangle \geq 0 , \quad (1.207)$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (1.202) benutzt haben. Die Tatsache, dass $\kappa_T \geq 0$, bezeichnet man als **mechanische Stabilität**. Aufgrund der Definition (1.203) bedeutet dies, dass eine Volumenvergrößerung zu einer Druckminderung, bzw. eine Volumenverringerng zu einer Druckvergrößerung führt. Oder eben umgekehrt, dass eine Druckminderung zu einer Volumenvergrößerung bzw. eine Druckvergrößerung zu einer Volumenverringerng führt.

Die **mittlere, relative quadratische Schwankung der Teilchenzahl** ist definiert als

$$\overline{\Delta N} \equiv \sqrt{\frac{\langle (N - \mathcal{N})^2 \rangle}{\mathcal{N}^2}} = \sqrt{\frac{\kappa_T}{\beta V}} = \sqrt{\kappa_T k_B T} \frac{1}{\sqrt{V}} \longrightarrow 0 \quad (V \rightarrow \infty), \quad (1.208)$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass die isotherme Kompressibilität wie eine intensive Zustandsgröße mit der Systemgröße skaliert, $\kappa_T \sim O(1)$. Die relative Schwankung $\overline{\Delta N}$ verschwindet also im thermodynamischen Limes.

Dies bedeutet wiederum, dass die Teilchenzahlverteilung von Ensemble-Mitgliedern in der großkanonischen Zustandssumme (1.190) bei $N = \mathcal{N}$ ein scharfes Maximum hat. Nur solche Ensemble-Mitglieder tragen bei, deren Teilchenzahl N näherungsweise mit der mittleren Teilchenzahl übereinstimmt. Wie schon im kanonischen Ensemble gilt das gleiche bezüglich der Energie, so dass die Funktion

$$e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)$$

bei $E = \mathcal{E}$ und $N = \mathcal{N}$ ein scharfes Maximum haben muss. Am Maximum gilt

$$\begin{aligned} 0 &= \left. d \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)] \right|_{E=\mathcal{E}, N=\mathcal{N}} \\ &= \left. \frac{\partial}{\partial E} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)] \right|_{E=\mathcal{E}, N=\mathcal{N}} dE \\ &+ \left. \frac{\partial}{\partial N} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)] \right|_{E=\mathcal{E}, N=\mathcal{N}} dN . \end{aligned}$$

Da E und N unabhängige Variablen sind, müssen die jeweiligen partiellen Ableitungen verschwinden,

$$\begin{aligned} 0 &= -\beta + \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S_{\text{MKE}}}{\partial E} \right|_{E=\mathcal{E}, N=\mathcal{N}} , \\ 0 &= \beta\mu + \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S_{\text{MKE}}}{\partial N} \right|_{E=\mathcal{E}, N=\mathcal{N}} . \end{aligned}$$

Aus der ersten Bedingung folgt analog wie im kanonischen Ensemble die Gleichheit der Temperatur T des großkanonischen Ensembles und der Temperatur T_{MKE} eines mikrokanonischen Ensembles, welches die Energie $E = \mathcal{E}$ und die Teilchenzahl $N = \mathcal{N}$ hat,

$$T = T_{\text{MKE}} .$$

Aus der zweiten Bedingung folgt die Gleichheit der chemischen Potentiale im großkanonischen Ensemble und im mikrokanonischen Ensemble,

$$\mu = \mu_{\text{MKE}} .$$

Wenn wir die Funktion $e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)$ in eine Taylor-Reihe um das Maximum entwickeln, erhalten wir ganz analog zum kanonischen Fall

$$\begin{aligned} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)] &= \ln [e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu \mathcal{N})} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, \mathcal{N})] \\ &+ \frac{1}{2} (E - \mathcal{E})^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)]_{E=\mathcal{E}, N=\mathcal{N}} \\ &+ \frac{1}{2} (N - \mathcal{N})^2 \frac{\partial^2}{\partial N^2} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)]_{E=\mathcal{E}, N=\mathcal{N}} \\ &+ (E - \mathcal{E})(N - \mathcal{N}) \frac{\partial^2}{\partial E \partial N} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)]_{E=\mathcal{E}, N=\mathcal{N}} \\ &+ O[(E - \mathcal{E})^3, (N - \mathcal{N})^3, (E - \mathcal{E})^2(N - \mathcal{N}), (E - \mathcal{E})(N - \mathcal{N})^2] . \end{aligned} \quad (1.209)$$

Für die zweiten partiellen Ableitungen erhalten wir

$$\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)] = \frac{\partial \beta}{\partial \mathcal{E}} = -\frac{1}{k_B T^2 C_V} ,$$

wie im kanonischen Fall. Ferner erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial N^2} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)] &= \frac{\partial^2}{\partial N^2} \ln \bar{\Gamma}(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{\text{MKE}}}{\partial N} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\mu_{\text{MKE}}}{k_B T_{\text{MKE}}} \right) = -\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial N} , \\ \frac{\partial^2}{\partial E \partial N} \ln [e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N)] &= \frac{\partial^2}{\partial E \partial N} \ln \bar{\Gamma}(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{\text{MKE}}}{\partial E} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{1}{k_B T_{\text{MKE}}} \right) = \frac{\partial \beta}{\partial N} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial N} . \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gl. (1.209) und exponentiert erhalten wir

$$\begin{aligned} e^{-\beta(E-\mu N)} \bar{\Gamma}(E, V, N) &\simeq e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu \mathcal{N})} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, \mathcal{N}) \\ &\times \exp \left[-\frac{k_B}{2 C_V} \left(\frac{E - \mathcal{E}}{k_B T} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial N} (N - \mathcal{N})^2 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial N} \frac{E - \mathcal{E}}{k_B T} (N - \mathcal{N}) \right] . \end{aligned}$$

Dies wiederum eingesetzt in Gl. (1.190) ergibt

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V, \mu) &\simeq e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu \mathcal{N})} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, \mathcal{N}) \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial N} (N - \mathcal{N})^2 \right] \\ &\times \int_0^{\infty} dE \exp \left[-\frac{k_B}{2 C_V} \left(\frac{E - \mathcal{E}}{k_B T} \right)^2 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial N} \frac{E - \mathcal{E}}{k_B T} (N - \mathcal{N}) \right] . \end{aligned}$$

Das Energieintegral ist ein verschobenes Gauß-Integral, was wir am schnellsten durch die Substitution $x \equiv (E - \mathcal{E})/(k_B T)$ erkennen,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dE \exp \left[-\frac{k_B}{2 C_V} \left(\frac{E - \mathcal{E}}{k_B T} \right)^2 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial N} \frac{E - \mathcal{E}}{k_B T} (N - \mathcal{N}) \right] \\ \simeq k_B T \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-\frac{k_B}{2 C_V} x^2 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial N} (N - \mathcal{N}) x \right] , \end{aligned}$$

wobei wir wieder die untere Integralgrenze wegen $\mathcal{E}/(k_B T) \gg 1$ in guter Näherung durch minus unendlich ersetzt haben. Das verschobene Gauß-Integral läßt sich durch eine quadratische Ergänzung des Exponenten,

$$\begin{aligned} & -\frac{k_B}{2C_V} \left[x^2 + 2 \frac{C_V}{k_B T} \frac{\partial T}{\partial \mathcal{N}} (N - \mathcal{N}) x + \frac{C_V^2}{k_B^2 T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{N}} \right)^2 (N - \mathcal{N})^2 \right] \\ & + \frac{C_V}{2k_B T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{N}} \right)^2 (N - \mathcal{N})^2 \\ & = -\frac{k_B}{2C_V} \left[x + \frac{C_V}{k_B T} \frac{\partial T}{\partial \mathcal{N}} (N - \mathcal{N}) \right]^2 + \frac{C_V}{2k_B T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{N}} \right)^2 (N - \mathcal{N})^2, \end{aligned}$$

und die Substitution

$$y = x + \frac{C_V}{k_B T} \frac{\partial T}{\partial \mathcal{N}} (N - \mathcal{N})$$

wieder sofort lösen,

$$k_B T \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left(-\frac{k_B}{2C_V} y^2 \right) \equiv k_B T \sqrt{\frac{2\pi C_V}{k_B}} \equiv \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V},$$

so dass

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V, \mu) & \simeq e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu \mathcal{N})} \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, \mathcal{N}) \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V} \\ & \times \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \mathcal{N}} - \frac{C_V}{k_B T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{N}} \right)^2 \right] (N - \mathcal{N})^2 \right\}. \end{aligned}$$

Auch wenn nicht unmittelbar ersichtlich, so ist der Term in eckigen Klammern im Exponenten positiv definit, so dass nur wenige Terme der Summe in der Nähe von $N = \mathcal{N}$ beitragen. Bis auf Korrekturen der Ordnung $O(\ln \mathcal{N})$ erhalten wir

$$\Omega \equiv -k_B T \ln \mathcal{Z} \simeq \mathcal{E} - \mu \mathcal{N} - k_B T \ln \bar{\Gamma}(\mathcal{E}, V, \mathcal{N}) = \mathcal{E} - \mu \mathcal{N} - T S_{\text{MKE}}(\mathcal{E}, V, \mathcal{N}). \quad (1.210)$$

Mit Gl. (1.198) erhalten wir daraus die Äquivalenz der Entropie im großkanonischen im mikrokanonischen Ensemble,

$$S \simeq S_{\text{MKE}}(\mathcal{E}, V, \mathcal{N}), \quad (1.211)$$

vorausgesetzt letztere wird bei der Energie $E = \mathcal{E}$ und der Teilchenzahl $N = \mathcal{N}$ berechnet.

1.6 Druck-Ensemble

29.11.2011

1.6.1 Die Zustandssumme des Druck-Ensembles

In den vorangegangenen Abschnitten hatten wir gesehen, wie man durch Ersetzen der Energie E durch die Temperatur T vom mikrokanonischen zum kanonischen Ensemble und weiter durch Ersetzen der Teilchenzahl N durch das chemische Potential μ zum großkanonischen Ensemble gelangt. Die mikrokanonische Zustandsdichte wird dabei zum

einen durch die Laplace-Transformation (1.149) in die kanonische Zustandssumme und diese wiederum durch Summation über N mit Gewichtungsfaktor z^N , vgl. Gl. (1.178), in die großkanonische Zustandssumme überführt,

$$\bar{\Gamma}(E, V, N) \longrightarrow Z(T, V, N) \longrightarrow \mathcal{Z}(T, V, \mu) . \quad (1.212)$$

Ganz analog gelangt man von der Entropie bzw. der inneren Energie über zwei Legendre-Transformationen zur freien Energie bzw. zum großkanonischen Potential,

$$S(E, V, N) \longrightarrow F(T, V, N) \longrightarrow \Omega(T, V, \mu) . \quad (1.213)$$

In jedem Schritt wird eine **extensive** Zustandsgröße (E, N) durch eine **intensive** Zustandsgröße (T, μ) ersetzt. Die großkanonische Zustandssumme bzw. das großkanonische Potential hängen nur noch von einer einzigen extensiven Zustandsgröße, dem Volumen V , ab.

Es stellt sich nun die Frage, ob man das extensive Volumen nicht auch noch durch die **konjugierte intensive Zustandsgröße**, in diesem Fall den Druck p , ersetzen kann. Dies ist in der Tat möglich. Dazu unterzieht man die großkanonische Zustandssumme einer weiteren **Laplace-Transformation**,

$$\Xi(T, \gamma, \mu) \equiv \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV e^{-\gamma V} \mathcal{Z}(T, V, \mu) . \quad (1.214)$$

Hierbei ist V_0 eine Konstante (mit der Dimension Volumen, $[V_0] = \text{m}^3$), die dafür sorgt, dass $\Xi(T, \gamma, \mu)$ dimensionslos wird. Offenbar ist das Volumen V nicht länger fest vorgegeben, es darf alle Werte von 0 bis ∞ annehmen. Es wird sich aber für jedes fest vorgegebene γ ein **Mittelwert** $\mathcal{V} \equiv \langle V \rangle$ des Volumens einstellen. Was ist die Bedeutung der neuen Variablen γ ? Dazu berechnen wir $\Xi(T, \gamma, \mu)$ unter der Annahme, dass $\ln \mathcal{Z}$ linear proportional zur Systemgröße ist,

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -k_B T \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \equiv -V p(T, \mu) \\ \implies \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) &\equiv V \frac{p(T, \mu)}{k_B T} \equiv V \beta p(T, \mu) . \end{aligned} \quad (1.215)$$

Eingesetzt in Gl. (1.214) ergibt sich

$$\begin{aligned} \Xi(T, \gamma, \mu) &= \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV \exp[-\gamma V + \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)] \\ &= \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV \exp\{-V[\gamma - \beta p(T, \mu)]\} . \end{aligned} \quad (1.216)$$

Solange $\gamma > \beta p(T, \mu)$, konvergiert das Integral und hat den Wert

$$\Xi(T, \gamma, \mu) = \frac{1}{V_0} \frac{\exp[-V(\gamma - \beta p)]}{\beta p(T, \mu) - \gamma} \Big|_{V=0}^{V=\infty} = \frac{1}{V_0} \frac{1}{\gamma - \beta p(T, \mu)} . \quad (1.217)$$

$\Xi(T, \gamma, \mu)$ hat also einen einfachen Pol an der unteren Grenze $\gamma^* = \beta p(T, \mu)$ seines (nach oben offenen) Definitionsbereichs als Funktion von γ . Damit ist aber der **physikalische Druck**

$$p(T, \mu) \equiv k_B T \gamma^* , \quad (1.218)$$

d.h. er entspricht (bis auf einen Faktor $k_B T$) dem **Pol** γ^* der Funktion $\Xi(T, \gamma, \mu)$. Fest vorgegebene Werte von γ entsprechen also fest vorgegebenen Werten des **Druckes** p , wobei der sich für vorgegebenes T und μ einstellende physikalische Druck $p(T, \mu)$ dem Pol γ^* der Funktion $\Xi(T, \gamma, \mu)$ entspricht, letztere also dort divergiert.

Bei der Funktion $\Xi(T, \gamma, \mu)$ handelt es sich also um die **Zustandssumme** eines Ensembles bei **konstanter Temperatur** T , **konstantem Druck** p und **konstantem chemischen Potential** μ . Ein solches Ensemble nennt man **Druck-Ensemble**.

Mittelwerte im Druck-Ensemble berechnen sich analog Gl. (1.180) wie folgt:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\Xi(T, \gamma, \mu)} \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV e^{-\gamma V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma F(\vec{\pi}) e^{-\beta H(\vec{\pi})}. \quad (1.219)$$

Beispiele:

(i) **Mittlere Energie:**

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \langle H(\vec{\pi}) \rangle &= \frac{1}{\Xi(T, \gamma, \mu)} \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV e^{-\gamma V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma H(\vec{\pi}) e^{-\beta H(\vec{\pi})} \\ &= -\frac{1}{\Xi(T, \gamma, \mu)} \frac{\partial}{\partial \beta} \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{\gamma, z} \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{\gamma, z}. \end{aligned} \quad (1.220)$$

(ii) **Mittlere Teilchenzahl:**

$$\begin{aligned} \mathcal{N} = \langle N \rangle &= \frac{1}{\Xi(T, \gamma, \mu)} \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV e^{-\gamma V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N z^N}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\beta H(\vec{\pi})} \\ &= \frac{z}{\Xi(T, \gamma, \mu)} \frac{\partial}{\partial z} \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{T, \gamma} \equiv z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{T, \gamma} \\ &= \frac{\partial}{\partial(\beta \mu)} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{T, \gamma} \equiv k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{T, \gamma}. \end{aligned} \quad (1.221)$$

(iii) **Mittleres Volumen:**

$$\begin{aligned} \mathcal{V} = \langle V \rangle &= \frac{1}{\Xi(T, \gamma, \mu)} \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV V e^{-\gamma V} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\beta H(\vec{\pi})} \\ &= -\frac{1}{\Xi(T, \gamma, \mu)} \frac{\partial}{\partial \gamma} \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{T, z} \equiv -\frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{T, z}. \end{aligned} \quad (1.222)$$

Es empfiehlt sich, die partielle Ableitung nach β bei konstantem γ, z in der mittleren Energie (1.220) und die nach γ bei konstantem T, z im mittleren Volumen (1.222) wieder in solche bei konstantem γ, μ bzw. konstantem T, μ umzuschreiben, da T, γ, μ und nicht T, γ, z die unabhängigen Variablen der Funktion $\Xi(T, \gamma, \mu)$ sind. Dazu berechnen wir

wieder mit Hilfe von Jacobi-Determinanten

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right|_{\gamma, z} &\equiv \frac{\partial(\Psi, \gamma, z)}{\partial(\beta, \gamma, z)} \equiv \frac{\partial(\Psi, \gamma, z)}{\partial(\beta, \gamma, \mu)} \frac{\partial(\beta, \gamma, \mu)}{\partial(\beta, \gamma, z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi}{\partial \gamma} & \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{\partial z}{\partial \beta} & 0 & \frac{\partial z}{\partial \mu} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{\partial z}{\partial \beta} & 0 & \frac{\partial z}{\partial \mu} \end{vmatrix}^{-1} \\ &= \frac{1}{\beta z} \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \\ \mu z & \beta z \end{vmatrix} \equiv \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right|_{\gamma, \mu} - \frac{\mu}{\beta} \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \right|_{T, \gamma} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \gamma} \right|_{T, z} &\equiv \frac{\partial(\Psi, \beta, z)}{\partial(\gamma, \beta, z)} \equiv \frac{\partial(\Psi, \beta, z)}{\partial(\gamma, \beta, \mu)} \frac{\partial(\gamma, \beta, \mu)}{\partial(\gamma, \beta, z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \gamma} & \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{\partial z}{\partial \beta} & \frac{\partial z}{\partial \mu} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{\partial z}{\partial \beta} & \frac{\partial z}{\partial \mu} \end{vmatrix}^{-1} \\ &= \frac{1}{\beta z} \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi}{\partial \gamma} & \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \\ 0 & \beta z \end{vmatrix} \equiv \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \gamma} \right|_{T, \mu} . \end{aligned}$$

Damit folgt für die mittlere Energie (1.220) unter Benutzung von Gl. (1.221)

$$\mathcal{E} = - \left. \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \right|_{\gamma, \mu} + \mu \mathcal{N} , \quad (1.223)$$

und für das mittlere Volumen (1.222)

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= - \left. \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \right|_{T, \mu} \equiv \left. \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln \Xi^{-1}(T, \gamma, \mu) \right|_{T, \mu} \\ &= \left. \frac{V_0}{\Xi^{-1}} \frac{\partial [\gamma - \beta p(T, \mu)]}{\partial \gamma} \right|_{T, \mu} \equiv \frac{1}{\gamma - \beta p(T, \mu)} . \end{aligned} \quad (1.224)$$

Am Pol γ^* der Funktion $\Xi(T, \gamma, \mu)$ geht das mittlere Volumen gegen unendlich,

$$\mathcal{V} \rightarrow \infty \quad \text{für} \quad \gamma \rightarrow \gamma^* \equiv \beta p(T, \mu) .$$

Dies ist konsistent mit der Annahme, dass $\Omega = -pV$, denn diese Relation leitet sich aus der Euler-Gleichung (1.123) ab, welche wiederum gilt, wenn alle extensiven Größen linear mit V skalieren, was im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ der Fall ist.

Nun können wir auch die mittlere Teilchenzahl und die mittlere Energie weiter auswerten,

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= k_B T \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \right|_{T, \gamma} \equiv - \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi^{-1}(T, \gamma, \mu) \right|_{T, \gamma} \\ &= - \left. \frac{V_0}{\beta \Xi^{-1}} \frac{\partial [\gamma - \beta p(T, \mu)]}{\partial \mu} \right|_{T, \gamma} = \frac{1}{\gamma - \beta p(T, \mu)} \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T \equiv n \mathcal{V} , \end{aligned} \quad (1.225)$$

wobei wir die Gln. (1.206) und (1.224) benutzt haben. Die mittlere Teilchenzahl ergibt sich also als das Produkt von Teilchendichte (berechnet als partielle Ableitung des

Druckes) und mittlerem Volumen. Für die mittlere Energie erhalten wir

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \Big|_{\gamma, \mu} + \mu \mathcal{N} = \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi^{-1}(T, \gamma, \mu) \Big|_{\gamma, \mu} + \mu \mathcal{N} \\
&= \frac{V_0}{\Xi^{-1}} \frac{\partial [\gamma - \beta p(T, \mu)]}{\partial\beta} \Big|_{\gamma, \mu} + \mu \mathcal{N} \\
&= \frac{1}{\gamma - \beta p(T, \mu)} \left[-p(T, \mu) - \beta \frac{\partial p}{\partial\beta} \Big|_{\mu} \right] + \mu \mathcal{N} \\
&= \frac{1}{\gamma - \beta p(T, \mu)} \left[-p(T, \mu) + T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{\mu} \right] + \mu \mathcal{N}, \tag{1.226}
\end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt wieder $d\beta/dT = -\beta/T$ ausgenutzt haben. Nun ist wegen $p = -\Omega/V$

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{\mu} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial T} \Big|_{V, \mu} \equiv \frac{S}{V} \equiv s \tag{1.227}$$

die **Entropiedichte**. Also erhalten wir aus Gl. (1.226) mit den Glgen. (1.224) und (1.225)

$$\mathcal{E} = \mathcal{V}(-p + Ts) + \mu \mathcal{N} = \mathcal{V}(Ts - p + \mu n) . \tag{1.228}$$

Diese Relation ist konsistent mit der Euler-Gleichung (1.123).

1.6.2 Das thermodynamische Potential des Druck-Ensembles

Für das thermodynamische Potential des Druck-Ensembles definieren wir in Analogie zu Gl. (1.191)

$$\Lambda(T, \gamma, \mu) \equiv -k_B T \ln \Xi(T, \gamma, \mu) \equiv k_B T \ln \Xi^{-1}(T, \gamma, \mu) . \tag{1.229}$$

Dieses thermodynamische Potential ergibt sich aus dem großkanonischen Potential durch eine **Legendre-Transformation** bezüglich der Variablen V ,

$$\Lambda(T, \gamma, \mu) \equiv \Omega(T, V(T, \gamma, \mu), \mu) - \frac{\partial \Omega}{\partial V} \Big|_{T, \mu} V(T, \gamma, \mu) \equiv \Omega(T, V(T, \gamma, \mu), \mu) + p V(T, \gamma, \mu) . \tag{1.230}$$

Am physikalischen Punkt $\gamma \rightarrow \gamma^* = \beta p$ erhalten wir

$$\begin{aligned}
\Lambda^* \equiv \Lambda(T, \beta p, \mu) &\equiv \Omega(T, V(T, \gamma^*, \mu), \mu) + p V(T, \gamma^*, \mu) \\
&\equiv \Omega(T, V(T, \beta p, \mu), \mu) + p V(T, \beta p, \mu) \\
&\equiv -p V + p V \equiv 0 . \tag{1.231}
\end{aligned}$$

Für das totale Differential ergibt sich mit den Glgen. (1.223), (1.224) und (1.225)

$$\begin{aligned}
 d\Lambda &= \left. \frac{\partial \Lambda}{\partial \beta} \right|_{\gamma, \mu} d\beta + \left. \frac{\partial \Lambda}{\partial \gamma} \right|_{T, \mu} d\gamma + \left. \frac{\partial \Lambda}{\partial \mu} \right|_{T, \gamma} d\mu \\
 &= \frac{1}{\beta} \left[\left(\left. \frac{\partial \ln \Xi^{-1}}{\partial \beta} \right|_{\gamma, \mu} - \Lambda \right) d\beta + \left. \frac{\partial \ln \Xi^{-1}}{\partial \gamma} \right|_{T, \mu} d\gamma + \left. \frac{\partial \ln \Xi^{-1}}{\partial \mu} \right|_{T, \gamma} d\mu \right] \\
 &= \frac{1}{\beta} [(\mathcal{E} - \mu \mathcal{N} - \Lambda) d\beta + \mathcal{V} d\gamma - \beta \mathcal{N} d\mu] \\
 &= -\frac{\mathcal{E} - \mu \mathcal{N} - \Lambda}{T} dT + k_B T \mathcal{V} d\gamma - \mathcal{N} d\mu .
 \end{aligned} \tag{1.232}$$

Im Limes $\gamma \rightarrow \gamma^* = \beta p$ kann man das Differential $d\gamma$ schreiben als

$$d\gamma \longrightarrow d\gamma^* \equiv \beta dp + p d\beta = \beta \left(dp - \frac{p}{T} dT \right) .$$

Eingesetzt in Gl. (1.232) ergibt sich mit $\Lambda(T, \gamma^*, \mu) \equiv \Lambda^* \equiv 0$, Gl. (1.231),

$$\begin{aligned}
 d\Lambda \longrightarrow d\Lambda^* &= -\frac{\mathcal{E} - \mu \mathcal{N}}{T} dT + \mathcal{V} \left(dp - \frac{p}{T} dT \right) - \mathcal{N} d\mu \\
 &= -\frac{1}{T} (\mathcal{E} + p \mathcal{V} - \mu \mathcal{N}) dT + \mathcal{V} dp - \mathcal{N} d\mu .
 \end{aligned} \tag{1.233}$$

Benutzen wir noch Gl. (1.228), so erhalten wir

$$d\Lambda^* = -s \mathcal{V} dT + \mathcal{V} dp - \mathcal{N} d\mu .$$

Schreiben wir die **mittlere Entropie** als

$$\mathcal{S} \equiv s \mathcal{V} , \tag{1.234}$$

so erhalten wir

$$d\Lambda^* = -\mathcal{S} dT + \mathcal{V} dp - \mathcal{N} d\mu . \tag{1.235}$$

Andererseits ist

$$d\Lambda^* = -\frac{1}{\beta} d \ln \Xi(T, \gamma^*, \mu) = -\frac{1}{\beta \Xi(T, \gamma^*, \mu)} d\Xi = -k_B T \Xi^{-1}(T, \gamma^*, \mu) d\Xi \equiv 0 , \tag{1.236}$$

da $\Xi^{-1}(T, \gamma^*, \mu) \equiv 0$, vgl. Gl. (1.217). Also ist Gl. (1.235) nichts anderes als die **Gibbs-Duhem-Relation** (1.124),

$$0 = -\mathcal{S} dT + \mathcal{V} dp - \mathcal{N} d\mu . \tag{1.237}$$

1.6.3 Anwendung: reales Gas

Das Druck-Ensemble eignet sich, um Zustandsgleichungen **realer Gase** zu berechnen. In einem realen Gas kann man die **Wechselwirkung** zwischen den einzelnen Teilchen nicht

länger vernachlässigen. Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass sich diese Wechselwirkung aufgrund der Tatsache ergibt, dass die Teilchen nicht punktförmig sind, sondern ein sog. **Eigenvolumen** v_0 besitzen. Daraus ergibt sich eine **repulsive Wechselwirkung**, wenn sich die Teilchen zu nahekommen. Das hat zur Folge, dass den Teilchen nicht das gesamte Volumen V des Systems zugänglich ist. Nimmt man an, dass die Teilchen beliebig deformierbar sind, so ergibt sich das den Teilchen zugängliche Volumen W als Differenz vom Volumen V des Systems und dem von den Teilchen belegten Volumen $v_0 N$,

$$W \equiv V - v_0 N . \quad (1.238)$$

Wir machen nun den Ansatz, dass die **kanonische Zustandssumme** eines Gases aus N Teilchen mit Eigenvolumen v_0 im Volumen V bei der Temperatur T derjenigen eines **idealen Gases** aus N Punktteilchen im **zugänglichen Volumen** W bei derselben Temperatur T entspricht,

$$Z(T, V, N) = Z_{\text{id}}(T, W, N) \Theta(W) \equiv Z_{\text{id}}(T, V - v_0 N, N) \Theta(V - v_0 N) . \quad (1.239)$$

Die Θ -Funktion berücksichtigt die Tatsache, dass dem System keinerlei Mikrozustände mehr zur Verfügung stehen, wenn die Teilchen das gesamte Volumen V ausfüllen.

Die großkanonische Zustandssumme des realen Gases ergibt sich aus Gl. (1.178),

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{\text{id}}(T, V - v_0 N, N) \Theta(V - v_0 N) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\frac{z(V - v_0 N)}{\lambda^3} \right]^N \Theta(V - v_0 N) , \end{aligned} \quad (1.240)$$

wobei wir Gl. (1.144) benutzt haben. In dieser Form ist die Berechnung dieser Zustandssumme nahezu unmöglich. Sie gestaltet sich jedoch denkbar einfach, wenn wir zunächst die Zustandssumme des Druck-Ensembles berechnen und dann den physikalischen Druck als deren Singularität identifizieren. Gemäß Gl. (1.214) haben wir (wir können die Konstante V_0 mit dem Eigenvolumen v_0 identifizieren)

$$\begin{aligned} \Xi(T, \gamma, \mu) &= \frac{1}{v_0} \int_0^{\infty} dV e^{-\gamma V} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_{\text{id}}(T, V - v_0 N, N) \Theta(V - v_0 N) \\ &= \frac{1}{v_0} \sum_{N=0}^{\infty} \int_{v_0 N}^{\infty} dV e^{-\gamma V + \beta \mu N} Z_{\text{id}}(T, V - v_0 N, N) \\ &= \frac{1}{v_0} \sum_{N=0}^{\infty} \int_{v_0 N}^{\infty} dV e^{-\gamma(V - v_0 N) + \beta(\mu - k_B T v_0 \gamma)N} Z_{\text{id}}(T, V - v_0 N, N) \\ &= \frac{1}{v_0} \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dW e^{-\gamma W + \beta \nu N} Z_{\text{id}}(T, W, N) , \end{aligned} \quad (1.241)$$

wobei wir die Vertauschbarkeit von Summe und Integral vorausgesetzt haben (was zutrifft, solange γ hinreichend groß gewählt wird), das zugängliche Volumen W als Integrationsvariable substituiert haben und das **effektive chemische Potential**

$$\nu \equiv \mu - k_B T v_0 \gamma \quad (1.242)$$

eingeführt haben. Die zugehörige Fugazität bezeichnen wir im folgenden mit

$$\zeta \equiv \exp(\beta \nu) . \quad (1.243)$$

Nun können wir wieder Summe und Integral vertauschen und erhalten

$$\Xi(T, \gamma, \mu) = \frac{1}{v_0} \int_0^\infty dW e^{-\gamma W} \sum_{N=0}^\infty \zeta^N Z_{\text{id}}(T, W, N) \equiv \frac{1}{v_0} \int_0^\infty dW e^{-\gamma W} \mathcal{Z}_{\text{id}}(T, W, \nu) , \quad (1.244)$$

wobei wir Gl. (1.178) für ein ideales Gas von Teilchen bei Temperatur T und chemischem Potential ν im Volumen W angewendet haben. Die großkanonische Zustandssumme eines solchen idealen Gases hatten wir aber bereits in Gl. (1.187) berechnet,

$$\Xi(T, \gamma, \mu) = \frac{1}{v_0} \int_0^\infty dW \exp \left[-W \left(\gamma - \frac{\zeta}{\lambda^3} \right) \right] \equiv \frac{1}{v_0} \frac{1}{\gamma - \zeta/\lambda^3} , \quad (1.245)$$

wobei wir im letzten Schritt für die Konvergenz des Integrals $\gamma > \zeta/\lambda^3$ fordern müssen.

Aus dem vorangegangenen Abschnitt wissen wir aber, dass der **physikalische Druck** $p(T, \mu)$ der Singularität γ^* der Funktion $\Xi(T, \gamma, \mu)$ entspricht, d.h.

$$\gamma^* = \frac{\zeta}{\lambda^3} = \frac{e^{\beta \nu}}{\lambda^3} = \frac{z}{\lambda^3} \exp(-v_0 \gamma^*) , \quad (1.246)$$

wobei wir berücksichtigt haben, dass das effektive Potential (1.242) an der Singularität bei $\gamma = \gamma^*$ auszuwerten ist. Dies ist eine **Fixpunktgleichung** für γ^* bzw. den physikalischen Druck $p(T, \mu) \equiv k_B T \gamma^*$,

$$p(T, \mu) = k_B T \frac{z}{\lambda^3} \exp[-\beta v_0 p(T, \mu)] . \quad (1.247)$$

Die Teilchendichte berechnen wir daraus gemäß Gl. (1.206),

$$\begin{aligned} n &= \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T = \frac{k_B T}{\lambda^3} \beta z e^{-\beta v_0 p(T, \mu)} - \beta v_0 \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T k_B T \frac{z}{\lambda^3} e^{-\beta v_0 p(T, \mu)} \\ &= \beta p - \beta v_0 n p \\ \iff n &= \frac{\beta p}{1 + \beta v_0 p} \equiv \frac{z}{\lambda^3} \frac{e^{-\beta v_0 p}}{1 + \beta v_0 p} . \end{aligned} \quad (1.248)$$

Die Fixpunktgleichung (1.247) läßt sich im allgemeinen nur numerisch lösen. Falls aber $\beta v_0 p(T, \mu) \ll 1$, können wir die Exponentialfunktion auf der rechten Seite entwickeln und erhalten

$$p \simeq k_B T \frac{z}{\lambda^3} (1 - \beta v_0 p) \iff p \left(1 + v_0 \frac{z}{\lambda^3} \right) = k_B T \frac{z}{\lambda^3} . \quad (1.249)$$

Eine ähnliche Entwicklung für die Teilchenzahldichte (1.248) führt auf

$$n \simeq \frac{z}{\lambda^3} (1 - 2 \beta v_0 p) \iff \frac{z}{\lambda^3} \simeq \frac{n}{1 - 2 \beta v_0 p} \simeq \frac{n}{1 - 2 v_0 n} , \quad (1.250)$$

wobei wir in führender Ordnung in v_0 im Nenner $\beta p \simeq n$ approximiert haben, vgl. Gl. (1.248). Setzen wir z/λ^3 in Gl. (1.249) ein, so erhalten wir

$$p \left(1 + \frac{v_0 n}{1 - 2 v_0 n} \right) \simeq p + v_0 p n \simeq p + v_0 k_B T n^2 = k_B T \frac{n}{1 - 2 v_0 n},$$

wobei wir auf der linken Seite wieder bis zur führenden Ordnung in v_0 gerechnet haben. Nun ist $n \equiv \mathcal{N}/\mathcal{V}$, so dass

$$\left[p + v_0 k_B T \left(\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{V}} \right)^2 \right] (\mathcal{V} - 2 v_0 \mathcal{N}) = \mathcal{N} k_B T. \quad (1.251)$$

Dies ist ein Spezialfall der sog. **Van der Waals–Zustandsgleichung** für reale Gase,

$$\left[p + a \left(\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{V}} \right)^2 \right] (\mathcal{V} - b \mathcal{N}) = \mathcal{N} k_B T. \quad (1.252)$$

Im Limes $a, b \rightarrow 0$ geht diese (bzw. Gl. (1.251) für verschwindendes Eigenvolumen, $v_0 \equiv 0$) wieder in die bekannte Zustandsgleichung (1.110) des idealen Gases über. I.a. sind die Konstanten a, b materialabhängig, vgl. Tab. 1.1.

Material	a [Pa m ⁶ mol ⁻²]	b [10 ⁻³ m ³ mol ⁻¹]
H ₂	0.0247	0.0266
H ₂ O	0.55729	0.031
N ₂	0.1408	0.0391
O ₂	0.1378	0.0318
CO ₂	0.3637	0.0427

Tabelle 1.1: Konstanten a, b der Van der Waals–Zustandsgleichung für verschiedene reale Gase.

2 Quantenstatistik

1.12.2011

2.1 Quantenmechanische Vorüberlegungen

2.1.1 Reine und gemischte Zustände

Quantenmechanisch sind Koordinaten q_i und Impulse p_i nicht gleichzeitig scharf meßbar. Das klassische Konzept einer Phasenraumtrajektorie $\vec{\pi} = (\vec{q}, \vec{p})$ für das System (als Mitglied eines statistischen Ensembles) hat also quantenmechanisch keinen Sinn.

Die **vollständige** Kenntnis über den Zustands eines Systems liegt im quantenmechanischen Sinne vor, wenn sich das System in einem **reinen Zustand** befindet, vgl. Vorlesung "Quantenmechanik I". Dies bedeutet, dass sich das System in einem **Eigenzustand** zur **maximalen Anzahl** miteinander vertauschender Operatoren (ein sog. **vollständiger Satz** von Operatoren) befindet. Wir bezeichnen diesen reinen Zustand mit $|\psi\rangle$.

Sei $\{|f_n\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen eines hermiteschen Operators \hat{F} , welcher also physikalisch einer Observablen F entspricht, mit zugehörigen Eigenwerten f_n ,

$$\hat{F}|f_n\rangle = f_n|f_n\rangle, \quad \langle f_n|f_m\rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_n |f_n\rangle\langle f_n| = \mathbb{1}. \quad (2.1)$$

Wir können $|\psi\rangle$ nach dieser Orthonormalbasis entwickeln,

$$|\psi\rangle = \sum_n |f_n\rangle\langle f_n|\psi\rangle \equiv \sum_n c_n |f_n\rangle, \quad (2.2)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $c_n \equiv \langle f_n|\psi\rangle$. Diese Koeffizienten entsprechen dem quantenmechanischen Überlapp zwischen dem reinen Zustand $|\psi\rangle$ und dem Zustand $|f_n\rangle$. Die **Wahrscheinlichkeit**, das durch den reinen Zustand $|\psi\rangle$ beschriebene System bei einer Messung von F im Zustand $|f_n\rangle$ anzutreffen, beträgt $|c_n|^2 = |\langle f_n|\psi\rangle|^2 = \langle f_n|\psi\rangle^* \langle f_n|\psi\rangle \equiv \langle \psi|f_n\rangle\langle f_n|\psi\rangle$. Es gilt

$$1 = \langle \psi|\psi\rangle = \sum_n \langle \psi|f_n\rangle\langle f_n|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2. \quad (2.3)$$

Offenbar gibt es beim Meßprozeß eine **quantenmechanische Unsicherheit**, denn das System könnte sich ja auch mit Wahrscheinlichkeit $|c_m|^2 \neq |c_n|^2$ im Zustand $|f_m\rangle$, $m \neq n$, befinden.

Viele Messungen der Observablen F führen zum **quantenmechanischen Erwartungswert** von \hat{F} im Zustand $|\psi\rangle$,

$$\langle \hat{F} \rangle \equiv \langle \psi|\hat{F}|\psi\rangle = \sum_n \langle \psi|\hat{F}|f_n\rangle\langle f_n|\psi\rangle = \sum_n f_n \langle \psi|f_n\rangle\langle f_n|\psi\rangle = \sum_n f_n |c_n|^2. \quad (2.4)$$

In den meisten Fällen kann man aber ein bestimmtes System nicht in einem reinen Zustand, d.h. nicht als Eigenzustand eines **vollständigen** Satzes von Operatoren präparieren. Es ist lediglich eine **Teilmenge** dieses maximal möglichen Satzes gemessen worden, also ist die Kenntnis des Systems **unvollständig**. Man denke z.B. an ein System aus der statistischen Mechanik, bei dem man einfach nicht die Ortsvektoren von $N \sim 10^{23}$ Teilchen durch Messung bestimmen kann. In diesem Fall spricht man von einem sog. **gemischten Zustand**. Die fehlende Vorinformation erlaubt nun lediglich, dem System eine **Wahrscheinlichkeit** $p_m \in [0, 1]$ zuzuordnen, dass es sich in einem reinen Zustand $|\psi_m\rangle$, $m = 1, 2, \dots$, befindet. Das System befindet sich aber mit Sicherheit in **irgendeinem** dieser reinen Zustände,

$$\sum_m p_m \equiv 1 . \quad (2.5)$$

Aufgrund der mangelnden Vorinformation ist es nicht möglich festzulegen, in welchem der reinen Zustände $|\psi_m\rangle$ sich das System befindet. Man kann aber annehmen, dass die reinen Zustände orthonormiert sind,

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} . \quad (2.6)$$

Die Messung der Observablen F in einem **gemischten Zustand** liefert das Ergebnis

$$\langle\langle \hat{F} \rangle\rangle = \sum_m p_m \langle \psi_m | \hat{F} | \psi_m \rangle \equiv \sum_m p_m \langle \hat{F} \rangle_m . \quad (2.7)$$

Man mißt also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit p_m den Wert $\langle \hat{F} \rangle_m$ für die Observable F , nämlich genau dann, wenn sich das System im reinen Zustand $|\psi_m\rangle$ befindet. Da es dies nur mit Wahrscheinlichkeit p_m tut, muss man anschließend noch über alle m summieren.

Bei dem Mittelwert (2.7) handelt es sich also zum einen um eine **quantenmechanische Mittelwertbildung**, die den Wert $\langle \hat{F} \rangle_m$ liefert, falls sich das System im reinen Zustand $|\psi_m\rangle$ befindet. Dann ist aber $p_m = \delta_{nm}$. Andernfalls muss man noch **zusätzlich** eine **statistische Mittelung** durchführen, die auf der Unkenntnis beruht, in welchem reinen Zustand sich das System gerade befindet. Diese zweite Mittelwertbildung wird durch die doppelten spitzen Klammern auf der linken Seite symbolisiert.

2.1.2 Dichtematrix

Wir schreiben den statistischen Mittelwert (2.7) als

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{F} \rangle\rangle &= \sum_m p_m \langle \psi_m | \hat{F} | \psi_m \rangle = \sum_m p_m \sum_n \langle \psi_m | \hat{F} | f_n \rangle \langle f_n | \psi_m \rangle \\ &= \sum_{m,n} p_m \langle f_n | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{F} | f_n \rangle = \sum_n \left\langle f_n \left| \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \hat{F} \right| f_n \right\rangle . \end{aligned} \quad (2.8)$$

Definieren wir die sog. **Dichtematrix** oder den **statistischen Operator**

$$\hat{\rho} \equiv \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| , \quad (2.9)$$

so können wir Gl. (2.8) schreiben als

$$\langle\langle \hat{F} \rangle\rangle \equiv \sum_n \langle f_n | \hat{\rho} \hat{F} | f_n \rangle \equiv \text{Tr} \left(\hat{\rho} \hat{F} \right) . \quad (2.10)$$

Eigenschaften der Dichtematrix:

(i) **Hermitezität:**

$$\hat{\rho}^\dagger = \sum_m p_m^* |\psi_m\rangle \langle \psi_m| = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \equiv \hat{\rho} , \quad (2.11)$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass die Wahrscheinlichkeiten p_m reell sind.

(ii) **Spur:**

$$\begin{aligned} \text{Tr} \hat{\rho} &= \sum_{m,n} p_m \langle f_n | \psi_m \rangle \langle \psi_m | f_n \rangle = \sum_{m,n} p_m |\langle f_n | \psi_m \rangle|^2 \\ &= \sum_m p_m \sum_n |c_{nm}|^2 = \sum_m p_m = 1 , \end{aligned} \quad (2.12)$$

wobei wir die Glgen. (2.3) und (2.5) benutzt haben. Diese Identität schreibt sich mit dem Statistischen Mittelwert (2.8) auch viel kompakter als

$$\langle\langle \mathbf{1} \rangle\rangle = 1 = \text{Tr} \hat{\rho} .$$

(iii) **Nichtnegativität:**

$$\langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle = \sum_m p_m \langle \varphi | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \varphi \rangle = \sum_m p_m |\langle \varphi | \psi_m \rangle|^2 \geq 0 . \quad (2.13)$$

(iv) **Eigenwerte:**

Aufgrund von Eigenschaft (i) sind die Eigenwerte von $\hat{\rho}$ reell.

Behauptung: Der reine Zustand $|\psi_n\rangle$ ist Eigenzustand der Dichtematrix zum Eigenwert p_n .

Beweis:

$$\hat{\rho} |\psi_n\rangle = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \delta_{mn} = p_n |\psi_n\rangle , \quad \text{q.e.d.} . \quad (2.14)$$

(v) **Dichtematrix eines reinen Zustands:**

$$\hat{\rho} \equiv |\psi\rangle \langle \psi| \equiv \hat{P}(\psi) , \quad (2.15)$$

d.h. die Dichtematrix ist gleichzeitig der **Projektionsoperator** auf den Zustand $|\psi\rangle$. Es gilt ferner

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n \langle f_n | \psi \rangle \langle \psi | f_n \rangle = \sum_n |\langle f_n | \psi \rangle|^2 = \sum_n |c_n|^2 = 1 , \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{F} \rangle\rangle &= \text{Tr} \left(\hat{\rho} \hat{F} \right) = \sum_n \langle f_n | \psi \rangle \langle \psi | \hat{F} | f_n \rangle = \sum_n f_n |\langle f_n | \psi \rangle|^2 = \sum_n f_n |c_n|^2 \\ &\equiv \langle \hat{F} \rangle , \end{aligned} \quad (2.17)$$

wobei wir Gl. (2.4) benutzt haben. Für einen reinen Zustand muss der Statistische Mittelwert mit dem quantenmechanischen übereinstimmen.

(vi) **Quadrat der Dichtematrix:**

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{n,m} p_n p_m |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi_m\rangle\langle\psi_m| = \sum_{n,m} p_n p_m |\psi_n\rangle \delta_{nm} \langle\psi_m| = \sum_m p_m^2 |\psi_m\rangle\langle\psi_m|. \quad (2.18)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{\rho}^2 &= \sum_{n,m} p_m^2 \langle f_n | \psi_m \rangle \langle \psi_m | f_n \rangle = \sum_m p_m^2 \sum_n |\langle f_n | \psi_m \rangle|^2 = \sum_m p_m^2 \sum_n |c_{nm}|^2 \\ &= \sum_m p_m^2 \leq \sum_m p_m = \text{Tr } \hat{\rho} \equiv 1, \end{aligned} \quad (2.19)$$

wobei wir Gl. (2.3) und die Tatsache benutzt haben, dass $x^2 \leq x \quad \forall x \in [0, 1]$. Für reine Zustände gilt allerdings das Gleichheitszeichen in dieser Ungleichung: ein Projektionsoperator ist idempotent,

$$\hat{\rho}^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho},$$

woraus folgt

$$\text{Tr } \hat{\rho}^2 = \text{Tr } \hat{\rho} \equiv 1.$$

(vii) **Zeitentwicklung:**

Im **Schrödinger-Bild** erfüllen Hilbertraum-Zustände die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle, \quad (2.20)$$

vgl. Gl. (3.82) der Vorlesung "Quantenmechanik I". Durch hermitesches Konjugieren folgt daraus auch

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi(t)| = \langle\psi(t)| \hat{H}(t). \quad (2.21)$$

Damit folgt für die Zeitableitung der Dichtematrix (2.9) unter Zuhilfenahme der Produktregel

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \sum_m p_m \left(i\hbar \frac{d|\psi_m\rangle}{dt} \langle\psi_m| + |\psi_m\rangle i\hbar \frac{d\langle\psi_m|}{dt} \right) \\ &= \sum_m p_m \left(\hat{H} |\psi_m\rangle\langle\psi_m| - |\psi_m\rangle\langle\psi_m| \hat{H} \right) \\ &= \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} \equiv [\hat{H}, \hat{\rho}]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Diese sog. **von Neumannsche Differentialgleichung** stellt das quantenmechanischen Analogon zur klassischen Liouville-Gleichung (1.34) dar. Für **stationäre Ensemble**, $d\hat{\rho}/dt \equiv 0$, folgt

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0. \quad (2.23)$$

Betrachten wir nun einen Operator \hat{F} . Sein Erwartungswert in einem reinen Zustand $|\psi_m\rangle$ erfüllt (unabhängig vom quantenmechanischen Bild, in dem wir das System betrachten) das **Ehrenfestsche Theorem** (vgl. Gl. (3.121) der Vorlesung “Quantenmechanik I”)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle_m = \left\langle \left[\hat{F}, \hat{H} \right] \right\rangle_m + i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right\rangle_m . \quad (2.24)$$

Für nicht explizit zeitabhängige Operatoren, $\partial \hat{F} / \partial t \equiv 0$, verschwindet der letzte Term. Mit Hilfe des Ehrenfestschen Theorems (2.24) berechnen wir nun die Zeitentwicklung des statistischen Mittelwerts (2.7) für nicht explizit zeitabhängige Operatoren,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{F} \rangle \rangle &= \sum_m p_m i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{F} \rangle_m = \sum_m p_m \left\langle \left[\hat{F}, \hat{H} \right] \right\rangle \\ &\equiv \left\langle \left\langle \left[\hat{F}, \hat{H} \right] \right\rangle \right\rangle = \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \left[\hat{F}, \hat{H} \right] \right\} = \text{Tr} \left(\hat{\rho} \hat{F} \hat{H} - \hat{\rho} \hat{H} \hat{F} \right) \\ &= \text{Tr} \left(\hat{H} \hat{\rho} \hat{F} - \hat{\rho} \hat{H} \hat{F} \right) \equiv \text{Tr} \left\{ \left[\hat{H}, \hat{\rho} \right] \hat{F} \right\} , \end{aligned}$$

wobei wir im vorletzten Schritt die zyklische Vertauschbarkeit von Operatoren unter der Spur ausgenutzt haben. Für stationäre Ensembles gilt aber Gl. (2.23), so dass

$$\frac{d}{dt} \langle \langle \hat{F} \rangle \rangle \equiv 0 , \quad (2.25)$$

d.h. im stationären Ensemble sind nicht nur die Dichtematrix, sondern auch Erwartungswerte von (nicht explizit zeitabhängigen) Operatoren zeitunabhängig.

2.2 Mikrokanonisches Ensemble

Wir betrachten ein **quasi-isoliertes System**, d.h. die Energie nehme Werte zwischen E und $E + \Delta E$ an, wobei $\Delta E / E \ll 1$. Die Dichtematrix des Systems sei **stationär**, d.h. Gl. (2.23) sei erfüllt. Da \hat{H} und $\hat{\rho}$ vertauschen, besitzen sie ein **gemeinsames System** von Eigenzuständen, z.B. die Energie-Eigenzustände $|E_n\rangle$ zum Hamilton-Operator,

$$\hat{H} |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle , \quad \langle E_n | E_m \rangle = \delta_{nm} , \quad \langle E_n | \hat{H} | E_m \rangle = E_n \delta_{nm} . \quad (2.26)$$

Für die Dichtematrix gilt dann entsprechend

$$\hat{\rho} |E_n\rangle = p_n |E_n\rangle , \quad \langle E_n | \hat{\rho} | E_m \rangle = p_n \delta_{nm} . \quad (2.27)$$

Allerdings sind aufgrund der Quasi-Isoliertheit des Systems lediglich Energie-Eigenzustände zwischen E und $E + \Delta E$ erlaubt,

$$E \leq E_n \leq E + \Delta E .$$

Wir nehmen an, dass alle Energiezustände E_n in diesem Energieintervall **mit gleicher Wahrscheinlichkeit** besetzt sind, also

$$p_n = \begin{cases} c = \text{const.}, & E_n \in [E, E + \Delta E], \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.28)$$

Den Wert der Konstanten bestimmen wir aus der Spurbedingung (2.12). Zunächst gilt

$$\hat{\rho} = \sum'_m c |E_m\rangle\langle E_m|, \quad (2.29)$$

wobei der Strich an der Summe andeutet, dass lediglich über Energien E_m im Intervall $[E, E + \Delta E]$ summiert wird. Wir definieren die **Zahl der Energie-Eigenzustände** in der quantenmechanischen Energieschale der Dicke ΔE als 6.12.2011

$$D(E, V, N) \equiv \text{Tr} \left(\sum'_m |E_m\rangle\langle E_m| \right). \quad (2.30)$$

Benutzen wir Energie-Eigenzustände zur Berechnung der Spur, so kann man diesen Ausdruck auch schreiben als

$$\begin{aligned} D(E, V, N) &= \sum_n \langle E_n | \sum'_m |E_m\rangle\langle E_m| E_n \rangle = \sum_n \langle E_n | \sum'_m |E_m\rangle \delta_{nm} \\ &= \sum'_m \langle E_m | E_m \rangle = \sum'_m. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Dies rechtfertigt die Interpretation von $D(E, V, N)$ als Zahl der Energiezustände in der Energieschale. Es folgt wegen

$$1 \equiv \text{Tr} \hat{\rho} = c \text{Tr} \left(\sum'_m |E_m\rangle\langle E_m| \right) = c D(E, V, N),$$

dass

$$c = \frac{1}{D(E, V, N)}, \quad (2.32)$$

und daher

$$\hat{\rho} = \frac{1}{D(E, V, N)} \sum'_m |E_m\rangle\langle E_m|. \quad (2.33)$$

Statistische Mittelwerte berechnen sich damit als

$$\langle\langle \hat{F} \rangle\rangle = \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{F}) = \frac{1}{D(E, V, N)} \text{Tr} \left(\sum'_m |E_m\rangle\langle E_m| \hat{F} \right). \quad (2.34)$$

Beispiel: Energie

Es ist zweckmäßig, zur Berechnung der Spur Energie-Eigenzustände zu nehmen:

$$\begin{aligned}
\langle\langle\hat{H}\rangle\rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = \frac{1}{D(E, V, N)} \text{Tr}\left(\sum'_m |E_m\rangle\langle E_m| \hat{H}\right) \\
&= \frac{1}{D(E, V, N)} \sum_n \langle E_n| \sum'_m |E_m\rangle\langle E_m| \hat{H} |E_n\rangle \\
&= \frac{1}{D(E, V, N)} \sum_n \langle E_n| \sum'_m |E_m\rangle E_m \delta_{nm} \\
&= \frac{1}{D(E, V, N)} \sum'_m E_m .
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Weil aber $\Delta E \ll E$ ist, sind alle Energie-Eigenwerte E_m im Intervall $[E, E + \Delta E]$ ungefähr gleich groß,

$$\forall E_m \in [E, E + \Delta E] : E_m \simeq E .$$

Dann ist

$$\langle\langle\hat{H}\rangle\rangle \simeq \frac{E}{D(E, V, N)} \sum'_m \equiv \frac{E}{D(E, V, N)} D(E, V, N) \equiv E , \tag{2.36}$$

wie es sein muss.

Alle anderen thermodynamischen Variablen sind genauso definiert wie in der klassischen Statistischen Mechanik, nämlich als partielle Ableitungen der **Entropie**

$$S(E, V, N) \equiv k_B \ln D(E, V, N) . \tag{2.37}$$

Allerdings ist jetzt das Argument des Logarithmus durch die Zahl $D(E, V, N)$ der Energiezustände in der Energieschale gegeben, vgl. Gl. (2.30).

2.3 Kanonisches Ensemble

Gegeben seien zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 im **thermischen Gleichgewicht**, wobei Σ_2 ein **Wärmebad** für Σ_1 darstellen soll. Das Gesamtsystem $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ sei **isoliert**. Der Wärmeaustausch zwischen den Systemen sorgt dafür, dass lediglich die Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$ erhalten ist, nicht aber die Energien der einzelnen Systeme. Dagegen ändern sich die Volumina V_1, V_2 und Teilchenzahlen N_1, N_2 der einzelnen Systeme nicht, da sie nicht im mechanischen oder chemischen Kontakt miteinander stehen. (Anmerkung: dies ist die gleiche Situation, wie wir sie schon in Abb. 1.13 besprochen hatten.)

Um die **Dichtematrix** $\hat{\rho}_1$ für das System Σ_1 zu bestimmen, müssen wir die **Wahrscheinlichkeiten** p_m bestimmen, das System Σ_1 in einem seiner möglichen Energiezustände $|E_m\rangle_1$ zu finden. Wir nehmen zunächst an, das System Σ_1 befinde sich in diesem Energiezustand, d.h. $E_1 \equiv E_m$. Die Gesamtenergie des Systems ist dann $E = E_m + E_2$, d.h. $E_2 = E - E_m$. Für einen gegebenen Zustand $|E_m\rangle_1$ des Systems Σ_1 ist die **Zahl der Zustände**, die das **Gesamtsystem** Σ annehmen kann, identisch mit der Zahl der Zustände $D_2(E - E_m, V_2, N_2)$, die der **Rest des Systems**, also das **Wärmebad** Σ_2 ,

annehmen kann. Nach dem Postulat der gleichen “a priori”-Wahrscheinlichkeiten werden alle Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommen. Je **größer** $D_2(E - E_m, V_2, N_2)$ für gegebenes E_m ist, desto **wahrscheinlicher** ist es daher, dass das System Σ_1 im zugehörigen Zustand $|E_m\rangle_1$ anzutreffen ist. Also ist die **Wahrscheinlichkeit** p_m , das System Σ_1 im Energiezustand $|E_m\rangle_1$ anzutreffen, **proportional zur Zahl der Zustände des Wärmebads**,

$$\begin{aligned} p_m &\sim D_2(E - E_m, V_2, N_2) \equiv \exp [\ln D_2(E - E_m, V_2, N_2)] \\ &\simeq \exp \left[\ln D_2(E, V_2, N_2) - \frac{E_m}{k_B} \left. \frac{\partial S_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} \right] \\ &\simeq D_2(E, V_2, N_2) \exp \left(-\frac{E_m}{k_B T} \right) \sim e^{-\beta E_m}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

wobei wir die gleichen Schritte ausgeführt haben, die schon auf Gl. (1.135) geführt hatten. Also folgt für die Dichtematrix des Systems Σ_1 im kanonischen Ensemble

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_1 &\sim \sum_m e^{-\beta E_m} |E_m\rangle_{11} \langle E_m| \equiv \sum_m e^{-\beta \hat{H}_1} |E_m\rangle_{11} \langle E_m| \\ &\equiv e^{-\beta \hat{H}_1} \sum_m |E_m\rangle_{11} \langle E_m| \equiv e^{-\beta \hat{H}_1} \mathbb{1} \equiv e^{-\beta \hat{H}_1}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

wobei wir die Eigenwert-Gleichung und die Vollständigkeitsrelation (2.1) für die Energiezustände $|E_m\rangle_1$ benutzt haben. Normieren wir diesen Ausdruck entsprechend Gl. (2.12),

$$\text{Tr } \hat{\rho}_1 = 1,$$

und unterdrücken den Index 1, dann lautet der endgültige Ausdruck für die **Dichtematrix im kanonischen Ensemble**

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right)}. \quad (2.40)$$

Der Nenner ist natürlich identisch mit der **Zustandssumme des kanonischen Ensembles**,

$$Z(T, V, N) = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right), \quad (2.41)$$

so dass die Dichtematrix (2.40) auch in der Form

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z(T, V, N)} \quad (2.42)$$

geschrieben werden kann. In der **Energiedarstellung** lautet die Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \sum_m \langle E_m | e^{-\beta \hat{H}} | E_m \rangle = \sum_m e^{-\beta E_m}. \quad (2.43)$$

Statistische Mittelwerte berechnet man gemäß Gl. (2.10),

$$\langle \langle \hat{F} \rangle \rangle = \text{Tr} \left(\hat{\rho} \hat{F} \right) = \frac{1}{Z(T, V, N)} \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \hat{F} \right). \quad (2.44)$$

Beispiel: Mittlere Energie

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} &= \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = \frac{1}{Z(T, V, N)} \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{H}) = \frac{1}{Z(T, V, N)} \sum_m e^{-\beta E_m} E_m \\
&= \frac{1}{Z(T, V, N)} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} Z(T, V, N) \right)_{V, N} \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V, N) \Big|_{V, N}, \quad (2.45)
\end{aligned}$$

wie schon im klassischen Fall.

Alle thermodynamischen Größen ergeben sich wie im klassischen Fall aus der **freien Energie**

$$F(T, V, N) \equiv -k_B T \ln Z(T, V, N), \quad (2.46)$$

wobei jetzt allerdings der quantenmechanische Ausdruck (2.41) für die kanonische Zustandssumme zu benutzen ist.

2.4 Großkanonisches Ensemble

Wir betrachten zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 im **thermischen** und **chemischen Gleichgewicht**, wobei Σ_2 ein **Wärme- und Teilchenbad** für Σ_1 sein soll. Das Gesamtsystem $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ sei wieder **isoliert**. Der Wärme- und Teilchenaustausch zwischen den Systemen sorgt dafür, dass lediglich die Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$ und die Gesamtteilchenzahl $N = N_1 + N_2$ erhalten ist, nicht aber die Energien und Teilchenzahlen der einzelnen Systeme. Dagegen ändern sich die Volumina V_1, V_2 der einzelnen Systeme nicht, da sie nicht im mechanischen Kontakt miteinander stehen. (Anmerkung: dies ist die gleiche Situation, wie wir sie schon in Abb. 1.17 besprochen hatten.)

Wir nehmen an, dass der Hamilton-Operator \hat{H}_1 mit dem Teilchenzahl-Operator \hat{N}_1 kommutiert,

$$[\hat{H}_1, \hat{N}_1] = 0. \quad (2.47)$$

Dann können wir die für die Zustände des Systems Σ_1 **gemeinsame Eigenzustände** von \hat{H}_1 und \hat{N}_1 wählen,

$$\hat{H}_1 |E_m, N_1\rangle_1 = E_m |E_m, N_1\rangle_1, \quad (2.48)$$

$$\hat{N}_1 |E_m, N_1\rangle_1 = N_1 |E_m, N_1\rangle_1. \quad (2.49)$$

Das System Σ_1 befinde sich nun im Zustand $|E_m, N_1\rangle_1$. Die **Wahrscheinlichkeit** p_m , das System Σ_1 in diesem Zustand zu finden, ist – analog der Argumentation im vorangegangenen Kapitel – **proportional** zur **Zahl der Zustände**, die das System Σ_2 annehmen

kann,

$$\begin{aligned}
 p_m(N_1) &\sim D_2(E - E_m, V_2, N - N_1) \equiv \exp [\ln D_2(E - E_m, V_2, N - N_1)] \\
 &\simeq \exp \left[\ln D_2(E, V_2, N) - \frac{E_m}{k_B} \frac{\partial S_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E, N_2=N} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{N_1}{k_B} \frac{\partial S_2(E_2, V_2, N_2)}{\partial N_2} \Big|_{E_2=E, N_2=N} \right] \\
 &\simeq D_2(E, V_2, N) \exp \left(-\frac{E_m}{k_B T} + \frac{\mu N_1}{k_B T} \right) \sim e^{-\beta(E_m - \mu N_1)}. \quad (2.50)
 \end{aligned}$$

Damit wird die Dichtematrix des Systems Σ_1 im großkanonischen Ensemble

$$\begin{aligned}
 \hat{\rho}_1 &\sim \sum_{N_1} \sum_m e^{-\beta(E_m - \mu N_1)} |E_m, N_1\rangle_{11} \langle E_m, N_1| \\
 &\equiv \sum_{N_1} \sum_m e^{-\beta(\hat{H}_1 - \mu \hat{N}_1)} |E_m, N_1\rangle_{11} \langle E_m, N_1| \\
 &= e^{-\beta(\hat{H}_1 - \mu \hat{N}_1)} \sum_{N_1} \sum_m |E_m, N_1\rangle_{11} \langle E_m, N_1| \\
 &= e^{-\beta(\hat{H}_1 - \mu \hat{N}_1)} \mathbb{1} \equiv e^{-\beta(\hat{H}_1 - \mu \hat{N}_1)}. \quad (2.51)
 \end{aligned}$$

Normieren der Dichtematrix und Unterdrücken des Index 1 liefert das Ergebnis für die **Dichtematrix im großkanonischen Ensemble**,

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{\text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right]}. \quad (2.52)$$

Der Nenner ist die **großkanonische Zustandssumme**

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right], \quad (2.53)$$

so dass die Dichtematrix (2.52) auch als

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad (2.54)$$

geschrieben werden kann. In der Energie- und Teilchenzahldarstellung lautet die großkanonische Zustandssumme (2.53)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m \langle E_m, N | e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} | E_m, N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m e^{-\beta(E_m - \mu N)} \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N), \quad (2.55)
 \end{aligned}$$

wie schon im klassischen Fall. Statistische Mittelwerte werden wieder gemäß Gl. (2.10) berechnet,

$$\begin{aligned}
 \langle\langle \hat{F} \rangle\rangle &= \text{Tr} \left(\hat{\rho} \hat{F} \right) = \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{F} \right] \\
 &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m e^{-\beta(E_m - \mu N)} \langle E_m, N | \hat{F} | E_m, N \rangle \\
 &= \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) \langle\langle \hat{F} \rangle\rangle_{\text{KE}}, \tag{2.56}
 \end{aligned}$$

wobei $\langle\langle \hat{F} \rangle\rangle_{\text{KE}}$ der Statistische Mittelwert (2.44) im kanonischen Ensemble ist. Diese Gleichung hat große Ähnlichkeit mit Gl. (1.181) im klassischen Fall.

Alle thermodynamischen Größen lassen sich wie im klassischen Fall aus dem **großkanonischen Potential**

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \tag{2.57}$$

ableiten, wobei jetzt allerdings der quantenmechanische Ausdruck (2.53) für die großkanonische Zustandssumme einzusetzen ist.

2.5 Extremaleigenschaften thermodynamischer Potentiale

2.5.1 Entropie und Dichtematrix

Wir beweisen folgenden

Satz: Für die Entropie gilt im mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Ensemble

$$S = -k_B \langle\langle \ln \hat{\rho} \rangle\rangle = -k_B \text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) . \tag{2.58}$$

Beweis:

(i) **mikrokanonisches Ensemble:** Es gilt (vgl. Gl. (2.33))

$$\hat{\rho} = \frac{1}{D(E, V, N)} \sum_m' |E_m\rangle \langle E_m| .$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
 -k_B \langle\langle \ln \hat{\rho} \rangle\rangle &= -k_B \text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_n \langle E_n | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | E_n \rangle \\
 &= -\frac{k_B}{D(E, V, N)} \sum_n \sum_m' \langle E_n | E_m \rangle \langle E_m | \ln \hat{\rho} | E_n \rangle \\
 &= -\frac{k_B}{D(E, V, N)} \sum_n' \langle E_n | \ln \hat{\rho} | E_n \rangle . \tag{2.59}
 \end{aligned}$$

Der Logarithmus eines Operators ist durch seine Reihenentwicklung definiert. Wenn er auf Eigenzustände des Operators wirkt, kann man ihn durch den Logarithmus der entsprechenden Eigenwerte ersetzen,

$$\hat{F} |f_n\rangle = f_n |f_n\rangle \quad \Longrightarrow \quad \ln \hat{F} |f_n\rangle = \ln f_n |f_n\rangle .$$

In unserem Fall sind die Energiezustände $|E_n\rangle$ auch Eigenzustände der Dichtematrix, mit zugehörigen Eigenwerten p_n , vgl. Gl. (2.27). Die Wahrscheinlichkeiten p_n wiederum sind durch Gl. (2.28) gegeben, wobei die Konstante $c = 1/D(E, V, N)$, vgl. Gl. (2.32), so dass

$$\ln \hat{\rho} |E_n\rangle \equiv \ln \left[\frac{1}{D(E, V, N)} \right] |E_n\rangle , \quad E \leq E_n \leq E + \Delta E .$$

Damit wird aus Gl. (2.59)

$$\begin{aligned} -k_B \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle &= -\frac{k_B}{D(E, V, N)} \ln \left[\frac{1}{D(E, V, N)} \right] \sum_n \langle E_n | E_n \rangle \\ &= \frac{k_B}{D(E, V, N)} \ln D(E, V, N) D(E, V, N) \equiv k_B \ln D(E, V, N) , \end{aligned}$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile Gl. (2.31) benutzt haben. Gemäß Gl. (2.37) ist dies aber identisch mit der Entropie S im mikrokanonischen Ensemble, q.e.d.

(ii) **kanonisches Ensemble:** Es gilt (vgl. Gl. (2.40))

8.12.2011

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-\beta \hat{H}} \quad \Longrightarrow \quad \ln \hat{\rho} = -\beta \hat{H} - \ln Z(T, V, N) .$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} -k_B \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle &= -k_B \text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \left[-\beta \hat{H} - \ln Z(T, V, N) \right] \right\} \\ &= k_B [\beta \mathcal{E} + \ln Z(T, V, N)] , \end{aligned}$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Definition (2.45) der mittleren Energie und die Normierung (2.12) der Dichtematrix benutzt haben. Benutzen wir nun noch die Definition (2.46) der freien Energie im kanonischen Ensemble, erhalten wir

$$-k_B \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle = \frac{1}{T} (\mathcal{E} - F) \quad \Longleftrightarrow \quad F = \mathcal{E} + k_B T \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle . \quad (2.60)$$

Andererseits ist die freie Energie identisch mit der Legendre-Transformierten der inneren Energie, $F = E - T S$, vgl. Gl. (1.158). Der Vergleich mit Gl. (2.60) ergibt $S \equiv -k_B \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle$, q.e.d.

(iii) **großkanonisches Ensemble:** Es gilt (vgl. Gl. (2.52))

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad \Longrightarrow \quad \ln \hat{\rho} = -\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) - \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) .$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
 -k_B \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle &= -k_B \operatorname{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \\
 &= -k_B \operatorname{Tr} \left\{ \hat{\rho} \left[-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) - \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \right] \right\} \\
 &= k_B [\beta (\mathcal{E} - \mu \mathcal{N}) + \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)] , \tag{2.61}
 \end{aligned}$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Normierung (2.12) der Dichtematrix, sowie die Definition der mittleren Energie,

$$\mathcal{E} = \operatorname{Tr} (\hat{\rho} \hat{H}) = \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{H} \right] ,$$

und der mittleren Teilchenzahl,

$$\mathcal{N} = \operatorname{Tr} (\hat{\rho} \hat{N}) = \frac{1}{\mathcal{Z}(T, V, \mu)} \operatorname{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \hat{N} \right] ,$$

im großkanonischen Ensemble benutzt haben. Benutzen wir nun noch die Definition (2.57) des großkanonischen Potentials, erhalten wir aus Gl. (2.61)

$$-k_B \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle = \frac{1}{T} (\mathcal{E} - \mu \mathcal{N} - \Omega) \iff \Omega = \mathcal{E} - \mu \mathcal{N} + k_B T \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle .$$

Der Vergleich mit Gl. (1.193), also der Definition des großkanonischen Potentials als doppelte Legendre-Transformierte der inneren Energie, $\Omega = \mathcal{E} - \mu \mathcal{N} - T S$, ergibt wieder die Relation $S = -k_B \langle \langle \ln \hat{\rho} \rangle \rangle$, q.e.d.

2.5.2 Die Boltzmannsche H -Funktion

Es sei $\hat{\rho}$ die Dichtematrix eines Systems im **thermodynamischen Gleichgewicht**, d.h. im **kanonischen Ensemble** die eines Systems im **thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad**, oder im **großkanonischen Ensemble** die eines Systems im **thermischen und chemischen Gleichgewicht mit einem Wärme- und Teilchenbad**. Ferner sei $\hat{\rho}'$ die Dichtematrix eines Systems, welches sich in irgendeinem Zustand befindet, der **nicht** dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, $\hat{\rho}' \neq \hat{\rho}$. Es gilt

$$\hat{\rho} |\rho_n\rangle = \rho_n |\rho_n\rangle , \quad \hat{\rho}' |\rho'_n\rangle = \rho'_n |\rho'_n\rangle , \quad \operatorname{Tr} \hat{\rho} = \operatorname{Tr} \hat{\rho}' = 1 .$$

Wir definieren nun die sog. **Boltzmannsche H -Funktion** (sprich "Eta"-Funktion, nach dem griech. Großbuchstaben H) als

$$H = \operatorname{Tr} [\hat{\rho}' (\ln \hat{\rho} - \ln \hat{\rho}')] . \tag{2.62}$$

Behauptung: $H \leq 0$.

Beweis: Wir berechnen die Spur mit Hilfe einer Orthonormalbasis von Eigenzuständen $\{|\rho'_m\rangle\}$,

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_m [\langle \rho'_m | \hat{\rho}' \ln \hat{\rho} | \rho'_m \rangle - \langle \rho'_m | \hat{\rho}' \ln \hat{\rho}' | \rho'_m \rangle] = \sum_m \rho'_m [\langle \rho'_m | \ln \hat{\rho} | \rho'_m \rangle - \langle \rho'_m | \ln \hat{\rho}' | \rho'_m \rangle] \\
 &= \sum_m \rho'_m [\langle \rho'_m | \ln \hat{\rho} | \rho'_m \rangle - \ln \rho'_m \langle \rho'_m | \rho'_m \rangle] ,
 \end{aligned}$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass der Logarithmus eines Operators, angewandt auf einen seiner Eigenzustände, den Logarithmus des zugehörigen Eigenwerts ergibt. Um dies auch für den ersten Term anwenden zu können, müssen wir eine vollständige Eins von Eigenzuständen $|\rho_n\rangle$ einschieben,

$$\begin{aligned} H &= \sum_{m,n} \rho'_m [\langle \rho'_m | \ln \hat{\rho} | \rho_n \rangle \langle \rho_n | \rho'_m \rangle - \ln \rho'_m \langle \rho'_m | \rho_n \rangle \langle \rho_n | \rho'_m \rangle] \\ &= \sum_{m,n} \rho'_m (\ln \rho_n - \ln \rho'_m) |\langle \rho'_m | \rho_n \rangle|^2 = \sum_{m,n} \rho'_m \ln \frac{\rho_n}{\rho'_m} |\langle \rho'_m | \rho_n \rangle|^2 . \end{aligned}$$

Nun schätzen wir die rechte Seite nach oben ab. Es gilt

$$y - 1 \geq \ln y \quad \forall y \geq 0 ,$$

vgl. Abb. 2.1.

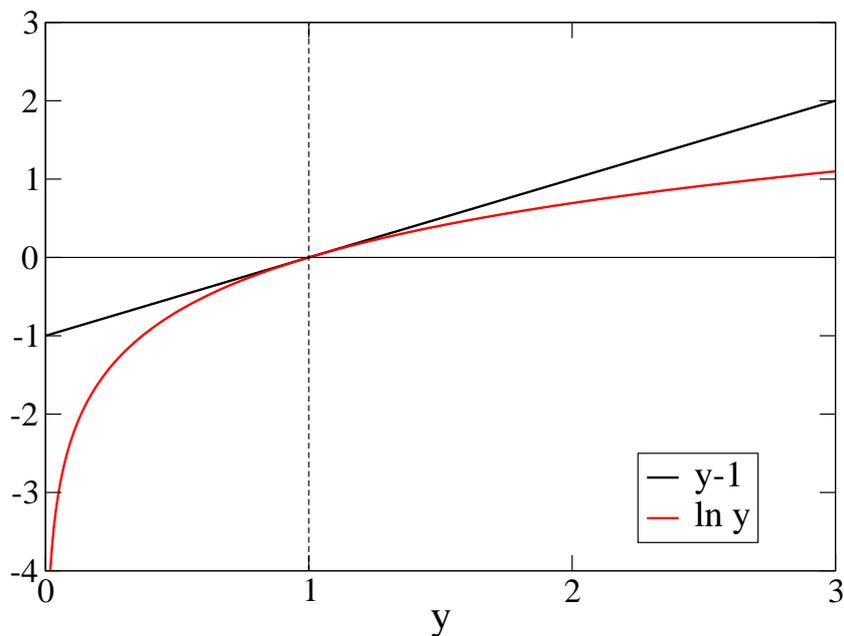


Abbildung 2.1: Zur Abschätzung der Boltzmannschen H -Funktion.

Also gilt

$$\begin{aligned} H &\leq \sum_{m,n} \rho'_m \left(\frac{\rho_n}{\rho'_m} - 1 \right) |\langle \rho'_m | \rho_n \rangle|^2 = \sum_{m,n} [\rho_n \langle \rho_n | \rho'_m \rangle \langle \rho'_m | \rho_n \rangle - \rho'_m \langle \rho'_m | \rho_n \rangle \langle \rho_n | \rho'_m \rangle] \\ &= \sum_n \langle \rho_n | \hat{\rho} | \rho_n \rangle - \sum_m \langle \rho'_m | \hat{\rho}' | \rho'_m \rangle \equiv \text{Tr } \hat{\rho} - \text{Tr } \hat{\rho}' \equiv 0 , \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

2.5.3 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Mit Hilfe der Boltzmannschen H -Funktion lässt sich sehr leicht der zweite Hauptsatz der Thermodynamik beweisen, nämlich dass die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht ein Maximum annehmen muss. Diese Überlegung, die streng im mikrokanonischen Ensemble gilt, lässt sich auch auf die freie Energie im kanonischen und das großkanonische Potential im großkanonischen Ensemble übertragen. Wir betrachten die drei Fälle im einzelnen:

(i) **Entropie:**

Wir betrachten zunächst ein **mikrokanonisches Ensemble**. Basierend auf der im vorangegangenen Abschnitt benutzten Notation ist die **Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht**

$$S = -k_B \operatorname{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

und die Entropie in einem Zustand, der **nicht** dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht,

$$S' = -k_B \operatorname{Tr} (\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}') . \quad (2.63)$$

Damit lässt sich die Boltzmannsche H -Funktion (2.62) schreiben als

$$\begin{aligned} H &= \operatorname{Tr} [\hat{\rho}' (\ln \hat{\rho} - \ln \hat{\rho}')] = \operatorname{Tr} (\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) + \frac{S'}{k_B} \\ &= \sum_n \langle \rho_n | \hat{\rho}' \ln \hat{\rho} | \rho_n \rangle + \frac{S'}{k_B} = \sum_n ' \ln \left[\frac{1}{D(E, V, N)} \right] \langle \rho_n | \hat{\rho}' | \rho_n \rangle + \frac{S'}{k_B} \\ &= -\ln D(E, V, N) \sum_n ' \langle \rho_n | \hat{\rho}' | \rho_n \rangle + \frac{S'}{k_B} = -\ln D(E, V, N) \operatorname{Tr} \hat{\rho}' + \frac{S'}{k_B} \\ &\equiv -\frac{S - S'}{k_B} \leq 0 , \end{aligned}$$

wobei wir die Dichtematrix (2.33) im mikrokanonischen Ensemble benutzt haben. Also ist

$$S' \leq S \quad \text{bzw.} \quad dS \geq 0 . \quad (2.64)$$

Dies ist der **zweite Hauptsatz der Thermodynamik: die Entropie nimmt bei allen Prozessen, die ins thermodynamische Gleichgewicht führen, zu und dort entsprechend ein Maximum an.**

(ii) **Freie Energie:**

Wir betrachten nun ein **kanonisches Ensemble**, für das die Dichtematrix durch Gl. (2.40) gegeben ist. Mit der Tatsache, dass Gl. (2.63) in jedem Ensemble gilt,

berechnen wir

$$\begin{aligned}
 H &= \text{Tr} [\hat{\rho}' (\ln \hat{\rho} - \ln \hat{\rho}')] = \text{Tr} (\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) + \frac{S'}{k_B} \\
 &= \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}' \left[-\beta \hat{H} - \ln Z(T, V, N) \right] \right\} + \frac{S'}{k_B} \\
 &= -\beta \text{Tr} (\hat{\rho}' \hat{H}) - \ln Z(T, V, N) \text{Tr} \hat{\rho}' + \frac{S'}{k_B} \\
 &= -\beta \mathcal{E}' - \ln Z(T, V, N) + \frac{S'}{k_B} = \beta (F - \mathcal{E}' + T S') \equiv \beta (F - F') \leq 0,
 \end{aligned}$$

wobei $\mathcal{E}' \equiv \text{Tr}(\hat{\rho}' \hat{H})$ die mittlere innere Energie des Nichtgleichgewichtszustands und $F' = \mathcal{E}' - T S'$ dessen freie Energie ist. Also folgt

$$F \leq F' \quad \text{bzw.} \quad dF \leq 0, \quad (2.65)$$

die **freie Energie nimmt bei allen Prozessen, die in einem System bei vorgegebenem T , V und N ablaufen können, ab** und führen dementsprechend zu einem **Minimum** der freien Energie.

(iii) **Großkanonisches Potential:**

Wir betrachten zum Schluss noch ein **großkanonisches Ensemble**, für das die Dichtematrix durch Gl. (2.52) gegeben ist. Mit der Tatsache, dass Gl. (2.63) in jedem Ensemble gilt, berechnen wir

$$\begin{aligned}
 H &= \text{Tr} [\hat{\rho}' (\ln \hat{\rho} - \ln \hat{\rho}')] = \text{Tr} (\hat{\rho}' \ln \hat{\rho}) + \frac{S'}{k_B} \\
 &= \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}' \left[-\beta (\hat{H} - \mu \hat{N}) - \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \right] \right\} + \frac{S'}{k_B} \\
 &= -\beta \text{Tr} (\hat{\rho}' \hat{H}) + \beta \mu \text{Tr} (\hat{\rho}' \hat{N}) - \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \text{Tr} \hat{\rho}' + \frac{S'}{k_B} \\
 &= -\beta (\mathcal{E}' - \mu \mathcal{N}') - \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) + \frac{S'}{k_B} = \beta (\Omega - \mathcal{E}' + \mu \mathcal{N}' + T S') \\
 &\equiv \beta (\Omega - \Omega') \leq 0,
 \end{aligned}$$

wobei $\mathcal{N}' \equiv \text{Tr}(\hat{\rho}' \hat{N})$ die mittlere Teilchenzahl des Nichtgleichgewichtszustands und $\Omega' = \mathcal{E}' - T S' - \mu \mathcal{N}'$ dessen großkanonisches Potential ist. Also folgt

$$\Omega \leq \Omega' \quad \text{bzw.} \quad d\Omega \leq 0, \quad (2.66)$$

das **großkanonische Potential nimmt bei allen Prozessen, die bei vorgegebenem T , V und μ ablaufen können, ab** und führen dementsprechend zu einem **Minimum** des großkanonischen Potentials.

2.6 Näherungsverfahren

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit quantenmechanischen bzw. quantenstatistischen Näherungsverfahren. Wir machen zunächst einen **Exkurs** in die **quantenmechanische Störungstheorie** für stationäre Zustände und für zeitabhängige Prozesse (ein Thema, welches eigentlich in die Vorlesung “Theoretische Physik VI: Quantenmechanik II” gehört, welches wir hier aber vorab behandeln). Unter Ausnutzung einer wichtigen Analogierelation, welche Zeiten t und inverse Temperaturen β miteinander verknüpft, betrachten wir sodann ein quantenstatistisches System im thermodynamischen Gleichgewicht und berechnen **störungstheoretische Korrekturen** zu dessen Zustandssumme.

2.6.1 Zeitunabhängige (Schrödingersche) Störungstheorie

Wir betrachten ein quantenmechanisches System, welches durch den **nicht explizit zeitabhängigen** Hamilton-Operator \hat{H} beschrieben wird, $\partial\hat{H}/\partial t \equiv 0$. Dieser habe die Eigenzustände $|E_n\rangle$ mit zugehörigen Eigenwerten E_n ,

$$\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle. \quad (2.67)$$

Die Lösung dieser Eigenwertgleichung ist i.a. äußerst kompliziert (vgl. die Diskussion des Wasserstoffatoms in der Vorlesung “Quantenmechanik I”). Die Situation vereinfacht sich jedoch erheblich, wenn der Hamilton-Operator von der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (2.68)$$

ist, wobei \hat{H}_0 der Hamilton-Operator eines Systems ist, für das die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_0|E_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|E_n^{(0)}\rangle \quad (2.69)$$

bereits gelöst wurde, also die Eigenwerte $E_n^{(0)}$ und die Eigenzustände $|E_n^{(0)}\rangle$ bekannt sind, und \hat{H}_1 eine **kleine Störung** des durch \hat{H}_0 beschriebenen Systems darstellt. Wir nehmen o.B.d.A. an, dass die Eigenzustände $|E_n^{(0)}\rangle$ eine Orthonormalbasis des Hilbertraums bilden,

$$\langle E_m^{(0)}|E_n^{(0)}\rangle = \delta(n, m), \quad \sum_n |E_n^{(0)}\rangle\langle E_n^{(0)}| = \mathbb{1}.$$

Nun führen wir einen Parameter $\lambda \in [0, 1]$ ein und definieren

$$\hat{H}(\lambda) \equiv \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1. \quad (2.70)$$

Formal suchen wir die Lösungen des Eigenwertproblems

$$\hat{H}(\lambda)|E_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|E_n(\lambda)\rangle. \quad (2.71)$$

Offenbar ist

$$\hat{H}(0) \equiv \hat{H}_0, \quad E_n(0) \equiv E_n^{(0)}, \quad |E_n(0)\rangle \equiv |E_n^{(0)}\rangle, \quad (2.72)$$

und

$$\hat{H}(1) \equiv \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad E_n(1) \equiv E_n, \quad |E_n(1)\rangle \equiv |E_n\rangle, \quad (2.73)$$

Das Ziel wird es sein, die Zustände $|E_n(\lambda)\rangle$ und die zugehörigen Energien $E_n(\lambda)$ als Potenzreihe in λ darzustellen und zum Schluss $\lambda \rightarrow 1$ gehen zu lassen.

Für das weitere unterscheiden wir den Fall, in dem $|E_n^{(0)}\rangle$ ein **nicht entarteter** Zustand ist, und den Fall, in dem $|E_n^{(0)}\rangle$ **entartet** ist. Wir betrachten zunächst die

Störung eines nicht entarteten Energieniveaus

Der Zustand $|E_n^{(0)}\rangle$ sei nicht entartet. Außerdem nehmen wir der Einfachheit halber an, dass es ein Zustand aus dem **diskreten** Teil des Spektrums von \hat{H}_0 ist (andernfalls können wir durch Bildung von Weylschen Eigendifferentialen, vgl. Abschnitt 3.1.3 der Vorlesung "Quantenmechanik I", immer einen diskreten Zustand konstruieren). Ferner können wir durch eine geeignete Wahl der **Normierung** des Zustands $|E_n(\lambda)\rangle$ erreichen, dass

$$\langle E_n^{(0)} | E_n(\lambda) \rangle \equiv 1 . \quad (2.74)$$

Wir entwickeln die Energien $E_n(\lambda)$ und die Zustände $|E_n(\lambda)\rangle$ in **Potenzreihen** in λ ,

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \equiv \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j E_n^{(j)} , \quad (2.75)$$

$$|E_n(\lambda)\rangle = |E_n^{(0)}\rangle + \lambda |E_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |E_n^{(2)}\rangle + \dots \equiv \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j |E_n^{(j)}\rangle . \quad (2.76)$$

Wegen der Normierung $\langle E_n^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle \equiv 1$ der ungestörten Zustände und Gl. (2.74) folgt, wenn den quantenmechanischen Überlapp von Gl. (2.76) mit $\langle E_n^{(0)} |$ bilden

$$0 = \lambda \langle E_n^{(0)} | E_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle E_n^{(0)} | E_n^{(2)} \rangle + \dots \equiv \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \langle E_n^{(0)} | E_n^{(j)} \rangle .$$

Da λ beliebig ist, müssen alle Koeffizienten in der Summe verschwinden, d.h.

$$\langle E_n^{(0)} | E_n^{(j)} \rangle \equiv \delta_{0j} . \quad (2.77)$$

Wir setzen nun die Potenzreihenentwicklungen (2.75) und (2.76) in die exakte Schrödinger-Gleichung (2.71) ein und sortieren linke und rechte Seite nach Potenzen von λ , 13.12.2011

$$\begin{aligned} \hat{H}(\lambda) |E_n(\lambda)\rangle &= E_n(\lambda) |E_n(\lambda)\rangle \\ \iff \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \right) \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j |E_n^{(j)}\rangle &= \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j |E_n^{(j)}\rangle \\ \iff \hat{H}_0 |E_n^{(0)}\rangle + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \left(\hat{H}_0 |E_n^{(j)}\rangle + \hat{H}_1 |E_n^{(j-1)}\rangle \right) &= E_n^{(0)} |E_n^{(0)}\rangle \\ &+ \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \left(\sum_{i=0}^j E_n^{(i)} |E_n^{(j-i)}\rangle \right) , \end{aligned} \quad (2.78)$$

wobei wir auf der rechten Seite die aus der Analysis I bekannte Formel für das **Cauchy-Produkt** von Reihen benutzt haben,

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i \sum_{j=0}^{\infty} b_j = \sum_{j=0}^{\infty} c_j , \quad \text{mit} \quad c_j = \sum_{i=0}^j a_{j-i} b_i .$$

Gleichung (2.78) läßt sich nun **Ordnung für Ordnung in λ** lösen, d.h. wir müssen in dieser Gleichung den Koeffizienten einer gegebenen Potenz λ^p auf der linken Seite der Gleichung mit dem auf der rechten Seite gleichsetzen. In **nullter Ordnung Störungstheorie**, d.h. in der Ordnung λ^0 erhalten wir aus Gl. (2.78)

$$\hat{H}_0 |E_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |E_n^{(0)}\rangle .$$

Dies ist aber das ungestörte Problem, dessen Lösung als bekannt vorausgesetzt worden war. In **pter Ordnung Störungstheorie**, d.h. in der Ordnung λ^p , $p \geq 1$, erhalten wir aus Gl. (2.78)

$$\hat{H}_0 |E_n^{(p)}\rangle + \hat{H}_1 |E_n^{(p-1)}\rangle = \sum_{i=0}^p E_n^{(i)} |E_n^{(j-i)}\rangle . \quad (2.79)$$

Multiplizieren wir diese Gleichung von links mit $\langle E_n^{(0)}|$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle E_n^{(0)}|\hat{H}_0 |E_n^{(p)}\rangle + \langle E_n^{(0)}|\hat{H}_1 |E_n^{(p-1)}\rangle &= \sum_{i=0}^p E_n^{(i)} \langle E_n^{(0)}|E_n^{(p-i)}\rangle \\ \iff E_n^{(0)} \delta_{0p} + \langle E_n^{(0)}|\hat{H}_1 |E_n^{(p-1)}\rangle &= \sum_{i=0}^p E_n^{(i)} \delta_{0,p-i} \\ \iff \langle E_n^{(0)}|\hat{H}_1 |E_n^{(p-1)}\rangle &= E_n^{(p)} , \end{aligned} \quad (2.80)$$

wobei wir Gl. (2.77) und $\delta_{0,p-i} \equiv \delta_{i,p}$ benutzt haben. Gleichung (2.80) bestimmt die **Energiekorrektur pter Ordnung $E_n^{(p)}$** ; sie ist identisch mit dem auf der linken Seite aufgeführten Matrixelement der Störung \hat{H}_1 .

Desweiteren multiplizieren wir Gl. (2.79) von links mit $\langle E_m^{(0)}|$, $m \neq n$. Dies ergibt

$$\begin{aligned} \langle E_m^{(0)}|\hat{H}_0 |E_n^{(p)}\rangle + \langle E_m^{(0)}|\hat{H}_1 |E_n^{(p-1)}\rangle &= \sum_{i=0}^p E_n^{(i)} \langle E_m^{(0)}|E_n^{(p-i)}\rangle \\ &= E_n^{(0)} \langle E_m^{(0)}|E_n^{(p)}\rangle + \sum_{i=1}^p E_n^{(i)} \langle E_m^{(0)}|E_n^{(p-i)}\rangle \\ \iff \langle E_m^{(0)}|\hat{H}_0 - E_n^{(0)}|E_n^{(p)}\rangle &= -\langle E_m^{(0)}|\hat{H}_1 |E_n^{(p-1)}\rangle + \sum_{i=1}^p E_n^{(i)} \langle E_m^{(0)}|E_n^{(p-i)}\rangle \\ \iff (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\langle E_m^{(0)}|E_n^{(p)}\rangle &= -\langle E_m^{(0)}|\hat{H}_1 |E_n^{(p-1)}\rangle + \sum_{i=1}^p E_n^{(i)} \langle E_m^{(0)}|E_n^{(p-i)}\rangle . \end{aligned}$$

Da die Energiezustände nach Voraussetzung **nicht entartet** sind, gilt $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ (da nach Voraussetzung $m \neq n$), und wir erhalten

$$\langle E_m^{(0)}|E_n^{(p)}\rangle = \frac{\langle E_m^{(0)}|\hat{H}_1 |E_n^{(p-1)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \sum_{i=1}^p E_n^{(i)} \frac{\langle E_m^{(0)}|E_n^{(p-i)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} . \quad (2.81)$$

Die ungestörten Eigenzustände sind vollständig, d.h.

$$|E_n^{(p)}\rangle = \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \langle E_m^{(0)}|E_n^{(p)}\rangle = \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \langle E_m^{(0)}|E_n^{(p)}\rangle ,$$

wobei der Term $m = n$ im Summenintegral aufgrund von Gl. (2.77) verschwindet. Die Entwicklungskoeffizienten auf der rechten Seite sind aber gerade durch Gl. (2.81) gegeben. Also erhalten wir für die **Zustandskorrektur pter Ordnung $|E_n^{(p)}\rangle$**

$$|E_n^{(p)}\rangle = \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(p-1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \sum_{i=1}^p E_n^{(i)} \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | E_n^{(p-i)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.82)$$

Am zweiten Term erkennen wir, dass die Korrektur pter Ordnung von allen Zustandskorrekturen niedrigerer Ordnung ($p-1, p-2, \dots, 0$) abhängt. Also muss man das Problem **sukzessive**, d.h. Ordnung für Ordnung in p lösen.

In **erster Ordnung, $p = 1$** , erhalten wir aus Gl. (2.80) die Energiekorrektur

$$E_n^{(1)} = \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(0)} \rangle,$$

und aus Gl. (2.82) die Zustandskorrektur

$$\begin{aligned} |E_n^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &\equiv \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \end{aligned} \quad (2.83)$$

da der zweite Term auf der rechten Seite aufgrund der Orthonormalität der ungestörten Eigenzustände verschwindet, $\langle E_m^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle \equiv 0$ für $m \neq n$.

In **zweiter Ordnung, $p = 2$** , erhalten wir aus den Gln. (2.80) und (2.83) die Energiekorrektur

$$E_n^{(2)} = \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1 | E_m^{(0)} \rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1 | E_m^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Für die Zustandskorrektur berechnen wir aus Gl. (2.82)

$$|E_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(1)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \sum_{i=1}^2 E_n^{(i)} \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | E_n^{(2-i)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.84)$$

In der zweiten Summe trägt aber aufgrund der Orthonormalität der ungestörten Eigenzustände nur der Term für $i = 1$ bei. Also benötigen wir dort den Überlapp

$$\langle E_m^{(0)} | E_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E_n^{(1)} \frac{\langle E_m^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \equiv \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

wobei wir Gl. (2.81) für $p = 1$ und wiederum die Orthonormalität der ungestörten Zustände benutzt haben. Eingesetzt in Gl. (2.84) ergibt sich unter Benutzung der Zustandskorrektur erster Ordnung, Gl. (2.83),

$$\begin{aligned} |E_n^{(2)}\rangle &= \sum_{m \neq n} \sum_{r \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_r^{(0)} \rangle \langle E_r^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_r^{(0)})} \\ &\quad - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} |E_m^{(0)}\rangle \frac{\langle E_m^{(0)} | \hat{H}_1 | E_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Entsprechend kann man Korrekturen höherer Ordnung berechnen.

Wir betrachten nun den Fall der

Störung eines entarteten Energieniveaus

Im Falle einer Entartung von Energieniveaus können die Energienenner $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ in den bislang abgeleiteten Ausdrücke für entartete Niveaus n, m divergieren. Also müssen die bisherigen Überlegungen erweitert werden.

Wir nehmen an, der (eigentliche) Hilbertraum-Zustand $|E_n^{(0)}\rangle$ sei g_n -fach entartet, d.h. es gibt einen g_n -dimensionalen Unterraum von Zuständen $|E_{n\alpha}^{(0)}\rangle$, die alle dieselbe Energie $E_n^{(0)}$ besitzen,

$$\hat{H}_0 |E_{n\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |E_{n\alpha}^{(0)}\rangle, \quad \alpha = 1, \dots, g_n.$$

Die $|E_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ sollen eine **Orthonormalbasis** dieses g_n -dimensionalen Unterraums bilden, d.h.

$$\langle E_{n\alpha}^{(0)} | E_{n\beta}^{(0)} \rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.86)$$

Der Zustand $|E_n^{(0)}\rangle$ ist dann eine Linearkombination der Gestalt

$$|E_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_\alpha |E_{n\alpha}^{(0)}\rangle. \quad (2.87)$$

Nach wie vor gilt Gl. (2.79), also in erster Ordnung Störungstheorie

$$\hat{H}_0 |E_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |E_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |E_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |E_n^{(0)}\rangle,$$

woraus mit Gl. (2.87) folgt

$$-\left(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right) |E_n^{(1)}\rangle = \left(\hat{H}_1 - E_n^{(1)}\right) |E_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_\alpha \left(\hat{H}_1 - E_n^{(1)}\right) |E_{n\alpha}^{(0)}\rangle.$$

Multiplikation von links mit $\langle E_{n\beta}^{(0)}|$ liefert mit Gl. (2.86)

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_\alpha \langle E_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}_1 - E_n^{(1)} | E_{n\alpha}^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_\alpha \left[\langle E_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}_1 | E_{n\alpha}^{(0)} \rangle - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha} \right] \\ &= \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_\alpha \left[H_{1n}^{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha} \right]. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Dies ist ein lineares, homogenes Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten c_α . Nichttriviale Lösungen erfordern das Verschwinden der Koeffizientendeterminante,

$$\det \left(H_{1n}^{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha} \right) = 0.$$

Dies ist ein Polynom g_n -ten Grades in $E_n^{(1)}$, mit i.a. g_n Lösungen $E_{nx}^{(1)}$, $x = 1, \dots, g_n$. Die Lösungen können alle identisch, zum Teil identisch, oder vollständig verschieden voneinander sein. Im letzten Fall wird die Entartung des ungestörten Energieniveaus $|E_n^{(0)}\rangle$ durch die Störung \hat{H}_1 vollständig aufgehoben, vgl. Abb. 2.2.

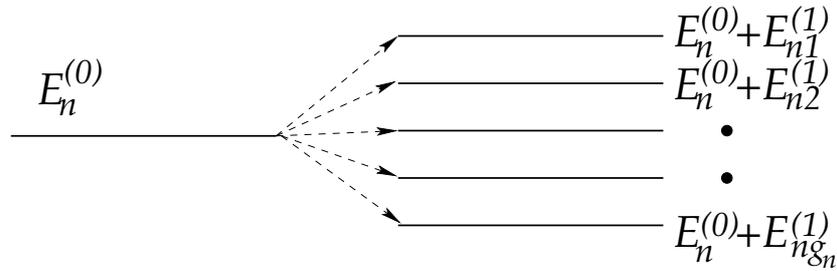


Abbildung 2.2: Zur Aufhebung der Entartung eines Energieniveaus durch eine Störung \hat{H}_1 .

Nachdem die Energien $E_{nx}^{(1)}$ bekannt sind, kann man für jedes $E_{nx}^{(1)}$ durch Einsetzen in das (g_n -dimensionale) Gleichungssystem (2.88) (da $\beta = 1, \dots, g_n$) die **korrekten** Entwicklungskoeffizienten $c_{\alpha x}$ bestimmen. Die **korrekten** Zustände nullter Ordnung sind dann

$$|E_{nx}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_{\alpha x} |E_{n\alpha}^{(0)}\rangle .$$

Gleichung (2.88) stellt auch eine **Eigenwert-Gleichung** für den Störoperator \hat{H}_1 dar. Die zugehörigen **Eigenwerte** sind die Energien $E_{nx}^{(1)}$ und die zugehörigen Eigenzustände sind die $|E_{nx}^{(0)}\rangle$. Diese Eigenzustände können als orthonormiert betrachtet werden,

$$\langle E_{nx}^{(0)} | E_{ny}^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha \text{ beta}=1}^{g_n} c_{\alpha x}^* c_{\beta y} \langle E_{n\alpha}^{(0)} | E_{n\beta}^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_{\alpha x}^* c_{\alpha y} \equiv \delta_{xy} .$$

In den korrekten Eigenzuständen ist der Störoperator \hat{H}_1 natürlich diagonal,

$$\langle E_{nx}^{(0)} | \hat{H}_1 | E_{ny}^{(0)} \rangle = E_{nx}^{(1)} \delta_{xy} .$$

In erster Ordnung Störungstheorie haben wir bislang die erste Ordnung in der Korrektur des Energie-Eigenwertes $E_n^{(0)}$ gefunden,

$$E_{nx} = E_n^{(0)} + E_{nx}^{(1)} , \quad x = 1, \dots, g_n .$$

Zur Bestimmung der Zustandskorrektur $|E_{nx}^{(1)}\rangle$ und der Korrekturen von höherer Ordnung zur Energie bzw. zum Zustand verweisen wir auf die Literatur [2].

2.6.2 Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Wir betrachten nun den Fall, dass der Hamilton-Operator $\hat{H}(t)$ **explizit zeitabhängig** ist, $\partial \hat{H} / \partial t \neq 0$. Das quantenmechanische System wird dann durch die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.89)$$

beschrieben. Dieses Problem ist in voller Allgemeinheit nicht und selbst in Spezialfällen nur unter größten Schwierigkeiten lösbar. Falls sich der Hamilton-Operator aber in folgender Form schreiben läßt,

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) , \quad (2.90)$$

mit einem **zeitunabhängigen** Anteil \hat{H}_0 und einem **explizit zeitabhängigen** Anteil $\hat{H}_1(t)$, der eine **kleine Störung** darstellen soll, dann läßt sich wiederum ein störungstheoretisches Verfahren zur Lösung anwenden.

Wir nehmen wieder an, dass die Lösung des zeitunabhängigen, **ungestörten** Problems

$$\hat{H}_0 |E_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |E_n^{(0)}\rangle$$

bekannt sei, d.h. wir kennen die Energie-Eigenwerte $E_n^{(0)}$ und die Orthonormalbasis der Eigenzustände $|E_n^{(0)}\rangle$ von \hat{H}_0 ,

$$\langle E_n^{(0)} | E_m^{(0)} \rangle = \delta(n, m) , \quad \sum_m |E_m^{(0)}\rangle \langle E_m^{(0)}| = \mathbf{1} . \quad (2.91)$$

Im Schrödinger-Bild ist die **Zeitentwicklung** der Eigenzustände $|E_n^{(0)}\rangle \equiv |E_n^{(0)}(0)\rangle$ von \hat{H}_0 denkbar einfach (vgl. Gl. (3.100) der Vorlesung "Quantenmechanik I")

$$\begin{aligned} |E_n^{(0)}(t)\rangle &= e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |E_n^{(0)}(0)\rangle = e^{-iE_n^{(0)} t/\hbar} |E_n^{(0)}(0)\rangle \equiv e^{-iE_n^{(0)} t/\hbar} |E_n^{(0)}\rangle , \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |E_n^{(0)}(t)\rangle &= \hat{H}_0 |E_n^{(0)}(t)\rangle \equiv E_n^{(0)} |E_n^{(0)}(t)\rangle , \end{aligned} \quad (2.92)$$

Die Vollständigkeits- und Orthonormalitätsrelation (2.91) lauten für die zeitabhängigen Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} \langle E_n^{(0)}(t) | E_m^{(0)}(t) \rangle &= e^{i(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})t/\hbar} \delta(n, m) \equiv \delta(n, m) , \\ \sum_m |E_m^{(0)}(t)\rangle \langle E_m^{(0)}(t)| &= \sum_m e^{-i(E_m^{(0)} - E_m^{(0)})t/\hbar} |E_m^{(0)}\rangle \langle E_m^{(0)}| = \sum_m |E_m^{(0)}\rangle \langle E_m^{(0)}| = \mathbf{1} , \end{aligned} \quad (2.93)$$

bleiben also unverändert. Wir können jeden beliebigen Zustand $|\psi(t)\rangle$ nach den zeitabhängigen Eigenfunktionen $|E_n^{(0)}(t)\rangle$ von \hat{H}_0 entwickeln,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m a_m(t) |E_m^{(0)}(t)\rangle .$$

Dies gilt auch für die Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.89),

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_m a_m(t) |E_m^{(0)}(t)\rangle \\ &= \sum_m \left[i\hbar \frac{\partial a_m(t)}{\partial t} |E_m^{(0)}(t)\rangle + a_m(t) E_m^{(0)} |E_m^{(0)}(t)\rangle \right] \\ &= \left[\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \right] |\psi(t)\rangle = \sum_m a_m(t) \left[\hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \right] |E_m^{(0)}(t)\rangle \\ &= \sum_m a_m(t) \left[E_m^{(0)} + \hat{H}_1(t) \right] |E_m^{(0)}(t)\rangle , \end{aligned}$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile Gl. (2.92) benutzt haben. Multiplizieren wir von links mit $\langle E_n^{(0)}(t) |$, so erhalten wir aufgrund der Orthonormalitätsrelation (2.93)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} + a_n(t) E_n^{(0)} &= \sum_m^f a_m(t) \left[E_m^{(0)} \delta(n, m) + \langle E_n^{(0)}(t) | \hat{H}_1(t) | E_m^{(0)}(t) \rangle \right] \\ \iff i\hbar \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} &= \sum_m^f a_m(t) \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1(t) | E_m^{(0)} \rangle e^{-i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar}. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Dies ist ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen erster Ordnung in der Zeit für die Entwicklungskoeffizienten $a_n(t)$, welches man unter Vorgabe der Anfangsbedingung

$$|\psi(0)\rangle = \sum_m^f a_m(0) |E_m^{(0)}\rangle \iff a_n(0) = \langle E_n^{(0)} | \psi(0) \rangle$$

lösen kann. Dies geht i.a. nur numerisch, aber in Störungsrechnung auch analytisch.

Dazu multiplizieren wir wieder $\hat{H}_1(t)$ in Gl. (2.90) mit einem Parameter $\lambda \in [0, 1]$. Außerdem nehmen wir an, dass die Störung erst zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet wird,

$$\lambda \hat{H}_1(t) = 0 \quad \text{für } t \leq 0.$$

Ferner soll sich das System für $t \leq 0$ in einem **Eigenzustand** zu \hat{H}_0 , z.B. $|E_k^{(0)}\rangle$, befunden haben, also

$$|\psi(0)\rangle = |E_k^{(0)}\rangle, \quad a_n(0) = \delta(n, k).$$

Die zeitabhängige Störung $\lambda \hat{H}_1(t)$ sorgt dann dafür, dass dem Zustand $|E_k^{(0)}\rangle$ im Laufe der Zeit andere Zustände $|E_n^{(0)}\rangle$, $n \neq k$, beigemischt werden. Die Beimischung läßt sich in Störungsrechnung Ordnung für Ordnung in λ berechnen.

Wir entwickeln die Entwicklungskoeffizienten $a_m(t)$ in eine Potenzreihe in λ ,

$$a_m(t) = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j a_m^{(j)}(t),$$

und setzen dies zusammen mit der Ersetzung $\hat{H}_1(t) \rightarrow \lambda \hat{H}_1(t)$ in Gl. (2.94) ein,

$$\sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j i\hbar \frac{\partial a_n^{(j)}(t)}{\partial t} = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^{j+1} \sum_m^f a_m^{(j)}(t) \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1(t) | E_m^{(0)} \rangle e^{-i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar}. \quad (2.95)$$

Die Anfangsbedingung lautet

$$a_n(0) = a_n^{(0)}(0) = \delta(n, k), \quad a_n^{(p)}(0) = 0 \quad \forall p \geq 1, \quad (2.96)$$

weil das System am Anfang ungestört war und sich im Zustand $|E_k^{(0)}\rangle$ befand.

Wir müssen nun die Koeffizienten zu gegebener Ordnung in λ auf der linken und rechten Seite von Gl. (2.95) vergleichen. In **nullter Ordnung** in λ erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial a_n^{(0)}(t)}{\partial t} = 0 \implies a_n^{(0)}(t) = \text{const.} \equiv a_n^{(0)}(0) = \delta(n, k). \quad (2.97)$$

In nullter Ordnung ist die Zeitentwicklung der Lösung $|\psi(t)\rangle$ der Schrödinger-Gleichung (2.89) also einfach die des ungestörten Zustands, Gl. (2.92),

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m^f a_m(t) |E_m^{(0)}(t)\rangle \equiv |E_k^{(0)}(t)\rangle = e^{-iE_k^{(0)}t/\hbar} |E_k^{(0)}\rangle .$$

In **p-ter Ordnung** in λ , $p \geq 1$, erhalten wir durch Koeffizientenvergleich aus Gl. (2.95)

20.12.2011

$$i\hbar \frac{\partial a_n^{(p)}(t)}{\partial t} = \sum_m^f a_m^{(p-1)}(t) \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1(t) | E_m^{(0)} \rangle e^{-i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar} . \quad (2.98)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung für $a_n^{(p)}(t)$ erfordert wieder die Kenntnis der Entwicklungskoeffizienten niedrigerer Ordnung, $a_m^{(p-1)}(t)$. Also muss man das Problem wieder **sukzessive** Ordnung für Ordnung in λ lösen. Wir beschränken uns hier auf die **erste Ordnung** in λ , $p = 1$,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial a_n^{(1)}(t)}{\partial t} &= \sum_m^f a_m^{(0)}(t) \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1(t) | E_m^{(0)} \rangle e^{-i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar} \\ &= \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1(t) | E_k^{(0)} \rangle e^{-i(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar} , \end{aligned} \quad (2.99)$$

wobei wir Gl. (2.97) benutzt haben. Die formale Lösung dieser Differentialgleichung lautet (unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung (2.96))

$$a_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1(\tau) | E_k^{(0)} \rangle e^{-i(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})\tau/\hbar} . \quad (2.100)$$

Das Betragsquadrat $|a_n^{(1)}(t)|^2$ stellt die **Übergangswahrscheinlichkeit** zum Zeitpunkt t für einen Übergang vom Zustand $|E_k^{(0)}\rangle$ in einen Zustand $|E_n^{(0)}\rangle$ unter Einfluß einer zeitabhängigen Störung $\hat{H}_1(\tau)$ dar.

Anwendung: Fermis Goldene Regel

Wir wollen einen Spezialfall für die zeitabhängige Störung näher untersuchen und dafür eine berühmte Formel der Störungsrechnung ableiten, die sog. **Goldene Regel von Fermi**. Wir betrachten eine zeitabhängige Störung der Form

$$\hat{H}_1(t) = V(\vec{r}) \Theta(t) \Theta(T - t) , \quad (2.101)$$

d.h. die zeitlich konstante Störung $V(\vec{r})$ wird zum Zeitpunkt $t = 0$ ein- und zum Zeitpunkt $t = T$ wieder ausgeschaltet, vgl. Abb. 2.3.

Damit erhalten wir für das Matrixelement in Gl. (2.100)

$$\langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1(\tau) | E_k^{(0)} \rangle = \Theta(\tau) \Theta(T - \tau) \langle E_n^{(0)} | V(\vec{r}) | E_k^{(0)} \rangle \equiv \Theta(\tau) \Theta(T - \tau) V_{nk}(\vec{r}) .$$

Eingesetzt in Gl. (2.100) erhalten wir für $t \leq T$

$$a_n^{(1)}(t) = \frac{V_{nk}(\vec{r})}{i\hbar} \int_0^t d\tau e^{-i(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})\tau/\hbar} = \frac{V_{nk}(\vec{r})}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \left[e^{-i(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar} - 1 \right] ,$$

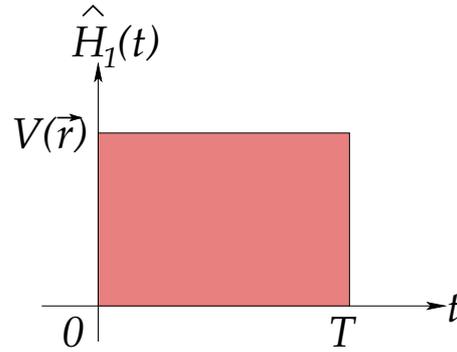


Abbildung 2.3: Graphische Veranschaulichung des zeitlichen Verlaufs der Störung (2.101).

und für $t > T$

$$\begin{aligned} a_n^{(1)}(t) &= \frac{V_{nk}(\vec{r})}{i\hbar} \int_0^T d\tau e^{-i(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})\tau/\hbar} = \frac{V_{nk}(\vec{r})}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \left[e^{-i(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})T/\hbar} - 1 \right] \\ &\equiv a_n^{(1)}(T) = \text{const.} \end{aligned}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $|a_n^{(1)}(t)|^2$ berechnet sich zu

$$\begin{aligned} |a_n^{(1)}(t)|^2 &= \frac{|V_{nk}(\vec{r})|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \left| e^{-i(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar} - 1 \right|^2 \\ &= \frac{|V_{nk}(\vec{r})|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \left\{ \left[\cos\left(\frac{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} t\right) - 1 \right]^2 + \sin^2\left(\frac{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} t\right) \right\} \\ &= 2 \frac{|V_{nk}(\vec{r})|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \left[1 - \cos\left(\frac{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} t\right) \right] \\ &\equiv \frac{|V_{nk}(\vec{r})|^2}{\hbar^2} f(\omega_{nk}, t), \end{aligned} \tag{2.102}$$

wobei wir die Funktion

$$f(\omega_{nk}, t) \equiv 2 \frac{1 - \cos(\omega_{nk}t)}{\omega_{nk}^2}, \quad \omega_{nk} \equiv \frac{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}, \tag{2.103}$$

definiert haben. Die Funktion $f(\omega_{nk}, t)$ ist für einen gegebenen Zeitpunkt t in Abb. 2.4 dargestellt.

Der Wert der Funktion $f(\omega_{nk}, t)$ am Maximum $\omega_{nk} = 0$ beträgt t^2 (wie man sich durch eine Entwicklung des Cosinus bis zur Ordnung ω_{nk}^2 leicht klarmacht) und die Halbwertsbreite des Peaks beträgt $\Delta\omega = 4\pi/t$. Übergänge vom Energieniveau $E_k^{(0)}$ finden also vorzugsweise in Energieniveaus $E_n^{(0)}$ statt, die einem Energiebereich $\sim 4\pi/t$ um das Ausgangsniveau herum liegen. Für anwachsendes t wird der Bereich immer schmaler und die Übergangswahrscheinlichkeit immer größer. Die Übergangswahrscheinlichkeit geht also

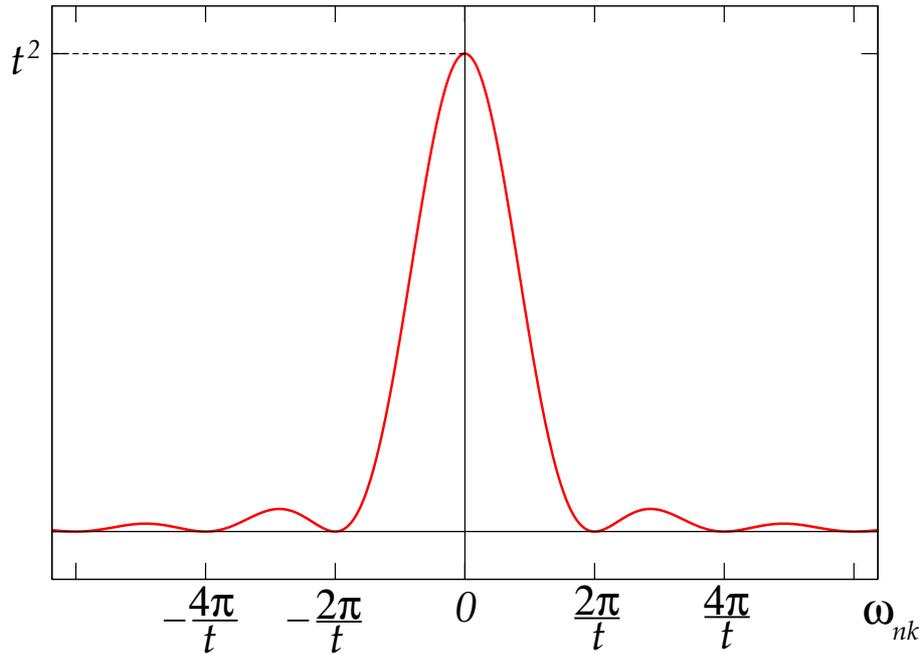


Abbildung 2.4: Graphische Veranschaulichung der Funktion $f(\omega_{nk}, t)$

für $t \geq T \rightarrow \infty$ in eine δ -Funktion über. Dies läßt sich mathematisch präziser fassen, indem wir folgendes Integral berechnen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{nk} f(\omega_{nk}, T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{nk} 2 \frac{1 - \cos(\omega_{nk}T)}{\omega_{nk}^2} = 2T \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1 - \cos x}{x^2} \equiv 2\pi T ,$$

wobei wir Gl. (3.782.2) der Integraltafel [10] benutzt haben. Also ist

$$f(\omega_{nk}, T) = 2 \frac{1 - \cos(\omega_{nk}T)}{\omega_{nk}^2} \longrightarrow 2\pi T \delta(\omega_{nk}) \quad (T \rightarrow \infty) .$$

Damit erhalten wir im Limes großer Zeiten für die **Übergangsrate**, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit

$$\frac{|a_n^{(1)}(T)|^2}{T} \simeq \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{nk}(\vec{r})|^2 \delta(\omega_{nk}) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}(\vec{r})|^2 \delta(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) . \quad (2.104)$$

Dies ist **Fermis Goldene Regel**. Sie besagt, dass für große Zeiten die Übergangsrate nur für **entartete** Energieniveaus nicht verschwindet, für diese aber dafür unendlich groß wird. Für eine detailliertere Diskussion der Goldenen Regel verweisen wir auf die Literatur [2].

2.6.3 Störungsrechnung für die kanonische Zustandssumme

Der Operator

$$\hat{U}(\beta) \equiv e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.105)$$

im kanonischen Ensemble hat Ähnlichkeit mit dem **Zeitentwicklungsoperator**

$$\hat{U}(t, t_0) \equiv e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \quad (2.106)$$

der Quantenmechanik; beide gehen durch die Ersetzung

$$\beta \longleftrightarrow \frac{i}{\hbar}(t - t_0)$$

ineinander über. Dies hat formal die Konsequenz, dass der Operator (2.105) der Statistischen Mechanik einer Entwicklung in **imaginärer Zeit**,

$$\tau \equiv it$$

von Beginn $\tau_i \equiv 0$ des imaginären Zeitintervalls bis zu seinem Endpunkt

$$\tau_f \equiv \hbar\beta = \frac{\hbar}{k_B T}$$

entspricht. Die imaginäre Zeit τ entspricht also einer **inversen Temperatur**. Für $T \rightarrow 0$ geht $\tau_f \rightarrow \infty$ und für hohe Temperaturen $T \rightarrow \infty$ schrumpft das imaginäre Zeitintervall $\tau_f - \tau_i \equiv \hbar/(k_B T)$ auf null zusammen. Die Analogie zwischen Temperatur und imaginärer Zeit wird in der Spezialvorlesung ‘‘Statistische Feldtheorie’’ noch genauer erläutert werden.

Für die folgende Diskussion erinnern wir uns an das **Wechselwirkungs-** oder **Dirac-Bild** in der Quantenmechanik (vgl. Abschnitt 3.3.4 der Vorlesung ‘‘Quantenmechanik I’’). Gegeben sei der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

(\hat{H}_1 kann explizit zeitabhängig sein). **Operatoren** besitzen im Dirac-Bild die Zeitentwicklung

$$\hat{A}_D(t) = e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} ,$$

vgl. Gl. (3.115) der Vorlesung ‘‘Quantenmechanik I’’. Insbesondere gilt dann für den Wechselwirkungsanteil \hat{H}_1 des Hamilton-Operators

$$\hat{H}_{1D}(t) = e^{i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} \hat{H}_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar} . \quad (2.107)$$

Zustände entwickeln sich gemäß

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}_D(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle ,$$

wobei $\hat{U}_D(t, t_0)$ der **Zeitentwicklungsoperator im Dirac-Bild** ist. Dieser genügt der Differentialgleichung (vgl. Gl. (3.119) der Vorlesung ‘‘Quantenmechanik I’’)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_D(t, t_0) = \hat{H}_{1D}(t) \hat{U}_D(t, t_0) , \quad (2.108)$$

mit der formalen Lösung

$$\hat{U}_D(t, t_0) = \hat{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_{1D}(t') \right] \quad (2.109)$$

vgl. Gl. (3.120) der Vorlesung “Quantenmechanik I”.

Wir nutzen nun die formale Ähnlichkeit von Gl. (2.105) mit Gl. (2.106) und versuchen, eine Differentialgleichung für den Operator 2.105) abzuleiten. Es gilt offenbar

$$\frac{d}{d\beta} \hat{U}(\beta) = -\hat{H} \hat{U}(\beta) = -(\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \hat{U}(\beta). \quad (2.110)$$

Diese Gleichung hat noch nicht die Form (2.108), wir müssen zunächst \hat{H}_0 auf der rechten Seite eliminieren. Wir spalten $e^{-\beta \hat{H}_0}$ aus $\hat{U}(\beta)$ durch folgenden Ansatz ab:

$$\hat{U}(\beta) = e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}(\beta). \quad (2.111)$$

Da $\hat{U}(0) \equiv \mathbb{1}$, folgt $\hat{V}(0) = \mathbb{1}$. Mit diesem Ansatz lautet die Differentialgleichung (2.110)

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta} \hat{U}(\beta) &= -\hat{H}_0 e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}(\beta) + e^{-\beta \hat{H}_0} \frac{d}{d\beta} \hat{V}(\beta) \\ &= -(\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \hat{U}(\beta) = -(\hat{H}_0 + \hat{H}_1) e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}(\beta). \end{aligned}$$

Dies hat den gewünschten Effekt, nämlich dass sich jeweils der erste Term auf der linken und der rechten Seite wegheben, so dass

$$-\frac{d}{d\beta} \hat{V}(\beta) = e^{\beta \hat{H}_0} \hat{H}_1 e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}(\beta) \equiv \hat{H}_1(\beta) \hat{V}(\beta), \quad (2.112)$$

mit

$$\hat{H}_1(\beta) \equiv e^{\beta \hat{H}_0} \hat{H}_1 e^{-\beta \hat{H}_0}. \quad (2.113)$$

Diese Gleichung entspricht Gl. (2.107) und die Differentialgleichung (2.112) entspricht Gl. (2.108). Die formale Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$\hat{V}(\beta) = \mathbb{1} - \int_0^\beta d\beta' \hat{H}_1(\beta') \hat{V}(\beta').$$

Diese Gleichung kann man mit Hilfe der **von Neumann-Reihe** iterativ lösen,

$$\hat{V}(\beta) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \hat{V}^{(n)}(\beta), \quad (2.114)$$

(vgl. Gl. (3.93) der Vorlesung “Quantenmechanik I”) mit

$$\hat{V}^{(n)}(\beta) = \int_0^\beta d\beta_1 \cdots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_n \hat{H}_1(\beta_1) \cdots \hat{H}_1(\beta_n), \quad \beta \geq \beta_1 \geq \cdots \geq \beta_n \geq 0, \quad (2.115)$$

vgl. Gl. (3.94) der Vorlesung “Quantenmechanik I”. Mit dem Analogon des Zeitordnungsoperators der Quantenmechanik (Gl. (3.95) der Vorlesung “Quantenmechanik I”), dem sog. **“Temperaturordnungsoperator”**

$$\hat{T}_\beta \left[\hat{A}(\beta_1) \hat{B}(\beta_2) \right] \equiv \begin{cases} \hat{A}(\beta_1) \hat{B}(\beta_2), & \beta_1 \geq \beta_2, \\ \hat{B}(\beta_2) \hat{A}(\beta_1), & \beta_2 > \beta_1, \end{cases} \quad (2.116)$$

kann man Gl. (2.115) auch schreiben als

$$\hat{V}^{(n)}(\beta) = \frac{1}{n!} \int_0^\beta d\beta_1 \cdots d\beta_n \hat{T}_\beta \left[\hat{H}_1(\beta_1) \cdots \hat{H}_1(\beta_n) \right] \quad (2.117)$$

(dies beweist man mit den gleichen Rechenschritten, die auf Gl. (3.98) der Vorlesung "Quantenmechanik I" führten) und daher

$$\hat{V}(\beta) = \hat{T}_\beta \exp \left[- \int_0^\beta d\beta' \hat{H}_1(\beta') \right]. \quad (2.118)$$

Diese Gleichung ist das Analogon zu Gl. (2.109). Für den Operator (2.111) folgt

$$\hat{U}(\beta) = e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{T}_\beta \exp \left[- \int_0^\beta d\beta' \hat{H}_1(\beta') \right]. \quad (2.119)$$

22.12.2011

Wir verwenden diese formalen Überlegungen nun zur **störungstheoretischen Berechnung der kanonischen Zustandssumme**. Das ungestörte Problem

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

sei gelöst, also die Eigenwerte ϵ_n und Eigenzustände $|n\rangle$ sind bekannt. Wir berechnen die kanonische Zustandssumme in der Basis dieser Eigenzustände,

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} \equiv \text{Tr} \hat{U}(\beta) = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}(\beta) | n \rangle \\ &= \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \langle n | \hat{T}_\beta \exp \left[- \int_0^\beta d\beta' \hat{H}_1(\beta') \right] | n \rangle. \end{aligned}$$

Wir ersetzen

$$\hat{H}_1 \longrightarrow \lambda \hat{H}_1$$

und entwickeln die Exponentialfunktion in Ordnungen von λ . Bis zur zweiten Ordnung, $O(\lambda^2)$, erhalten wir

$$\begin{aligned} Z_\lambda(T, V, N) &= \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \left[1 - \lambda \int_0^\beta d\beta_1 \langle n | \hat{H}_1(\beta_1) | n \rangle \right. \\ &\quad \left. + \lambda^2 \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \langle n | \hat{H}_1(\beta_1) \hat{H}_1(\beta_2) | n \rangle + O(\lambda^3) \right]. \quad (2.120) \end{aligned}$$

Mit Gl. (2.113) berechnen wir die β -Integrale über die quantenmechanischen Erwartungswerte. Zunächst gilt

$$\begin{aligned} \int_0^\beta d\beta_1 \langle n | \hat{H}_1(\beta_1) | m \rangle &= \int_0^\beta d\beta_1 \langle n | e^{\beta_1 \hat{H}_0} \hat{H}_1 e^{-\beta_1 \hat{H}_0} | m \rangle \\ &= \int_0^\beta d\beta_1 e^{\beta_1(\epsilon_n - \epsilon_m)} \langle n | \hat{H}_1 | m \rangle \\ &= \begin{cases} \beta \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle, & n = m, \\ \frac{\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} (e^{\beta(\epsilon_n - \epsilon_m)} - 1), & n \neq m. \end{cases} \end{aligned}$$

Dieses Resultat benutzt man auch bei der Berechnung des Doppelintegrals über β_1 und β_2 in Gl. (2.120),

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \langle n | \hat{H}_1(\beta_1) \hat{H}_1(\beta_2) | n \rangle \\
 &= \sum_m \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \langle n | \hat{H}_1(\beta_1) | m \rangle \langle m | \hat{H}_1(\beta_2) | n \rangle \\
 &= \sum_m \int_0^\beta d\beta_1 \langle n | \hat{H}_1(\beta_1) | m \rangle \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \langle m | \hat{H}_1(\beta_2) | n \rangle \\
 &= \sum_m \int_0^\beta d\beta_1 e^{\beta_1(\epsilon_n - \epsilon_m)} \langle n | \hat{H}_1 | m \rangle \int_0^{\beta_1} d\beta_2 e^{-\beta_2(\epsilon_n - \epsilon_m)} \langle m | \hat{H}_1 | n \rangle \\
 &= |\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle|^2 \int_0^\beta d\beta_1 \beta_1 - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \int_0^\beta d\beta_1 e^{\beta_1(\epsilon_n - \epsilon_m)} (e^{-\beta_1(\epsilon_n - \epsilon_m)} - 1) \\
 &= \frac{\beta^2}{2} |\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle|^2 - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \left(\beta - \frac{e^{\beta(\epsilon_n - \epsilon_m)} - 1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right).
 \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gl. (2.120) ergibt sich

$$\begin{aligned}
 Z_\lambda(T, V, N) &= \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} \left[1 - \lambda\beta \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle + \lambda^2 \frac{\beta^2}{2} |\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle|^2 - \lambda^2 \beta \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right] \\
 &+ \lambda^2 \sum_n \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} (e^{-\beta\epsilon_m} - e^{-\beta\epsilon_n}) + O(\lambda^3).
 \end{aligned}$$

Man überzeugt sich durch Vertauschen der Summationsindizes $n \leftrightarrow m$ davon, dass der Term in der dritten Zeile verschwindet. Das Endergebnis der störungstheoretischen Berechnung der kanonischen Zustandssumme bis zur zweiten Ordnung in λ lautet also

$$\begin{aligned}
 Z_\lambda(T, V, N) &= \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} \left[1 - \lambda\beta \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle + \lambda^2 \frac{\beta^2}{2} |\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle|^2 \right. \\
 &\quad \left. - \lambda^2 \beta \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} + O(\lambda^3) \right]. \quad (2.121)
 \end{aligned}$$

Die kanonische Zustandssumme eines **wechselwirkungsfreien** Systems lautet

$$Z_0(T, V, N) = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_0} = \sum_n e^{-\beta\epsilon_n}.$$

Die zugehörige Dichtematrix lautet

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z_0(T, V, N)} e^{-\beta \hat{H}_0}.$$

Ihre Eigenwerte in der Basis der ungestörten Energie-Eigenfunktionen $|n\rangle$ lauten

$$\rho_0^{(n)} = \frac{1}{Z_0(T, V, N)} e^{-\beta \epsilon_n} .$$

Eingesetzt in Gl. (2.121) erhalten wir

$$\begin{aligned} Z_\lambda(T, V, N) &= Z_0(T, V, N) \left[1 - \lambda \beta \sum_n \rho_0^{(n)} \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle + \lambda^2 \frac{\beta^2}{2} \sum_n \rho_0^{(n)} |\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle|^2 \right. \\ &\quad \left. - \lambda^2 \beta \sum_n \sum_{m \neq n} \rho_0^{(n)} \frac{|\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} + O(\lambda^3) \right] \\ &\equiv Z_0(T, V, N) Z_{\lambda I}(T, V, N) , \end{aligned} \quad (2.122)$$

wobei wir den gesamten Ausdruck in rechteckigen Klammern als **Wechselwirkungskorrektur** $Z_{\lambda I}(T, V, N)$ der freien Zustandssumme $Z_0(T, V, N)$ bezeichnet haben. Für die **freie Energie** erhalten wir

$$F_\lambda(T, V, N) \equiv -k_B T \ln Z_\lambda(T, V, N) \equiv F_0(T, V, N) + F_{\lambda I}(T, V, N) ,$$

mit

$$F_0(T, V, N) = -k_B T \ln Z_0(T, V, N)$$

und

$$\begin{aligned} F_{\lambda I}(T, V, N) &= -k_B T \ln Z_{\lambda I}(T, V, N) \\ &= \lambda \sum_n \rho_0^{(n)} \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle - \lambda^2 \frac{\beta}{2} \sum_n \rho_0^{(n)} |\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle|^2 \\ &\quad + \lambda^2 \sum_n \sum_{m \neq n} \rho_0^{(n)} \frac{|\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} + \lambda^2 \frac{\beta}{2} \left(\sum_n \rho_0^{(n)} \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle \right)^2 + O(\lambda^3) , \end{aligned} \quad (2.123)$$

wobei wir die Entwicklung $\ln(1+x) = x - x^2/2 + O(x^3)$ benutzt haben. Der erste und der letzte Term lassen sich mit dem statistischen Mittelwert des Wechselwirkungsoperators \hat{H}_1 im wechselwirkungsfreien Ensemble,

$$\sum_n \rho_0^{(n)} \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle \equiv \langle \langle \hat{H}_1 \rangle \rangle_0 ,$$

vereinfachen, so dass

$$\begin{aligned} F_{\lambda I}(T, V, N) &= \lambda \langle \langle \hat{H}_1 \rangle \rangle_0 + \lambda^2 \frac{\beta}{2} \langle \langle \hat{H}_1 \rangle \rangle_0^2 - \frac{\lambda^2}{2} \sum_n |\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle|^2 \beta \rho_0^{(n)} \\ &\quad + \frac{\lambda^2}{2} \sum_n \sum_{m \neq n} |\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2 \left(\frac{\rho_0^{(n)}}{\epsilon_n - \epsilon_m} + \frac{\rho_0^{(m)}}{\epsilon_m - \epsilon_n} \right) + O(\lambda^3) , \end{aligned} \quad (2.124)$$

2 Quantenstatistik

wobei wir im letzten Term die ursprüngliche Summe über n und m durch Halbieren und anschließendem Vertauschen der Indizes symmetrisiert haben. Der Ausdruck in Klammern im letzten Term läßt sich auf einen Nenner bringen,

$$\frac{\rho_0^{(n)}}{\epsilon_n - \epsilon_m} + \frac{\rho_0^{(m)}}{\epsilon_m - \epsilon_n} = \frac{\rho_0^{(n)} - \rho_0^{(m)}}{\epsilon_n - \epsilon_m}.$$

Nun ist

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow m} \frac{\rho_0^{(n)} - \rho_0^{(m)}}{\epsilon_n - \epsilon_m} &= \rho_0^{(n)} \lim_{n \rightarrow m} \frac{1 - e^{-\beta(\epsilon_m - \epsilon_n)}}{\epsilon_n - \epsilon_m} \\ &= \rho_0^{(n)} \frac{\beta(\epsilon_m - \epsilon_n)}{\epsilon_n - \epsilon_m} \equiv -\beta \rho_0^{(n)}. \end{aligned}$$

Also ist der dritte Term in Gl. (2.124) nichts anderes als der fehlende $n = m$ Term im letzten Term in dieser Gleichung. Damit erhalten wir als Endresultat für die freie Energie bis zur zweiten Ordnung in λ

$$\begin{aligned} F_\lambda(T, V, N) &= F_0(T, V, N) + \lambda \langle \langle \hat{H}_1 \rangle \rangle_0 + \lambda^2 \frac{\beta}{2} \langle \langle \hat{H}_1 \rangle \rangle_0^2 \\ &+ \frac{\lambda^2}{2} \sum_{n,m} |\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle|^2 \frac{\rho_0^{(n)} - \rho_0^{(m)}}{\epsilon_n - \epsilon_m} + O(\lambda^3). \end{aligned} \quad (2.125)$$

3 Quantengase

10.1.2012

Die Statistische Mechanik betrachtet naturgemäß Systeme, die aus vielen Teilchen ($N \sim 10^{23}$) bestehen. Die Quantenmechanik solcher **Vielteilchensysteme** weist gegenüber der Quantenmechanik eines einzelnen Teilchens einige Besonderheiten auf, die wir zunächst genauer untersuchen müssen. Bislang haben wir diese Aspekte in der Quantenstatistik, die wir im vorangegangenen Kapitel besprochen haben, außer acht gelassen. Wir werden sehen, dass es zwei grundlegend verschiedene Sorten von Teilchen gibt, **Fermionen** und **Bosonen**. Gemäß dem **Spin-Statistik-Theorem** sind Fermionen Teilchen mit **halbzahligem Spin** und Bosonen Teilchen mit **ganzzahligem Spin**. Unter Berücksichtigung des Spin-Statistik-Theorems gelangt man zur **Quantenstatistik der Quantengase**. Bosonen und Fermionen unterscheiden sich grundlegend in ihren thermodynamischen Eigenschaften. Z.B. verlangt das **Pauli-Prinzip**, dass zwei Fermionen niemals denselben Quantenzustand besetzen können, während es für Bosonen eine solche Einschränkung nicht gibt. Letzteres führt zum Phänomen der **Bose-Einstein-Kondensation**, während ersteres letztlich dafür sorgt, dass fermionische Systeme (mit attraktiven Wechselwirkungen) **supraleitend** sein können.

3.1 Quantenmechanik der Vielteilchensysteme

3.1.1 Unterscheidbare Teilchen

Wir betrachten zunächst zwei **unterscheidbare** Teilchen, welche den Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen

$$\begin{aligned}\hat{H}_1^{(1)} |\epsilon^{(1)}\rangle &= \epsilon^{(1)} |\epsilon^{(1)}\rangle, \\ \hat{H}_1^{(2)} |\eta^{(2)}\rangle &= \eta^{(2)} |\eta^{(2)}\rangle,\end{aligned}\tag{3.1}$$

genügen sollen. Die **Einteilchen-Zustände** $|\epsilon^{(1)}\rangle, |\eta^{(2)}\rangle$ sind Elemente der **Einteilchen-Hilberträume** $\mathcal{H}_1^{(1)}, \mathcal{H}_1^{(2)}$,

$$|\epsilon^{(1)}\rangle \in \mathcal{H}_1^{(1)}, \quad |\eta^{(2)}\rangle \in \mathcal{H}_1^{(2)}.$$

Falls die beiden Teilchen nicht miteinander wechselwirken, hat das **Gesamtsystem** den **Zweiteilchen-Hamilton-Operator**

$$\hat{H}_2 \equiv \hat{H}_1^{(1)} + \hat{H}_1^{(2)}.\tag{3.2}$$

Die Zustände des Gesamtsystems sind **Zweiteilchen-Zustände**, die man als **Produktzustände** der Einteilchen-Zustände bildet,

$$|\epsilon^{(1)}, \eta^{(2)}\rangle \equiv |\epsilon^{(1)}\rangle |\eta^{(2)}\rangle,\tag{3.3}$$

vgl. die Diskussion der Produktzustände aus der Vorlesung “Quantenmechanik I”, Abschnitt 6.3.3. Produktzustände sind Elemente des **Produkttraums**

$$\mathcal{H}_2 \equiv \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \mathcal{H}_1^{(2)},$$

d.h.

$$|\epsilon^{(1)}, \eta^{(2)}\rangle \in \mathcal{H}_2.$$

Die Zweiteilchen-Zustände (3.3) genügen der **Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung**

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 |\epsilon^{(1)}, \eta^{(2)}\rangle &= \left(\hat{H}_1^{(1)} + \hat{H}_1^{(2)} \right) |\epsilon^{(1)}\rangle |\eta^{(2)}\rangle \\ &= \hat{H}_1^{(1)} |\epsilon^{(1)}\rangle \mathbb{1}_1^{(2)} |\eta^{(2)}\rangle + \mathbb{1}_1^{(1)} |\epsilon^{(1)}\rangle \hat{H}_1^{(2)} |\eta^{(2)}\rangle \\ &= (\epsilon^{(1)} + \eta^{(2)}) |\epsilon^{(1)}\rangle |\eta^{(2)}\rangle \equiv E |\epsilon^{(1)}, \eta^{(2)}\rangle, \end{aligned} \quad (3.4)$$

wobei wir die **Gesamtenergie**

$$E \equiv \epsilon^{(1)} + \eta^{(2)}$$

definiert haben.

Sei $\{|\varphi_i^{(1)}\rangle, i = 1, 2, \dots\}$ eine **Orthonormalbasis** von $\mathcal{H}_1^{(1)}$ und entsprechend $\{|\chi_j^{(2)}\rangle, j = 1, 2, \dots\}$ eine **Orthonormalbasis** von $\mathcal{H}_1^{(2)}$. Dann gilt

$$\begin{aligned} \mathbb{1}_1^{(1)} &= \sum_i |\varphi_i^{(1)}\rangle \langle \varphi_i^{(1)}|, \quad \langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_k^{(1)} \rangle = \delta(i, k), \\ \text{und } \mathbb{1}_1^{(2)} &= \sum_j |\chi_j^{(2)}\rangle \langle \chi_j^{(2)}|, \quad \langle \chi_j^{(2)} | \chi_\ell^{(2)} \rangle = \delta(j, \ell). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Beliebige Zustände $|\psi_n^{(1)}\rangle$ des ersten Teilchens und $|\xi_m^{(2)}\rangle$ des zweiten Teilchens können nach den entsprechenden Orthonormalbasen entwickelt werden,

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(1)}\rangle &= \sum_i |\varphi_i^{(1)}\rangle \langle \varphi_i^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \equiv \sum_i \alpha_{in}^{(1)} |\varphi_i^{(1)}\rangle, \\ \text{und } |\xi_m^{(2)}\rangle &= \sum_j |\chi_j^{(2)}\rangle \langle \chi_j^{(2)} | \xi_m^{(2)} \rangle \equiv \sum_j \beta_{jm}^{(2)} |\chi_j^{(2)}\rangle, \end{aligned} \quad (3.6)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten $\alpha_{in}^{(1)} \equiv \langle \varphi_i^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \in \mathbb{C}$, $\beta_{jm}^{(2)} \equiv \langle \chi_j^{(2)} | \xi_m^{(2)} \rangle \in \mathbb{C}$. Die **Produktzustände** $|\varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)}\rangle$ bilden dann eine **Orthonormalbasis** von \mathcal{H}_2 ,

$$\begin{aligned} \mathbb{1}_2 &= \mathbb{1}_1^{(1)} \mathbb{1}_1^{(2)} = \sum_i |\varphi_i^{(1)}\rangle \langle \varphi_i^{(1)}| \sum_j |\chi_j^{(2)}\rangle \langle \chi_j^{(2)}| \\ &= \sum_{i,j} |\varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)}\rangle \langle \varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)}| \equiv \sum_{i,j} |\varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)}\rangle \langle \varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)}|, \end{aligned} \quad (3.7)$$

sowie

$$\langle \varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)} | \varphi_k^{(1)}, \chi_\ell^{(2)} \rangle = \langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_k^{(1)} \rangle \langle \chi_j^{(2)} | \chi_\ell^{(2)} \rangle = \delta(i, k) \delta(j, \ell). \quad (3.8)$$

Ein beliebiger **Zweiteilchen-Zustand** $|\Phi_2\rangle$ kann nach dieser Basis entwickelt werden,

$$|\Phi_2\rangle = \sum_{i,j} \gamma_{ij}(\Phi) |\varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)}\rangle, \quad \gamma_{ij}(\Phi) \equiv \langle \varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)} | \Phi_2 \rangle \in \mathbb{C}. \quad (3.9)$$

Das **Skalarprodukt** zweier solcher Zweiteilchen-Zustände lautet

$$\langle \Psi_2 | \Phi_2 \rangle = \sum_{i,j} \sum_{n,m} \eta_{ij}^*(\Psi) \gamma_{nm}(\Phi) \langle \varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)} | \varphi_n^{(1)}, \chi_m^{(2)} \rangle \equiv \sum_{i,j} \eta_{ij}^*(\Psi) \gamma_{ij}(\Phi), \quad (3.10)$$

wobei $\eta_{ij}^*(\Psi) \equiv \langle \varphi_i^{(1)}, \chi_j^{(2)} | \Psi_2 \rangle^*$ der $\gamma_{ij}(\Phi)$ aus Gl. (3.9) entsprechende Entwicklungskoeffizient für den Zweiteilchen-Zustand $|\Psi_2\rangle$ ist.

Operatoren im Produktraum können **Einteilchen-Operatoren** sein, z.B.

$$\begin{aligned} \hat{H}_1^{(1)} &\equiv \hat{H}_1^{(1)} \mathbb{1}_1^{(2)} \equiv \hat{H}_2^{(1)}, \\ \hat{H}_2^{(1)} |\epsilon^{(1)}, \eta^{(2)}\rangle &= \hat{H}_1^{(1)} |\epsilon^{(1)}\rangle \mathbb{1}_1^{(2)} |\eta^{(2)}\rangle \equiv \epsilon^{(1)} |\epsilon^{(1)}, \eta^{(2)}\rangle. \end{aligned}$$

Solche Einteilchen-Operatoren, die in **verschiedenen Unterräumen** wirken, **vertauschen** miteinander, z.B.

$$\left[\hat{H}_2^{(1)}, \hat{H}_2^{(2)} \right] = \left[\hat{H}_1^{(1)} \mathbb{1}_1^{(2)}, \mathbb{1}_1^{(1)} \hat{H}_1^{(2)} \right] = 0.$$

Es gibt aber auch echte **Zweiteilchen-Operatoren**, also solche, die sich nicht einfach aus Einteilchen-Operatoren durch Hinzufügen eines Identitätsoperators $\mathbb{1}$ für den Teilraum des jeweils anderen Teilchens ergeben.

Beispiel: Coulomb-Wechselwirkung

Der Hamilton-Operator eines Systems aus zwei Teilchen mit den elektrischen Ladungen Q_1 bzw. Q_2 lautet

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 &= \hat{H}_1^{(1)} \mathbb{1}_1^{(2)} + \mathbb{1}_1^{(1)} \hat{H}_1^{(2)} + \hat{H}_2^{(1,2)}, \\ \hat{H}_1^{(i)} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i, \quad i = 1, 2, \quad \hat{H}_2^{(1,2)} \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Man erkennt, dass der Wechselwirkungsanteil $\hat{H}_2^{(1,2)}$, das **Coulomb-Potential** zwischen den beiden Ladungen (vgl. Vorlesung ‘‘Elektrodynamik’’, Gl. (2.13)), ein echter Zweiteilchen-Operator ist. Folglich gilt dies auch für den gesamten Hamilton-Operator \hat{H}_2 .

Diese Betrachtungen für zwei Teilchen lassen sich leicht auf ein System mit N **unterscheidbaren** Teilchen verallgemeinern. Die **N -Teilchen-Produktzustände** lauten

$$|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \cdots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle. \quad (3.12)$$

Falls die Einteilchen-Zustände $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle$ eine Orthonormalbasis des Einteilchen-Hilbertraums $\mathcal{H}_1^{(i)}$ bilden,

$$\mathbb{1}_1^{(i)} = \sum_{\alpha_i} |\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle \langle \varphi_{\alpha_i}^{(i)}|, \quad \langle \varphi_{\alpha_i}^{(i)} | \varphi_{\beta_i}^{(i)} \rangle = \delta(\alpha_i, \beta_i),$$

3 Quantengase

und dies für alle $i = 1, \dots, N$ gilt, dann bilden die Produktzustände (3.12) eine **Ortho-normalbasis** des N -**Teilchen-Hilbertraums**

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1^{(N)}, \quad (3.13)$$

also

$$\begin{aligned} \mathbb{1}_N &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)}|, \\ \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} \rangle &= \delta(\alpha_1, \beta_1) \dots \delta(\alpha_N, \beta_N). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Man kann einen beliebigen N -**Teilchen-Zustand** $|\Phi_N\rangle$ nach dieser Basis entwickeln,

$$|\Phi_N\rangle \equiv \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \delta_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(\Phi) |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle, \quad (3.15)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten

$$\delta_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(\Phi) \equiv \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \Phi_N \rangle \in \mathbb{C}.$$

Das **Skalarprodukt** zweier N -Teilchen-Zustände lautet

$$\begin{aligned} \langle \Psi_N | \Phi_N \rangle &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \sum_{\beta_1, \dots, \beta_N} \eta_{\beta_1, \dots, \beta_N}^*(\Psi) \delta_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(\Phi) \langle \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} | \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \rangle \\ &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \sum_{\beta_1, \dots, \beta_N} \eta_{\beta_1, \dots, \beta_N}^*(\Psi) \delta_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(\Phi) \delta(\alpha_1, \beta_1) \dots \delta(\alpha_N, \beta_N) \\ &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \eta_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}^*(\Psi) \delta_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(\Phi), \end{aligned} \quad (3.16)$$

wobei $\eta_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}^*(\Psi) = \langle \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \Psi_N \rangle^*$ der $\delta_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(\Phi)$ aus Gl. (3.15) entsprechende Entwicklungskoeffizient für den N -Teilchen-Zustand $|\Psi_N\rangle$ ist.

Für Operatoren gilt ähnliches wie im Fall $N = 2$, d.h. man kann jeden Einteilchen-Operator durch Hinzufügen von Identitätsoperatoren $\mathbb{1}$ für die jeweils anderen Teilchen zu einem N -**Teilchen-Operator** erweitern, z.B. lautet der N -Teilchen-Hamilton-Operator für ein System **nicht miteinander wechselwirkender Teilchen**

$$\hat{H}_N = \hat{H}_1^{(1)} \mathbb{1}_1^{(2)} \dots \mathbb{1}_1^{(N)} + \mathbb{1}_1^{(1)} \hat{H}_1^{(2)} \mathbb{1}_1^{(3)} \dots \mathbb{1}_1^{(N)} + \dots + \mathbb{1}_1^{(1)} \dots \mathbb{1}_1^{(N-1)} \hat{H}_1^{(N)}.$$

Ein Zweiteilchen-Operator zwischen Teilchen i und j kann entsprechend durch Hinzufügen von Identitätsoperatoren für die jeweils anderen Teilchen $k = 1, \dots, N, i \neq k \neq j$, zu einem N -Teilchen-Operator erweitert werden. Entsprechendes gilt für Dreiteilchen-Operatoren usw. Natürlich kann es auch echte N -Teilchen-Operatoren geben.

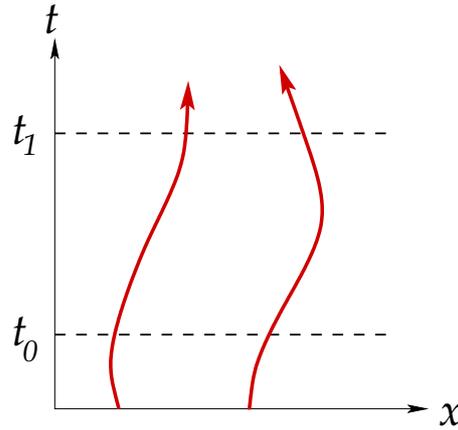


Abbildung 3.1: Phasenraum-Trajektorien zweier identischer Teilchen in der Projektion auf die $(t-x)$ -Ebene. Falls man die Teilchen zum Zeitpunkt t_0 bereits identifiziert hat, so kann man zum Zeitpunkt t_1 unterscheiden, um welches Teilchen es sich handelt.

3.1.2 Identische Teilchen

Identische Teilchen bleiben **klassisch unterscheidbar**, wenn man sie zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 identifiziert hat. Dann kann man nämlich durch Rückverfolgen der Phasenraum-Trajektorie entscheiden, um welches Teilchen es sich handelt, vgl. Abb. 3.1.

Dies ist in der Quantenmechanik nicht mehr möglich, da das Konzept der Phasenraum-Trajektorie allein aufgrund der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation nicht existiert. Für ein System von N identischen Teilchen kann es bei der Messung der Observable A (mit Hilfe des N -Teilchen-Operators \hat{A}_N) prinzipiell keine Rolle spielen, ob sich das Teilchen i im Zustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ und das Teilchen j im Zustand $|\varphi_{\alpha_j}\rangle$ befindet, oder ob sich das Teilchen i im Zustand $|\varphi_{\alpha_j}\rangle$ und das Teilchen j im Zustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ befindet. Mit anderen Worten, es muss für den quantenmechanischen Erwartungswert des Operators \hat{A}_N gelten

$$\begin{aligned} \langle \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots | \hat{A}_N | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots \rangle \\ \equiv \langle \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(j)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(i)}, \dots | \hat{A}_N | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(j)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(i)}, \dots \rangle. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Es ist zweckmäßig, den sog. **Transpositionsoperator** \hat{P}_{ij} zu definieren,

$$\hat{P}_{ij} | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots \rangle \equiv | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(j)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(i)}, \dots \rangle. \quad (3.18)$$

Seine Wirkung ist, dass er die Teilchen-Indizes i und j vertauscht, d.h. er setzt das i -te Teilchen in den Zustand $|\varphi_{\alpha_j}\rangle$ (der ursprünglich vom j -ten Teilchen besetzt war) und das j -te Teilchen in den Zustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ (ursprünglich vom i -ten Teilchen belegt). Der Transpositionsoperator hat folgende Eigenschaften:

$$(i) \quad \hat{P}_{ij}^2 \equiv \mathbb{1}_N \quad \Longrightarrow \quad \hat{P}_{ij} \equiv \hat{P}_{ij}^{-1}.$$

(ii) **Hermitezität:**

Aufgrund der Normiertheit der N -Teilchen-Zustände, sowie der Definition (3.18) des Transpositionsoperators gilt

$$\begin{aligned}
 1 &= \langle \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(j)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(i)}, \dots | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(j)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(i)}, \dots \rangle \\
 &= \langle \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots | \hat{P}_{ij}^\dagger \hat{P}_{ij} | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots \rangle \\
 &\equiv \langle \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots \rangle \\
 \implies \hat{P}_{ij}^\dagger \hat{P}_{ij} &\equiv \mathbb{1}_N \\
 \implies \hat{P}_{ij}^\dagger &\equiv \hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij} , \tag{3.19}
 \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt Eigenschaft (i) benutzt haben.

(iii) **Eigenwerte und Eigenzustände:**

Der Transpositionsoperator ist aufgrund von Eigenschaft (ii) hermitesch, besitzt also **reelle Eigenwerte** $\lambda_{ij} \in \mathbb{R}$, die wir wie folgt berechnen. Es gilt die Eigenwert-Gleichung

$$\begin{aligned}
 \hat{P}_{ij} |\Phi_N\rangle &= \lambda_{ij} |\Phi_N\rangle \\
 \iff \hat{P}_{ij}^2 |\Phi_N\rangle &\equiv \mathbb{1}_N |\Phi_N\rangle = \lambda_{ij} \hat{P}_{ij} |\Phi_N\rangle \equiv \lambda_{ij}^2 |\Phi_N\rangle \\
 \implies \lambda_{ij}^2 &= 1 \\
 \implies \lambda_{ij} &= \pm 1, \quad \forall i, j ,
 \end{aligned}$$

wobei wir in der zweiten Zeile Eigenschaft (i) benutzt haben.

Zu jedem Paar von Teilchen-Indizes (i, j) gibt es also einen Transpositionsoperator \hat{P}_{ij} mit **zwei unterschiedlichen Eigenzuständen** $|\Phi_N^{(\pm)}\rangle$, entsprechend den beiden unterschiedlichen Eigenwerten $\lambda_{ij}^{(+)} = +1$ und $\lambda_{ij}^{(-)} = -1$,

$$\hat{P}_{ij} |\Phi_N^{(\pm)}\rangle = \pm |\Phi_N^{(\pm)}\rangle \quad \forall i, j . \tag{3.20}$$

Der Zustand $|\Phi_N^{(+)}\rangle$ ist ganz offensichtlich **symmetrisch** unter Vertauschung der Teilchen-Indizes (denn er reproduziert sich selbst unter Anwendung des Transpositionsoperators), während der Zustand $|\Phi_N^{(-)}\rangle$ **antisymmetrisch** unter Vertauschung der Teilchen-Indizes ist (er wechselt das Vorzeichen unter Anwendung des Transpositionsoperators). Die beiden Eigenzustände sind **orthogonal** zueinander,

$$\langle \Phi_N^{(+)} | \Phi_N^{(-)} \rangle = \langle \Phi_N^{(+)} | \mathbb{1}_N | \Phi_N^{(-)} \rangle = \langle \Phi_N^{(+)} | \hat{P}_{ij}^\dagger \hat{P}_{ij} | \Phi_N^{(-)} \rangle = -\langle \Phi_N^{(+)} | \Phi_N^{(-)} \rangle \equiv 0 , \tag{3.21}$$

wobei wir Eigenschaft (3.19) und die Eigenwert-Gleichung (3.20) benutzt haben.

(iv) **Vertauschbarkeit mit anderen Operatoren:**

Es gilt aufgrund von Gl. (3.17) und der Definition (3.18) des Transpositionsoperators

$$\begin{aligned}
 &\langle \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots | \hat{A}_N | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots \rangle \\
 &\equiv \langle \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(j)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(i)}, \dots | \hat{A}_N | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(j)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(i)}, \dots \rangle \\
 &= \langle \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots | \hat{P}_{ij}^\dagger \hat{A}_N \hat{P}_{ij} | \dots, \varphi_{\alpha_i}^{(i)}, \dots, \varphi_{\alpha_j}^{(j)}, \dots \rangle \\
 \iff \hat{A}_N &\equiv \hat{P}_{ij}^\dagger \hat{A}_N \hat{P}_{ij} \equiv \hat{P}_{ij}^{-1} \hat{A}_N \hat{P}_{ij} ,
 \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt Eigenschaft (3.19) benutzt haben. Durch Multiplikation von links mit \hat{P}_{ij} erhalten wir aus der letzten Gleichung

$$\hat{P}_{ij} \hat{A}_N = \hat{A}_N \hat{P}_{ij} \iff [\hat{A}_N, \hat{P}_{ij}] = 0 \quad \forall i, j. \quad (3.22)$$

Der Transpositionsoperator vertauscht also mit allen N -Teilchen-Operatoren! Dies hat profunde Konsequenzen: Eigenzustände beliebiger Operatoren \hat{A}_N sind dann nämlich **gleichzeitig** auch Eigenzustände des Transpositionsoperators, d.h. es gibt zu **jedem Operator** einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Eigenzustand unter Vertauschung zweier beliebiger Teilchen-Indizes. 12.1.2012

Dies gilt dann insbesondere für den Hamilton-Operator \hat{H}_N und damit auch für den **Zeitentwicklungsoperator**

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_N(t') \right].$$

Es gilt also

$$[\hat{U}(t, t_0), \hat{P}_{ij}] = 0.$$

Falls der Zustand $|\Phi_N^{(\pm)}(t_0)\rangle$ zum Zeitpunkt t_0 ein **Eigenzustand** zu \hat{P}_{ij} war,

$$\hat{P}_{ij} |\Phi_N^{(\pm)}(t_0)\rangle = \pm |\Phi_N^{(\pm)}(t_0)\rangle,$$

so ist auch der zeitentwickelte Zustand

$$|\Phi_N^{(\pm)}(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Phi_N^{(\pm)}(t_0)\rangle$$

ein Eigenzustand zu \hat{P}_{ij} , denn es gilt

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} |\Phi_N^{(\pm)}(t)\rangle &= \hat{P}_{ij} \hat{U}(t, t_0) |\Phi_N^{(\pm)}(t_0)\rangle = \hat{U}(t, t_0) \hat{P}_{ij} |\Phi_N^{(\pm)}(t_0)\rangle \\ &= \pm \hat{U}(t, t_0) |\Phi_N^{(\pm)}(t_0)\rangle = \pm |\Phi_N^{(\pm)}(t)\rangle. \end{aligned}$$

Ein N -Teilchen-Zustand verliert also bei der Zeitentwicklung nicht seine (Anti-)Symmetrie unter Vertauschung von Teilchen-Indizes.

Die Vertauschung von **zwei beliebigen** (aber fest vorgegebenen) Teilchen-Indizes läßt sich natürlich auch auf den Fall verallgemeinern, wo man prinzipiell **alle** Teilchen-Indizes durch Vertauschung in eine andere (aber ebenfalls fest vorgegebene) Reihenfolge bringt. Dies bewirken wir mit Hilfe des sog. **Permutationsoperators** $\hat{P}(i_1, i_2, \dots, i_N)$, der durch folgende Gleichung definiert ist:

$$\hat{P}(i_1, i_2, \dots, i_N) |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \varphi_{\alpha_2}^{(2)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_{i_1}}^{(i_1)}, \varphi_{\alpha_{i_2}}^{(i_2)}, \dots, \varphi_{\alpha_{i_N}}^{(i_N)}\rangle, \quad (3.23)$$

d.h. er vertauscht die Reihenfolge der Teilchen

$$(1, 2, \dots, N) \longrightarrow (i_1, i_2, \dots, i_N), \quad (3.24)$$

wobei (i_1, i_2, \dots, i_N) eine **Permutation** von $(1, 2, \dots, N)$ ist.

Eigenschaften:

- (i) Der Permutationsoperator ist als **Produkt** von Transpositionsoperatoren darstellbar,

$$\hat{P}(i_1, i_2, \dots, i_N) = \dots \hat{P}_{i_j k} \dots \hat{P}_{i_1 1}. \quad (3.25)$$

Beispiele:

- (a) Die Permutation (321) von (123) wird durch $\hat{P}(321) = \hat{P}_{i_1 1} \equiv \hat{P}_{31}$ erzeugt.
 (b) Die Permutation (312) von (123) wird durch $\hat{P}(312) = \hat{P}_{i_2 2} \hat{P}_{i_1 1} \equiv \hat{P}_{12} \hat{P}_{31}$ erzeugt. Es wird also zunächst durch \hat{P}_{31} die Permutation (321) generiert und dann daraus durch \hat{P}_{12} die Permutation (312).

Wir bezeichnen mit p die Zahl der **nicht-trivialen** Transpositionen, also solchen mit $\hat{P}_{i_j k} \neq \mathbb{1}$. In Beispiel (a) ist $p = 1$, in Beispiel (b) ist $p = 2$.

- (ii) **Unitarität:** Mit der Eigenschaft (3.25) berechnen wir

$$\begin{aligned} \hat{P}^\dagger(i_1, i_2, \dots, i_N) &= \hat{P}_{i_1 1}^\dagger \dots \hat{P}_{i_j k}^\dagger \dots \\ &= \hat{P}_{i_1 1}^{-1} \dots \hat{P}_{i_j k}^{-1} \dots \equiv \hat{P}^{-1}(i_1, i_2, \dots, i_N), \end{aligned} \quad (3.26)$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Eigenschaft (3.19) des Transpositionsoperators ausgenutzt haben.

Aufgrund von Eigenschaft (3.19) des Transpositionsoperators, $\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij}$, folgern wir weiterhin, dass es sich bei $\hat{P}^{-1}(i_1, i_2, \dots, i_N)$ um eine Permutation handelt, bei der die dazugehörigen Transpositionen in **umgekehrter Reihenfolge** wie bei $\hat{P}(i_1, i_2, \dots, i_N)$ ausgeführt werden, vgl. Gl. (3.26). (Dies führt natürlich i.a. nach den entsprechenden Vertauschungen auf eine andere Reihenfolge der Zahlen $(1, 2, \dots, N)$ als bei $\hat{P}(i_1, i_2, \dots, i_N)$.) $\hat{P}^{-1}(i_1, i_2, \dots, i_N)$ hat aber **dieselbe** Zahl p von nicht-trivialen Transpositionen wie $\hat{P}(i_1, i_2, \dots, i_N)$.

- (iii) Da jeder Transpositionsoperator \hat{P}_{ij} mit dem Hamilton-Operator \hat{H}_N vertauscht, vgl. Gl. (3.22), und der Permutationsoperator ein Produkt von Transpositionsoperatoren ist, vertauscht auch der Permutationsoperator mit dem Hamilton-Operator,

$$\left[\hat{P}(i_1, i_2, \dots, i_N), \hat{H}_N \right] = 0. \quad (3.27)$$

Mit diesen Vorüberlegungen sind wir nun in der Lage, **vollständig symmetrische** bzw. **vollständig antisymmetrische** N -Teilchen-Zustände zu konstruieren. Wir definieren den sog. **Symmetrisierungsoperator** $\hat{S}_N^{(+)}$ bzw. den **Antisymmetrisierungsoperator** $\hat{S}_N^{(-)}$ durch

$$\hat{S}_N^{(\pm)} \equiv \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^p \hat{P}(P), \quad (3.28)$$

wobei die Summe über alle Permutationen P vom Typ (3.24) läuft und der Operator $\hat{P}(P) \equiv \hat{P}(i_1, i_2, \dots, i_N)$ der entsprechende Permutationsoperator ist. Der (Anti-) Symmetrisierungsoperator hat folgende Eigenschaften:

- (i) $\hat{S}_N^{(\pm)}$ (anti-)symmetrisiert jeden beliebigen N -Teilchen-Zustand $|\Phi_N\rangle$ bezüglich eines **beliebigen** Index-Paares (i, j) , d.h. der Zustand $\hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle$ ist Eigenzustand zu \hat{P}_{ij} . Dies zeigt man wie folgt:

$$\hat{P}_{ij} \hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^p \hat{P}_{ij} \hat{P}(P) |\Phi_N\rangle .$$

Nun ist aber $\hat{P}_{ij} \hat{P}(P)$ einfach das Produkt von $p' = p+1$ (nicht-trivialen) Transpositionsoperatoren, vgl. Gl. (3.25), und entspricht damit einem Operator $\hat{P}(P')$, der zu einer Permutation P' gehört, die **ebenfalls** in der Summe über alle Permutationen enthalten ist. Wir berechnen daher weiter

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^{p+1-1} \hat{P}(P') |\Phi_N\rangle \\ &= \pm \frac{1}{N!} \sum_{P'} (\pm)^{p'} \hat{P}(P') |\Phi_N\rangle , \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt $p' = p+1$ gesetzt haben und die Summe anstelle über alle Permutationen P über alle Permutationen P' laufen lassen (was dasselbe ist, da wir letztlich über alle Permutationen summieren). Bis auf das \pm -Vorzeichen ist aber der Operator, der auf der rechten Seite auf den Zustand $|\Phi_N\rangle$ wirkt, identisch mit dem (Anti-)Symmetrisierungsoperator, vgl. Gl. (3.28). Also gilt

$$\hat{P}_{ij} \hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle = \pm \hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle , \quad (3.29)$$

d.h. der Zustand $\hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle$ ist in der Tat ein **Eigenzustand** zu \hat{P}_{ij} . Dabei bewirkt der Symmetrisierungsoperator $\hat{S}_N^{(+)}$ offenbar eine **Symmetrisierung** des Zustands $|\Phi_N\rangle$ bezüglich des Index-Paares (i, j) und der Antisymmetrisierungsoperator $\hat{S}_N^{(-)}$ eine **Antisymmetrisierung**. Da dies aber für **jedes beliebige** Index-Paar gilt, ist der Zustand $\hat{S}_N^{(+)} |\Phi_N\rangle$ **vollständig**, d.h. bezüglich **aller** Indizes, **symmetrisiert** und entsprechend der Zustand $\hat{S}_N^{(-)} |\Phi_N\rangle$ **vollständig antisymmetrisiert**.

Wir vereinbaren nun, dass unsere oben eingeführte Notation $|\Phi_N^{(\pm)}\rangle$ für einen Eigenzustand des Transpositionsoperators \hat{P}_{ij} für **vollständig (anti-)symmetrische Zustände** gelten soll, d.h.

$$\hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle \equiv |\Phi_N^{(\pm)}\rangle . \quad (3.30)$$

Mit anderen Worten, $|\Phi_N^{(\pm)}\rangle$ ist nun nicht mehr nur (anti-)symmetrischer Eigenzustand eines beliebigen (aber fest vorgegebenen) Transpositionsoperators, sondern (anti-)symmetrischer Eigenzustand zu **allen** Transpositionsoperatoren,

$$\hat{P}_{ij} |\Phi_N^{(\pm)}\rangle \equiv \hat{P}_{ij} \hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle = \pm \hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle \equiv \pm |\Phi_N^{(\pm)}\rangle \quad \forall i, j = 1, 2, \dots, N, \quad i \neq j .$$

Hier haben wir von Gleichung (3.29) und der Definition (3.30) Gebrauch gemacht.

Für das folgende bemerken wir noch die wichtige Identität

$$\hat{P}(P) |\Phi_N^{(\pm)}\rangle = (\pm)^p |\Phi_N^{(\pm)}\rangle , \quad (3.31)$$

die sich unmittelbar aus Gl. (3.25) ergibt.

(ii) **Idempotenz:**

$$\begin{aligned}
 \left(\hat{S}_N^{(\pm)}\right)^2 |\Phi_N\rangle &= \hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^p \hat{P}(P) |\Phi_N^{(\pm)}\rangle \\
 &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^{2p} |\Phi_N^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{N!} \sum_P |\Phi_N^{(\pm)}\rangle \equiv |\Phi_N^{(\pm)}\rangle = \hat{S}_N^{(\pm)} |\Phi_N\rangle \\
 \implies \left(\hat{S}_N^{(\pm)}\right)^2 &= \hat{S}_N^{(\pm)}. \tag{3.32}
 \end{aligned}$$

Hier haben wir von der zweiten zur dritten Zeile Gl. (3.31) benutzt und in der dritten Zeile $(\pm)^2 \equiv 1$ sowie die Tatsache ausgenutzt, dass es genau $N!$ Permutationen des Zahlentupels $(1, 2, \dots, N)$ gibt. Die Idempotenz des (Anti-)Symmetrisierungsoperators bedeutet, dass ein bereits (anti-)symmetrisierter Zustand auf sich selbst abgebildet wird.

(iii) **Hermitezität:** Mit der Unitarität (3.26) des Permutationsoperators berechnen wir

$$\hat{S}_N^{(\pm)\dagger} = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^p \hat{P}^\dagger(P) = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^p \hat{P}^{-1}(P).$$

Nun ist aber $\hat{P}^{-1}(P)$ ein Operator, der ebenfalls zu einer der Permutationen, z.B. P' , in der Summe über alle Permutationen gehört, $\hat{P}^{-1}(P) \equiv \hat{P}(P')$. Zu dieser Permutation P' gehört sogar die gleiche Zahl von nicht-trivialen Transpositionen, $p' = p$, vgl. Diskussion nach Gl. (3.26). Anstelle über P können wir natürlich auch über P' summieren, so dass wir

$$\hat{S}_N^{(\pm)\dagger} = \frac{1}{N!} \sum_{P'} (\pm)^{p'} \hat{P}(P') \equiv \hat{S}_N^{(\pm)} \tag{3.33}$$

erhalten. Die Hermitezität von $\hat{S}_N^{(\pm)}$ impliziert, dass die Eigenwerte des (Anti-)Symmetrisierungsoperators reell sind.

(iv) Als Summe über Permutationsoperatoren vertauscht aufgrund von Gl. (3.27) auch der (Anti-)Symmetrisierungsoperator mit dem Hamilton-Operator,

$$\left[\hat{S}_N^{(\pm)}, \hat{H}_N\right] = 0. \tag{3.34}$$

(v) $\hat{S}_N^{(+)}$ und $\hat{S}_N^{(-)}$ projizieren auf **orthogonale** Unterräume des N -Teilchen-Hilbert-raums \mathcal{H}_N ,

$$\langle \Phi_N | \hat{S}_N^{(+)} \hat{S}_N^{(-)} | \Psi_N \rangle \equiv \langle \Phi_N^{(+)} | \Psi_N^{(-)} \rangle \equiv 0. \tag{3.35}$$

Dies folgt aus Gl. (3.29): ein vollständig (anti-)symmetrischer Zustand ist gleichzeitig ein Eigenzustand jedes beliebigen Transpositionsoperators, und dessen Eigenzustände sind wiederum orthogonal zueinander, Gl. (3.21),

Aufgrund von Eigenschaft (3.35) sollte man annehmen, dass der Hilbertraum \mathcal{H}_N ein **direktes Produkt** des Hilbertraums $\mathcal{H}_N^{(+)} \equiv \{|\Phi_N^{(+)}\rangle \in \mathcal{H}_N\}$ der vollständig symmetrischen N -Teilchen-Zustände und des Hilbertraums $\mathcal{H}_N^{(-)} \equiv \{|\Phi_N^{(-)}\rangle \in \mathcal{H}_N\}$ der vollständig antisymmetrischen N -Teilchen-Zustände ist. Dies ist aber **nicht richtig**, denn

$$\hat{S}_N^{(+)} + \hat{S}_N^{(-)} \neq \mathbb{1}_N ,$$

dis Summe aus Symmetrisierungs- und Antisymmetrisierungsoperator bildet keine vollständige Eins. Es gibt i.a. (d.h. für $N > 2$) noch einen weiteren Unterraum $\mathcal{H}_N^{(0)} \subset \mathcal{H}_N$, der **orthogonal** zu $\mathcal{H}_N^{(+)}$ und $\mathcal{H}_N^{(-)}$ ist,

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_N^{(+)} \otimes \mathcal{H}_N^{(-)} \otimes \mathcal{H}_N^{(0)} \quad (3.36)$$

und

$$\hat{S}_N^{(+)} + \hat{S}_N^{(-)} + \hat{S}_N^{(0)} \equiv \mathbb{1}_N , \quad (3.37)$$

wobei der durch diese Relation definierte Operator $\hat{S}_N^{(0)} \equiv \mathbb{1}_N - \hat{S}_N^{(+)} - \hat{S}_N^{(-)}$ Zustände auf den Unterraum $\mathcal{H}_N^{(0)}$ projiziert.

Durch (Anti-)Symmetrisierung der N -Teilchen-Produktzustände (3.12),

$$\begin{aligned} |\varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} &\equiv \hat{S}_N^{(\pm)} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P \hat{P}(P) |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P |\varphi_{\alpha_1}^{(i_1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(i_N)}\rangle , \end{aligned} \quad (3.38)$$

kann man eine **Basis** des $\mathcal{H}_N^{(\pm)}$ konstruieren. Die Zustände (3.38) sind orthogonal, was wir wie folgt einsehen:

$$\begin{aligned} {}^{(\pm)}\langle \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} | \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N} \rangle^{(\pm)} &= \langle \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} | \hat{S}_N^{(\pm)} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \rangle^{(\pm)} \\ &= \langle \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} | \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \rangle^{(\pm)} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P \langle \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} | \hat{P}(P) |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P \langle \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} | \varphi_{\alpha_1}^{(i_1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(i_N)} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P \langle \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} | \varphi_{\alpha_{i_1}}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_{i_N}}^{(N)} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^P \delta(\beta_1, \alpha_{i_1}) \cdots \delta(\beta_N, \alpha_{i_N}) . \end{aligned} \quad (3.39)$$

Hier haben wir von der ersten zur zweiten Zeile die Idempotenz (3.32) des (Anti-)Symmetrisierungsoperators benutzt und von der vierten zur fünften Zeile die Reihenfolge der Argumente im ket-Zustand so sortiert, dass die Teilchennummerierung im Einklang mit der im bra-Zustand steht, so dass dann die Orthonormalität der Einteilchen-Zustände ausgenutzt werden kann (von der fünften zur sechsten Zeile). Offenbar ist der Ausdruck

auf der rechten Seite von Gl. (3.39) immer dann **null**, wenn der Satz von Quantenzahlen $\{\beta_i\}$ **nicht identisch** mit dem Satz $\{\alpha_i\}$ ist (ohne Berücksichtigung der Reihenfolge). Falls er identisch ist, können wir schreiben

$$\langle \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N} | \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N} \rangle^{(\pm)} = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^p \delta(\alpha_1, \alpha_{i_1}) \cdots \delta(\alpha_N, \alpha_{i_N}) \neq 0, \quad (3.40)$$

denn mindestens ein Term in der Summe (der für die triviale Permutation $\hat{P}(P) = \mathbb{1}$) verschwindet nicht. Dies beweist die **Orthogonalität** der (anti-)symmetrischen N -Teilchen-Zustände. Sie sind allerdings (noch) nicht auf Eins normiert.

Aufgrund der Definition der Determinante einer Matrix A ,

$$\det A \equiv \sum_P (-)^p a_{1i_1} \cdots a_{Ni_N},$$

und der Definition (3.12) der Produktzustände lassen sich die **antisymmetrischen** Zustände (3.38) als sog. **Slater-Determinante** schreiben,

$$|\varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(-)} \equiv \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ |\varphi_{\alpha_2}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_{\alpha_2}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)}\rangle & \cdots & \cdots & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix}. \quad (3.41)$$

Weil Determinanten verschwinden, wenn sie zwei gleiche Spalten (oder Zeilen) besitzen, verschwindet die Slater-Determinante, wenn zwei **verschiedene** Teilchen, sagen wir i und j , in **demselben** Zustand sind, also wenn für $i \neq j$ gilt

$$|\varphi_{\alpha_k}^{(i)}\rangle = |\varphi_{\alpha_k}^{(j)}\rangle \quad \forall k = 1, \dots, N.$$

Dies bedeutet, dass zwei verschiedene Teilchen **nicht** im gleichen Quantenzustand sein dürfen, wenn man einen nicht-trivialen vollständig antisymmetrischen Zustand erhalten möchte. Dies ist aber gerade die Aussage des **Pauli-Prinzips für Fermionen!** Wir werden dies im folgenden Abschnitt weiter ausführen.

3.1.3 Das Spin-Statistik-Theorem

Das sog. **Spin-Statistik-Theorem** wurde von Wolfgang Pauli (W. Pauli, Phys. Rev. 58, 716 (1940)) aufgestellt. Es besagt, dass der Spin die Symmetrieeigenschaft eines N -Teilchen-Zustands bestimmt:

- (i) Teilchen mit ganzzahligem Spin, $S = 0, 1, 2, \dots$, heißen **Bosonen** und bilden symmetrische N -Teilchen-Zustände, $|\Phi_N^{(+)}\rangle \in \mathcal{H}_N^{(+)}$.
- (ii) Teilchen mit halbzahligem Spin, $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$, heißen **Fermionen** und bilden antisymmetrische N -Teilchen-Zustände, $|\Phi_N^{(-)}\rangle \in \mathcal{H}_N^{(-)}$.

Man beachte, dass man aus einzelnen Teilchen mit **ganzzahligem** Spin nur N -Teilchen-Zustände mit **ganzzahligem Gesamtspin** erzeugen kann. Ein symmetrischer N -Teilchen-Zustand ist daher immer ein **Boson**.

Dagegen kann man aus einzelnen Teilchen mit **halbzahligem** Spin sowohl N -Teilchen-Zustände mit **halbzahligem** als auch **ganzzahligem Gesamtspin** erzeugen. Ein antisymmetrischer N -Teilchen-Zustand kann daher sowohl ein **Fermion** als auch ein **Boson** sein.

3.1.4 Besetzungszahldarstellung

17.1.2012

Weil die Teilchen identisch sind, genügt es anzugeben, **wieviele** Teilchen sich in einem gegebenen Quantenzustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ befinden. Es sei n_{α_i} die Zahl der Teilchen im Quantenzustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$, also

$$\begin{aligned} n_{\alpha_i} &= 0, 1 && \text{für Fermionen,} \\ n_{\alpha_i} &= 0, 1, 2, \dots && \text{für Bosonen,} \\ \sum_i n_{\alpha_i} &= N. \end{aligned} \tag{3.42}$$

Wir betrachten nun die (anti-)symmetrisierten N -Teilchen-Zustände (3.38) und ihre Orthogonalitätsrelation (3.40). Das Produkt von δ -Funktionen auf der rechten Seite dieser Gleichung verschwindet nicht, falls es sich um die triviale Permutation $\hat{P}(P) = \mathbb{1}$ handelt, oder falls es sich um eine Permutation handelt, die **ausschließlich** Teilchen miteinander vertauscht, die **im selben** Einteilchen-Quantenzustand $|\varphi_{\alpha_k}\rangle$ sitzen, so dass $\alpha_k \equiv \alpha_{i_k}$. Da sich n_{α_k} Teilchen in diesem Zustand befinden sollen, gibt es $n_{\alpha_k}!$ Möglichkeiten, diese Teilchen untereinander zu vertauschen (auch für Fermionen, da $0! = 1! = 1$). Ferner gilt dies für **jeden** der N Quantenzustände. Also gibt es

$$n_{\alpha_1}! n_{\alpha_2}! \cdots n_{\alpha_N}! = \prod_{i=1}^N n_{\alpha_i}!$$

von null verschiedene Terme in der Summe über alle Permutationen.

Für symmetrische Zustände ist $(\pm)^p \equiv (+)^p \equiv 1$. Für antisymmetrische Zustände verbietet das Pauli-Prinzip, dass zwei Teilchen im selben Quantenzustand sind, also trägt lediglich ein einziger Term in der Summe über die Permutationen P bei. Dies muss derjenige für die triviale Permutation sein, so dass $(\pm)^p \equiv (-)^0 = 1$ ist. Wir erhalten also für die rechte Seite von Gl. (3.40) (für eigentliche Hilbertraum-Zustände) das Endergebnis

$${}^{(\pm)}\langle \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N} | \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N} \rangle^{(\pm)} = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N n_{\alpha_i}!. \tag{3.43}$$

Die (anti-)symmetrisierten N -Teilchen-Zustände können also auf Eins normiert werden, indem wir sie mit einem Faktor

$$C_+ = \left(\frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N n_{\alpha_i}! \right)^{-1/2}, \quad C_- = \sqrt{N!}$$

3 Quantengase

multiplizieren. Dies führt auf die sog. **Besetzungszahldarstellung** der N -Teilchen-Zustände,

$$\begin{aligned} |N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} &= C_{\pm} |\varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} \\ &= \frac{C_{\pm}}{N!} \sum_P (\pm)^P \hat{P}(P) \underbrace{|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle}_{n_{\alpha_1}} \underbrace{|\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle}_{n_{\alpha_1}} \dots \underbrace{|\varphi_{\alpha_i}^{(k)}\rangle}_{n_{\alpha_i}} \underbrace{|\varphi_{\alpha_i}^{(k+1)}\rangle}_{n_{\alpha_i}} \dots \end{aligned} \quad (3.44)$$

Hier haben wir die Einteilchen-Zustände im Produktzustand $|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle = |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle$ so umsortiert, dass zunächst alle n_{α_1} Teilchen, die im Zustand $|\varphi_{\alpha_1}\rangle$ sind, auftreten, dann die n_{α_2} Teilchen im Zustand $|\varphi_{\alpha_2}\rangle$ etc. Dazu muss man auch die Teilchen-Indizes geeignet umnummerieren. Dies geht aber immer, da man über alle Permutationen der Teilchen summiert (ggfs. muss man noch mit einem Phasenfaktor -1 multiplizieren). Man beachte, dass man den **vollständigen** Satz von Besetzungszahlen angeben muss, also die n_{α_i} für **alle** möglichen Zustände $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$, auch wenn diese nicht besetzt sein sollten (dann ist $n_{\alpha_i} = 0$). Dies geht natürlich nur für eigentliche (d.h. diskrete) Hilbertraum-Zustände.

Die Zustände (3.44) in der Besetzungszahldarstellung sind auf Eins normiert,

$$\langle N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots | M; m_{\alpha_1}, \dots, m_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)} = \delta_{N,M} \prod_{i=1}^N \delta_{n_{\alpha_i}, m_{\alpha_i}}, \quad (3.45)$$

d.h. Zustände mit unterschiedlichen Besetzungszahlen in einem einzigen (oder auch mehreren) Quantenzuständen sind orthonormal. Sie bilden außerdem eine Basis des $\mathcal{H}_N^{(\pm)}$,

$$\sum_{n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots} |N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} \langle N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots| = \mathbb{1}_N. \quad (3.46)$$

3.1.5 Zweite Quantisierung

Wir definieren den **Vakuuzustand**

$$|0\rangle.$$

Er enthält **keine** Teilchen in irgendwelchen Quantenzuständen.

Nun definieren wir den **Erzeugungsoperator**

$$\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger.$$

Er erzeugt **ein** Teilchen im Quantenzustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$,

$$\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger |0\rangle = |1; 0, \dots, 0, 1, 0, \dots\rangle^{(\pm)}, \quad (3.47)$$

wobei die 1 im ket an der Stelle der Besetzungszahl n_{α_i} steht.

Allgemein gilt für die Wirkung des Erzeugungsoperators auf einen beliebigen N -Teilchen-Zustand

$$\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger |N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} = (\pm)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} |N + 1; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots\rangle^{(\pm)}, \quad (3.48)$$

wobei der Faktor $\sqrt{n_{\alpha_i} + 1}$ Konvention ist (vgl. Diskussion der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in der Vorlesung ‘‘Quantenmechanik I’’, Abschnitte 4.2.2 und 4.2.3) und

$$N_i = \sum_{j=1}^{i-1} n_{\alpha_j}$$

die Zahl der Transpositionen ist, die man benötigt, um den Zustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ nach vorne zu bringen, so dass der Erzeugungsoperator auf ihn wirken kann.

Ein beliebiger N -Teilchen-Zustand kann durch Anwenden von $N = \sum_i n_{\alpha_i}$ Erzeugungsoperatoren auf das Vakuum generiert werden,

$$|N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} = \prod_i (\pm)^{N_i} \frac{(\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger)^{n_{\alpha_i}}}{\sqrt{n_{\alpha_i}!}} |0\rangle. \quad (3.49)$$

Bei der Anordnung der Erzeugungsoperatoren befolgen wir die Konvention, dass die zu kleineren Indizes i rechts von denen zu größeren Indizes stehen.

Entsprechend zu den Erzeugungsoperatoren gibt es auch **Vernichtungsoperatoren**,

$$\hat{a}_{\alpha_i} |1; 0, \dots, 0, 1, 0, \dots\rangle^{(\pm)} \equiv |0\rangle, \quad (3.50)$$

$$\hat{a}_{\alpha_i} |0\rangle \equiv 0. \quad (3.51)$$

Allgemein gilt

$$\hat{a}_{\alpha_i} |N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} = (\pm)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}} |N - 1; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots\rangle^{(\pm)}. \quad (3.52)$$

An diesen Formeln ist die **Besetzungszahlbeschränkung** für Fermionen nicht direkt ablesbar. Wir betrachten daher Bosonen und Fermionen getrennt:

(i) **Bosonen:** Für Bosonen lauten die Gleichungen (3.48) und (3.52)

$$\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} |N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots\rangle^{(+)}, \quad (3.53)$$

$$\hat{a}_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i}} |N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots\rangle^{(+)}. \quad (3.54)$$

Daraus lassen sich Vertauschungsrelationen für Erzeuger und Vernichter ableiten.

Wir berechnen

$$\begin{aligned}
 & {}^{(+)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots | \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger - \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger | N - 2; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots, n_{\alpha_j} - 1, \dots \rangle^{(+)} \\
 &= \sqrt{n_{\alpha_i} n_{\alpha_j}} - \sqrt{n_{\alpha_i} n_{\alpha_j}} \equiv 0 \\
 &\implies [\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger, \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger] = 0, \tag{3.55}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & {}^{(+)}\langle N - 2; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots, n_{\alpha_j} - 1, \dots | \hat{a}_{\alpha_j} \hat{a}_{\alpha_i} - \hat{a}_{\alpha_i} \hat{a}_{\alpha_j} | N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots \rangle^{(+)} \\
 &= \sqrt{n_{\alpha_i} n_{\alpha_j}} - \sqrt{n_{\alpha_i} n_{\alpha_j}} \equiv 0 \\
 &\implies [\hat{a}_{\alpha_i}, \hat{a}_{\alpha_j}] = 0, \tag{3.56}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & {}^{(+)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots | \hat{a}_{\alpha_j} \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger - \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\alpha_j} | N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots \rangle^{(+)} \\
 &= \delta_{ij} \left[{}^{(+)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | \hat{a}_{\alpha_i} \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} | N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots \rangle^{(+)} \right. \\
 &\quad \left. - {}^{(+)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger \sqrt{n_{\alpha_i}} | N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots \rangle^{(+)} \right] \\
 &= \delta_{ij} \left(\sqrt{n_{\alpha_i} + 1} \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} - \sqrt{n_{\alpha_i}} \sqrt{n_{\alpha_i}} \right) = \delta_{ij} (n_{\alpha_i} + 1 - n_{\alpha_i}) \equiv \delta_{ij} \\
 &\implies [\hat{a}_{\alpha_j}, \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger] = \delta_{ij}. \tag{3.57}
 \end{aligned}$$

(ii) **Fermionen:** Für Fermionen lauten die Gleichungen (3.48) und (3.52)

$$\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(-)} = (-)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 0} |N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots \rangle^{(-)}, \tag{3.58}$$

$$\hat{a}_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(-)} = (-)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 1} |N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots \rangle^{(-)}, \tag{3.59}$$

wobei $n_{\alpha_i} = 0, 1$, $N_i = \sum_{k=1}^{i-1} n_{\alpha_k}$. Daraus lassen sich wiederum Vertauschungsrelationen berechnen. Sei o.B.d.A. $i < j$. Dann gilt

$$\begin{aligned}
 & {}^{(-)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots | \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger | N - 2; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots, n_{\alpha_j} - 1, \dots \rangle^{(-)} \\
 &= {}^{(-)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots | \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger (-)^{N_j} \delta_{n_{\alpha_j}, 1} | N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots, n_{\alpha_j}, \dots \rangle^{(-)} \\
 &= (-)^{N_i + N_j} \delta_{n_{\alpha_j}, 1} \delta_{n_{\alpha_i}, 1} = (-)^{N_i + N_j} \delta_{n_{\alpha_i}, 1} \delta_{n_{\alpha_j}, 1}. \tag{3.60}
 \end{aligned}$$

Man beachte hinsichtlich des Vorzeichens, dass

$$\begin{aligned}
 N_i &= \sum_{k=1}^{i-1} n_{\alpha_k}, \\
 N_j &= \sum_{\ell=1, \ell \neq i}^{j-1} n_{\alpha_\ell} + n_{\alpha_i} - 1 = \sum_{\ell=1, \ell \neq i}^{j-1} n_{\alpha_\ell},
 \end{aligned}$$

wobei wir den Term für die $n_{\alpha_i} - 1$ Transpositionen explizit ausgeschrieben haben, letzterer aber sowieso verschwindet, da $n_{\alpha_i} = 1$, aufgrund des Kronecker-Deltas in Gl. (3.60). Andererseits gilt für die umgekehrte Reihenfolge der beiden Erzeugungsoperatoren

$$\begin{aligned}
 & {}^{(-)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots | \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger | N - 2; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots, n_{\alpha_j} - 1, \dots \rangle^{(-)} \\
 &= {}^{(-)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots | \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger (-)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 1} | N - 1; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j} - 1, \dots \rangle^{(-)} \\
 &= (-)^{N_i + N_j'} \delta_{n_{\alpha_i}, 1} \delta_{n_{\alpha_j}, 1}. \tag{3.61}
 \end{aligned}$$

wobei nun wie vorher

$$N_i = \sum_{k=1}^{i-1} n_{\alpha_k} ,$$

aber im Gegensatz zu vorher

$$N'_j = \sum_{\ell=1}^{j-1} n_{\alpha_\ell}$$

den Term $\ell = i$ in der Summe enthält. Der Unterschied zum vorangegangenen Fall ist also

$$N'_j = N_j + 1 , \quad \text{da } n_{\alpha_i} = 1 .$$

Dieser Unterschied erklärt sich daraus, dass im ersten Fall **kein** Teilchen im Zustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ war, als $\hat{a}_{\alpha_j}^\dagger$ angewendet wurde, aber beim zweiten Fall **ein** Teilchen in diesem Zustand war. Addition von Gl. (3.60) und (3.61) ergibt wegen des relativen Vorzeichens zwischen beiden Ausdrücken

$$\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger + \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger \equiv \left\{ \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger, \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger \right\} = 0 . \quad (3.62)$$

Die geschweifte Klammer steht für den sog. **Antikommutator**. Auf ganz ähnliche Weise zeigt man

$$\left\{ \hat{a}_{\alpha_i}, \hat{a}_{\alpha_j} \right\} = 0 . \quad (3.63)$$

Zum Schluss berechnen wir noch den Antikommutator $\left\{ \hat{a}_{\alpha_i}, \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger \right\}$:

19.1.2012

$$\begin{aligned} & {}^{(-)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots | \hat{a}_{\alpha_i} \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger + \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger \hat{a}_{\alpha_i} | N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots, n_{\alpha_j}, \dots \rangle^{(-)} \\ &= \delta_{ij} \left[{}^{(-)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | \hat{a}_{\alpha_i} (-)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 0} | N+1; \dots, n_{\alpha_i}+1, \dots \rangle^{(-)} \right. \\ &\quad \left. + {}^{(-)}\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger (-)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 1} | N-1; \dots, n_{\alpha_i}-1, \dots \rangle^{(-)} \right] \\ &= \delta_{ij} (-)^{2N_i} (\delta_{n_{\alpha_i}, 0} + \delta_{n_{\alpha_i}, 1}) \equiv \delta_{ij} \\ &\implies \left\{ \hat{a}_{\alpha_i}, \hat{a}_{\alpha_j}^\dagger \right\} = \delta_{ij} . \end{aligned} \quad (3.64)$$

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Bosonen und Fermionen wirken auf dem sog. **Fockraum**

$$\mathcal{H}_F = \bigotimes_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N , \quad (3.65)$$

dem **Produktraum** aus **allen** Hilberträumen \mathcal{H}_N zu **fester** Teilchenzahl N . Der Erzeugungsoperator $\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger$ bildet Zustände aus dem Teilraum \mathcal{H}_N auf den Teilraum \mathcal{H}_{N+1} ab, und der Vernichtungsoperator \hat{a}_{α_i} entsprechend Zustände aus \mathcal{H}_N auf \mathcal{H}_{N-1} .

3.1.6 Operatoren in zweiter Quantisierung

(i) **Besetzungszahloperator:**

$$\hat{n}_{\alpha_i} \equiv \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\alpha_i} , \quad (3.66)$$

vgl. Gl. (4.37) der Vorlesung ‘‘Quantenmechanik I’’. Es gilt

$$\begin{aligned}\hat{n}_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} &= \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger (\pm)^{N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}} |N-1; \dots, n_{\alpha_i}-1, \dots\rangle^{(\pm)} \\ &= (\pm)^{2N_i} \sqrt{n_{\alpha_i}^2} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} \\ &= n_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} .\end{aligned}\quad (3.67)$$

Der Besetzungszahloperator mißt also – wie zu erwarten – die Zahl der Quanten im Zustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$. Mit Hilfe des Besetzungszahloperators (3.66) definieren wir den **Teilchenzahl-Operator**

$$\hat{N} \equiv \sum_i \hat{n}_{\alpha_i} . \quad (3.68)$$

Er mißt die **gesamte Teilchenzahl** N , die sich in einem N -Teilchen-Zustand $|N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)}$ befindet. Die Zustände $|N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)}$ in der Besetzungszahldarstellung sind aufgrund von Gl. (3.66) **Eigenzustände** zu \hat{n}_{α_i} und \hat{N} .

- (ii) **Hamilton-Operator:** Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass sich der Hamilton-Operator des Systems als Summe von **Einteilchen-Operatoren** schreiben läßt, d.h. wir vernachlässigen die Wechselwirkung zwischen zwei oder mehr Teilchen. Dies ist ausreichend, wenn wir **ideale Gase** aus Bosonen oder Fermionen betrachten (s. Abschnitt 3.2),

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \hat{H}_1^{(i)} . \quad (3.69)$$

Wir betrachten diesen Operator nun in der Basis der N -Teilchen-Zustände (3.38),

$$\begin{aligned}\hat{H}_N &= \mathbb{1}_N \hat{H}_N \mathbb{1}_N \\ &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \sum_{\beta_1, \dots, \beta_N} |\varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} \\ &\quad \times {}^{(\pm)}\langle \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N} | \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)(\pm)} \langle \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} | \end{aligned}\quad (3.70)$$

Das Matrixelement berechnen wir mit Hilfe der Definition (3.38) der (anti-)symmetrisierten N -Teilchen-Zustände wie folgt:

$$\begin{aligned} &{}^{(\pm)}\langle \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N} | \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)} \\ &= \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{S}_N^{(\pm)\dagger} \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)} \\ &= \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{S}_N^{(\pm)} \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)} \\ &= \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}_N \hat{S}_N^{(\pm)} | \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)} \\ &= \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)} , \end{aligned}$$

wobei wir von der zweiten zur dritten Zeile die Hermitezität (3.33) des (Anti-)Symmetrisierungsoperators, von der dritten und vierten Zeile seine Vertauschbarkeit (3.34) mit dem Hamilton-Operator und von der vierten zur fünften Zeile seine

Idempotenz (3.32) ausgenutzt haben. Mit der Definition (3.38) der (anti-) symmetrisierten N -Teilchen-Zustände berechnen wir weiter

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} \rangle^{(\pm)} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P_\beta} (\pm)^{p_\beta} \hat{P}(P_\beta) \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} \rangle. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (3.70) ein, so bemerken wir zunächst, dass die Summe über alle Permutationen P_β überflüssig ist, da dort sowieso über β_1, \dots, β_N summiert wird. Oder mit anderen Worten, wir können durch Umbenennen der Summationsindizes $\beta_{i_j} \rightarrow \beta_j$, $j = 1, \dots, N$, erreichen, dass jeder Term der Summe über die Permutationen identisch mit dem über die triviale Permutation $\hat{P}(P_\beta) = \mathbb{1}$ wird. Dabei wird allerdings auch der letzte bra-Vektor in Gl. (3.70) verändert,

$${}^{(\pm)} \langle \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} | \longrightarrow {}^{(\pm)} \langle \varphi_{\beta_{i_1}}, \dots, \varphi_{\beta_{i_N}} | .$$

Benutzen wir die Glgen. (3.44) und (3.49), erkennen wir, dass dieser Zustand die Form

$${}^{(\pm)} \langle \varphi_{\beta_{i_1}}, \dots, \varphi_{\beta_{i_N}} | = \frac{1}{C_\pm} {}^{(\pm)} \langle N; \dots, n_{\beta_{i_j}}, \dots | = \frac{1}{C_\pm} \prod_{i_j} \frac{(\pm)^{N_{i_j}}}{\sqrt{n_{\beta_{i_j}}}} \langle 0 | \left(\hat{a}_{\beta_{i_j}} \right)^{n_{\beta_{i_j}}}$$

hat. Da das Produkt über alle i_j gebildet wird, könnten wir auch einfach das Produkt über alle i bilden und überall $i_j \rightarrow i$ ersetzen. Allerdings stehen die Vernichtungsoperatoren nicht in der richtigen Reihenfolge (kleinere Indizes links von größeren), sondern in der durch die Permutation erzeugten. Um sie in die korrekte Reihenfolge zu bringen, sind p_β Transpositionen nötig, die einen zusätzlichen Faktor $(\pm)^{p_\beta}$ erzeugen. Es gilt also

$${}^{(\pm)} \langle \varphi_{\beta_{i_1}}, \dots, \varphi_{\beta_{i_N}} | = (\pm)^{p_\beta} {}^{(\pm)} \langle \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} | .$$

Setzen wir dies zusammen mit Gl. (3.71) in Gl. (3.70) ein und berücksichtigen $(\pm)^{2p_\beta} \equiv 1$, sowie die Tatsache, dass die Summe über die Permutationen $N!$ Terme enthält, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{H}_N &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \sum_{\beta_1, \dots, \beta_N} | \varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N} \rangle^{(\pm)} \\ &\times \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} \rangle {}^{(\pm)} \langle \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} | . \end{aligned} \quad (3.72)$$

Das Matrixelement des Hamilton-Operators ist mit der Annahme des Einteilchen-Ansatzes (3.69) leicht zu berechnen,

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}_N | \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}_1^{(i)} | \varphi_{\beta_1}^{(1)}, \dots, \varphi_{\beta_N}^{(N)} \rangle \\ &= \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{H}_1^{(1)} | \varphi_{\beta_1}^{(1)} \rangle \delta(\alpha_2, \beta_2) \cdots \delta(\alpha_N, \beta_N) + \cdots \\ &\cdots + \delta(\alpha_1, \beta_1) \cdots \delta(\alpha_{N-1}, \beta_{N-1}) \langle \varphi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}_1^{(N)} | \varphi_{\beta_N}^{(N)} \rangle . \end{aligned}$$

3 Quantengase

Hier haben wir die Definition (3.12) der Produktzustände und die Orthonormalität der Einteilchen-Zustände benutzt. Setzen wir dies in Gl. (3.72) ein, so erkennen wir, dass alle N Terme in dieser Summe den gleichen Beitrag liefern, da über alle α_i und β_i summiert wird,

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_N &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \sum_{\beta_1, \dots, \beta_N} |\varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} N \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{H}_1^{(1)} | \varphi_{\beta_1}^{(1)} \rangle \\
 &\times \delta(\alpha_2, \beta_2) \cdots \delta(\alpha_N, \beta_N) \langle \varphi_{\beta_1}, \dots, \varphi_{\beta_N} | \\
 &= \sum_{\alpha_1, \beta_1} \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{H}_1^{(1)} | \varphi_{\beta_1}^{(1)} \rangle \\
 &\times N \sum_{\alpha_2, \dots, \alpha_N} |\varphi_{\alpha_1}, \varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} \langle \varphi_{\beta_1}, \varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_N} | . \quad (3.73)
 \end{aligned}$$

Nun ist aufgrund von Gl. (3.44) und der Definition (3.48) des Erzeugungsoperators

$$\begin{aligned}
 |\varphi_{\alpha_1}, \varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} &= \left[\frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N n_{\alpha_i}! \right]^{1/2} |N; n_{\alpha_1}, n_{\alpha_2}, \dots\rangle^{(\pm)} \\
 &= \frac{\hat{a}_{\alpha_1}^\dagger}{\sqrt{N}} \left[\frac{1}{(N-1)!} \prod_{i=2}^N n_{\alpha_i}! \right]^{1/2} |N-1; n_{\alpha_1}-1, n_{\alpha_2}, \dots\rangle^{(\pm)} \\
 &\equiv \frac{\hat{a}_{\alpha_1}^\dagger}{\sqrt{N}} |\varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} ,
 \end{aligned}$$

wobei die Notation auf der rechten Seite insofern nicht ganz eindeutig ist, weil der ket-Vektor durchaus noch $n_{\alpha_1} - 1$ Teilchen im Zustand $|\varphi_{\alpha_1}\rangle$ haben kann, vgl. z.B. Gl. (3.44), aber eben eines weniger als der ket-Vektor auf der linken Seite (der n_{α_1} Teilchen in diesem Zustand hat). Analog ist aufgrund der Definition des Vernichtungsoperators (3.52)

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{\beta_1}, \varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_N} |^{(\pm)} &= \langle N; n_{\beta_1}, n_{\alpha_2}, \dots | \left[\frac{n_{\beta_1}!}{N!} \prod_{i=2}^N n_{\alpha_i}! \right]^{1/2} \\
 &= \langle N-1; n_{\beta_1}-1, n_{\alpha_2}, \dots | \left[\frac{1}{(N-1)!} \prod_{i=2}^N n_{\alpha_i}! \right]^{1/2} \frac{\hat{a}_{\beta_1}}{\sqrt{N}} \\
 &\equiv \langle \varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_N} | \frac{\hat{a}_{\beta_1}}{\sqrt{N}} .
 \end{aligned}$$

Auch hier kann der bra-Vektor auf der rechten Seite noch $n_{\beta_1} - 1$ Teilchen im Zustand $\langle \varphi_{\beta_1} |$ enthalten, aber eben eins weniger als der bra-Vektor auf der linken Seite (der

n_{β_1} Teilchen in diesem Zustand hat). Eingesetzt in Gl. (3.73) erhalten wir

$$\begin{aligned}\hat{H}_N &= \sum_{\alpha_1, \beta_1} \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{H}_1^{(1)} | \varphi_{\beta_1}^{(1)} \rangle \hat{a}_{\alpha_1}^\dagger \hat{a}_{\beta_1} \\ &\times \sum_{\alpha_2, \dots, \alpha_N} |\varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)(\pm)} \langle \varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_N}| \\ &\equiv \sum_{\alpha_1, \beta_1} \langle \varphi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{H}_1^{(1)} | \varphi_{\beta_1}^{(1)} \rangle \hat{a}_{\alpha_1}^\dagger \hat{a}_{\beta_1} \mathbb{1}_{N-1},\end{aligned}\quad (3.74)$$

wobei wir im letzten Schritt die Vollständigkeit der N -Teilchen-Zustände im \mathcal{H}_{N-1} benutzt haben.

In der Energie-Darstellung und für eigentliche Hilbertraum-Zustände vereinfacht sich dieser Ausdruck wegen

$$\langle \epsilon_i^{(1)} | \hat{H}_1^{(1)} | \epsilon_j^{(1)} \rangle = \epsilon_i \delta_{ij}$$

noch etwas weiter (hier haben wir den Index (1) bei ϵ_i unterdrückt, da die einzelnen Energieniveaus für identische Teilchen immer die gleichen sind),

$$\hat{H}_N = \sum_i \epsilon_i \hat{a}_{\alpha_i}^\dagger \hat{a}_{\alpha_i} \equiv \sum_i \epsilon_i \hat{n}_{\alpha_i}. \quad (3.75)$$

Die N -Teilchen-Zustände in der Besetzungszahldarstellung sind auch Eigenzustände zu einem \hat{H}_N der Form (3.75),

$$\hat{H}_N |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} = \sum_i \epsilon_i n_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} \equiv E_N |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)}, \quad (3.76)$$

wobei E_N die **Gesamtenergie** des N -Teilchen-Zustands ist. Die N -Teilchen-Zustände sind ebenfalls Eigenzustände zum Teilchenzahl-Operator (3.68),

$$\hat{N} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} = \sum_i n_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} \equiv N |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)}. \quad (3.77)$$

3.2 Ideale Fermi- und Bose-Gase

3.2.1 Großkanonische Zustandssumme

Wir sind nun in der Lage, die Zustandssummen für ideale Fermi- und Bose-Gase zu berechnen. Wir betrachten gleich die **großkanonische Zustandssumme**, definiert durch Gl. (2.53),

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu \hat{N})} \right].$$

Hierbei ist \hat{H}_N der N -Teilchen-Hamilton-Operator, der für ein wechselwirkungsfreies System die Form (3.75) annimmt, und \hat{N} der Teilchenzahl-Operator (3.68). Die Spur berechnen wir am besten in der Besetzungszahldarstellung (3.44) der N -Teilchen-Zustände,

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots}^{(\pm)} \langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu \hat{N})} | N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)},$$

3 Quantengase

wobei der Strich an der zweiten Summe bedeutet, dass die Besetzungszahlen $n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots$ die Bedingung

$$\sum_i n_{\alpha_i} = N$$

erfüllen müssen. Da wir aber anschließend über alle N summieren, können wir die Beschränkung auch fallen lassen. Dann kann auch die Summe über N weggelassen werden,

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots}^{(\pm)} \langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu \hat{N})} | N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)}. \quad (3.78)$$

Die Zustände in Besetzungszahldarstellung sind Eigenzustände zum Hamilton-Operator, vgl. Gl. (3.76), und zum Teilchenzahl-Operator, vgl. Gl. (3.77). Also berechnen wir aus Gl. (3.78) sofort

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T, V, \mu) &= \sum_{n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots}^{(\pm)} \langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | e^{-\beta(E_N - \mu N)} | N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)} \\ &= \sum_{n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots} \exp \left[-\beta \sum_i n_{\alpha_i} (\epsilon_i - \mu) \right] = \prod_i \sum_{n_{\alpha_i}} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu) n_{\alpha_i}}, \end{aligned} \quad (3.79)$$

wobei wir im letzten Schritt die Exponentialfunktion faktorisiert haben und die Summen über die Besetzungszahlen $n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots$ auf die einzelnen Exponentialfaktoren verteilt haben. Dies ermöglicht die kompakte Darstellung als Produkt über Summen über die einzelnen Besetzungszahlen.

Nun gilt für **Bosonen** aufgrund der Definition der **geometrischen Reihe**,

24.1.2012

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad x \leq 1,$$

dass

$$\sum_{n_{\alpha_i}=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu) n_{\alpha_i}} = \sum_{n_{\alpha_i}=0}^{\infty} [e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]^{n_{\alpha_i}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}. \quad (3.80)$$

Wenn wir o.B.d.A. die einzelnen Energien ϵ_i ihrer Größe nach anordnen, $\epsilon_0 < \epsilon_1 < \dots < \epsilon_i < \dots$, dann ist die Voraussetzung für die Anwendung der Formel für die geometrische Reihe die Bedingung

$$\epsilon_0 \geq \mu. \quad (3.81)$$

Mit anderen Worten, für Bosonen muss das **chemische Potential** stets **kleiner** oder – bei **Bose-Einstein-Kondensation** (diesen Fall behandeln wir noch genauer in Abschnitt 3.2.4) – **gleich** der **Grundzustandsenergie** sein.

Für **Fermionen** enthält die Summe über n_{α_i} in Gl. (3.79) aufgrund des **Pauli-Prinzips** nur zwei Terme,

$$\sum_{n_{\alpha_i}=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_i - \mu) n_{\alpha_i}} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}. \quad (3.82)$$

Die beiden Glgen. (3.80) und (3.82) lassen sich, eingesetzt in Gl. (3.79), kompakt zusammenfassen, so dass das Endresultat für die **großkanonische Zustandssumme** lautet:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \prod_i [1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]^\eta, \quad (3.83)$$

wobei $\eta = \pm 1$ für Fermionen/Bosonen. Der Logarithmus der großkanonischen Zustandssumme lautet demnach

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \eta \sum_i \ln [1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}], \quad (3.84)$$

und damit das **großkanonische Potential**

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \eta \sum_i \ln [1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]. \quad (3.85)$$

Im thermodynamischen Limes ist der **Druck** gegeben durch

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{k_B T}{V} \eta \sum_i \ln [1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]. \quad (3.86)$$

Die **mittlere Teilchenzahl** ist

$$\mathcal{N} = -\left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V} = k_B T \eta \sum_i \frac{\eta \beta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + \eta}, \quad (3.87)$$

wobei wir $\eta^2 = (\pm)^2 \equiv 1$ benutzt haben. Die **mittlere Energie** berechnen wir zweckmäßigerweise aus der Formel

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= -\left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)}{\partial \beta} \right|_{V, z} = -\left. \frac{\partial}{\partial \beta} \eta \sum_i \ln [1 + \eta z e^{-\beta \epsilon_i}] \right|_{V, z} \\ &= -\eta \sum_i \frac{\eta z (-\epsilon_i) e^{-\beta \epsilon_i}}{1 + \eta z e^{-\beta \epsilon_i}} = \sum_i \frac{\epsilon_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + \eta}. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Die **Entropie** erhält man dann beispielsweise aus der Fundamentalrelation der Thermodynamik,

$$S = \frac{\mathcal{E} + pV - \mu \mathcal{N}}{T}. \quad (3.89)$$

3.2.2 Mittlere Besetzungszahlen

Die **mittlere Besetzungszahl** im Quantenzustand $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ ist definiert als

$$\begin{aligned} \langle \langle \hat{n}_{\alpha_i} \rangle \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu \hat{N})} \hat{n}_{\alpha_i} \right] \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots}^{(\pm)} \langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | e^{-\beta(E_N - \mu N)} n_{\alpha_i} | N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)}, \end{aligned} \quad (3.90)$$

wobei wir die Spur wie in Gl. (3.78) in der Basis der symmetrisierten N -Teilchen-Zustände in der Besetzungszahldarstellung ausgeführt haben, weil dies ermöglicht, den Hamilton-Operator \hat{H}_N , den Teilchenzahl-Operator \hat{N} und den Besetzungszahloperator \hat{n}_{α_i} sofort durch ihre entsprechenden Eigenwerte zu ersetzen. Weil für ein nichtwechselwirkendes System

$$E_N = \sum_j \epsilon_j n_{\alpha_j} ,$$

können wir mit der Darstellung (3.79) der großkanonischen Zustandssumme Gl. (3.90) aber auch als Ableitung des Logarithmus von \mathcal{Z} nach $-\beta\epsilon_i$ schreiben,

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{n}_{\alpha_i} \rangle\rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots}^{(\pm)} \langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | \frac{\partial e^{-\beta \sum_j n_{\alpha_j} (\epsilon_j - \mu)}}{\partial (-\beta \epsilon_i)} \Big|_{T, V, \mu, \epsilon_j \neq \epsilon_i} | N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial (-\beta \epsilon_i)} \Big|_{T, V, \mu, \epsilon_j \neq \epsilon_i} = \frac{\partial}{\partial (-\beta \epsilon_i)} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \Big|_{T, V, \mu, \epsilon_j \neq \epsilon_i} , \end{aligned} \quad (3.91)$$

wobei bei der partiellen Ableitung neben T, V und μ auch alle Einteilchen-Energien ϵ_j mit $j \neq i$ konstant zu halten sind. Mit Gl. (3.84) berechnen wir weiter

$$\langle\langle \hat{n}_{\alpha_i} \rangle\rangle = \eta \frac{\eta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} \equiv \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + \eta} . \quad (3.92)$$

Durch Vergleich mit den Glgen. (3.87) und (3.88) stellen wir fest, dass

$$\mathcal{N} \equiv \langle\langle \hat{N} \rangle\rangle = \sum_i \langle\langle \hat{n}_{\alpha_i} \rangle\rangle , \quad (3.93)$$

$$\mathcal{E} \equiv \langle\langle \hat{H}_N \rangle\rangle = \sum_i \epsilon_i \langle\langle \hat{n}_{\alpha_i} \rangle\rangle . \quad (3.94)$$

Dies ist konsistent mit Gl. (3.68) für den Teilchenzahl-Operator und Gl. (3.75) für den Hamilton-Operator eines wechselwirkungsfreien Systems. Die statistischen Mittelwerte der Operatoren \hat{N} und \hat{H}_N sind also als Summe über die mittleren Besetzungszahlen (im Falle der Energie gewichtet mit der Einteilchen-Energie ϵ_i) darstellbar. Dies ist immer der Fall, wenn ein Operator effektiv ein **Einteilchen-Operator** ist, wie im Fall der Teilchenzahl oder der Energie in einem nichtwechselwirkenden System.

Wir machen nun eine Fallunterscheidung:

- (i) **Bosonen**, $\eta = -1$: Die mittlere Besetzungszahl (3.92) lautet

$$n_B(\epsilon_i, T, \mu) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \quad (3.95)$$

und heißt **Bose-Einstein-Verteilung**. Wir hatten schon gesehen, dass wegen der Bedingung (3.81) höchstens für den Grundzustand eine Singularität dieser Verteilung entsteht und auch nur dann, wenn $\mu = \epsilon_0$. Diesen Fall behandeln wir gesondert in Abschnitt 3.2.4. Für $\mu < \epsilon_0$ gibt es keine Probleme und wir können die Verteilung (3.95) graphisch darstellen, vgl. Abb. 3.2.

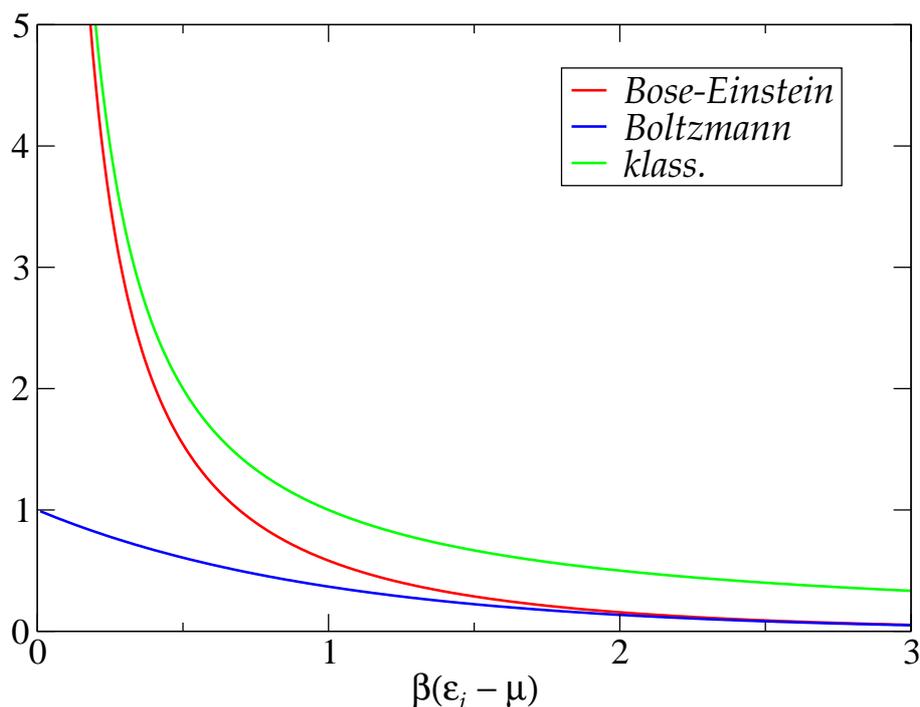


Abbildung 3.2: Die Bose-Einstein-Verteilung (rot) und zum Vergleich die Boltzmann-Verteilung (blau) und der klassische Grenzfall der Bose-Einstein-Verteilung.

Für $\beta(\epsilon_i - \mu) \gg 1$ kann man die -1 im Nenner der Bose-Einstein-Verteilung gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigen und wir erhalten

$$n_B(\epsilon_i, T, \mu) \simeq e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}, \quad \epsilon_i - \mu \gg k_B T. \quad (3.96)$$

Dies ist die sog. **Boltzmann-Verteilung**. Sie entspricht dem Grenzfall, bei dem wir **quantenstatistische Effekte ignorieren**. Man erkennt anhand von Abb. 3.2, dass sie, wie erwartet, für $\beta(\epsilon_i - \mu) \gg 1$ eine gute Näherung der Bose-Einstein-Verteilung darstellt.

Für $\beta(\epsilon_i - \mu) \ll 1$ können wir die Exponentialfunktion im Nenner der Bose-Einstein-Verteilung in eine Taylor-Reihe entwickeln und erhalten

$$n_B(\epsilon_i, T, \mu) \simeq \frac{1}{1 + \beta(\epsilon_i - \mu) - 1} = \frac{k_B T}{\epsilon_i - \mu}, \quad \epsilon_i - \mu \ll k_B T. \quad (3.97)$$

Dies ist der sog. **klassische Grenzfall**, weil die Besetzungszahl des Energieniveaus ϵ_i **makroskopisch groß** ist, also sehr viele Teilchen im Quantenzustand $|\epsilon_i\rangle$ sitzen. Sie bildet, wie erwartet, für $\beta(\epsilon_i - \mu) \ll 1$ eine gute Näherung für die Bose-Einstein-Verteilung, vgl. Abb. 3.2.

(ii) **Fermionen**, $\eta = 1$: Die mittlere Besetzungszahl (3.92) wird zu

$$n_F(\epsilon_i, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} \quad (3.98)$$

und heißt **Fermi-Dirac-Verteilung**. Auch für die Fermi-Dirac-Verteilung erhalten wir im Grenzfall $\beta(\epsilon_i - \mu) \gg 1$ durch Vernachlässigen der $+1$ im Nenner gegenüber der Exponentialfunktion die **Boltzmann-Verteilung**,

$$n_F(\epsilon_i, T, \mu) \simeq e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}. \quad (3.99)$$

Dies muss so sein, da die Boltzmann-Verteilung quantenstatistische Effekte ignoriert, also genau den Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen in der mittleren Besetzungszahl außer acht läßt. Deshalb sind in diesem Limes die Besetzungszahlen von Bosonen und Fermionen identisch.

Anders verhält es sich aber im Fall $\beta|\epsilon_i - \mu| \ll 1$. Zunächst ist zu bemerken, dass wir für die Fermi-Dirac-Verteilung aufgrund der $+1$ im Nenner nicht das Problem einer Singularität haben. Es gibt also keine Bedingung wie Gl. (3.81), die eine obere Schranke für das chemische Potential darstellt. Andererseits muss die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion stets $n_F \leq 1$ sein, damit das Pauli-Prinzip nicht verletzt wird.

Wir betrachten zunächst den Grenzfall verschwindender Temperaturen, $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$. Dann wird

$$e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \longrightarrow \begin{cases} \infty & \text{für } \epsilon_i > \mu, \\ 0 & \text{für } \epsilon_i < \mu, \end{cases}$$

und daher

$$\lim_{T \rightarrow 0} n_F(\epsilon_i, T, \mu) = \begin{cases} 0 & \text{für } \epsilon_i > \mu, \\ 1 & \text{für } \epsilon_i < \mu, \end{cases}$$

d.h.

$$\lim_{T \rightarrow 0} n_F(\epsilon_i, T, \mu) \equiv \Theta(\mu - \epsilon_i), \quad (3.100)$$

die Fermi-Dirac-Verteilung wird zur **Stufenfunktion**, vgl. Abb. 3.3. Alle Energieniveaus ϵ_i **unterhalb** der sog. **Fermi-Kante** E_F , die für $T = 0$ genau dem chemischen Potential entspricht, $E_F(T = 0) \equiv \mu$, sind mit **genau einem** Fermion besetzt, alle Energieniveaus **oberhalb** von E_F sind **unbesetzt**. Dies ist eine Konsequenz des Pauli-Prinzips: da identische Fermionen nicht den gleichen Quantenzustand annehmen dürfen, muss man für gegebenes chemisches Potential μ vom niedrigsten Quantenzustand mit der Energie ϵ_0 beginnend alle höheren Energieniveaus mit jeweils einem Fermion besetzen, bis man alle N Fermionen des N -Teilchen-Systems untergebracht hat. Das letzte besetzte Energieniveau definiert die Fermi-Kante E_F bzw. wegen $E_F = \mu$ das chemische Potential μ , welches der vorgegebenen Teilchenzahl N entspricht.

Eine Ausnahme bildet der Fall von **entarteten Energieniveaus**, z.B. wenn es weitere Quantenzahlen gibt, in denen sich die Fermionen unterscheiden, die aber den Wert von ϵ_i nicht beeinflussen. Eine solche Quantenzahl kann z.B. der Spin sein. Ohne äußeres Magnetfeld erwarten wir keine Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus ϵ_i , so dass jedes dieser Niveaus zumindest mit $2S + 1$ Fermionen besetzt sein

kann, also für den Fall von Elektronen, $S = 1/2$, mit zwei, eines mit Spin \uparrow und eines mit Spin \downarrow .

Bei $T = 0$ gibt es keine thermischen Anregungen, die ein Teilchen unterhalb der Fermi-Kante in einen Zustand oberhalb der Fermikante anregen könnte, daher ist die Fermi-Dirac-Verteilung eine Stufenfunktion.

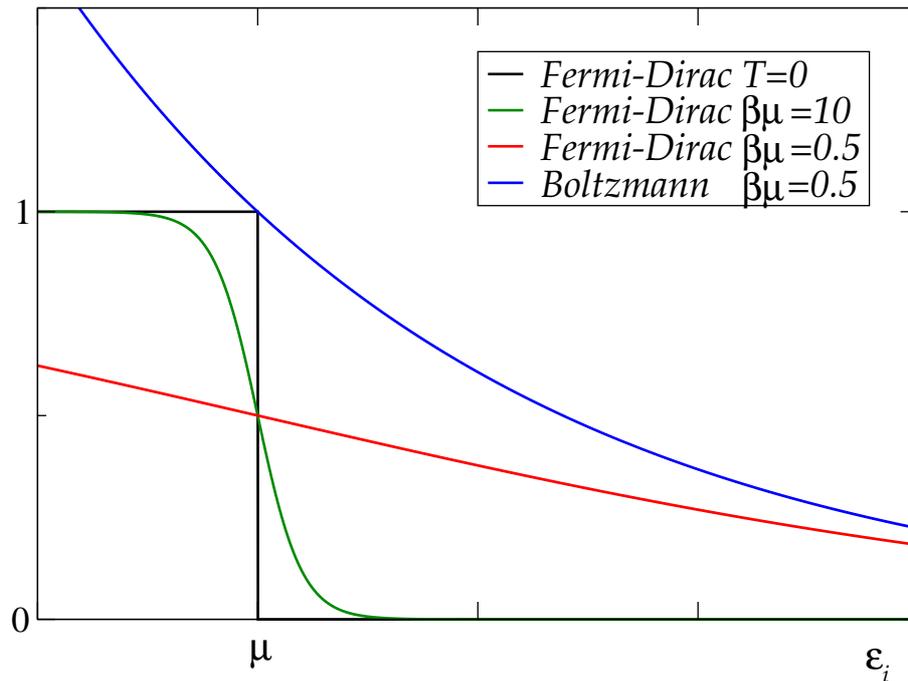


Abbildung 3.3: Die Fermi-Dirac-Verteilung für $T \rightarrow 0$ (schwarz), für kleine Temperaturen $\beta\mu = 10 \gg 1$ (grün), für große Temperaturen $\beta\mu = 0.5 \ll 1$ (rot), und zum Vergleich die Boltzmann-Verteilungen für den letzten Fall (blau).

Für kleine Temperaturen, $\beta\mu \gg 1$, also $\mu \gg k_B T$, wird die scharfe Fermi-Kante “aufgeweicht”. Aufgrund thermischer Anregung können Teilchen von Zuständen unterhalb der Fermi-Kante in Zustände oberhalb der Fermi-Kante gelangen; im Mittel ergibt sich die in Abb. 3.3 gezeigte Verteilungsfunktion. Die Breite des “ausgeschmierten” Bereichs beträgt $k_B T / \mu$.

Für große Temperaturen, $\beta\mu \ll 1$, also $\mu \ll k_B T$, wird die Aufweichung der Fermi-Kante immer ausgeprägter. Man beachte, dass die Boltzmann-Näherung (3.99) streng genommen nur für Zustände oberhalb der Fermi-Kante gilt, da sie das Pauli-Prinzip für $\epsilon_i < \mu$ verletzt.

3.2.3 Zustandsgleichung des idealen Fermi-Gases

In diesem Abschnitt wollen wir die **Zustandsgleichung** des idealen Fermi-Gases bestimmen. Ausgangspunkt ist die großkanonische Zustandssumme (3.84). Um diese zu berechnen, müssen wir uns zunächst die **Einteilchen-Energien** ϵ_i beschaffen. Wir betrachten ein würfelförmiges Volumen der Kantenlänge L , d.h. $V = L^3$, mit Mittelpunkt im Ursprung des Koordinatensystems. Da die Teilchen innerhalb von V wechselwirkungsfrei sein sollen, sich aber außerhalb nicht aufhalten können, entspricht dies einem dreidimensionalen Kasten-Potential der Form

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & |x|, |y|, |z| \leq L/2, \\ \infty, & |x|, |y|, |z| > L/2. \end{cases}$$

Solche Potentialprobleme haben wir in der Vorlesung "Quantenmechanik I" besprochen (s. z.B. Aufgabe 10.1). Da die Wellenfunktion jedes Teilchens am Rand des Volumens verschwinden muss, sind die Einteilchen-Zustände **stehende Wellen** mit Wellenzahl

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad i = x, y, z. \quad (3.101)$$

Die einzelnen Quantenzustände i sind durch die Angabe des betreffenden Wellenzahlvektors \vec{k} gekennzeichnet,

$$\epsilon_i \equiv \epsilon_{\vec{k}} \equiv \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad (3.102)$$

wobei wir die nicht-relativistische Energie-Impuls-Beziehung $\epsilon = \vec{p}^2/(2m)$ und die de Broglie-Formel $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ benutzt haben. Die Summe über die Quantenzustände lautet

$$\sum_i \equiv \sum_{\vec{n}} = \sum_{n_x, n_y, n_z}.$$

Für große Volumina $L \rightarrow \infty$ liegen die einzelnen Wellenzahlvektoren (3.101) beliebig dicht und wir können von der Summe zu einem Integral übergehen,

$$\begin{aligned} \sum_{n_x, n_y, n_z} &\equiv \sum_{n_x, n_y, n_z} \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \sum_{k_x, k_y, k_z} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \frac{L^3}{(2\pi)^3} \\ &\longrightarrow V \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \equiv V \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \end{aligned} \quad (3.103)$$

wobei wir aufgrund von Gl. (3.101) ein Inkrement Δn_i in ein Inkrement $\Delta k_i = (2\pi/L)\Delta n_i$ umgerechnet und im letzten Schritt wieder die de Broglie-Formel $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ benutzt haben. Für den Fall, dass die Fermionen weitere Quantenzahlen tragen (z.B. Spin), in denen sie sich unterscheiden können, ist jeder Zustand zu gegebenem Wellenzahlvektor \vec{k} **entartet**. Es können also mehrere Fermionen diesen Zustand besetzen, vorausgesetzt sie unterscheiden sich in eben diesen weiteren Quantenzahlen, um das Pauli-Prinzip nicht zu verletzen. Wir tragen dem Rechnung, indem wir das Ergebnis (3.103) mit einem **Entartungsfaktor** g multiplizieren,

$$V \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \longrightarrow g V \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (3.104)$$

Im Fall, dass der Spin S die einzige zusätzliche Quantenzahl der Fermionen ist, gilt $g = 2S + 1$. Bei zusätzlichen Quantenzahlen, z.B. Isospin I bzw. Farbe (drei Möglichkeiten, rot, grün oder blau), vgl. Aufgabe 9.1., würde gelten $g = (2I + 1)(2S + 1)$ bzw. $g = 3(2S + 1)$.

Nun können wir die großkanonische Zustandssumme (3.84) berechnen. Mit der Fugazität $z = \exp(\beta\mu)$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) &= gV \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \ln \left[1 + z \exp \left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} \right) \right] \\ &= \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln \left[1 + z \exp \left(-\frac{\beta}{2m} p^2 \right) \right] \\ &= \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 + z e^{-x^2} \right) \\ &= \frac{4gV}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 + z e^{-x^2} \right), \end{aligned} \quad (3.105)$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile zu Kugelkoordinaten im Impulsraum übergegangen sind, von der zweiten zur dritten Zeile die Substitution $x = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p$ durchgeführt und von der dritten zur vierten Zeile die Definition (1.142) der thermischen Wellenlänge benutzt haben.

Ohne weitere Annahmen läßt sich das Integral in Gl. (3.105) nicht weiter auswerten, d.h. man muss es i.a. numerisch berechnen. In zwei Spezialfällen kann man jedoch auch analytisch weiterkommen.

Thermische Zustandsgleichung, $\beta\mu \ll 1$

Der erste ist der Fall, in dem das chemische Potential klein gegenüber der Temperatur ist, $\beta\mu \ll 1$. Genauer müssen wir fordern, dass $\mu \leq \epsilon_{\vec{k}}$ ist, bzw. nach den Substitutionen, die zu Gl. (3.105) geführt haben, $\beta\mu \leq x^2$ oder $z \exp(-x^2) \leq 1$. (Streng genommen ist dann $\mu \leq 0$, da die obige Bedingung für alle $\epsilon_{\vec{k}}$, also auch für $\epsilon_0 = 0$ gelten muss.) Dann kann man den Logarithmus unter dem Integral in eine Taylor-Reihe entwickeln,

$$\ln(1 + y) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{y^n}{n}, \quad |y| \leq 1,$$

und wir erhalten

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 + z e^{-x^2} \right) &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \int_0^\infty dx x^2 e^{-nx^2} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \left(-\frac{d}{dn} \int_0^\infty dx e^{-nx^2} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \left(-\frac{d}{dn} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{n}} \right) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \frac{\sqrt{\pi}}{4n^{3/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}}. \end{aligned}$$

Man definiert die Funktion

$$f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 + z e^{-x^2} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}}, \quad (3.106)$$

26.1.2012

3 Quantengase

wobei der Index auf die Potenz von n im Nenner in der Reihe verweist. Analog haben wir

$$f_{3/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{3/2}} \equiv z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z). \quad (3.107)$$

Mit der Definition (3.106) schreibt sich die großkanonische Zustandssumme des heißen Fermi-Gases (3.105) kompakt als

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \frac{gV}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad \beta\mu \ll 1. \quad (3.108)$$

Mit $p = -\Omega/V = k_B T \ln \mathcal{Z}/V$ erhalten wir sofort den **Druck** als

$$p = \frac{g k_B T}{\lambda^3} f_{5/2}(z). \quad (3.109)$$

Zur Berechnung der **mittleren Teilchenzahldichte** benutzen wir Gl. (1.183),

$$n = \frac{\mathcal{N}}{V} = \frac{z}{V} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} \right|_{T,V} = \frac{g}{\lambda^3} f_{3/2}(z), \quad (3.110)$$

wobei wir Gl. (3.107) benutzt haben. Wir bemerken, dass die Formel $p_{kl} = nk_B T$ für das **klassische** ideale Gas **nicht** mehr gilt, wir haben stattdessen

$$p = n k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}.$$

Den klassischen Grenzfall erhalten wir für $z \ll 1$, so dass wir die Reihen in den Glgen. (3.106) und (3.107) nach dem ersten Term abbrechen können,

$$\begin{aligned} f_{5/2}(z) &= z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + O(z^3) = z \left[1 - \frac{z}{2^{5/2}} + O(z^2) \right], \\ f_{3/2}(z) &= z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + O(z^3) = z \left[1 - \frac{z}{2^{3/2}} + O(z^2) \right]. \end{aligned}$$

Damit ist

$$\begin{aligned} p &= n k_B T \left[\frac{1 - z/2^{5/2}}{1 - z/2^{3/2}} + O(z^2) \right] = n k_B T \left[1 - z \left(\frac{1}{2^{5/2}} - \frac{1}{2^{3/2}} \right) + O(z^2) \right] \\ &= n k_B T \left[1 + \frac{z}{2^{5/2}} + O(z^2) \right]. \end{aligned} \quad (3.111)$$

Der erste Term entspricht der Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases, die nachfolgenden sind quantenstatistische Korrekturterme.

Die **mittlere Energiedichte** erhalten wir am zweckmäßigsten aus Gl. (1.182)

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{V} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right|_{V,z} = -\frac{\lambda}{2\beta} (-3\lambda^{-4}) g f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} k_B T \frac{g}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} p. \quad (3.112)$$

Diese Relation gilt auch im klassischen Fall, da $\epsilon_{\text{kl}} = (3/2) n k_B T$ und $p_{\text{kl}} = n k_B T$, also $\epsilon_{\text{kl}} = (3/2)p_{\text{kl}}$. Es gilt aber nicht mehr die erste Relation, es sei denn, wir führen die Entwicklung (3.111) für $z \ll 1$ durch.

Die **Entropiedichte** berechnen wir am einfachsten aus der Fundamentalrelation der Thermodynamik,

$$s = \frac{\varepsilon + p - \mu n}{T} = k_B \left[\frac{5}{2} \frac{g}{\lambda^3} f_{5/2}(z) - \beta \mu \frac{g}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \right] = \frac{g k_B}{\lambda^3} \left[\frac{5}{2} f_{5/2}(z) - \ln z f_{3/2}(z) \right]. \quad (3.113)$$

Entartetes Fermi-Gas, $\beta\mu \gg 1$

Der zweite Fall, in dem wir analytische Resultate ableiten können, ist der Fall des sog. **entarteten Fermi-Gases**, d.h. der Fall, in dem die Temperatur klein gegenüber dem chemischen Potential ist, $\beta\mu \gg 1$. Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst den Fall **verschwindender Temperatur**, $T = 0$. Dann ist die Fermi-Dirac-Verteilung (3.98) identisch mit einer Stufenfunktion, vgl. Gl. (3.100). Weil $\epsilon_i \equiv \epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$, sind alle Quantenzustände mit Energien kleiner als die Fermi-Energie (bzw. das chemische Potential), $\epsilon_{\vec{k}} \leq E_F \equiv \mu$, bzw. Wellenzahlvektoren \vec{k} , deren Betrag kleiner als der sog. **Fermi-Wellenzahlvektor** k_F ist,

$$\mu \equiv E_F \geq \epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \iff k \equiv |\vec{k}| \leq k_F \equiv \sqrt{\frac{2m\mu}{\hbar^2}}, \quad (3.114)$$

besetzt und alle Quantenzustände mit Betrag des Wellenzahlvektors $k > k_F$ unbesetzt. Dem Fermi-Wellenzahlvektor entspricht aufgrund der de Broglie-Beziehung der sog. **Fermi-Impuls**

$$p_F \equiv \hbar k_F = \sqrt{2m\mu}. \quad (3.115)$$

Die Bedingung (3.114) definiert im Raum der dreidimensionalen Wellenzahlvektoren eine Kugel mit Radius k_F , die sog. **Fermi-Kugel**, vgl. Abb. 3.4. Das Pauli-Prinzip verlangt, dass alle Zustände innerhalb der Fermi-Kugel mit g Fermionen besetzt sind, während alle Zustände außerhalb der Fermi-Kugel unbesetzt sind.

Weil die Fermi-Dirac-Verteilung die einfache Form (3.100) annimmt, lassen sich alle thermodynamischen Größen analytisch bestimmen. Wir beginnen der Einfachheit halber mit der **mittleren Teilchenzahldichte**, vgl. Gl. (3.87), wobei wir die Summe über Quantenzustände durch das Impulsintegral (3.104), bzw. ein entsprechendes über den Wellenzahlvektor \vec{k} ersetzen,

$$\begin{aligned} n_0 &\equiv n(0, \mu) = \frac{\mathcal{N}(0, V, \mu)}{V} = g \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} n_F(\epsilon_{\vec{k}}, 0, \mu) = \frac{g}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \Theta(k_F - k) \\ &= \frac{g}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 = \frac{g}{6\pi^2} k_F^3. \end{aligned} \quad (3.116)$$

Hier sind wir zu Polarkoordinaten im Wellenzahlraum übergegangen und haben benutzt, dass nur Zustände unterhalb des Fermi-Wellenzahlvektors k_F besetzt sind. Der Fermi-Wellenzahlvektor bzw. der Fermi-Impuls sind also proportional zur dritten Wurzel der

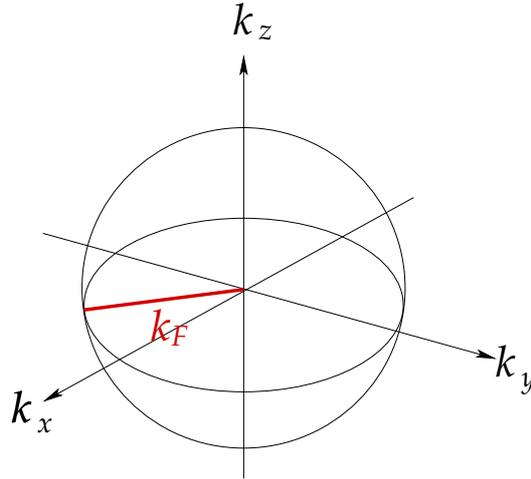


Abbildung 3.4: Die Fermi-Kugel im Raum der Wellenzahlvektoren.

Teilchenzahldichte,

$$k_F = \frac{p_F}{\hbar} = \left(\frac{6\pi^2}{g} n_0 \right)^{1/3}. \quad (3.117)$$

Die Fermi-Energie bzw. das chemische Potential wachsen mit der Teilchenzahldichte wie

$$E_F \equiv \mu = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} n_0 \right)^{2/3} \quad (3.118)$$

an.

Als nächstes berechnen wir auf ganz analoge Weise die **mittlere Energiedichte**, vgl. Gl. (3.88),

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &\equiv \varepsilon(0, \mu) = \frac{\mathcal{E}(0, V, \mu)}{V} = g \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \epsilon_{\vec{k}} n_F(\epsilon_{\vec{k}}, 0, \mu) = \frac{g}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Theta(k_F - k) \\ &= \frac{g}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{k_F} dk k^4 = \frac{g}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{k_F^5}{5} = \frac{3}{5} \frac{g}{6\pi^2} k_F^3 \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{3}{5} n_0 E_F. \end{aligned} \quad (3.119)$$

Die **Energie pro Teilchen** eines entarteten Fermi-Gases bei $T = 0$ ist also

$$e_0 \equiv \frac{\mathcal{E}(0, V, \mu)}{\mathcal{N}(0, V, \mu)} \equiv \frac{\varepsilon_0}{n_0} = \frac{3}{5} E_F. \quad (3.120)$$

Für $T = 0$ berechnet man den **Druck** eines entarteten Fermi-Gases mit Hilfe der Fundamentalrelation der Thermodynamik zu

$$p_0 = \mu n_0 - \varepsilon_0 = n_0 E_F - \frac{3}{5} n_0 E_F = \frac{2}{5} n_0 E_F. \quad (3.121)$$

Diese Beziehung hätte man auch mit etwas mehr Aufwand aus Gl. (3.105) erhalten können. Den Beweis lassen wir als Übungsaufgabe. Wichtig ist festzuhalten, dass das Fermi-Gas

selbst bei $T = 0$ einen **nichtverschwindenden** Druck besitzt, den sog. **Fermi-Druck**, während für ein klassisches ideales Gas wegen $p = n k_B T$ natürlich der Druck bei $T = 0$ verschwindet. Die Ursache für diesen Unterschied liegt im Pauli-Prinzip begründet: da sich Fermionen nicht alle im Grundzustand mit $\vec{p} = \hbar\vec{k} = 0$ aufhalten dürfen, sondern alle Impulzzustände bis zum Fermi-Impuls p_F aufgefüllt werden müssen, tragen (nahezu) alle einen nichtverschwindenden Impuls. Diese Impulse sorgen für einen nichtverschwindenden Druck. Der Fermi-Druck der Neutronen spielt eine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung von Neutronensternen, die ansonsten aufgrund der anziehenden Gravitationskraft in sich zusammenstürzen würden.

Für kleine **nichtverschwindende** Temperaturen kann man ebenfalls eine analytische Lösung für die thermodynamischen Zustandsgrößen angeben. Dabei macht man sich zunutze, dass die Fermi-Dirac-Verteilung lediglich in der Nähe der Fermi-Kante eine nichtverschwindende Ableitung aufweist, vgl. Abb. 3.3. Wir definieren zunächst die **Zustandsdichte**

$$D(E) \equiv g \int_{E \leq \epsilon_{\vec{k}} \leq E + dE} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (3.122)$$

Die Größe $D(E) dE$ ist offenbar proportional zur **Zahl** der Zustände im Wellenzahlvektorraum mit Energien $\epsilon_{\vec{k}}$ im Intervall $[E, E + dE]$. Die Zustandsdichte läßt sich als Ableitung eines **Volumens** im Wellenzahlvektorraum darstellen,

$$D(E) = \lim_{dE \rightarrow 0} \frac{\varphi(E + dE) - \varphi(E)}{dE} \equiv \frac{d\varphi(E)}{dE},$$

wobei

$$\varphi(E) = g \int_{\epsilon_{\vec{k}} \leq E} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} = g \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \Theta(E - \epsilon_{\vec{k}}) \equiv \frac{g}{2\pi^2} \int_0^{k_E} dk k^2.$$

Das Volumen ist wegen $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / (2m)$ offensichtlich eine Kugel mit Radius $k_E = \sqrt{2mE/\hbar^2}$. Das Integral läßt sich sofort ausführen,

$$\varphi(E) = \frac{g}{6\pi^2} k_E^3 = \frac{g}{6\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (3.123)$$

so dass

$$D(E) = \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (3.124)$$

Wir betrachten nun Integrale vom Typ

$$I_j(T, \mu) = \int_0^\infty dE G_j(E) n_F(E, T, \mu), \quad (3.125)$$

wobei

$$G_j(E) = E^j D(E) = \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{j+1/2}. \quad (3.126)$$

Diese Funktion hat die Stammfunktion

$$\Phi_j(E) = \int_0^E dE' G_j(E') = \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{j + 3/2} E^{j+3/2},$$

3 Quantengase

also $G_j(E) = d\Phi_j(E)/dE$. Das Integral (3.125) kann man daher durch partielle Integration folgendermaßen umschreiben,

$$\begin{aligned} I_j(T, \mu) &= \int_0^\infty dE \frac{d\Phi_j(E)}{dE} n_F(E, T, \mu) \\ &= \Phi_j(E) n_F(E, T, \mu) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dE \Phi_j(E) \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E}. \end{aligned}$$

Der erste Term verschwindet: an der unteren Grenze ist $\Phi_j(0) \equiv 0$ und die Fermi-Dirac-Verteilung $n_F(0, T, \mu) \leq 1$. An der oberen Grenze divergiert $\Phi_j(E)$ zwar wie $E^{j+3/2}$, aber die Fermi-Dirac-Verteilung fällt exponentiell schnell gegen null ab, $n_F(E, T, \mu) \sim e^{-\beta E}$. Das Produkt der beiden Funktionen geht also für $E \rightarrow \infty$ ebenfalls gegen null. Wir erhalten

$$I_j(T, \mu) = - \int_0^\infty dE \Phi_j(E) \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E}. \quad (3.127)$$

Hiermit haben wir unser Ziel erreicht: für kleine Temperaturen $\beta\mu \gg 1$ variiert die Fermi-Dirac-Verteilung lediglich in der Nähe der Fermi-Kante, d.h. der zweite Faktor im Integranden,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E} &= -\beta \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{[e^{\beta(E-\mu)} + 1]^2} = -\beta n_F(E, T, \mu) \frac{e^{\beta(E-\mu)} + 1 - 1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \\ &= -\beta n_F(E, T, \mu) [1 - n_F(E, T, \mu)] \\ &= -\frac{\beta}{e^{\beta(E-\mu)} + 2 + e^{-\beta(E-\mu)}} = -\frac{\beta}{4 \cosh^2[\beta(E-\mu)/2]} \end{aligned} \quad (3.128)$$

trägt lediglich bei $E \sim \mu$ zum Integranden bei, vgl. Abb. 3.5.

Dies bedeutet, dass wir zum einen die untere Integralgrenze in Gl. (3.127) nach $-\infty$ verschieben dürfen,

$$I_j(T, \mu) \simeq - \int_{-\infty}^\infty dE \Phi_j(E) \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E}. \quad (3.129)$$

Zum anderen können wir die Funktion $\Phi_j(E)$, die $\partial n_F(E, T, \mu)/\partial E$ im Integranden multipliziert, durch eine Taylor-Reihenentwicklung um $E = \mu$ approximieren,

$$\Phi_j(E) = \Phi_j(\mu) + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(E-\mu)^\ell}{\ell!} \frac{d^\ell}{dE^\ell} \Phi_j(E) \Big|_{E=\mu}.$$

Da die Ableitung (3.128) der Fermi-Dirac-Verteilung eine **gerade** Funktion von $E - \mu$ ist und wir im Integral (3.129) über **alle** Werte von E integrieren, tragen nur die **geraden** Potenzen in der Taylor-Reihe bei (die ungeraden heben sich aufgrund der Antisymmetrie des Integranden um den Punkt $E = \mu$ weg),

$$\begin{aligned} I_j(T, \mu) &\simeq -\Phi_j(\mu) \int_{-\infty}^\infty dE \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E} \\ &\quad - \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{(2\ell)!} \frac{d^{2\ell} \Phi_j(E)}{dE^{2\ell}} \Big|_{E=\mu} \int_{-\infty}^\infty dE (E-\mu)^{2\ell} \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E}. \end{aligned} \quad (3.130)$$

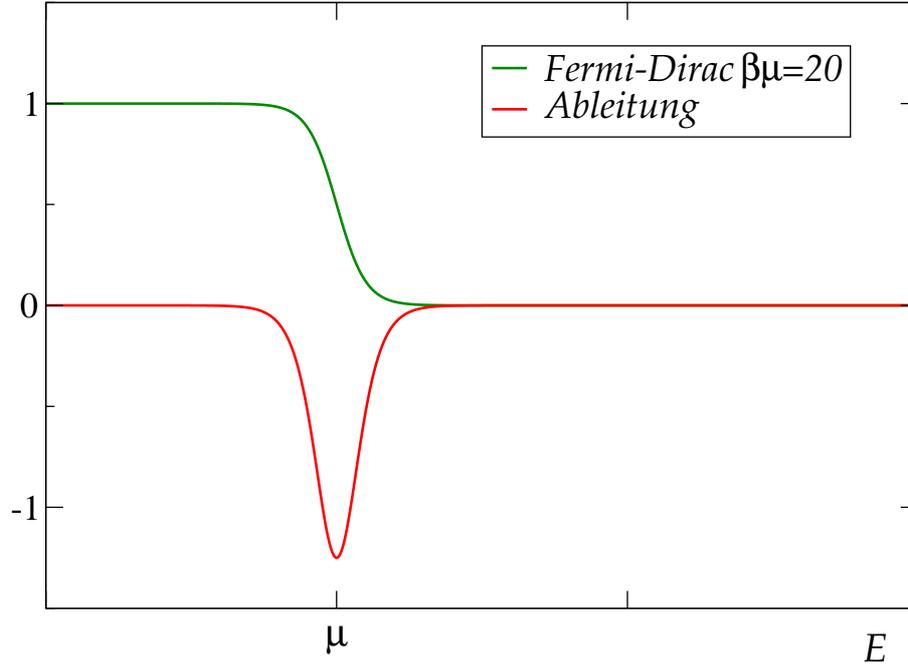


Abbildung 3.5: Die Fermi-Dirac-Verteilung und ihre Ableitung als Funktion der Energie E .

Die in diesem Ausdruck auftretenden Integrale sind

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E} = n_F(\infty, T, \mu) - n_F(-\infty, T, \mu) = -1$$

und, mit der Substitution $x \equiv \beta(E - \mu)$ und Gl. (3.128)

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \mu)^{2\ell} \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E} &= -\frac{1}{\beta^{2\ell}} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2\ell} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \\ &= -\frac{2}{\beta^{2\ell}} \int_0^{\infty} dx x^{2\ell} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{2}{\beta^{2\ell}} \frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2\ell-1}}{e^{\alpha x} + 1} \Big|_{\alpha=1}, \end{aligned}$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Symmetrie des Integranden um $x = 0$ ausgenutzt und zum letzten Gleichheitszeichen einen Parameter α eingeführt haben, nach dem wir differenzieren und den wir danach gleich Eins setzen, um den ursprünglichen Ausdruck zu erhalten. Durch die Substitution $y \equiv \alpha x$ lässt sich die α -Abhängigkeit aus dem Integral herausziehen, so dass

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \mu)^{2\ell} \frac{\partial n_F(E, T, \mu)}{\partial E} &= \frac{2}{\beta^{2\ell}} \frac{d\alpha^{-2\ell}}{d\alpha} \Big|_{\alpha=1} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2\ell-1}}{e^y + 1} \\ &= \frac{-4\ell}{\beta^{2\ell}} (1 - 2^{1-2\ell}) \Gamma(2\ell) \zeta(2\ell), \end{aligned}$$

wobei wir die Definition der **Riemannschen ζ -Funktion**,

31.1.2012

$$\zeta(n) = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r^n} = \frac{1}{(1-2^{1-n})\Gamma(n)} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{n-1}}{e^y + 1}, \quad (3.131)$$

benutzt haben. Die ersten Riemannschen ζ -Funktionen für geradzahlige Argumente lauten

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}. \quad (3.132)$$

Mit der Γ -Funktion für natürliche Argumente, $\Gamma(n) \equiv (n-1)!$, erhalten wir schließlich für das Integral (3.130)

$$\begin{aligned} I_j(T, \mu) &\simeq \Phi_j(\mu) + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{(2\ell)!} \left. \frac{d^{2\ell} \Phi_j(E)}{dE^{2\ell}} \right|_{E=\mu} \frac{4\ell}{\beta^{2\ell}} (1-2^{1-2\ell}) (2\ell-1)! \zeta(2\ell) \\ &= \Phi_j(\mu) + 2 \sum_{\ell=1}^{\infty} (k_B T)^{2\ell} (1-2^{1-2\ell}) \zeta(2\ell) \left. \frac{d^{2\ell-1} G_j(E)}{dE^{2\ell-1}} \right|_{E=\mu}, \end{aligned} \quad (3.133)$$

wobei wir im letzten Schritt noch den Zusammenhang zwischen $\Phi_j(E)$ und $G_j(E)$ benutzt haben. Man bezeichnet diese Reihe als **Sommerfeld-Entwicklung**.

Wir wenden die Sommerfeld-Entwicklung nun zur Berechnung von thermodynamischen Größen bei kleinen Temperaturen an. Die **mittlere Teilchenzahldichte** ist

$$\begin{aligned} n(T, \mu) &= g \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} n_F(\epsilon_{\vec{k}}, T, \mu) \equiv g \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dE n_F(E, T, \mu) \delta(E - \epsilon_{\vec{k}}) \\ &= \int_0^{\infty} dE n_F(E, T, \mu) \frac{g}{2\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 \frac{1}{|d\epsilon_{\vec{k}}/dk|} \delta\left(k - \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) \\ &= \int_0^{\infty} dE n_F(E, T, \mu) \frac{g}{2\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 \frac{m}{\hbar^2 k} \delta\left(k - \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) \\ &= \int_0^{\infty} dE n_F(E, T, \mu) \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \\ &\equiv \int_0^{\infty} dE n_F(E, T, \mu) D(E) \equiv I_0(T, \mu), \end{aligned}$$

wobei wir im vorletzten Schritt die Definition (3.122) der Zustandsdichte und im letzten die Definition des Integrals (3.125) benutzt haben. Mit

$$\begin{aligned} \Phi_0(\mu) &= \frac{g}{6\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{3/2} \equiv \frac{g}{6\pi^2} k_F^3 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{3/2} \equiv n_0 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{3/2}, \\ \left. \frac{dG_0(E)}{dE} \right|_{E=\mu} &= \frac{g}{8\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu^{-1/2} \equiv \frac{3}{4} \frac{g}{6\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{3/2} \frac{1}{\mu^2} \\ &= \frac{3}{4} n_0 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{3/2} \frac{1}{\mu^2}, \end{aligned}$$

liefert die Sommerfeld-Entwicklung (3.133) bis zur quadratischen Ordnung in der Temperatur

$$n(T, \mu) \simeq n_0 \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + O \left[\left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4 \right] \right\}. \quad (3.134)$$

Falls wir die Teilchenzahldichte konstant halten, $n(T, \mu) \equiv n_0$, erhalten wir aus dieser Gleichung eine Bedingung für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials,

$$\begin{aligned} 1 &\simeq \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \\ \Leftrightarrow \frac{\mu(T)}{E_F} &\simeq \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]^{-2/3} \simeq 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \\ &\simeq 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2, \end{aligned} \quad (3.135)$$

wobei wir die rechte Seite konsistent bis zur quadratischen Ordnung in $k_B T/E_F$ entwickelt haben. Für kleine Temperaturen ist das chemische Potential $\mu(T)$ also in führender Ordnung gleich der Fermi-Energie E_F . Die Korrekturterme, die quadratisch in $k_B T/E_F$ sind, **reduzieren** das chemische Potential bei konstanter Teilchenzahldichte. Der Grund ist, dass die thermische Ausschmierung der Fermi-Dirac-Verteilung um die Fermi-Kante **symmetrisch** ist, vgl. Abb. 3.5, aber Zustände **oberhalb** der Fermi-Kante wegen des zusätzlichen Faktors k^2 im Wellenzahlvektorintegral mehr Gewicht erhalten als Zustände **unterhalb** der Fermi-Kante. Deswegen muss man $\mu(T)$ gegenüber E_F ein wenig reduzieren, um die gleiche Teilchenzahldichte zu erhalten.

Für die **mittlere Energiedichte** gilt

$$\begin{aligned} \varepsilon(T, \mu) &= g \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \epsilon_{\vec{k}} n_F(\epsilon_{\vec{k}}, T, \mu) \equiv g \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dE E n_F(E, T, \mu) \delta(E - \epsilon_{\vec{k}}) \\ &= \int_0^\infty dE E n_F(E, T, \mu) \frac{g}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{|d\epsilon_{\vec{k}}/dk|} \delta \left(k - \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right) \\ &= \int_0^\infty dE n_F(E, T, \mu) E D(E) \\ &\equiv \int_0^\infty dE n_F(E, T, \mu) G_1(E) \equiv I_1(T, \mu), \end{aligned} \quad (3.136)$$

wobei wir die Definitionen (3.126) und (3.125) der Funktionen $G_1(E)$ und $I_1(T, \mu)$ benutzt

haben. Mit

$$\begin{aligned}\Phi_1(\mu) &= \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5} \mu^{5/2} = \frac{3}{5} \frac{g}{6\pi^2} k_F^3 E_F \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{5/2} = \frac{3}{5} n_0 E_F \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{5/2} \\ &\equiv \varepsilon_0 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{5/2}, \\ \left.\frac{dG_1(E)}{dE}\right|_{E=\mu} &= \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{3}{2} \sqrt{\mu} \equiv \frac{9}{4} \frac{g}{6\pi^2} k_F^3 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{3/2} \frac{1}{\mu} \\ &= \frac{9}{4} n_0 E_F \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{5/2} \frac{1}{\mu^2} = \frac{15}{4} \varepsilon_0 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{5/2} \frac{1}{\mu^2},\end{aligned}$$

erhalten wir aus der Sommerfeld-Entwicklung (3.133) bis zur quadratischen Ordnung in der Temperatur

$$\varepsilon(T, \mu) \simeq \varepsilon_0 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + O\left[\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^4\right] \right\}. \quad (3.137)$$

Bei konstanter Teilchenzahldichte können wir die Temperaturabhängigkeit (3.135) des chemischen Potentials benutzen. Entwickeln wir konsistent bis zur quadratischen Ordnung in $k_B T/E_F$, so erhalten wir wegen $(1-x)^n \simeq 1 - nx + O(x^2)$

$$\begin{aligned}\varepsilon(T) &\simeq \varepsilon_0 \left[1 - \frac{5}{2} \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \right] \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \right] \\ &\simeq \varepsilon_0 \left[1 - (1-3) \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \right] = \varepsilon_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \right].\end{aligned} \quad (3.138)$$

Aus dieser Relation läßt sich eine wichtige Beziehung für die **spezifische Wärmekapazität** des entarteten Fermi-Gases ableiten. Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, C_V , hatten wir in Gl. (1.166) definiert. Die spezifische Wärmekapazität ist die Wärmekapazität pro Volumen,

$$c_V = \frac{1}{V} \left.\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right|_{V,N} = \left.\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right|_n. \quad (3.139)$$

Hierbei haben wir benutzt, dass die Energiedichte im thermodynamischen Limes nicht vom Volumen abhängen kann. Damit ist die Ableitung nach der Temperatur bei konstanter Teilchenzahldichte zu nehmen. Diese haben wir bei der Herleitung von Gl. (3.138) als konstant vorausgesetzt, so dass wir die spezifische Wärmekapazität sofort berechnen können,

$$c_V = \varepsilon_0 \frac{5\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{E_F^2} \equiv a \frac{k_B T}{E_F}, \quad a = \frac{5\pi^2 k_B}{6 E_F} \varepsilon_0 = \frac{\pi^2}{2} k_B n_0, \quad (3.140)$$

wobei wir Gl. (3.119) benutzt haben. Für ein klassisches ideales Gas mit der Zustandsgleichung $\varepsilon = (3/2)n k_B T$, vgl. Gl. (1.101), haben wir bei der Dichte $n = n_0$

$$c_{V,kl} = \left.\frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial T}\right|_n = \frac{3}{2} k_B n_0 \equiv \text{const.}$$

Die spezifische Wärmekapazität des entarteten Fermi-Gases ist also für $k_B T/E_F \ll 1$ erheblich kleiner als für ein klassisches System,

$$\frac{c_V}{c_{V,kl}} = \frac{2a}{3k_B n_0} \frac{k_B T}{E_F} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{E_F} \simeq 3.29 \frac{k_B T}{E_F} \ll 1. \quad (3.141)$$

Für Metalle liegt E_F typischerweise in der Größenordnung von einigen eV, während Raumtemperatur einer Energie in der Größenordnung von $k_B T \sim 10^{-2}$ eV entspricht. Damit ist $c_V/c_{V,kl} \sim 10^{-2}$. Dies ist eines der wichtigsten Resultate der Quantenstatistik. Es war nämlich lange Zeit nicht klar, warum Metalle selbst bei Raumtemperatur eine um ca. zwei Größenordnungen kleinere spezifische Wärmekapazität haben, als nach der klassischen Theorie zu erwarten ist. Das Ergebnis (3.141) erklärt diesen experimentelle Tatsache auf eindrucksvolle Weise.

Der theoretische Grund für die geringe Wärmekapazität ist die Tatsache, dass beim entarteten Fermi-Gas nicht alle Fermionen zur Wärmekapazität beitragen, sondern nur die in einer dünnen Schale der Dicke $k_B T/E_F \ll 1$ um die Fermi-Energie herum. Nur diese Zustände können nämlich bei thermischer Anregung in freie Zustände um die ausgeschmierte Fermi-Kante herum wechseln. Deshalb ist das Verhältnis (3.141) auch proportional zur Breite dieser Schale (und zur "Ausschmierung der Fermi-Kugel). Das Pauli-Prinzip verbietet einen solchen Wechsel für Fermionen auf Zuständen tief im Inneren der Fermi-Kugel, da dort schon alle Zustände besetzt sind und die thermische Energie $k_B T$ nicht ausreicht, um Fermionen aus diesen Zuständen an die Oberfläche der Fermi-Kugel zu befördern.

Wir berechnen nun den **Druck** des entarteten Fermi-Gases für kleine Temperaturen. Wieder wollen wir die Sommerfeld-Entwicklung (3.133) anwenden. Dazu ist es zweckmäßig, von Gl. (3.105) auszugehen und eine partielle Integration durchzuführen,

$$\begin{aligned} p &= \frac{k_B T}{V} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \frac{g k_B T}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}] \\ &= \frac{g k_B T}{2\pi^2} \int_0^\infty dk \frac{d(k^3/3)}{dk} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}] \\ &= \frac{g k_B T}{2\pi^2} \left\{ \frac{k^3}{3} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}] \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dk \frac{k^3}{3} \left(-\beta \frac{d\epsilon_{\vec{k}}}{dk} \right) \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}} \right\}. \end{aligned}$$

Der erste Term verschwindet sowohl an der unteren als auch an der oberen Grenze, so dass mit $d\epsilon_{\vec{k}}/dk = \hbar^2 k/m$

$$\begin{aligned} p &= \frac{g}{6\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} \int_0^\infty dk k^4 n_F(\epsilon_{\vec{k}}, T, \mu) \\ &= \frac{g}{6\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} \int_0^\infty dE n_F(E, T, \mu) \int_0^\infty dk k^4 \delta(E - \epsilon_{\vec{k}}) \\ &= \frac{g}{6\pi^2} \int_0^\infty dE n_F(E, T, \mu) \int_0^\infty dk k^3 \delta \left(k - \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right) \\ &= \frac{g}{6\pi^2} \int_0^\infty dE n_F(E, T, \mu) \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \equiv \frac{2}{3} I_1(T, \mu), \quad (3.142) \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (3.125) benutzt haben. Weil aber $\varepsilon(T, \mu) \equiv I_1(T, \mu)$, Gl. (3.136), brauchen wir nichts neues berechnen, das Ergebnis bestätigt die bereits bekannte Relation (3.121) für das Fermi-Gas.

Zum Schluss wollen wir noch die **Entropiedichte** des entarteten Fermi-Gases bei kleinen Temperaturen berechnen. Dazu benutzen wir am besten die Fundamentalrelation der Thermodynamik, sowie die Glgen. (3.138), (3.142) und die Tatsache, dass $n \equiv n_0$ konstant gehalten wird:

$$\begin{aligned}
 s &= \frac{1}{T} (\varepsilon + p - \mu n) = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} \varepsilon - \mu n \right) \\
 &= \frac{1}{T} \left\{ \frac{5}{3} \varepsilon_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] - \frac{\mu}{E_F} n_0 E_F \right\} \\
 &= \frac{1}{T} n_0 E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 - 1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \\
 &\equiv \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2}{E_F} n_0 T, \tag{3.143}
 \end{aligned}$$

wobei wir von der zweiten zur dritten Zeile von den Glgen. (3.119) und (3.135) Gebrauch gemacht haben.

3.2.4 Zustandsgleichung des idealen Bose-Gases, Bose-Einstein-Kondensation

Wir betrachten nun das ideale Bose-Gas. Bei Bosonen gibt es keine Beschränkung für die Besetzungszahl eines Quantenzustands $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$. Der **energetisch günstigste** Zustand ist natürlich der **Grundzustand**, $|\varphi_{\alpha_0}\rangle$. Wenn die Temperatur gegen null strebt, $T \rightarrow 0$, **müssen alle Teilchen** diesen Zustand besetzen, denn in Abwesenheit thermischer Energie $k_B T$ kann kein Teilchen in einen höheren Zustand angeregt werden. Für die Besetzungszahlen gilt also

$$n_{\alpha_i} \longrightarrow N \delta_{i0} \quad (T \rightarrow 0). \tag{3.144}$$

Die Besetzungszahl des Grundzustands wird also **makroskopisch groß**. Dieses Phänomen nennt man **Bose-Einstein-Kondensation**.

Wir berechnen nun die **großkanonische Zustandssumme** für das ideale Bose-Gas, welches wir uns ähnlich wie im fermionischen Fall in einem würfelförmigen Volumen $V = L^3$ eingeschlossen denken. Für die Quantelung der Energiezustände gelten dieselben Überlegungen wie im fermionischen Fall, so dass sich ganz analog zu Gl. (3.105)

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = -g V \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}]$$

ergeben würde. Aufgrund der Bedingung (3.81) gehen im Limes $T \rightarrow 0$ alle Beiträge von Energiezuständen $\epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_0 \equiv 0$ gegen null,

$$e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)} \longrightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0) \quad \forall \epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_0 \equiv 0 \geq \mu.$$

Wegen $\ln 1 = 0$ liefern diese Zustände keinen Beitrag zum Integral über die Wellenzahlvektoren \vec{k} . Lediglich der Grundzustand kann einen nichtverschwindenden Beitrag liefern, nämlich dann, wenn $\epsilon_0 \equiv \mu$. Dann ist

$$e^{-\beta(\epsilon_0 - \mu)} \equiv 1,$$

sogar unabhängig vom Wert der Temperatur T . Allerdings divergiert dann der Logarithmus,

$$\ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_0 - \mu)}] \equiv \ln (1 - z e^{-\beta\epsilon_0}) = \ln(1 - z) \longrightarrow -\infty \quad (z \rightarrow 1).$$

Diese logarithmische Divergenz ist aber harmlos, da der Grundzustand $\vec{k} = 0$ im Integral ein verschwindendes Maß besitzt, was man in Kugelkoordinaten sofort sieht,

$$d^3\vec{k} = dk k^2 d\vartheta_{\vec{k}} \sin \vartheta_{\vec{k}} d\varphi_{\vec{k}}.$$

Eine mögliche logarithmische Divergenz wird durch den Faktor k^2 regularisiert,

$$k^2 \ln(1 - z) \longrightarrow 0 \quad (k \rightarrow 0, z \rightarrow 1). \quad (3.145)$$

Dann hätten wir allerdings das Resultat

$$\ln \mathcal{Z} \longrightarrow 0 \quad (T \rightarrow 0).$$

Vordergründig scheint dies sogar das korrekte Resultat zu sein: wenn **alle** Teilchen im Grundzustand sitzen, gibt es genau **einen** möglichen Mikrozustand, den das System annehmen kann, also $\mathcal{Z} = 1$ und daher $\ln \mathcal{Z} = 0$. Wir sind aber nicht in der Lage, aus diesem Resultat irgendwelche thermodynamischen Größen abzuleiten. Daher muss man zur Berechnung der großkanonischen Zustandssumme für Bosonen eine weitergehende Überlegung anstellen.

Wir gehen dazu auf Gl. (3.84) zurück und separieren explizit den Beitrag des Grundzustands $\epsilon_0 = 0$,

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} &= -g \ln(1 - z) - g \sum_{i \neq 0} \ln (1 - z e^{-\beta\epsilon_i}) \\ &\longrightarrow -g \ln(1 - z) - g V \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \ln \left[1 - z \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.146)$$

wobei wir berücksichtigt haben, dass jeder Energiezustand g -fach entartet sein kann. Dies gilt auch für den Grundzustand $\epsilon_0 = 0$. Ferner haben wir wie bei der Herleitung von Gl. (3.105) angenommen, dass sich das System in einem würfelförmigen Volumen $V = L^3$ befindet, welches im thermodynamischen Limes unendlich groß wird, $V \rightarrow \infty$, so dass die Wellenzahlvektorzustände beliebig dicht liegen. Formal müßte man den Wert $\vec{k} = 0$ aus dem Integral ausschließen. Dieser liefert aber aufgrund der Überlegung (3.145) keinen Beitrag zum Integral und kann daher auch mitgenommen werden. Mit denselben Schritten, die auf Gl. (3.105) geführt haben, erhalten wir letztlich

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = -g \ln(1 - z) - \frac{gV}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln (1 - z e^{-x^2}). \quad (3.147)$$

Zur Berechnung des Integrals entwickeln wir den Logarithmus wieder in eine Taylor-Reihe,

2.2.2012

$$\ln(1 - y) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{y^n}{n}, \quad |y| \leq 1.$$

Im Unterschied zur fermionischen Zustandssumme ist diese Entwicklung aber **immer** möglich, da $z e^{-x^2} \leq z = e^{\beta\mu} \leq 1$ (da $\mu \leq \epsilon_0 \equiv 0$). Für das Integral in Gl. (3.147) ergibt sich also

$$\int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n} \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-nx^2} = - \frac{\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}},$$

wobei wir die Zwischenresultate der analogen Berechnung im fermionischen Fall benutzt haben. Wir definieren analog zur Funktion $f_{5/2}(z)$, vgl. Gl. (3.106), die Funktion

$$g_{5/2}(z) \equiv - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}}. \quad (3.148)$$

Für das folgende benötigen wir analog zum fermionischen Fall auch die Funktion

$$g_{3/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} \equiv z \frac{d}{dz} g_{5/2}(z). \quad (3.149)$$

Mit der Definition (3.148) ergibt sich der Logarithmus der großkanonischen Zustandssumme zu

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = -g \ln(1 - z) + \frac{gV}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (3.150)$$

Der **Druck** ist damit

$$p = \frac{k_B T}{V} \ln \mathcal{Z} = - \frac{g k_B T}{V} \ln(1 - z) + \frac{g k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (3.151)$$

Die **mittlere Teilchenzahldichte** berechnet sich zu

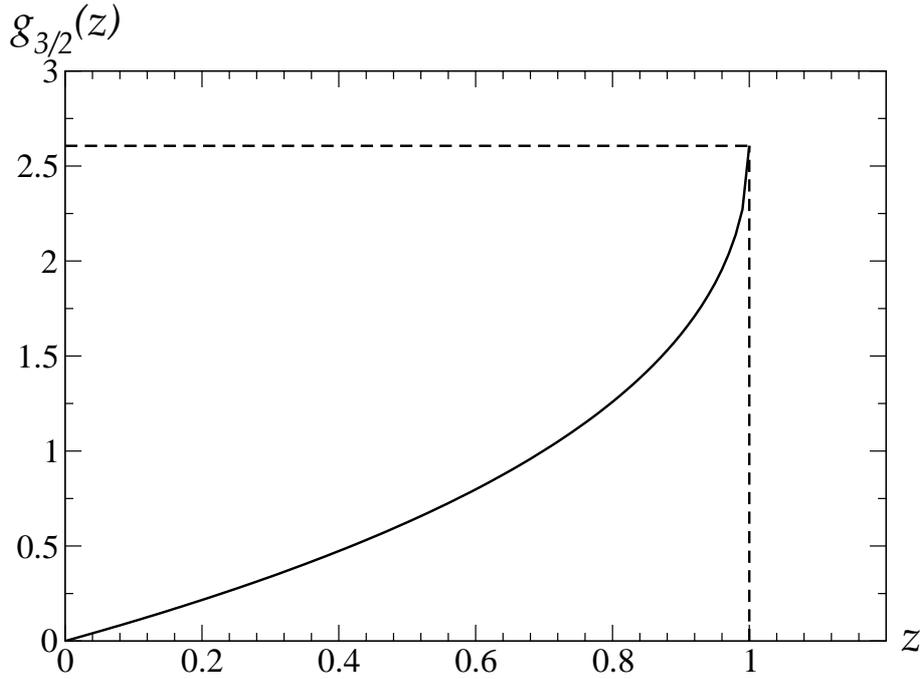
$$n = \frac{\mathcal{N}}{V} = \frac{z}{V} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} \right|_{T, V} = \frac{g}{V} \frac{z}{1 - z} + \frac{g}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \equiv n_0 + n_{\text{th}}, \quad (3.152)$$

wobei wir Gl. (3.149) benutzt haben. Der erste Term stellt den Beitrag des **Grundzustands** zur Teilchenzahldichte dar, d.h. die **Anzahl** der Teilchen im Grundzustand ist

$$N_0 \equiv n_0 V = \frac{g z}{1 - z}. \quad (3.153)$$

Man beachte, dass diese Zahl nicht vom Volumen abhängt. Im Limes $z \rightarrow 1$ ($\mu \rightarrow 0$) divergiert sie, d.h. sie wird **makroskopisch groß**. Der zweite Term in Gl. (3.152) ist der Beitrag der **thermisch angeregten Zustände**, d.h. die **Anzahl** der Teilchen in angeregten Zuständen ist

$$N_{\text{th}} \equiv n_{\text{th}} V = \frac{gV}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (3.154)$$


 Abbildung 3.6: Die Funktion $g_{3/2}(z)$.

Es ist an dieser Stelle nötig, sich das Verhalten der Funktion $g_{3/2}(z)$ genauer anzusehen, vgl. Abb. 3.6. Da für Bosonen das chemische Potential den Wertebereich $(-\infty, 0]$ hat, ist der Definitionsbereich der Funktion $g_{3/2}(z)$ das Intervall $[0, 1]$. Für $z = 0$ ist natürlich $g_{3/2}(0) = 0$. Für $z = 1$ ist

$$g_{3/2}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \equiv \zeta(3/2) \simeq 2.6123753486,$$

d.h. die Funktion wird identisch mit der Riemannschen Zeta-Funktion zum Argument $3/2$, vgl. Gl. (3.131).

Wir betrachten das System nun bei einer festen Temperatur T . Zunächst gilt

$$z = 0 \ (\mu = -\infty) : \quad N_0 = \frac{gz}{1-z} = 0, \quad N_{\text{th}} = \frac{gV}{\lambda^3} g_{3/2}(0) = 0,$$

also auch $n = n_0 + n_{\text{th}} = 0$. Erhöhen wir nun z , so wird sowohl N_0 als auch N_{th} anwachsen. Im thermodynamischen Limes, $V \rightarrow \infty$, ist allerdings der Anteil des Grundzustands an der Teilchenzahl verschwindend gering,

$$\frac{N_0}{\mathcal{N}} = \frac{N_0}{N_0 + N_{\text{th}}} = \frac{1}{1 + N_{\text{th}}/N_0} = \frac{1}{1 + V(1-z)g_{3/2}(z)/(z\lambda^3)} \rightarrow 0 \quad (V \rightarrow \infty).$$

Dies ändert sich, sobald $z \rightarrow 1$ strebt. Für eine vorgegebene Temperatur T (und damit eine fest vorgegebene thermische Wellenlänge λ) ist

$$z \rightarrow 1 \ (\mu \rightarrow 0) : \quad N_0 \rightarrow \infty, \quad N_{\text{th}} \rightarrow \frac{gV}{\lambda^3} \zeta(3/2) \simeq 2.61237 \frac{gV}{\lambda^3} = \text{const.} \times V,$$

d.h. die Zahl der Teilchen im Grundzustand **divergiert**, während die in thermisch angeregten Zuständen gegen einen konstanten Wert strebt. Dieser ist im thermodynamischen Limes zwar ebenfalls beliebig groß, aber es hindert uns aufgrund der bosonischen Natur der Teilchen niemand daran, weitere Teilchen in das System zu packen. Diese **müssen** dann den Grundzustand besetzen.

Die divergierende Zahl der Teilchen im Grundzustand nennt man **Bose–Einstein–Kondensation**. Streng genommen ist natürlich kein System beliebig groß, so dass solche Divergenzen eigentlich nicht auftreten können. In der Praxis bestimmt man daher bei vorgegebener (mittlerer) Gesamtteilchenzahl \mathcal{N} die Zahl N_0 der Teilchen im Grundzustand als **Differenz** zwischen der Gesamtteilchenzahl und der Zahl der Teilchen in angeregten Zuständen,

$$N_0 \equiv \mathcal{N} - N_{\text{th}} = \mathcal{N} - \frac{gV}{\lambda^3} \zeta(3/2). \quad (3.155)$$

Für die Teilchenzahldichte gilt entsprechend nach Division durch V :

$$n_0 = n - n_{\text{th}} = n - \frac{g}{\lambda^3} \zeta(3/2). \quad (3.156)$$

Für eine vorgegebene Temperatur gibt es einen **kritischen Wert** $n_c(T)$ für die Gesamtteilchenzahldichte, bei der die Teilchenzahldichte im Grundzustand verschwindet,

$$n_0 \equiv 0 = n_c(T) - \frac{g}{\lambda^3} \zeta(3/2) \implies n_c(T) = \frac{g}{\lambda^3} \zeta(3/2) \simeq 2.61237 \frac{g}{\lambda^3}. \quad (3.157)$$

Falls die Gesamtteilchenzahldichte kleiner ist als dieser Wert, besteht keine Notwendigkeit, Teilchen in den Grundzustand zu setzen, falls sie größer ist, tritt Bose–Einstein–Kondensation auf.

Umgekehrt gibt es für eine fest vorgegebene Teilchenzahldichte n eine **kritische Temperatur** T_c (bzw. eine kritische thermische Wellenlänge $\lambda_c \equiv \lambda(T_c)$), bei der die Teilchenzahldichte im Grundzustand verschwindet,

$$\begin{aligned} n_0 \equiv 0 &= n - \frac{g}{\lambda_c^3} \zeta(3/2) \\ \implies \lambda_c &= \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T_c}} = \left[\zeta(3/2) \frac{g}{n} \right]^{1/3} \\ \implies T_c &= \frac{2\pi\hbar^2}{m k_B} \left[\frac{n}{\zeta(3/2) g} \right]^{2/3}. \end{aligned} \quad (3.158)$$

Ist die Temperatur größer als T_c , so befinden sich alle Teilchen in angeregten Zuständen, ist sie geringer, so müssen Teilchen im Grundzustand untergebracht werden. Das Verhältnis der im Grundzustand befindlichen Teilchenzahl zur Gesamtteilchenzahl läßt sich als Funktion der Temperatur wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{\mathcal{N}} &= \frac{n_0}{n} = \frac{n - n_{\text{th}}(T)}{n} = 1 - \frac{n_{\text{th}}(T)}{n} \\ &= 1 - \frac{g}{n \lambda^3} g_{3/2}(1) = 1 - \frac{g}{n \lambda^3} \zeta(3/2) \\ &\equiv 1 - \frac{\lambda_c^3}{\lambda^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (3.159)$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile Gl. (3.154) und die Tatsache benutzt haben, dass für Bose-Einstein-Kondensation $z = 1$ gelten muss. Von der zweiten zur dritten Zeile haben wir Gl. (3.158) benutzt, sowie dass $\lambda_c/\lambda = \sqrt{T/T_c}$. Das Verhältnis (3.159) ist in Abb. 3.7 als Funktion der Temperatur dargestellt.

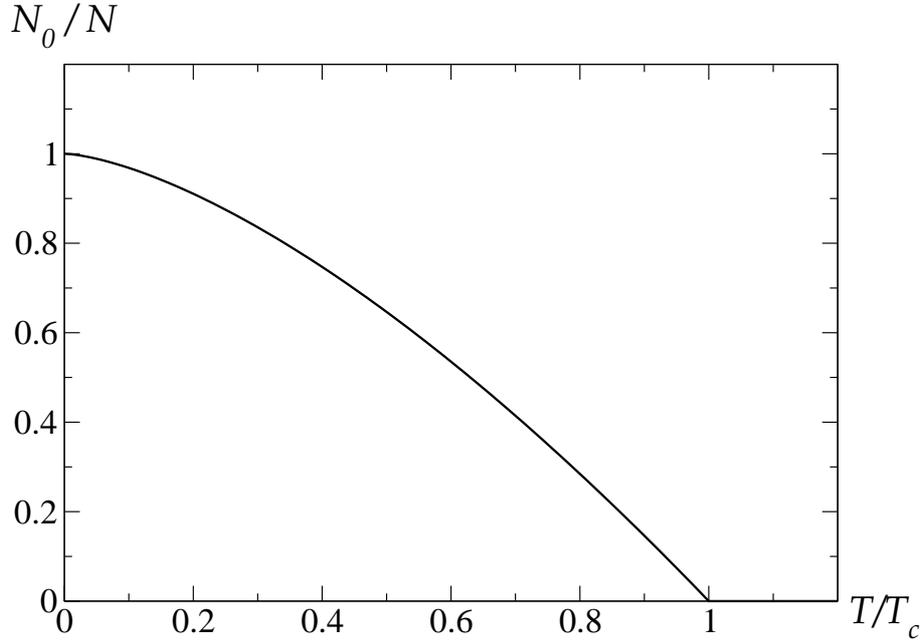


Abbildung 3.7: Das Verhältnis von Teilchenzahl im Grundzustand zur Gesamtteilchenzahl als Funktion der Temperatur.

Die **mittlere Energiedichte** berechnen wir wieder gemäß

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{V} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right|_{V,z} = -\frac{\lambda}{2\beta} (-3\lambda^{-4}) g g_{5/2}(z) \equiv \frac{3}{2} k_B T \frac{g}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \quad (3.160)$$

Dieser Ausdruck ähnelt sehr stark dem entsprechenden für Fermionen, vgl. Gl. (3.112), lediglich wird die Funktion $f_{5/2}(z)$ durch die Funktion $g_{5/2}(z)$ ersetzt. Der Grundzustand trägt wegen $\epsilon_0 = 0$ natürlich nicht zur Energiedichte bei.

Die **Entropiedichte** folgt aus der Fundamentalrelation der Thermodynamik,

$$\begin{aligned} s &= \frac{1}{T} (\varepsilon + p - \mu n) \\ &= k_B \left\{ \frac{5}{2} \frac{g}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{g}{V} \ln(1-z) - \ln z \left[\frac{g}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{g}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \right] \right\} \\ &= g k_B \left\{ \frac{1}{\lambda^3} \left[\frac{5}{2} g_{5/2}(z) - \ln z g_{3/2}(z) \right] - \frac{1}{V} \left[\ln(1-z) + \frac{z \ln z}{1-z} \right] \right\}. \quad (3.161) \end{aligned}$$

3.2.5 Relativistische Bose- und Fermi-Gase

Für relativistische Teilchen gilt grundsätzlich die **Energie-Impuls-Relation**

$$\epsilon_{\vec{k}} = c \sqrt{\vec{p}^2 + m^2 c^2} \equiv c \sqrt{\hbar^2 \vec{k}^2 + m^2 c^2} . \quad (3.162)$$

Dies führt zunächst zu einer Änderung im **Volumen** $\varphi(E)$ im Wellenzahlvektorraum. Es gilt zwar nach wie vor Gl. (3.123), aber der zur Energie E gehörige Wellenzahlvektor k_E lautet jetzt

$$k_E = \frac{1}{\hbar c} \sqrt{E^2 - m^2 c^4} ,$$

was man aus Gl. (3.162) durch die Ersetzung $\epsilon_{\vec{k}} \equiv E$ und Auflösen nach $|\vec{k}| = k$ erhält. Also haben wir

$$\varphi(E) = \frac{g}{6\pi^2(\hbar c)^3} (E^2 - m^2 c^4)^{3/2}$$

und damit lautet die **Zustandsdichte**

$$D(E) = \frac{d\varphi(E)}{dE} = \frac{g}{2\pi^2(\hbar c)^3} E \sqrt{E^2 - m^2 c^4} \equiv \frac{g}{2\pi^2(\hbar c)^2} E k_E . \quad (3.163)$$

Für ultrarelativistische Energien $E \gg m c^2$ wächst $D(E)$ **quadratisch** mit der Energie E an, während sie nichtrelativistisch lediglich $\sim \sqrt{E}$ anwuchs.

Eine weitere Tatsache, die im relativistischen Kontext eine wichtige Rolle spielt, ist das Auftreten von **Antiteilchen**. Diese tragen dieselbe Masse wie die dazugehörigen Teilchen, allerdings unterscheiden sie sich von diesen in **allen anderen Quantenzahlen**. Bei Prozessen, bei denen die zur Verfügung stehende Energie die zweifache Ruheenergie eines Teilchens übersteigt, können **Teilchen-Antiteilchen-Paare spontan aus dem Vakuum erzeugt werden**. In einem relativistischen System muss man daher grundsätzlich immer Teilchen und ihre dazugehörigen Antiteilchen gleichzeitig betrachten.

Aus der spontanen Paarerzeugung kann man eine Beziehung zwischen den chemischen Potentialen von Teilchen und Antiteilchen herleiten. Wir betrachten ein System aus N Teilchen mit chemischem Potential μ und \bar{N} Antiteilchen mit chemischem Potential $\bar{\mu}$. Das System sei hinreichend groß, so dass wir die im thermodynamischen Limes gültige Fundamentalrelation der Thermodynamik aufstellen können,

$$E + pV = TS + \mu N + \bar{\mu} \bar{N} . \quad (3.164)$$

Wenn wir nun ein Teilchen-Antiteilchen-Paar aus dem Vakuum erzeugen, so gilt die Fundamentalrelation in der Form

$$E + pV = TS + \mu(N + 1) + \bar{\mu}(\bar{N} + 1) . \quad (3.165)$$

Entsprechendes gilt mit der Ersetzung $N \rightarrow N - 1$, $\bar{N} \rightarrow \bar{N} - 1$, wenn wir ein solches Paar vernichten. Das System (und seine Fundamentalrelation) kann sich aber nicht grundsätzlich verändert haben, weil solche Prozesse immer ablaufen können. Durch Gleichsetzen von Gl. (3.164) mit (3.165) erhalten wir

$$\mu + \bar{\mu} = 0 \quad \iff \quad \bar{\mu} = -\mu .$$

Das chemische Potential von Antiteilchen ist das Negative des chemischen Potentials der entsprechenden Teilchen. Die Fundamentalrelation (3.164) lautet daher

$$E + pV = TS + \mu(N - \bar{N}) . \quad (3.166)$$

In einem relativistischen System bestimmt der Wert des chemischen Potentials lediglich die **Netto-Teilchenzahl**, d.h. die **Differenz** zwischen Teilchen und Antiteilchenzahl. Über die Gesamtteilchenzahl $N + \bar{N}$, oder über die einzelnen Teilchen- bzw. Antiteilchenzahlen läßt sich keine thermodynamische Aussage treffen.

Im Falle von Bosonen muss das chemische Potential die Bedingung (3.81) erfüllen. Der niedrigste Energiezustand trägt im relativistischen Fall aufgrund der Energie-Impuls-Relation (3.162) aber die Energie

$$\epsilon_0 = m c^2 ,$$

d.h. sie ist mit der Ruheenergie eines Teilchens identisch. Im relativistischen Fall genügt das chemische Potential von Bosonen daher der Bedingung

$$\epsilon_0 = m c^2 \geq \mu . \quad (3.167)$$

Das nichtrelativistische chemische Potential μ_{nr} unterscheidet sich vom relativistischen genau um die Ruheenergie,

$$\mu_{\text{nr}} = \mu - m c^2 .$$

Nach diesen vorbereitenden Überlegungen sind wir in der Lage, die großkanonische Zustandssumme für ein relativistisches System von Fermionen bzw. Bosonen aufzustellen. Wir vernachlässigen der Einfachheit halber den Effekt der Bose-Einstein-Kondensation (auch wenn diese durchaus auch in relativistischen Systemen auftreten kann). Gemäß Gl. (3.84) gilt

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) &= \eta g V \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \{ \ln [1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}] + \ln [1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} + \mu)}] \} \\ &= \eta \frac{g V}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \{ \ln [1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}] + \ln [1 + \eta e^{-\beta(\epsilon_{\vec{k}} + \mu)}] \} . \end{aligned} \quad (3.168)$$

Der erste Term unter dem Integral entspricht dem Beitrag der Teilchen (chemisches Potential μ), der zweite dem der Antiteilchen (chemisches Potential $-\mu$).

I.a. ist das Integral in Gl. (3.168) nicht analytisch lösbar. Im Fall $\epsilon_{\vec{k}} \geq \epsilon_0 = m c^2 \geq \mu$ (was bei Bosonen immer der Fall ist, bei Fermionen aber eine zusätzliche Bedingung darstellt) kann man jedoch die beiden Logarithmen wieder in Taylor-Reihen entwickeln,

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) &= \frac{g V}{2\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\eta)^{n+1}}{n} \int_0^\infty dk k^2 (z^n e^{-n\beta\epsilon_{\vec{k}}} + z^{-n} e^{-n\beta\epsilon_{\vec{k}}}) \\ &= \frac{g V}{2\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\eta)^{n+1}}{n} (z^n + z^{-n}) \int_0^\infty dk k^2 \exp \left[-n\beta m c^2 \sqrt{\left(\frac{\hbar k}{mc}\right)^2 + 1} \right] . \end{aligned} \quad (3.169)$$

Mit der Abkürzung $u = n\beta m c^2$ und der Substitution

$$\sinh x = \frac{\hbar k}{mc} , \quad \cosh x = \sqrt{\sinh^2 x + 1} , \quad dk = \frac{mc}{\hbar} \cosh x dx ,$$

erhalten wir für das Integral

$$\int_0^\infty dk k^2 \exp \left[-n \beta m c^2 \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{m^2 c^2} + 1} \right] = \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty dx \cosh x \sinh^2 x e^{-u \cosh x} .$$

Mit der Identität $\cosh x \sinh x = \sinh(2x)/2$ kann man das Integral auf der rechten Seite auf die Integraldarstellung der sog. **modifizierten Bessel-Funktion zweiter Gattung** und γ -ter Ordnung bzw. der sog. **MacDonaldschen-Funktion** für $\gamma = 2$ zurückführen,

$$K_\gamma(u) \equiv \frac{u}{\gamma} \int_0^\infty dx \sinh x \sinh(\gamma x) e^{-u \cosh x} ,$$

vgl. Gl. (3.547.2) in Ref. [10]. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dk k^2 \exp \left[-n \beta m c^2 \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2}{m^2 c^2} + 1} \right] &= \frac{1}{2} \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^3 \frac{2}{n \beta m c^2} K_2(n \beta m c^2) \\ &= \frac{(mc^2)^2}{n \beta (\hbar c)^3} K_2(n \beta m c^2) , \end{aligned}$$

und damit für die **großkanonische Zustandssumme** (3.169)

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \frac{g V (mc^2)^2}{2\pi^2 \beta (\hbar c)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-\eta)^{n+1}}{n^2} (z^n + z^{-n}) K_2(n \beta m c^2) . \quad (3.170)$$

Der **Druck** ergibt sich daraus zu

$$p = \frac{k_B T}{V} \ln \mathcal{Z} = \frac{g (mc^2)^2}{2\pi^2 \beta^2 (\hbar c)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-\eta)^{n+1}}{n^2} (z^n + z^{-n}) K_2(n \beta m c^2) . \quad (3.171)$$

Für die **mittlere Netto-Teilchendichte** erhalten wir

$$n = \frac{z}{V} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial z} \right|_{T,V} = \frac{g (mc^2)^2}{2\pi^2 \beta (\hbar c)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-\eta)^{n+1}}{n} (z^n - z^{-n}) K_2(n \beta m c^2) . \quad (3.172)$$

Die **mittlere Energiedichte** berechnen wir mit Hilfe der folgenden Formel für die Ableitung der modifizierten Bessel-Funktion,

$$\frac{dK_\gamma(u)}{du} = -K_{\gamma-1}(u) - \frac{\gamma}{u} K_\gamma(u) ,$$

vgl. Gl. (8.486.12) in Ref. [10]:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right|_{V,z} = \frac{1}{\beta V} \ln \mathcal{Z} - \frac{g (mc^2)^2}{2\pi^2 \beta (\hbar c)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-\eta)^{n+1}}{n^2} (z^n + z^{-n}) \frac{du}{d\beta} \frac{dK_2(u)}{du} \\ &= p + \frac{g (mc^2)^2}{2\pi^2 \beta (\hbar c)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-\eta)^{n+1}}{n^2} (z^n + z^{-n}) \left[\frac{2}{\beta} K_2(n \beta m c^2) + n m c^2 K_1(n \beta m c^2) \right] \\ &= 3p + \frac{g (mc^2)^3}{2\pi^2 \beta (\hbar c)^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{(-\eta)^{n+1}}{n} (z^n + z^{-n}) K_1(n \beta m c^2) , \end{aligned} \quad (3.173)$$

wobei wir im letzten Schritt Gl. (3.171) für den Druck benutzt haben. Zum Schluss berechnen wir noch die **Entropiedichte**,

$$\begin{aligned}
s &= \frac{1}{T} (\varepsilon + p - \mu n) \\
&= \frac{1}{T} (4p - \mu n) + k_B \frac{g(mc^2)^3}{2\pi^2(\hbar c)^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\eta)^{n+1}}{n} (z^n + z^{-n}) K_1(n\beta mc^2) \\
&= k_B \frac{g(mc^2)^2}{2\pi^2 \beta (\hbar c)^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\eta)^{n+1}}{n^2} \left\{ [z^n (4 - n \ln z) + z^{-n} (4 + n \ln z)] K_2(n\beta mc^2) \right. \\
&\quad \left. + n \beta m c^2 (z^n + z^{-n}) K_1(n\beta mc^2) \right\} . \quad (3.174)
\end{aligned}$$

4 Phasenübergänge

7.2.2012

Phasenübergänge und die ihnen zugrundeliegende Theorie bilden das spannendste und zugleich aktuellste Gebiet der Statistischen Mechanik. Wir geben zunächst ein einfaches Beispiel für ein System mit einem Phasenübergang, die Van der Waals–Zustandsgleichung aus Abschnitt 1.6.3, welche den **Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang** beschreibt. Ausgehend von den Bedingungen für thermisches, mechanisches und chemisches Gleichgewicht, die wir schon in den Abschnitten 1.3.5, 1.3.6 und 1.3.7 kennengelernt hatten, betrachten wir dann die sog. **Gibbsschen Bedingungen für das Phasengleichgewicht** zwischen zwei beliebigen Phasen eines Materials. Wichtige Folgerungen über die Form von **Phasenübergangskurven** in **Phasendiagrammen** erhalten wir über die **Clausius–Clapeyron–Gleichungen**. Zum Schluss klassifizieren wir Phasenübergänge und geben einen Ausblick auf die **Theorie der Phasenübergänge** und kritischen Phänomene.

4.1 Bedingungen für Phasengleichgewicht

4.1.1 Ein Beispiel: der Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang

Die Van der Waals–Zustandsgleichung,

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - bN) = N k_B T, \quad (4.1)$$

vgl. Gl. (1.252), kann man durch **Reskalieren** der Variablen,

$$\bar{V} \equiv \frac{V}{V_c}, \quad \bar{T} \equiv \frac{T}{T_c}, \quad \bar{p} \equiv \frac{p}{p_c}, \quad (4.2)$$

mit

$$V_c \equiv 3bN, \quad T_c \equiv \frac{8a}{27k_B b}, \quad p_c \equiv \frac{a}{27b^2},$$

in die folgende Form bringen:

$$\begin{aligned} & \left[\bar{p} \frac{a}{27b^2} + a \left(\frac{N}{3bN\bar{V}} \right)^2 \right] (3bN\bar{V} - bN) = N k_B \bar{T} \frac{8a}{27k_B b} \\ \Leftrightarrow & \left[\bar{p} \frac{1}{27b^2} + \frac{1}{9} \left(\frac{1}{b\bar{V}} \right)^2 \right] (3\bar{V} - 1) bN = N \bar{T} \frac{8}{27b} \\ \Leftrightarrow & \left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) (3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Offensichtlich treten in dieser Form keine materialabhängigen Konstanten mehr auf, die Zustandsgleichung ist **universell**, d.h. sie gilt für **jedes** beliebige Material, welches durch die Van der Waals-Gleichung (4.1) beschrieben wird. In Abb. 4.1 ist der durch Gl. (4.3) gegebene Verlauf von $\bar{p}(\bar{V})$ für konstante Werte von \bar{T} , d.h. sog. **Isotherme**, dargestellt.

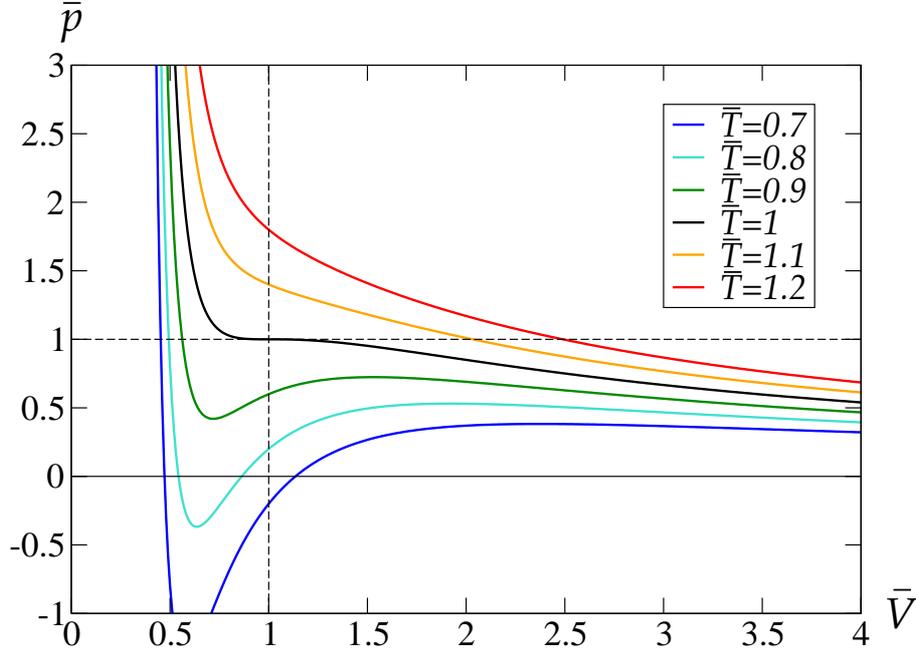


Abbildung 4.1: Isothermen der skalierten Van der Waals-Zustandsgleichung (4.3) im $\bar{p} - \bar{V}$ -Diagramm.

Wir stellen folgendes fest:

- (i) $\bar{T} > 1$ bzw. $T > T_c$: der Druck ist eine **streng monoton fallende** Funktion des Volumens, oder mit anderen Worten, die **isotherme Kompressibilität**, vgl. Gl. (1.203), ist

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{V}} \right)_{\bar{T}, N}^{-1} \equiv -\frac{V_c}{p_c \bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{V}} \right)_{\bar{T}, N}^{-1} = -\frac{27 b^2}{a \bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{V}} \right)_{\bar{T}, N}^{-1} > 0, \quad (4.4)$$

d.h. das System ist **mechanisch stabil**.

- (ii) $\bar{T} = 1$ bzw. $T = T_c$: der Druck ist eine **monoton fallende** Funktion des Volumens. Mit Ausnahme des Punktes $\bar{p} = 1, \bar{V} = 1$ ist die isotherme Kompressibilität stets positiv. An diesem Punkt gilt

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{V}} \right|_{\bar{T}=1, \bar{p}=1, \bar{V}=1} &= \left. \frac{\partial}{\partial \bar{V}} \left(\frac{8\bar{T}}{3\bar{V}-1} - \frac{3}{\bar{V}^2} \right) \right|_{\bar{T}=1, \bar{p}=1, \bar{V}=1} \\ &= \left[-\frac{24\bar{T}}{(3\bar{V}-1)^2} + \frac{6}{\bar{V}^3} \right]_{\bar{T}=1, \bar{p}=1, \bar{V}=1} = -\frac{24}{4} + 6 = 0, \end{aligned}$$

4 Phasenübergänge

d.h. die isotherme Kompressibilität **divergiert**, $\kappa_T \rightarrow \infty$. Man bezeichnet den Punkt $\bar{p} = 1$, $\bar{V} = 1$, bzw. $p = p_c$, $T = T_c$ auch als sog. **kritischen Punkt**. Es handelt sich um einen **Sattelpunkt** der Funktion $\bar{p}(\bar{V})$, d.h. auch die zweite Ableitung verschwindet dort,

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial \bar{V}^2} \right|_{\bar{T}=1, \bar{p}=1, \bar{V}=1} = \left[\frac{144 \bar{T}}{(3 \bar{V} - 1)^3} - \frac{18}{\bar{V}^4} \right]_{\bar{T}=1, \bar{p}=1, \bar{V}=1} = \frac{144}{8} - 18 = 0 .$$

- (iii) $\bar{T} < 1$ bzw. $T < T_c$: Offensichtlich gibt es für alle Isotherme einen Bereich, in dem $\partial \bar{p} / \partial \bar{V} |_{\bar{T}} > 0$, d.h. die isotherme Kompressibilität κ_T ist **negativ**, d.h. das System ist **mechanisch instabil**, vgl. Abb. 4.2.

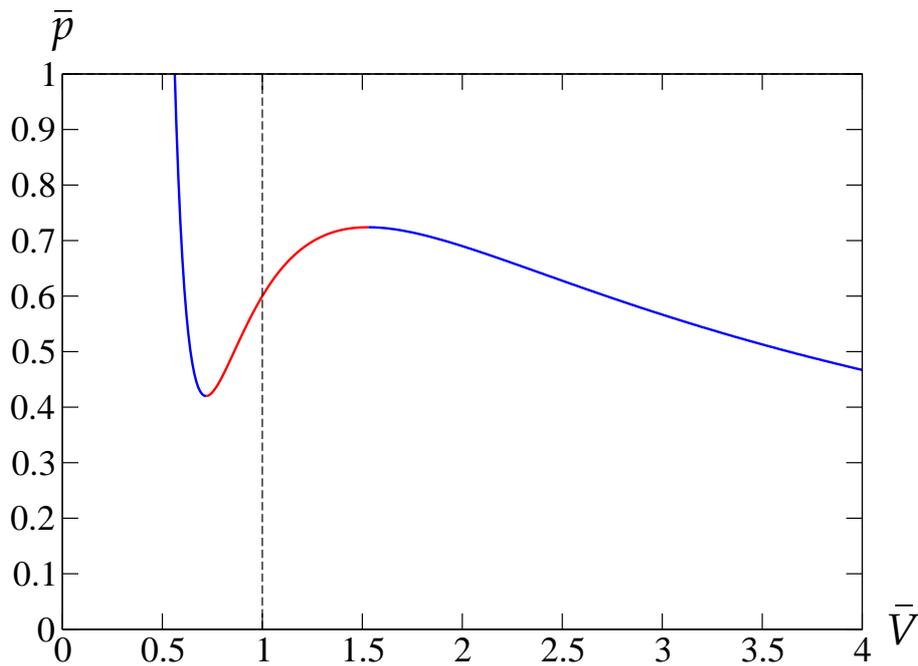


Abbildung 4.2: Mechanisch stabiler (blau) und mechanisch instabiler Bereich (rot) der $\bar{T} = 0.9$ -Isotherme der skalierten Van der Waals-Zustandsgleichung für $\bar{T} < 1$.

Diese Instabilität ist ein Anzeichen für einen **Phasenübergang**, in diesem Fall den **Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang**. Für kleine \bar{V} und große \bar{p} befinden wir uns in der **flüssigen Phase**, für große \bar{V} und kleine \bar{p} in der **gasförmigen Phase**.

Der Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang ist ein Phasenübergang **erster Ordnung** (vgl. Abschnitt 4.2), d.h. zwischen flüssiger und gasförmiger Phase existiert eine **gemischte Phase**. In der gemischten Phase herrscht sog. **Phasenkoexistenz**, d.h. sie besteht für kleine \bar{V} zunächst aus Gasblasen, die in der Flüssigkeit eingebettet sind. Für größer werdendes \bar{V} werden diese Blasen aber ebenfalls größer, bis sich die Situation umkehrt: dann hat man Flüssigkeitströpfchen, die in Gas eingebettet

sind. Die gemischte Phase ist nicht mechanisch instabil, d.h. in dieser Phase kann die in Abb. 4.2 gezeigte Isotherme **nicht** die korrekte Lösung darstellen. Die richtige Lösung ergibt sich aus den **Gibbsschen Phasengleichgewichtsbedingungen**, die wir im nächsten Abschnitt vorstellen.

Wir bemerken noch, dass die gemischte Phase am kritischen Punkt, $T = T_c$, verschwindet. Der Phasenübergang erster Ordnung wird zu einem **Phasenübergang zweiter Ordnung**, vgl. Abschnitt 4.2. Für $T > T_c$ ergibt die Unterscheidung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase keinen Sinn mehr.

4.1.2 Gibbssche Phasengleichgewichtsbedingungen

Wir hatten bereits in den Abschnitten 1.3.5, 1.3.6 und 1.3.7 gesehen, dass zwei Systeme genau dann im thermischen, mechanischen und chemischen Gleichgewicht sind, wenn ihre Temperaturen, ihre Drücke und ihre chemischen Potentiale übereinstimmen,

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (4.5)$$

Im Zusammenhang mit Phasenübergängen nennt man diese Relationen die **Gibbsschen Phasengleichgewichtsbedingungen**.

In der im vorangegangenen Abschnitt gemischten Phase koexistieren im Prinzip zwei solche Systeme, nämlich eine flüssige und eine gasförmige Phase, für die diese Bedingungen gelten müssen. Falls nämlich die flüssige (gasförmige) Phase eine höhere Temperatur hätte als die gasförmige (flüssige), so würde ein Austausch von thermischer Energie stattfinden, bis beide Phasen im thermischen Gleichgewicht sind und damit dieselbe Temperatur haben. Ähnliches gilt auch für ein Ungleichgewicht der Drücke: dann würde die Phase mit dem größeren Druck gegen die mit dem geringeren expandieren. Aufgrund der Expansion sinkt der Druck der Phase mit dem größeren Druck und, aufgrund der Kompression, steigt der Druck der Phase mit dem kleineren Druck. Dies geschieht solange, bis Druckgleichheit, d.h. mechanisches Gleichgewicht hergestellt ist. Dann gibt es nämlich keine Netto-Kraft mehr, die auf eine der Phasen wirken und sie komprimieren könnte. Auch für chemisches Ungleichgewicht gilt ähnliches: dann werden zwischen den Phasen solange Teilchen ausgetauscht, bis die chemischen Potentiale gleich sind und chemisches Gleichgewicht erreicht ist.

Wir hatten in Abschnitt 1.5.2 gesehen, dass für ein großkanonisches Ensemble im thermodynamischen Limes der Druck als Funktion von Temperatur und chemischem Potential ausreicht, um alle anderen thermodynamischen Größen zu berechnen:

$$p(T, \mu) \implies n = \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T, \quad s = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_\mu, \quad \varepsilon = T s + \mu n - p. \quad (4.6)$$

Im großkanonischen Ensemble nennt man eine Zustandsgleichung der Form $p(T, \mu)$ daher **im thermodynamischen Sinn vollständig**, da sie erlaubt, alle anderen thermodynamischen Größen zu berechnen. Analog wäre im mikrokanonischen Ensemble eine Zustandsgleichung der Form $\varepsilon(s, n)$ und im kanonischen Ensemble eine Zustandsgleichung der Form $f(T, n)$ (mit der freien Energiedichte $f = F/V$) vollständig im thermodynamischen Sinn.

4 Phasenübergänge

Die Betrachtung im großkanonischen Ensemble hat aber aufgrund der Gibbsschen Phasengleichgewichtsbedingungen (4.5) folgenden Vorteil. Wir betrachten zwei Phasen mit den Drücken (bzw. thermodynamisch vollständigen Zustandsgleichungen)

$$p_1(T_1, \mu_1), \quad p_2(T_2, \mu_2).$$

Wir betrachten nun die $T - \mu$ -Ebene und suchen nach Punkten (T, μ) , für die gilt

$$p_1(T, \mu) = p_2(T, \mu). \quad (4.7)$$

Bei bekannter funktionaler Form der Drücke definiert diese Gleichung eine **Kurve** im $T - \mu$ -Diagramm, die sog. **Phasenübergangskurve**. Auf dieser Kurve sind neben T und μ per Definition auch die Drücke in den beiden Phasen identisch, d.h. es liegt **Phasenkoexistenz** vor. Unterschiedliche Phasen eines Materials werden also im $T - \mu$ -Diagramm durch solche Kurven voneinander getrennt.

Entsprechendes gilt natürlich auch für das $p - T$ - bzw. $p - \mu$ -Diagramm, wobei dort die Bedingungen für Phasenkoexistenz $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ bzw. $T_1(p, \mu) = T_2(p, \mu)$ lauten. Das $p - T$ -Phasendiagramm für Wasser ist in Abb. 4.3 gezeigt.

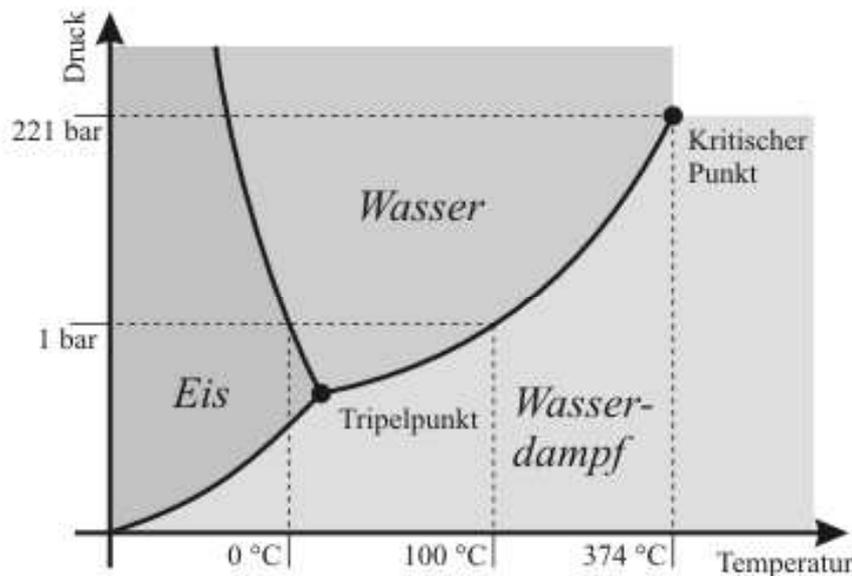


Abbildung 4.3: $p - T$ -Phasendiagramm von Wasser [12].

Die Situation mit der Van der Waals-Gleichung (4.1) aus dem vorangegangenen Abschnitt unterscheidet sich von dieser theoretischen Betrachtung allerdings in zwei Aspekten:

- (i) Es gibt keine separaten Zustandsgleichungen für die flüssige und die gasförmige Phase, die Zustandsgleichung (4.1) beschreibt für $T < T_c$ **beide** Phasen.
- (ii) Die Zustandsgleichung (4.1) ist im thermodynamischen Sinn **nicht** vollständig, da sie nicht in der Form $p(T, \mu)$ vorliegt.

Der zweite Aspekt stellt das gravierendere Problem dar, und wir werden gleich besprechen, wie man die Phasenkoexistenz in diesem Fall bestimmen muss. Um sich klarzumachen, wie man mit der Situation (i) verfährt, nehmen wir an, dass die Zustandsgleichung, welche beide Phasen beschreibt, zumindest in thermodynamisch vollständiger Form, $p(T, \mu)$, vorliege. Wenn wir dann Isothermen im $p - \mu$ -Diagramm betrachten, so haben sie im Fall eines Phasenübergangs typischerweise die in Abb. 4.4 gezeigte Form.

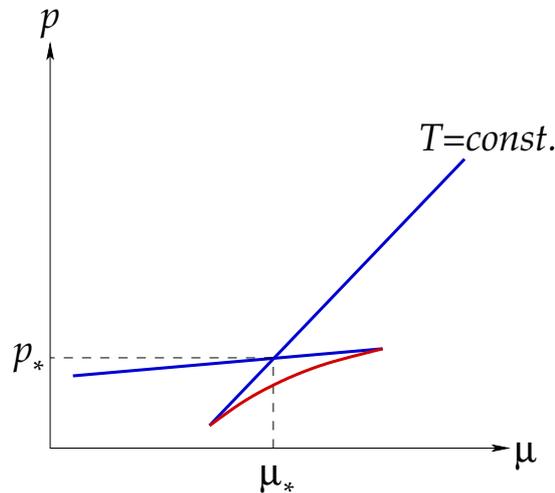


Abbildung 4.4: Typischer Verlauf einer Isotherme im $p - \mu$ -Diagramm für den Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang.

Hier liegt bei kleinen Drücken und chemischen Potentialen die Gasphase und bei großen Drücken und chemischen Potentialen die Flüssigkeitsphase vor. Der Phasenübergang findet für gegebenes T am Kreuzungspunkt (p_*, μ_*) statt. Betrachtet man solche Isothermen für **alle möglichen** Werte von T , so kann man die **Phasenübergangskurve** im $p - \mu$ -, $p - T$ - oder $T - \mu$ -Diagramm bestimmen. Diese kann an einem kritischen Punkt enden, vgl. Abb. 4.3, d.h. die Isothermen müssen nicht für alle T Überschneidungen wie in Abb. 4.4 gezeigt aufweisen. Z.B. haben die Isothermen von Wasser für $T > 374^\circ \text{C}$, also jenseits des kritischen Punktes in Abb. 4.3, einen monoton steigenden Verlauf im $p - \mu$ -Diagramm und zeigen keine dreiecksähnliche Form wie in Abb. 4.4.

Was hat es mit diesem dreieckigen Teil der Kurve unterhalb des Phasenübergangspunktes in Abb. 4.4 auf sich? Betrachten wir anstelle des $p - \mu$ -Diagramms das $p - n^{-1}$ -Diagramm (welches sich durch Umrechnen von μ in n ergibt), so ergibt sich der in Abb. 4.5 dargestellte Verlauf.

Dieses Diagramm entspricht dem $\bar{p} - \bar{V}$ -Diagramm in Abb. 4.2, da das spezifische Volumen $V/N = n^{-1}$, also für konstantes N gerade $\sim \bar{V}$, sowie $p \sim \bar{p}$ ist. Der rote Abschnitt der Isotherme in Abb. 4.4 entspricht dem roten Abschnitt in Abb. 4.5 und dem mechanisch instabilen Bereich in Abb. 4.2. Der Druck bleibt im **gesamten** Phasenkoexistenzgebiet konstant, $p = p_*$. Dies entspricht im $p - \mu$ -Diagramm Abb. 4.4 lediglich einem einzigen Punkt, aber im $p - n^{-1}$ -Diagramm der grünen Linie, die die Punkte (p_*, n_1^{-1}) und (p_*, n_2^{-1}) miteinander verbindet. Die blauen Abschnitte unterhalb und oberhalb der grünen Kurve in Abb. 4.5 entsprechen den blauen Abschnitten des Dreiecks in Abb. 4.4.

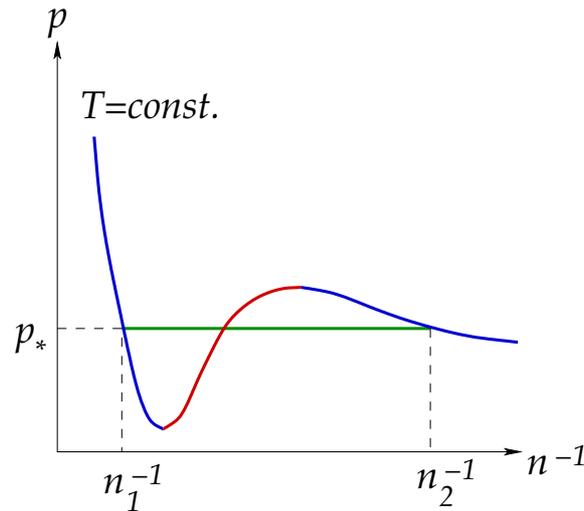


Abbildung 4.5: Typischer Verlauf einer Isotherme im $p - n^{-1}$ -Diagramm für den Flüssigkeit-Gas-Phasenübergang.

Falls wir Zugang zum $p - \mu$ -Diagramm haben, ist es also ein leichtes, den Phasenübergangsdruck p_* zu identifizieren, und wir können die grüne Kurve im $p - n^{-1}$ - oder $p - V$ -Diagramm einzeichnen, die der gemischten Phase entspricht. In der gemischten Phase ändert sich offensichtlich nur das spezifische Volumen n^{-1} und zwar vom Wert n_1^{-1} in der Flüssigkeitsphase zum Wert n_2^{-1} in der Gasphase. Der Druck, die Temperatur und das chemische Potential bleiben aufgrund von Gl. (4.5) konstant.

Wie aber müssen wir vorgehen, wenn wir den Fall (ii) vorliegen haben, also nicht im Besitz einer im thermodynamischen Sinne vollständigen Zustandsgleichung sind, wie es auch für die Van der Waals-Gleichung (4.1) der Fall ist? Hierzu bemerken wir, dass bei einer Volumenänderung von V_1 zu V_2 bei einem Druck $p = p(V)$ **mechanische Arbeit** verrichtet wird, welche nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik zu einer Änderung des **großkanonischen Potentials** führt, vgl. Gl. (1.195),

$$\Delta\Omega = - \int_{V_1}^{V_2} dV p(V) .$$

(Da T und μ in der gemischten Phase konstant bleiben, tragen die anderen Terme $T dS$ und $N d\mu$ in Gl. (1.195) nicht zur Änderung von Ω bei.) Da $d\Omega$ ein totales Differential ist, ist es aber gleichgültig, auf welchem Weg wir von V_1 nach V_2 gelangen. Wir können entweder bei **konstantem Druck** $p = p_*$ (entsprechend der grünen Kurve im Phasenkoexistenzgebiet) oder entlang der durch die Van der Waals-Gleichung (4.1) gegebenen Kurve $p(V)$ integrieren, das Ergebnis muss das gleiche sein,

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= -p_*(V_2 - V_1) = - \int_{V_1}^{V_2} dV \left(\frac{N k_B T}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \right) \\ &= -N k_B T \ln \frac{V_2 - bN}{V_1 - bN} - aN^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) . \end{aligned} \quad (4.8)$$

4.1.3 Clausius–Clapeyron–Gleichungen

Die sog. **Clausius–Clapeyron–Gleichungen** machen Aussagen über die Gestalt der Phasenübergangskurven im $p - T$ -, $p - \mu$ - und $T - \mu$ -Diagramm. Um sie abzuleiten, betrachten wir die Gibbs–Duhem–Relation (1.124) in der Phase i ,

$$\begin{aligned}
 0 &= S_i dT_i - V_i dp_i + N_i d\mu_i, \quad i = 1, 2, \dots \\
 \implies d\mu_i &= \frac{V_i}{N_i} dp_i - \frac{S_i}{N_i} dT_i \equiv n_i^{-1} dp_i - \sigma_i dT_i, \\
 \text{bzw. } dT_i &= \frac{V_i}{S_i} dp_i - \frac{N_i}{S_i} d\mu_i \equiv s_i^{-1} dp_i - \sigma_i^{-1} d\mu_i, \\
 \text{bzw. } dp_i &= \frac{S_i}{V_i} dT_i + \frac{N_i}{V_i} d\mu_i \equiv s_i dT_i + n_i d\mu_i, \quad (4.9)
 \end{aligned}$$

mit der Entropiedichte $s_i = S_i/V_i$ und der spezifischen Entropie $\sigma_i = S_i/N_i$. Für infinitesimale Änderungen dT , dp , $d\mu$ **entlang** einer Phasenübergangskurve gilt aufgrund der Gibbsschen Phasengleichgewichtsbedingungen (4.5)

$$dT_1 = dT_2 = \dots \equiv dT, \quad dp_1 = dp_2 = \dots \equiv dp, \quad d\mu_1 = d\mu_2 = \dots \equiv d\mu.$$

Eingesetzt in Gl. (4.9) ergibt sich für jeweils zwei Phasen, z.B. $i = 1$ und $i = 2$:

$$\begin{aligned}
 n_1^{-1} dp - \sigma_1 dT &= n_2^{-1} dp - \sigma_2 dT, \\
 s_1^{-1} dp - \sigma_1^{-1} d\mu &= s_2^{-1} dp - \sigma_2^{-1} d\mu, \\
 s_1 dT + n_1 d\mu &= s_2 dT + n_2 d\mu. \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

Auflösen nach dp/dT , $dp/d\mu$ und $dT/d\mu$ ergibt

$$\begin{aligned}
 \frac{dp}{dT} &= \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{n_1^{-1} - n_2^{-1}}, \\
 \frac{dp}{d\mu} &= \frac{\sigma_1^{-1} - \sigma_2^{-1}}{s_1^{-1} - s_2^{-1}}, \\
 \frac{dT}{d\mu} &= -\frac{n_1 - n_2}{s_1 - s_2}. \quad (4.11)
 \end{aligned}$$

Dies sind die Clausius–Clapeyron–Gleichungen (in den meisten Lehrbüchern findet man nur die erste unter diesem Namen, aber die anderen beiden sind in gleicher Weise gültig). Da die Differentiale dp , dT und $d\mu$ entlang der Phasenübergangskurven genommen wurden, liefert die erste Gleichung Information über die **Ableitung der Phasenübergangskurve** im $p - T$ -Diagramm, die zweite über die entsprechende Ableitung im $p - \mu$ -Diagramm und die letzte über die im $T - \mu$ -Diagramm.

Aus der letzten Gleichung ziehen wir folgende wichtige Schlußfolgerung: da für $T \rightarrow 0$ die Entropiedichten gegen null gehen, $s_1, s_2 \rightarrow 0$, müssen Phasenübergangskurven die μ -Achse stets mit **senkrechter Steigung**, $|dT/d\mu| \rightarrow \infty$, treffen. Falls analog $n_1, n_2 \rightarrow 0$ für $\mu = 0$, treffen Phasenübergangskurven die T -Achse mit **verschwindender Steigung**, $|dT/d\mu| \rightarrow 0$, vgl. Abb. 4.7.

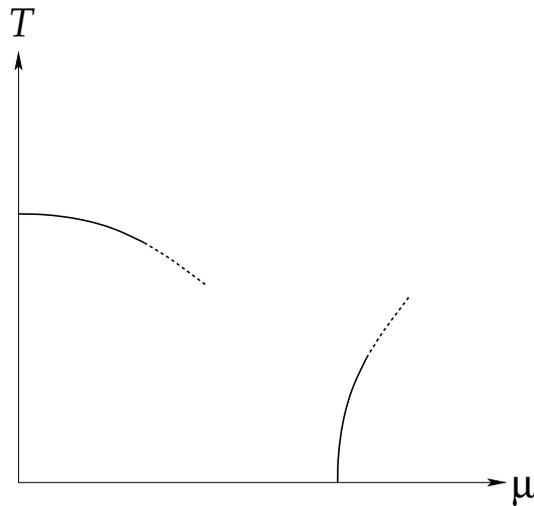


Abbildung 4.7: Verlauf von Phasenübergangskurven in der Nähe der Achsen im $T - \mu$ -Diagramm.

4.2 Klassifikation von Phasenübergängen

4.2.1 Klassifikation nach Ehrenfest

Die traditionelle Klassifikation von Phasenübergängen geht auf P. Ehrenfest zurück. Wir betrachten zunächst die **freie Enthalpie**

$$G = E - T S + p V \equiv F + p V, \quad (4.12)$$

welche, wie auch das großkanonische Potential, eine doppelte Legendre-Transformation der inneren Energie ist. Die unabhängigen Variablen von G berechnet man durch Bilden des totalen Differentials und Ausnutzen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik,

$$dG = dE - T dS + p dV - S dT + V dp = -S dT + V dp + \mu dN,$$

also $G = G(T, p, N)$. Die Ehrenfestsche Definition besagt nun, dass ein **Phasenübergang n -ter Ordnung** vorliegt, wenn am Übergangspunkt **alle $(n - 1)$ -ten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie** nach ihren unabhängigen Variablen (T, p, N) **stetig** sind und **mindestens eine n -te Ableitung diskontinuierlich** ist.

Ein **Phasenübergang erster Ordnung** liegt demnach vor, wenn die freie Enthalpie G stetig ist, aber die **Entropie** $S = -\partial G / \partial T|_{p,N}$ oder das **Volumen** $V = \partial G / \partial p|_{T,N}$ diskontinuierlich sind (das chemische Potential $\mu = \partial G / \partial N|_{T,p}$ besitzt aufgrund der Gibbsschen Phasengleichgewichtsbedingungen niemals eine Diskontinuität), vgl. Abb. 4.8.

Bei einem **Phasenübergang zweiter Ordnung** wären mit G auch S und V stetig, aber nicht alle ihre Ableitungen, die **Wärmekapazität bei konstantem Druck** und

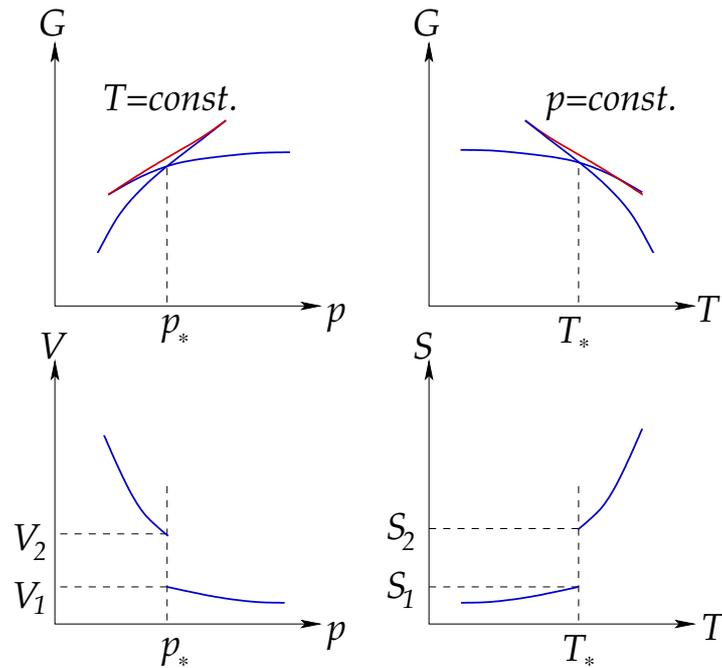


Abbildung 4.8: Phasenübergang erster Ordnung: die freie Enthalpie ist stetig, aber ihre Ableitungen weisen Diskontinuitäten auf.

die Kompressibilität

$$\begin{aligned}
 C_p &\equiv T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,N} = -T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_{p,N}, \\
 \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_{T,N},
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

von denen mindestens eine eine Diskontinuität aufweist. Entsprechendes gilt für Phasenübergänge höherer Ordnung.

Die Ehrenfestsche Definition hat im Laufe der Zeit Kritik gefunden, nicht zuletzt deswegen, weil viele thermodynamische Größen anstelle von Diskontinuitäten **Singularitäten** aufweisen (vgl. Abschnitt 4.3), die im obigen Klassifikationsschema nicht berücksichtigt sind. Heutzutage unterscheidet man lediglich Phasenübergänge erster Ordnung, die man **diskontinuierliche Phasenübergänge** nennt, und Phasenübergänge zweiter (oder höherer) Ordnung, die man als **kontinuierliche Phasenübergänge** bezeichnet. Von einiger Bedeutung ist auch der **crossover-Übergang**, der keinerlei Diskontinuitäten oder Singularitäten aufweist, sondern beispielsweise eine rasche Änderung von S in einem kleinen Temperaturintervall (die Entropie wäre aber beliebig oft kontinuierlich differenzierbar). Im Ehrenfestschen Sinne entspräche dies einem Phasenübergang von ∞ -er Ordnung. Es handelt sich also eigentlich nicht um einen echten Phasenübergang. Meist ist ein solcher crossover-Übergang ein Indiz für einen echten Phasenübergang (erster oder zweiter Ordnung), der tatsächlich eintritt, wenn eine geeignete kleine Änderung an den Parametern der Theorie (Massen der Teilchen, Kopplungskonstanten, etc.) vorgenommen wird.

4.2.2 Yang–Lee–Nullstellen

Wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, äußern sich Phasenübergänge in Form von Diskontinuitäten oder sogar Singularitäten in thermodynamischen Variablen bei bestimmten Werten der unabhängigen Variablen. Dies sind Punkte, bei denen die freie Enthalpie G , oder auch das großkanonische Potential Ω , im Sinne der Funktionentheorie **nicht analytisch** (nicht-holomorph) ist. Wie kann man solche nicht-analytischen Punkte von Ω bestimmen?

Die Nobelpreisträger C.N. Yang und T.D. Lee haben 1952 dazu folgende Methode vorgeschlagen. Wegen

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)$$

genügt es, das analytische Verhalten von $\mathcal{Z}(T, V, \mu)$ zu untersuchen. Da man üblicherweise das Volumen V vorgibt und die Temperatur zunächst festhalten kann, betrachtet man \mathcal{Z} als Funktion einer einzelnen Variable, dem chemischen Potential μ , oder auch der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$,

$$\mathcal{Z}(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N).$$

In der Regel sind die betrachteten Teilchen nicht punktförmig, so dass die Summe über N nicht bis unendlich läuft, sondern nur, bis das gesamte Volumen V dicht mit Teilchen vollgepackt ist, vgl. Diskussion in Abschnitt 1.6.1, also z.B. bis $N = N_{\max}(V)$,

$$\mathcal{Z}(T, V, z) = \sum_{N=0}^{N_{\max}} z^N Z(T, V, N) \equiv \prod_{k=1}^{N_{\max}} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right), \quad (4.14)$$

wobei wir im zweiten Schritt den **Fundamentalsatz der Algebra** angewandt haben, der besagt, dass jedes Polynom vom Grad N_{\max} in z genau N_{\max} i.a. **komplexwertige Nullstellen** $z_k \in \mathbb{C}$, $k = 1, \dots, N_{\max}$, hat, d.h. komplexe Zahlen, welche

$$\mathcal{Z}(T, V, z_k) = \sum_{N=0}^{N_{\max}} z_k^N Z(T, V, N) \equiv 0 \quad \forall k = 1, \dots, N_{\max}$$

erfüllen. Das Verschwinden des Polynoms an seinen Nullstellen kann man durch die in Gl. (4.14) gezeigte faktorisierte Form deutlich machen. Außerdem muss man ausnutzen, dass $\mathcal{Z}(T, V, 0) \equiv Z(T, V, 0) = 1$ ist. Die Nullstellen z_k von $\mathcal{Z}(T, V, z)$ nennt man **Yang–Lee–Nullstellen**.

Eigenschaften der Yang–Lee–Nullstellen:

- (i) Die Nullstellen sind i.a. Funktionen von T und V , $z_k \equiv z_k(T, V)$.
- (ii) Da $\mathcal{Z}(T, V, \mu) \in \mathbb{R}$, müssen alle Nullstellen als komplex konjugierte Paare auftreten. Genau dann nämlich gilt in Gl. (4.14) für das Produkt des k -ten Paares

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{z}{z_k}\right) \left(1 - \frac{z}{z_k^*}\right) &= 1 - \frac{z}{z_k} - \frac{z}{z_k^*} + \frac{z^2}{z_k z_k^*} = 1 - z \frac{z_k + z_k^*}{|z_k|^2} + \frac{z^2}{|z_k|^2} \\ &= 1 + z \frac{z - 2 \operatorname{Re} z_k}{|z_k|^2} \in \mathbb{R} \quad \forall z \equiv e^{\beta\mu} \in \mathbb{R}. \end{aligned}$$

4 Phasenübergänge

- (iii) Da alle Koeffizienten $Z(T, V, N)$ des Polynoms (4.14) positiv definit sind (es handelt sich ja um die kanonischen Zustandssummen zu gegebenem N), können die Nullstellen z_k nicht auf der positiven reellen z -Achse liegen.

Es ergibt sich aus diesen Eigenschaften das in Abb. 4.9 gezeigte Bild für die Nullstellen von $\mathcal{Z}(T, V, z)$ in der komplexen z -Ebene.

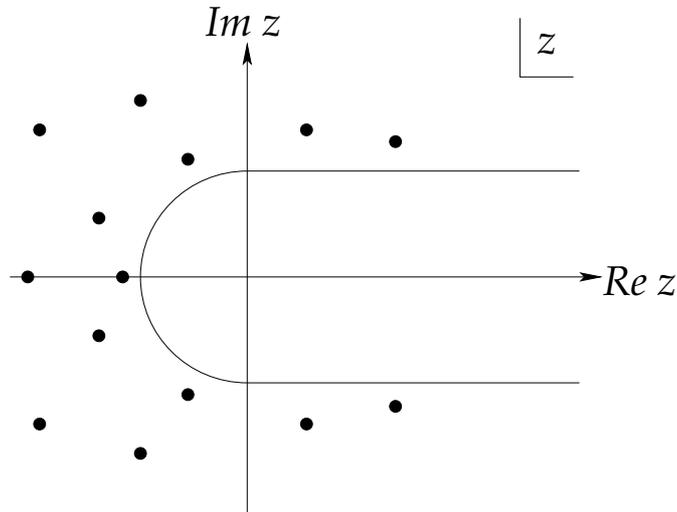


Abbildung 4.9: Nullstellen von $\mathcal{Z}(T, V, z)$ in der komplexen z -Ebene.

Daraus folgt, dass das großkanonische Potential für **endliches** $N_{\max}(V) < \infty$ **immer analytisch** (holomorph) auf der positiven reellen z -Achse (und ggfs. eines Bereichs um diese Achse) sein muss,

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}(T, V, z) = -k_B T \sum_{k=1}^{N_{\max}} \ln \left(1 - \frac{z}{z_k} \right). \quad (4.15)$$

Es treten keine Punkte auf, an denen Ω nicht-analytisch ist, da auf der positiven reellen z -Achse stets $z \neq z_k$ gilt. Dies bedeutet streng genommen auch, dass in Systemen mit **endlichen Volumina** $V < \infty$, für die dann auch $N_{\max}(V) < \infty$, **niemals Phasenübergänge auftreten**.

Dies ändert sich im **thermodynamischen Limes** $V \rightarrow \infty$. Dann geht auch $N_{\max}(V) \rightarrow \infty$, d.h. es treten **immer mehr** Nullstellen z_k von $\mathcal{Z}(T, V, z)$ in der komplexen z -Ebene auf. Diese können der positiven reellen z -Achse beliebig nahe kommen, vgl. Abb. 4.10.

Das großkanonische Potential ist dann nur noch **stückweise analytisch** auf der positiven reellen z -Achse. In den analytischen Bereichen identifiziert man das großkanonische Potential als Zustandsgleichung einer einzelnen homogenen Phase. Am Punkt, wo die Yang–Lee–Nullstellen der positiven reellen z -Achse beliebig nahekommen, wird Ω nicht-analytisch. Die Zustandsgleichungen der einen oder anderen Phase werden **instabil**, d.h. es tritt ein **Phasenübergang** von der einen zur anderen Phase auf. Am nicht-analytischen Punkt besteht **Phasenkoexistenz** der beiden Phasen.

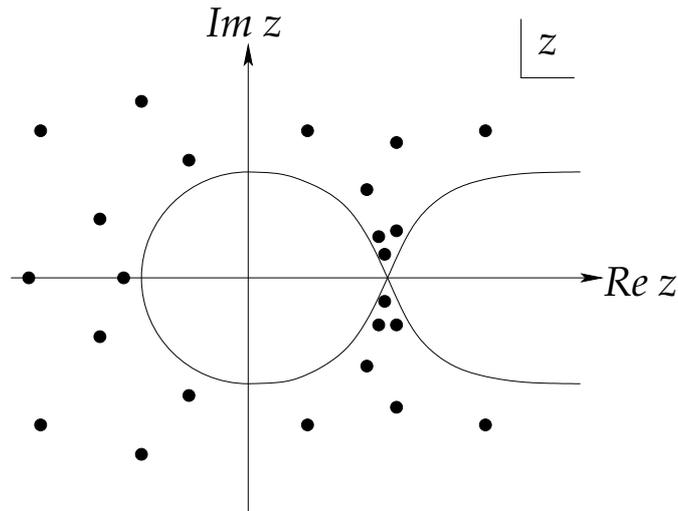


Abbildung 4.10: Mögliche Verteilung der Nullstellen von $\mathcal{Z}(T, V, z)$ in der komplexen z -Ebene im thermodynamischen Limes.

4.3 Kritische Phänomene

4.3.1 Kritische Exponenten

Eine wesentliche Eigenschaft von **kontinuierlichen Phasenübergängen** (d.h. Phasenübergängen zweiter Ordnung) ist, dass thermodynamische Größen **Singularitäten** am kritischen Punkt aufweisen, d.h. sie **divergieren** entsprechend einem **Potenzgesetz**, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert. Wir definieren die sog. **reduzierte Temperatur**

$$t \equiv \frac{T - T_c}{T_c} . \quad (4.16)$$

Dann gilt für die thermodynamische Größe $f(t)$ das folgende Potenzgesetz:

$$f(t) \sim t^{-a} , \quad a > 0 .$$

Andere thermodynamische Größen wiederum **verschwinden** entsprechend einem solchen Potenzgesetz, d.h. für sie ist der Exponent $a < 0$.

Wir wollen dies am Beispiel des Flüssigkeit–Gas–Phasenübergangs erläutern. Wir betrachten drei verschiedene Wege im $p - n^{-1}$ -Diagramm, wie man sich dem kritischen Punkt nähern kann, vgl. Abb. 4.11:

- (I) $T \searrow T_c$, wobei $n^{-1} = n_c^{-1} = \text{const.}$
- (II) $T \nearrow T_c$ entlang der **Grenzkurve**, vgl. Abb. 4.6.
- (III) Entlang der kritischen Isotherme $p(T_c, n^{-1})$.

Folgende thermodynamische Größen divergieren bzw. verschwinden mit einer bestimmten Potenz der reduzierten Temperatur:

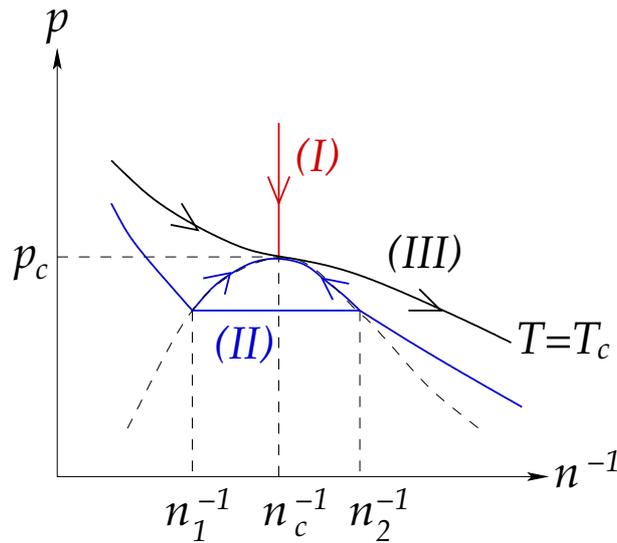


Abbildung 4.11: Mögliche Wege, sich dem kritischen Punkt zu nähern.

(i) **Wärmekapazität bei konstantem Volumen:**

$$C_V \sim \begin{cases} (-t)^{-\alpha'} , & \text{(II) ,} \\ t^{-\alpha} , & \text{(I) .} \end{cases} \quad (4.17)$$

(ii) **Dichtedifferenz:**

$$\Delta n \equiv n_1 - n_2 \sim (-t)^\beta , \quad \text{(II) .} \quad (4.18)$$

(iii) **isotherme Kompressibilität:**

$$\kappa_T \sim \begin{cases} (-t)^{-\gamma'} , & \text{(II) ,} \\ t^{-\gamma} , & \text{(I) .} \end{cases} \quad (4.19)$$

(iv) **Druckdifferenz auf der kritischen Isotherme:**

$$p - p_c \sim |n - n_c|^\delta , \quad \text{(III) .} \quad (4.20)$$

Die Exponenten $\alpha, \alpha', \beta, \gamma', \gamma, \delta$ bezeichnet man als **kritische Exponenten**.

4.3.2 Universalitätshypothese

Die sog. **Universalitätshypothese** von R.B. Griffiths (Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1949) besagt, dass die kritischen Exponenten **universell** sind, d.h. die gleichen für alle thermodynamischen Systeme, die zu einer bestimmten **Universalitätsklasse** gehören.

4.3.3 Skalengesetze

Zwischen den kritischen Exponenten gibt es bestimmte Relationen, die man aus thermodynamischen Identitäten ableiten kann. Wir beschränken uns hier auf eine Auflistung, den Beweis findet man z.B. in [1]:

- (i) **Rushbrooke–Ungleichung:** $\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2.$
- (ii) **Griffiths–Ungleichung:** $\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2.$
- (iii) **Widom–Ungleichung:** $\gamma' \geq \beta(\delta - 1).$

Mit Hilfe der sog. **Skalenhypothese** [3] kann man zeigen, dass

$$\alpha = \alpha', \quad \gamma = \gamma', \quad (4.21)$$

sowie dass die o.g. Ungleichungen zu exakten Gleichungen werden.

4.4 Theorie der Phasenübergänge

4.4.1 Ordnungsparameter

Für die theoretische Beschreibung von Phasenübergängen ist es zunächst nützlich einen sog. **Ordnungsparameter** zu definieren. Es handelt sich dabei um eine geeignet definierte Größe, die in der einen Phase **verschwindet**, während sie in der anderen einen **nichtverschwindenden** Wert annimmt.

Beispiele:

- (i) **Flüssigkeit–Gas–Phasenübergang:** Ein geeigneter Ordnungsparameter ist die Dichtedifferenz (4.18). Kühlt man das System auf den Weg (I) aus Abb. 4.11 ab, so gilt

$$\Delta n = \begin{cases} 0, & T \geq T_c, \\ n_1 - n_2 \neq 0, & T < T_c. \end{cases} \quad (4.22)$$

- (ii) **Ferromagnet:** Ein Ferromagnet weist unterhalb der Curie-Temperatur T_C ein nichtverschwindendes magnetisches Moment M_S auf (vgl. Vorlesung “Elektrodynamik”), während dieses oberhalb von T_c verschwindet. Ein geeigneter Ordnungsparameter ist daher die **Magnetisierung** $m_S = M_S/V$.
- (iii) **Bose–Einstein–Kondensation:** Ein geeigneter Ordnungsparameter ist die Teilchendichte im Grundzustand, vgl. Abb. 3.7. Sie verschwindet oberhalb der kritischen Temperatur und ist unterhalb von null verschieden.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik* (Springer, Berlin)
- [2] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik – Methoden und Anwendungen* (Springer, Berlin)
- [3] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik* (Springer, Berlin)
- [4] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Theoretische Physik Band 9: Thermodynamik und Statistische Mechanik* (Harri Deutsch, Thun & Frankfurt am Main)
- [5] R. Jelitto, *Theoretische Physik 6: Thermodynamik und Statistik* (AULA-Verlag, Wiesbaden)
- [6] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik V: Statistische Physik* (Harri Deutsch, Thun & Frankfurt am Main)
- [7] F. Reif, *Statistical and Thermal Physics* (McGraw–Hill, Singapore)
- [8] K. Huang, *Statistical Mechanics* (Wiley, New York)
- [9] R.P. Feynman, *Statistical Mechanics — A Set of Lectures* (Addison–Wesley, Redwood City, California)
- [10] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, *Tables of Integrals, Series, and Products* (Academic Press, San Diego)
- [11] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik* (Harri Deutsch, Thun & Frankfurt am Main)
- [12] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f6/Phasendiagramm_Wasser.png, 7.2.2012
- [13] http://positron.physik.uni-halle.de/VVB/Dias/Thermo/Dia_W15.jpg, 8.2.2012