STATISTISCHE PHYSIK

Thomas Nattermann

gesetzt in TEX von Mariela Boevska

Wintersemester 1999

Kapitel 1

Vorbemerkungen

1.1 Stellung und Aufgaben der Statistischen Physik

Bei der Beschreibung physikalischer Systeme haben wir bisher folgende **"mikroskopische" Theorien** kennengelernt.

(i) klassische Theorien (deterministisch)
Mechanik: *Lagrange–, Hamiltonformalismus*, exakte Lösungen beschränkt auf wenige Freiheitsgrade (Dreikörperproblem schon nicht mehr exakt lösbar), Beschreibung von Gasen oder Festkörpern mit $10^{20} - 10^{23}$ Freiheitsgraden (FG) mittels der Lösung von Bewegungsgleichungen ist hoffnungslos (Molekulardynamik $\leq 10^9$ FG).

Elektrodynamik: Elektromagn. Felder erhalten ∞ viele FG oder besser $(L/\lambda_c)^3$, Comptonwellenlänge $\lambda_c = \frac{h}{mc} \approx 2.4 \cdot 10^{-10}\text{cm} \longrightarrow 10^{31}\text{FG/cm}^3$
lineare Theorie, daher Lösung durch Superposition möglich, aber Wechselwirkung mit Materie $\rightarrow$ effektiv nichtlinear.

Selbst wenn wir im Prinzip die Bewegungsgleichungen lösen könnten, sind die Anfangsbedingungen unbekannt (deterministisches Chaos: starke Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen).

(ii) Quantentheorie (Q–Mechanik, Q–Elektrodynamik)
dem Wesen nach eine statistische Theorie: Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, bei Messung ein bestimmtes Ergebnis zu bekommen. Lösung der Schrödingergleichung für 10^{20} wechselwirkende FG ebenfalls hoffnungslos.

Ziel der **Statistischen Physik** ist die Erklärung der *makroskopischen Eigenschaften* (Druck, spezifische Wärme, Leitfähigkeiten etc.) von Vielteilchensystemen, ausgehend von der mikroskopischen Beschreibung, insbesondere von solchen Größen und Begriffen wie *"Wärme", "Temperatur", "thermisches Gleichgewicht" etc*, die zwar von Menschen erfahr– und beobachtbar sind, aber in den mikroskopischen Theorien bisher nicht vorkommen. Zunächst sieht dieser Versuch hoffnungslos aus, es stellt sich aber heraus, daß der scheinbare Nachteil, viele ($\sim 10^{20}$) FG beschreiben zu wollen, hier ein Vorteil ist: Für das makroskopische Verhalten kommt es nicht auf die Details der vielen schnellen Variablen an, nur die langsamen Variablen, insbesondere die Erhaltungsgrößen, spielen eine wichtige Rolle.

Zur Statistischen Physik gehören:

i. Statistische (Quanten-) Mechanik, (Quanten-) Elektrodynamik

ii. Theorie ungeordneter Festkörper (es existieren fest im Festkörper eingebaute Verunreinigungen, die statistisch verteilt sind) Theorien neuronaler Netze, der präbiologischen Evolution von Molekülen etc.

iii. Quantenmechanik in Pfadintegraldarstellung ($\leftrightarrow i\hbar\beta$)

1.2 Zur Geschichte des Statistischen Physik

17. Jahrhundert (*Ferdinand II*): quantitative Messung der Temperatur (Alkoholthermometer)
18. Jahrhundert *Celsius*: Temperaturskala
Josef Black (1728–1799): erste exp. Untersuchungen zum Wärmegleichgewicht sich berührender Körper
1738 *Bernoulli*: $p \sim nmv^2$
1802 *Gay–Lussac* (1778–1850): Wärmeausdehnung der Gase (latente Wärme, Wärme als elastische Flüssigkeit)
Benjamin Thompson (Graf Rumford) (1753–1814): Wesensgleichheit von mechanischer und Wärmeenergie
1822 *J.B.J. Fourier* (1768–1830): Wärmeleitungsgleichung
1824 *N.L.S. Carnot*: Arbeitsfähigkeit der Wärme, reversible Kreisprozesse
1841 *J.P. Joule*: $Q \sim I^2 Rt$ (vom Strom produzierte Wärmemenge)

1842–45 *J.R. Mayer*: Äquivalenz von Wärme und Arbeit, Energieerhaltungssatz

1847 *H.v. Helmholz*: modernere Form des Energieerhaltungssatzes (1. Hauptsatz)

1848 *W. Thomson (Lord Kelvin)*: Definition der thermodynamischen Temperaturskala über Carnot–Prozeß

1850 *W. Thomson + H. v. Helmholtz*: 2. Hauptsatz der Thermodynamik

1857 *R. Clausius*: Herleitung der Zustandsgleichung für ideale Gase, mittlere freie Weglänge

1860 *J.C. Maxwell*: Maxwellsche-Geschwindigkeitsverteilung

1865 *R. Clausius*: "Entropie", Neuformulierung des 2.Hauptsatzes der Thermodynamik

1868–71 *L. Boltzmann*: Verallgemeinerung der Maxwell–Verteilung

1872 *L. Boltzmann*: H–Theorem

1873 *van der Waals*: Zustandsgleichung realer Gase

1876 *L. Boltzmann*: Transportgleichung

1876 *J.W. Gibbs*: thermodynamische Potentiale

1877 *L. Boltzmann*: $S = k\,\mathrm{ln}W$ (in Worten): statistische Deutung der Entropie

1876/96/1909 *Loschmidt, Zermelo, Mach, Ostwald*: Kritik an der molekularen Basis der kinetischen Gastheorie Boltzmanns: reversible Gleichungen, Poincarésches Wiederkehrtheorem scheinbar nicht vereinbar mit der Irreversibilität makroskopischen Verhaltens.

1894 *W. Wien*: Strahlung schwarzer Körper

1900 *M. Planck*: Strahlungsgesetz

1904/11 *W. Nernst/M. Planck*: 3. Hauptsatz der Thermodynamik

1916/17 *Chapman/Enskog*: Erweiterung der Boltzmann–Gleichung

1924 *Bose/A. Einstein*: Bose–Einstein–Statistik

1925/26 *W. Pauli/E. Fermi*: Fermi–Dirac– Statistik

1931 *L. Onsager*: Theorie irreversibler Prozesse

1937 *L. Landau*: Theorie der Phasenübergänge, Erweiterung auf Supraleiter mit *Ginzburg* 1950

1943 *Chandrasekhar, Fowler*: Anwendung stochastischer Methoden in Physik und Astronomie

1944 *L. Onsager*: exakte Lösung des 2D Isingmodells (einfaches Modell für Magnetismus und andere kooperative Phänomene)

1956 *Bardeen, Cooper, Schrieffer*: Erklärung der Supraleitung als Bosekondensation

1956–58 *Landau*: Theorie der Fermiflüssigkeiten

Seit ca. 1960 *Matsubara, Abrikosov, Gorkov, Dzyaloshinskii...*: Anwendung quantenfeldtheorischer Methoden in der Statistischen Physik

1966 *Kubo*: Fluktuations–Dissipations–Theorem

Seit ca. 1970– *Haken, Prigogine...* Strukturbildung fern ab vom Gleichgewicht

- *Wilson, Fisher, Wegner,...*: Renormierungsgruppenmethode für stark korrelierte Systeme

- *Flory, de Gennes...* Behandlung von Polymeren, Flüssigkristallen... mit statistischen Methoden

- *Hawking*–Verdampfung Schwarzer Löcher, Seit ca. 1975 *Hopfield, Amit,...* Theorie neuronaler Netzwerke

Seit ca. 1985 *Bouchaud, ...* Anwendung von Methoden der Statistischen Physik in der Ökonomie ("Phynance„)

1.3 Liste von verwendeten Symbolen

A	Arbeit
A	Druckkorrekturparameter für vdW–Gas
$\mathcal{A}$	Oberfläche
$\vec{A}$	Vektorpotential
$\hat{\mathcal{A}}$	hermitischer Operator
A_l	Virialkoeffizient
$A(\vec{X}(t), t)$	Funktion von $\vec{X}$, Observable
a	mittlerer Teilchenabstand
$\tilde{a}$	renormierte Gitterkonstante
B	Volumenkorrekturparameter für vdW–Gas
$\vec{B}$	Magnetfeld
B_l	Beitrag aller l–Teilchencluster
C	spezifische Wärme
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck
C_V	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
C^i_α	Konzentration der Komponente i in Phase α
c	Lichtgeschwindigkeit
c_i	Clusterintegral des i–ten Clusters
c_N	Gibbs–Faktor
$c_{\tilde{\mathcal{N}}}$	Gibbs–Faktor für Super–Γ–Raum
d	Dimension
E	Gesamtenergie
$\mathbf{E}$	elektr. Feld
$E_0 = \mathcal{H}(p, q)$	Energie eines abgeschl. mech. Systems
e_i	Zahle der Punkte im i–ten Cluster
F	freie Energie
F_{rot}	Rotationsanteil der freien Energie
F_{vib}	Vibrationsanteil der freien Energie
$\tilde{F}(1/T, N, V)$	Massieu Funktion
f	Zahl der Freiheitsgrade
$f_{ij} = exp(-\beta U_{ij}) - 1$	Faktor $\triangleq$ Clusterverbindungslinie
G	Gravitationskonstante
$G(T, N, p)$	Gibbssches Potential, freie Entropie
$\tilde{G}(1/T, N, p/T)$	Gibbs freie Energie
$\mathcal{G}$	unvollständige magnetische freie Enthalpie
$g_i = \omega_i/h^3$	Entartung, Zahl der Mikrozustände in einer Zelle i
$g(E_n)$	Entartung des Energiewertes E_n
$\mathbf{H}$	Magnetfeld
$\hat{H}$	Hamiltonoperator
H_i	äußeres Feld bei Ising–Modell
H_i^{MF}	Molekularfeld bei Ising–Modell
$H(S, N, p)$	Enthalpie
$\mathcal{H}^{\text{MFA}}$	Molekularfeld–Hamiltonian
$\mathcal{H}(q, p, t)$	Hamilton–Funktion
h	Plancksche Konstante
$h = H/T$	reduziertes äußeres Feld bei Ising–Modell
$\hbar = h/(2\pi)$	Plancksches Wirkungsquantum

$J,\ J_{ij}$	Kopplungskonstante für Ising–Modelle
$J(T,\mu,V)$	Planck–Massieusche Funktion
$J(\vec{X},M)$	Indikatorfunktion
$\hat{J}_E$	Indikator auf Zustände zwischen E und $E+\Delta E$
$\hat{J}_M$	Indikatoroperator
$\hat{J}_\pm$	symmetrisierender Operator
$K=J/T$	Kopplungskonstante bei Ising–Modell
$K_c=J/T_c$	Kopplungskonstante am Phasenübergangspunkt
K_S	adiabatische Kompressibilität
K_T	isotherme Kompressibilität
$K(t)$	kosmische Krümmung
k	Zahl der Komponenten eines Systems
k_B	Boltzmann–Konstante
$L(q,\dot{q},t)$	Lagrange–Funktion
$\mathcal{L}_0=\mathcal{L}(p,q)$	Drehimpuls
L_s	Schwarzschild–Radius
L_u	Größe des sichtbaren Universums
$\mathbf{l}$	Drehimpuls
$l_p=\sqrt{\frac{hG}{c^3}}$	Planck–Länge
M	Makrozustand
$\mathbf{M}$	Magnetisierung
$\tilde{M},\ \tilde{N}_i$	M und N_i im thermischen Gleichgewicht
$\mathcal{M}_{total}$	Gesamtzahl der möglichen beobachtbaren Makrozustände
m	Masse von Teilchen
m_i	Zahl des i–ten Cluster in N–Punkte–Graph
$m_i=\langle S_i\rangle$	Spinmittelwert
$m_p=\sqrt{\frac{hc}{G}}$	Planck–Masse
N	Gesamtteilchenzahl
N_i	Besetzungszahl einer Zelle im μ-Raum, Teilchenzahl
$\mathcal{N}_M(t)$	Zahl der Ensemble im Makrozustand M
$n(\mathbf{r},\mathbf{p})\Leftarrow\ N_i/\omega_i$	Teilchendichte im μ-Raum
n_0	Zahl der Teilchen im Grundzustand
n_α	Zahl der Teilchen im Zustand $\vert\alpha\rangle$
$O(\vec{X}(t),t)$	Observable im Phasenraum
O_i	Makroobservable
$\hat{O}_i$	Makrooperator
p	Druck
$\mathbf{P}$	Polarisation
$\hat{P}$	Permutationsoperator
$P_0=P(p,q)$	Impuls
p_c	kritischer Druck
$p_i,\ \mathbf{p}$	verallgemeinerte Impulse
p_r	Impuls der Relativbewegung
$p(\varepsilon)$	Einteilchenzustandsdichte
$p_\nu=n_\nu/\mathcal{N}$	Wahrscheinlichkeit eine Kopie im reinen Zuatand $\vert X_\nu\rangle$ zu finden
Q	Wärmeenergie
Q_1	Gesamtheit der inneren Freiheitsgrade
$Q(T,V,N)$	Konfigurationsintegral
$q_i,\ \mathbf{q}$	verallgemeinerte Koordinaten

R	Zahl der Phasen in System
$R(t)$	kosmischer Skalenfaktor
$S(E,N,V)$	Entropie
$S_B(M)$	Boltzmann–Entropie
S_{Ens}	Entropie eines Ensembles
$S_G = S$	Gibbssche Entropie
S_i	Spinwert
S_i	Symmetriezahl des i–ten Clusters
T	Temperatur
T_c	kritische Temperatur
T_i	Inversionstemperatur bei Joule–Thomson–Prozeß
$t(A)$	Aufenthaltszeit in Gebiet A in Γ
$t(M)$	Aufenthaltszeit von $\vec{X}(t)$ in $\Gamma(M)$
U_N	Hilbertraum
$U(r)$	Wechselwirkungsenergie von Molekülen oder Atomen
$u(\omega)$	Energiedichte von Strahlung
V	Volumen
v_c	kritisches Volumen
$v = V/N$	Volumen pro Teilchen
$W(M)$	statistisches Gewicht
$w(E)$	Wahrscheinlichkeitsverteilung für Energie
$w(M)$	Wahrscheinlichkeit der Funktion in Zustand M
$\vec{X} \in \Gamma$	Vektor im Phasenraum ($d = 2f$)
$\|X_\nu\rangle$	Zustandsvektor in U_N mit ν Satz von Quantenzahlen
$x = \varepsilon_{\hbar/a}/T$	dimensionslose Größe für Quantenfall
Z_1	Einteilchen–Zustandssumme
$Z^{(gk)}(T,\mu)$	großkanonische Zustandssumme
$Z_N^{(k)}(T,N)$	kanonische N–Teilchen Zustandssumme
$Z_N^{(mk)}(E,N)$	mikrokanonische N–Teilchen Zustandssumme
z	Zahl der nächsten Nachbarn
$z = exp(\mu/T)$	Fugazität

α_p	Koeffizient der isobaren Wärmeausdehnung
α_S	Koeffizient der adiabatischen Wärmeausdehnung
$\alpha,\ \beta$	Lagrange–Multiplikatoren
$\alpha, \beta, \delta, \gamma, \nu$	kritische Exponenten
$\alpha_{\exp}, \beta_{\exp}, \delta_{\exp}, \gamma_{\exp}$	experimentelle kritische Exponenten
$\alpha_{\mathrm{MF}}, \beta_{\mathrm{MF}}, \delta_{\mathrm{MF}}, \gamma_{\mathrm{MF}}, \nu_{\mathrm{MF}}$	kritische Molekularfeldexponenten
$\alpha_{\mathrm{2D}}, \beta_{\mathrm{2D}}, \delta_{\mathrm{2D}}, \gamma_{\mathrm{2D}}$	kritische Exponenten in 2 Dimensionen
$\beta = 1/k_BT$	inverse Temperatur
β_i	Lagrange–Parameter
β_ν	Druckkoeffizient
$\Gamma(M)$	zum Makrozustand M gehörender Teil des Phasenraums
$\|\Gamma(M)\|$	Volumen von $\Gamma(M)$
Γ^s	Super–Γ–Raum
Γ_{total}	gesamter von $\vec{X}(t)$ erreichbarer Teil des Phasenraums (bei $H = E \quad \Gamma_{total} = \Omega$)
$\|\Gamma^s(\mathcal{N}_{M1}, \ldots, \mathcal{N}_{Mi})\|$	Volumen von Γ^s
$\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}p_f$	Phasenraumvolumenelement

ε_F	Fermienergie
$\tilde{\varepsilon_F}$	Fermienergie des relativistischen Falles
ε_i	Energie eines Teilchens in ω_i
$\varepsilon_i \ \rightarrow \ \varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})$	Energiedichte im μ-Raum
$\varepsilon_l^{\mathrm{rot}}$	Energieeigenwert der Rotation
$\varepsilon_n^{\mathrm{vib}}$	Energieeigenwert der Vibration
ε_p	Energie von Teilchen mit Impuls p
$\varepsilon_Q^{\mathrm{int}}$	Energieanteil aus inneren Freiheitsgraden
ε_α	Energie von Teilchen im Zustand $\lvert\alpha\rangle$
$\varepsilon_{\alpha\beta}$	Deformationstensor
$\zeta(x)$	Riemannsche Zeta–Funktion
η	Ordnungsparameter
$\eta_c, \eta_{\mathrm{Carnot}}$	Wirkungsgrad des Carnotprozesses
θ_r	Energiefaktor bei Rotation
θ_v	Energiefaktor bei Vibration
λ_β	thermische de–Broglie Wellenlänge
λ_c	Comptonwellenlänge
$\tilde{\lambda}_\beta$	de Broglie–Wellenlänge für relativistische Teilchen
μ	chemisches Potential
ν	Frequenz
ξ	Korrelationslänge
$\hat{\rho}$	Dichtematrix, Dichteoperator
$\hat{\tilde{\rho}}$	grobe Dichtematrix
$\rho(\vec{X})$	Ensemble–Dichte im Phasenraum
$\rho(\vec{X},t)$	feine Ensemble–Dichte im Phasenraum
$\tilde{\rho}(\vec{X},t)$	grobe Ensemble–Dichte im Phasenraum
$\rho^{(k)}$	kanonische Dichte
$\tilde{\rho}^{(mk)}$	mikrokanonische grobe Dichte
$\hat{\rho}^{(gk)}$	großkanonische Ensembledichteoperator
$\hat{\rho}^{(mk)}$	mikrokanonische Dichteoperator
σ	Oberflächenspannung
σ_{SB}	Stefan–Boltzmann–Konstante
$\sigma_{\alpha\beta}$	Spannungstensor
τ	reduzierte Temperatur
χ	magnetische isotherme Suszeptibilität
Ω	$\mathcal{H} = E$ Hyperfläche im Phasenraum
$\omega = 2\pi\nu$	Kreisfrequenz
$\omega(E)$	Flächeninhalt der $\mathcal{H} = E$–Hyperfläche im Phasenraum
$\omega^*(E) = \omega(E)(c_N/h^l)$	mikrokanonische Zustandsdichte
ω_i	Volumen einer Zelle im μ-Raum $(d = 6)$
ψ_X	Wellenfunktion
$\tilde{\Phi}$	thermodynamisches Potential, Kumulantenerzeugende
$æ = C_p/C_V$	Exponent für Poissonsche Adiabatengleichung

Kapitel 2

Boltzmanns Zugang zur Statistischen Physik

Ludwig Boltzmann (1844–1906)

2.1 Klassische Mechanik

In der Mechanik haben wir verschiedene Beschreibungsmöglichkeiten für den Zustand eines Systems mit f Freiheitsgraden kennengelernt.

Grundlage des **Lagrange-Formalismus** ist die *Lagrangefunktion,* eine Funktion der verallgemeinerten Koordinaten $q_1, \ldots, q_f$ (die wir zusammenfassend als q notieren) und der Geschwindigkeiten $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_f$ (kurz $\dot{q}$), die im allgemeinen explizit von der Zeit abhängt: $L = L(q, \dot{q}, t)$. Die Bewegung wird durch die *Euler-Lagrange-Gleichungen*

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

sowie die Anfangsbedingungen $q_i(0) = q_i^0$ und $\dot{q}_i(0) = \dot{q}_i^0$ bestimmt. Alternativ hierzu existiert der **Hamilton-Formalismus**, bei dem man aus der Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(q, p, t)$, welche von den verallgemeinerten Koordinaten q_i und den kanonisch konjugierten Impulsen $p_i = \partial L/\partial \dot{q}_i$ abhängt, die Bewegungsgleichungen $\dot{q}_i = \partial \mathcal{H}/\partial p_i$ und $\dot{p}_i = -\partial \mathcal{H}/\partial q_i$ erhält.

Der **mikroskopische Zustand** eines Systems läßt sich eindeutig durch die Angabe der Werte der kanonischen Variablen zu einem gewissen Zeitpunkt t festlegen. Diese entsprechen den Komponenten des Vektors

$$\vec{X} = (q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f) = (q, p)$$

mit $2f$ Komponenten. Wir werden im Folgenden häufig die abkürzende Schreibweise ohne die Indizes für die q_i und p_i verwenden. Dieser Vektor ist ein Element des $2f$-dimensionalen **Phasenraums**, für den wir das Symbol Γ (und deshalb auch die Bezeichnung **„Γ-Raum“**) benutzen wollen: $\vec{X} \in \Gamma$. $\vec{X}$ bezeichnen wir auch als **Phasenpunkt**. Für das Volumenelement bei Integrationen über Teile des Phasenraums führen wir noch eine Abkürzung ein:

$$\mathrm{d}\Gamma := \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_f \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_f.$$

Die zeitliche Entwicklung des Systems findet ihre Entsprechung in der Bewegung von $\vec{X} = \vec{X}(t)$ durch den Phasenraum. Wegen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen gilt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vec{X}(t) = (\dot{q}, \dot{p}) = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}, -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}\right).$$

Da die Angabe des mikroskopischen Zustands $\vec{X}(t)$ zu einem gewissen Zeitpunkt t zusammen mit den Bewegungsgleichungen das Verhalten des Systems für alle Zeitpunkte $t' \neq t$ eindeutig festlegt, ist klar, daß sich **Trajektorien im Phasenraum nicht schneiden** können.

Reversibilität. In der Praxis kommt es oft vor, daß die Hamiltonfunktion sich bei einem Vorzeichenwechsel aller Impulse nicht ändert (also $\mathcal{H}(q, p) = \mathcal{H}(q, -p)$ gilt). In diesem Fall existiert bei Vorzeichenumkehr der Impulse zur Zeit $t_0 = 0$

zu jeder Trajektorie $\vec{X}(t) = (q(t), p(t))$ eine Trajektorie $\vec{X}'(t) = (q(-t), -p(-t))$. Übertragen auf die zugehörigen Zustände des betrachteten Systems folgt daraus, daß eine Umkehr aller Impulse zu einer genauen Umkehr der bisherigen Bewegung (im f-dimensionalen Unterraum aller q_i) führt: Die Bewegungsgleichungen sind reversibel unter der Transformation $t \to -t, \quad p \to -p$:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \to -\dot{q}_i' = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \to \dot{p}_i' = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

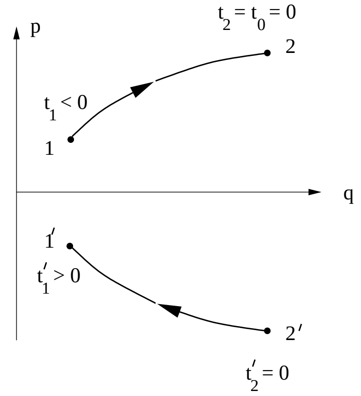


Abbildung 2-1: Zeitumkehrinvarianz

(Bei Umkehr der Impulse bei t_0: $q'(t + t_0) = q(t_0 - t) \quad p'(t + t_0) = -p(t_0 - t)$)
Das gilt bei rein mechanischen Problemen; gegebenenfalls müssen auch andere Manipulationen vorgenommen werden. Betrachtet man etwa die Bewegung geladener Teilchen in einem Magnetfeld $\mathbf{B}$ mit Vektorpotential $\mathbf{A}$, so wird der Impuls $\mathbf{p}$ in der Hamiltonfunktion durch $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$ ersetzt, und es muß zur Umkehr der Bewegung auch die Richtung von $\mathbf{A}$, d.h. die Magnetfeldrichtung, umgekehrt werden, da $\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}$. Diese Reversibilität der mikroskopischen Bewegungsgleichungen steht im Widerspruch zu unserer Alltagserfahrung, bei der wir eine Umkehrung des Prozesses a - d nicht beobachten.

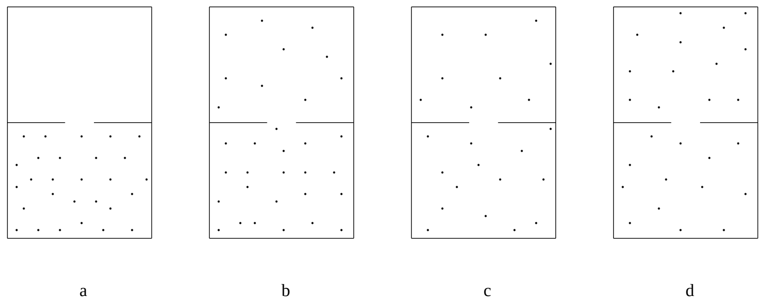


Abbildung 2-2: Irreversible Ausdehnung eines Gases

Erhaltungsgrößen. Für die zeitliche Ableitung einer Funktion $A(\vec{X}(t), t)$ des Zustandes gilt:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A(\vec{X}(t), t) = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} = \{\mathcal{H}, A\} + \frac{\partial A}{\partial t},$$

wobei rechts die Poissonklammer { } auftritt. A ist eine **Erhaltungsgröße** (oder auch **Bewegungsintegral**), wenn $\mathrm{d}A/\mathrm{d}t = 0$. Falls A nicht explizit von t abhängt, ist dies gleichbedeutend mit dem Verschwinden der Poissonklammer.

Ein **abgeschlossenes mechanisches System** hat $2f - 1$ **Bewegungsintegrale** (die Lösungen der Bewegungsgleichungen enthalten $2f$ freie Konstanten, da die Bewegungsgleichungen eines **abgeschlossenen** Systems die Zeit nicht explizit enthalten, ist der Zeitnullpunkt t_0 beliebig, d.h. eine Konstante kann in Form einer additiven konstanten Zeit t_0 gewählt werden, daher verbleiben $2f - 1$ Konstanten.

$$q_i = q_i(t + t_0, c_1, \ldots, c_{2f-1})$$

$$p_i = p_i(t + t_0, c_1, \ldots, c_{2f-1})$$

Nicht alle Bewegungsintegrale (oder Erhaltungsgrößen) sind gleich wichtig, insbesondere findet man sie i.a. nicht. Wichtige Bewegungsintegrale sind die **additiven Erhaltungsgrößen Energie** $E_0 = \mathcal{H}(p, q)$, **Impuls** $\mathbf{P_0} = \mathbf{P}(p, q)$ und **Drehimpuls** $\mathcal{L}_\mathbf{0} = \mathcal{L}(p, q)$, die aus der **Homogenität der Zeit** (d.h. $\mathcal{H}$ hängt nicht explizit von t ab) bzw. der **Homogenität** und der **Isotropie des Raumes** folgen.

Für die meisten Anwendungen in der statistischen Mechanik sind die Impuls– und Drehimpulserhaltung nicht gegeben, da wir z.B. unter experimentellen Bedingungen Gasatome in einem Behälter, der die Homogenität und Isotropie des Raumes verletzt, einsperren.

Es bleibt also die Energieerhaltung, so daß die Trajektorie $\vec{X}(t)$ auf der **Energiefläche** $\mathcal{H}(\vec{X}) = E_0$ liegt.

Determinismus. Durch die Vorgabe der Werte für $q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f$ zu einem bestimmten Zeitpunkt ist die weitere zeitliche Entwicklung des betrachteten Systems eindeutig festgelegt. Daraus folgt, daß Phasenraumtrajektorien sich nicht schneiden können, denn von einem solchen Schnittpunkt aus wären mehrere Möglichkeiten für die weitere Entwicklung vorhanden.

Die Ensemble-Flüssigkeit, Liouville-Gleichung. Zur Vorbereitung späterer Untersuchungen betrachten wir jetzt nicht mehr ein einzelnes System, sondern eine große Anzahl $\mathcal{N}$ von **Kopien desselben Systems**, welche im Phasenraum je einen Punkt $\vec{X}_\nu$ ($\nu = 1...\mathcal{N}$) darstellen. (Wir studieren z.B. das System unter verschiedenen Anfangsbedingungen.) Diese Punkte bewegen sich ganz analog zu nicht wechselwirkenden Flüssigkeitsteilchen, und deshalb spricht man auch von der **Ensemble-Flüssigkeit** (oder kurz vom **Ensemble**).

Bezeichnen wir also mit

$$\mathcal{N}\rho(\vec{X},t) = \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \delta\big(\vec{X} - \vec{X}_\nu(t)\big)$$

die Punktdichte (oder Phasendichte) der Ensemble-Flüssigkeit an einem Punkt $\vec{X}$, wobei der Vorfaktor $\mathcal{N}$ lediglich für die Normierung

$$\int \rho(q_1,\ldots,p_f,t)\,\mathrm{d}\Gamma = 1$$

sorgt, so gilt offenbar die **Kontinuitätsgleichung**

$$0 = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\dot{\vec{X}}\rho) = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \dot{\vec{X}}\ \mathrm{grad}\rho + \rho\ \mathrm{div}\dot{\vec{X}}.$$

Gradient und Divergenz sind dabei bezüglich $q_1,\ldots,q_f,p_1,\ldots,p_f$ zu bilden.

Aus den Bewegungsgleichungen erhält man

$$\mathrm{div}\dot{\vec{X}} = \sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i}\dot{p}_i\right) = \sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial q_i\partial p_i} - \frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial p_i\partial q_i}\right) = 0$$

Daher folgt für die **substantielle Ableitung** der Dichte $\rho(\vec{X},t)$, die die **zeitliche Änderung im mitbewegten Bezugssystem** beschreibt,

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \dot{\vec{X}}\ \mathrm{grad}\ \rho = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}\frac{\partial\rho}{\partial q_i} - \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i}\frac{\partial\rho}{\partial p_i} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\mathcal{H},\rho\} = 0}$$

wobei wir die Kontinuitätsgleichung benutzt haben. Physikalisch bedeutet dies, daß die Dichte der Ensemble–Flüssigkeit um einen sich bewegenden Phasenpunkt während der Bewegung konstant bleibt, d.h., die **Ensemble-Flüssigkeit ist inkompressibel**. Dies ist der Inhalt des **Liouville-Theorems**. Die Einfachkeit des Resultats folgt aus $\mathrm{div}\dot{\vec{X}} = 0$, diese Bedingung ist i.a. nicht mehr erfüllt, wenn wir statt der p_i die $\dot{q}_i$ zum Aufspannen des Phasenraumes benutzen. Der Hamiltonische Formalismus ist daher gegenüber dem Largrange–Formalismus in der Statistischen Physik vorzuziehen.

Ein Volumen im Phasenraum ändert demnach unter dem Fluß zwar im allgemeinen seine Form, aber der Wert des Volumens bleibt konstant. Dieses **"Prinzip der Erhaltung des Phasenvolumens"** läßt sich wie folgt zeigen. Wir betrachten ein kleines Volumenelement $\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}p_f$ zum Zeitpunkt t. Zum Zeitpunkt $t' = t+\tau$ hat sich das Volumenelement in das Element $\mathrm{d}\Gamma' = \mathrm{d}q_1{}' \cdots \mathrm{d}p_f{}'$ unter der Wirkung der Bewegungsgleichungen entwickelt:

$$q_i' = q_i(t+\tau) = q_i(q(t), p(t), \tau); \quad p_i' = p_i(t+\tau) = p_i(q(t), p(t), \tau)$$

Die Zeitentwicklung der Trajektorie kann als kanonische Transformation angesehen werden. Wir erhalten deshalb

$$\mathrm{d}\Gamma' = \underbrace{\frac{\partial(q_1' \cdots p_f')}{\partial(q_1 \cdots p_f)}}_{D=1 \text{ bei kanonischer Trf.}} \mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}\Gamma$$

.

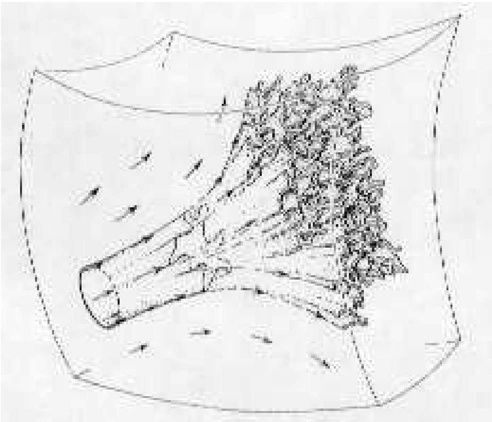


Abbildung 2-3: Ausbreitung eines Volumens im Phasenraum

Wir integrieren jetzt über das Ausgangsgebiet Γ_0 und führen dann die obige kanonische Transformation aus, bei der sich auch die Grenzen transformieren:

$$|\Gamma_0| = \int_{\Gamma_0} \mathrm{d}\Gamma = \int_{\Gamma_t} \mathrm{d}\Gamma' = |\Gamma_t| \ \rightarrow \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int \mathrm{d}\Gamma = 0$$

Anschauliche Begründung (für ein kleines Gebiet): Phasenpunkte, die Γ_0 einschließen bewegen sich nach den Hamiltonschen Gleichungen, Trajektorien können sich nicht schneiden $\rightarrow$ Zahl der Phasenpunkte in Γ_0 bleibt konstant, d.h. Γ_0 und Γ_t enthalten dieselbe Anzahl von Punkten.

Außerdem bleibt die Dichte konstant: $\rho(q(t), p(t), t) = \rho(q(0), p(0), 0) \rightarrow$ Volumina bleiben gleich.

Daraus ergeben sich sofort einige Folgerungen:

(i) Beispielsweise ist für eine nur von der Dichte abhängige Funktion $F(\rho)$ das

Integral über den Phasenraum eine Erhaltungsgröße:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\Gamma} F(\rho)\,\mathrm{d}\Gamma &= \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\left[\int_{\Gamma_t} F\Big(\rho(t)\Big)\mathrm{d}\Gamma_t - \int_{\Gamma_0} F\Big(\rho(0)\Big)\mathrm{d}\Gamma_0\right] \\ &= \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\left[\int_{\Gamma_t} F\Big(\rho(0)\Big)\mathrm{d}\Gamma_t - \int_{\Gamma_0} F\Big(\rho(0)\Big)\mathrm{d}\Gamma_0\right] = 0.\end{aligned}$$

(ii) Jede Dichteverteilung ρ ist dann und nur dann stationär (nicht explizit zeitabhängig), wenn ρ entlang jeder Trajektorie konstant ist: denn da $\partial\rho/\partial t = -\dot{\vec{X}}\mathrm{grad}\rho = 0$ folgt $\partial\rho/\partial t = 0$ falls $\mathrm{grad}\,\rho = 0$.

Insbesondere ist jede Verteilung $\rho(\mathcal{H})$, die nur eine Funktion des Hamiltonoperators ist, stationär (obwohl dies nicht die einzigen stationären Verteilungen sind), denn dann gilt $\{\mathcal{H},\rho\} = 0$ und damit $\partial\rho/\partial t = 0$.

Poincarés Wiederkehrtheorem

Wir wollen im Folgenden die Bewegung der Punkte $\vec{X}(t)$ im Phasenraum etwas genauer untersuchen. Dazu nehmen wir an, daß der Flächeninhalt $\omega(E) = \int \mathrm{d}\Gamma\,\delta(E-\mathcal{H})$ der gesamten Hyperfläche $\mathcal{H}(q_1\ldots p_f) = E$ **endlich** ist. Dies ist z.B. der Fall, wenn die Teilchen auf ein räumlich endliches Gebiet beschränkt sind und die Gesamtenergie des Systems begrenzt ist.

Das **Poincarésche Wiederkehrtheorem** sagt dann aus, daß die Phasenraumtrajektorie aus (fast) jedem Ausgangspunkt $\vec{X}_0 = \vec{X}(t_0)$ nach einer hinreichend langen Zeit wieder in eine beliebig kleine Umgebung von $\vec{X}_0$ zurück gelangt. Die Menge der Punkte, für die diese Aussage **nicht** gilt, hat das Maß Null (d.h. der Flächeninhalt dieser Punktemenge verschwindet).

Zum Beweis betrachten wir ein beliebig gewähltes aber endliches Gebiet B um $\vec{X}_0 = \vec{X}(t_0),\ \vec{X}_0 \in B$, auf der Hyperfläche $\mathcal{H} = E$. Nach dem Poincarésche Wiederkehrtheorem wird die Trajektorie $\vec{X}(t)$ nach einer endlichen Zeit wieder in das Gebiet B gelangen. Wir wollen jetzt zunächst annehmen, daß das Poincarésche Theorem **nicht** gilt, d.h. daß die Trajektorie nicht nach B zurückgelangt und dann zeigen, daß dies zum Widerspruch zur Eingangsannahme führt. Wir betrachten hierzu die Bewegung der ursprünglich in B liegenden Punkte zu den Zeiten $t_0+\tau,\ t_0+2\tau,\ldots$ diese bilden die Gebiete $B_1, B_2,\ldots$. Nach obiger Annahme können wir das τ so groß wählen, daß B_k nicht mit B überlappt (anderfalls wäre das Poncarésche Theorem ja erfüllt). $B_k \cap B = 0,\ k = 1,\ldots$. Dann ist aber auch $B_n \cap B_k = 0,\ \forall k,n$, denn hätten B_n und B_k Punkte gemeinsam, dann auch B_{n-1} und B_{k-1} etc. bis hin zu B und B_{k-n}. Nach dem Liouville Theorem nun ist der Flächeninhalt aller Gebiete gleich $|B| = |B_1| = \ldots = |B_k|$. Hieraus folgt, daß das gesamte Maß aller Gebiete beliebig groß wird

$$|B \cup B_1 \cup B_2 \cup \ldots \cup B_N| = (N+1)|B| > \omega(E)$$

für $N > N_c$. Letzteres ist aber im Widerspruch zu unserer Annahme über die Endlichkeit der Hyperfläche. Damit ist gezeigt, daß die Trajektorie nach B zurückgelangen muß, was zu beweisen war.

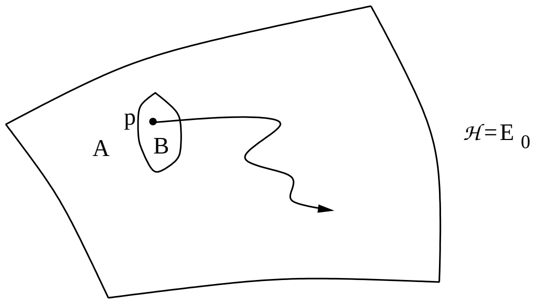


Abbildung 2-4: Bewegung auf der Hyperfläche $H = E$

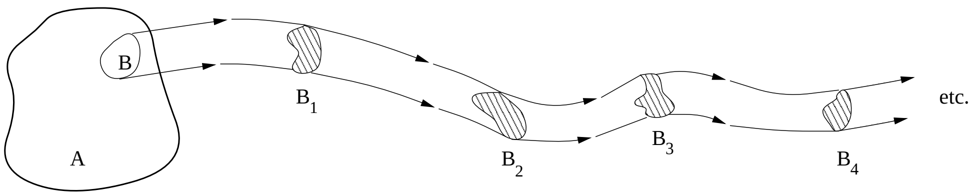


Abbildung 2-5: Abbildung des Gebiets B ohne Rückkehr

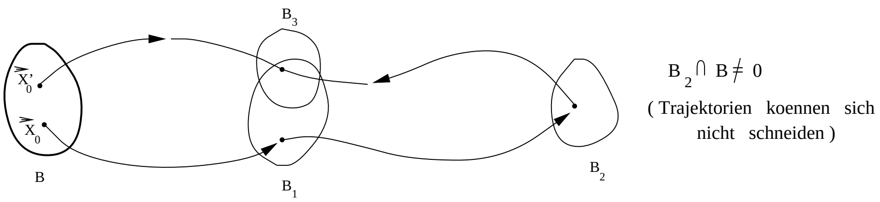


Abbildung 2-6: Abbildung des Gebiets B mit Rückkehr

Die typische Wiederkehrzeit t_w ist von der Ordnung $t_w \sim N^N \sim (10^{20})^{10^{20}} \gg 10^{11}$ Jahre (Alter des Universums).

2.2 Mikro- und Makrovariable, thermisches Gleichgewicht

Wir betrachten jetzt die im Bild 2.2 schematisch dargestellte Situation. Nach Öffnung des Schiebers zwischen den beiden Hälften des Kastens strömt das Gas in die zuvor leere Hälfte, um nach einiger Zeit einen Zustand praktisch homogener Dichte

einzunehmen, den wir “thermisches” Gleichgewicht nennen. Eine Umkehrung dieses Vorgangs in einem makroskopischen System wurde nie beobachtet.
Boltzmanns Problem bestand in der Frage: **Wie kann man das irreversible Verhalten makroskopischer Systeme aus den reversiblen mikroskopischen Grundgleichungen erklären?**
Wie erreicht ein isoliertes (d.h. konservatives) mechanisches System, das aus einer großen Anzahl N von Teilchen besteht, das “thermische Gleichgewicht”, in dem alle **makroskopischen Variablen** (hier z.B. die Dichte) stationäre Werte annehmen? Gelegentlich wird dies der 0. Hauptsatz der Wärmelehre genannt.
Offenbar steht dies im scheinbaren Widerspruch zur Zeitumkehrinvarianz und zum Poincaréschen Wiederkehrtheorem.

Boltzmanns Leistung bestand nun darin, zu sehen, daß sich der Widerspruch auflöst, wenn man den **Unterschied zwischen** den **Niveaus der Beobachtung** oder Beschreibung **auf dem mikroskopischen und** dem **makroskopischen Niveau** beachtet. Auf makroskopischem Niveau ist uns nur eine begrenzte Zahl von Observablen zugänglich.
“**Thermisches Gleichgewicht**” ist eine makroskopische Bezeichnung, hierzu braucht man **nicht** die genaue Bahn des Punktes $\vec{X}$ im Γ-Raum zu kennen. Das thermische Gleichgewicht ist durch eine kleine Zahl m ($\ll N$) von Größen charakterisiert, die das makroskopische Verhalten des Systems beschreiben.
Mit Boltzmann betrachten wir als wichtiges Beispiel zunächst den Fall des **idealen klassischen** Gases (d.h. eines Gases aus gleichartigen Atomen, die nur über Stöße wechselwirken), bei dem N Atome mit der Gesamtenergie E in einem Kasten mit dem Volumen V eingesperrt sind. Der mikroskopische Zustand wird durch den Punkt $\vec{X}(t) = (q_1 \cdots p_{3N})$ im Γ- Raum, oder **äquivalent** durch die Position der N Punkte $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ im 6-dimensionalen **μ-Raum** gegeben. (Der μ-Raum ist der Phasenraum für ein Teilchen. Historisch gesehen hat erst Gibbs den Γ–Raum eingeführt, die Ideen von Boltzmann lassen sich aber durch die Verwendung des Γ–Raums noch anschaulicher formulieren.) Zur makroskopischen Beschreibung des Systems teilt man den μ-Raum in m kleine aber endliche Zellen $i = 1 \dots m$ auf und mißt die Anzahl N_i der Teilchen in den einzelnen **Zellvolumina** ω_i. Dabei wählen wir die Zellgrößen so, daß $1 \ll N_i \ll N$ gilt.
Grenzfälle: (i) $m = m_{min} = 1$ jeder Zustand gehört zum gleichen Makrozustand (wenig sinnvoll)
(ii) $m = m_{max}$ = Zahl der Mikrozustände $(= \int \int\limits_{\mathcal{H}=E} \mathrm{d}\Gamma/(2\pi\hbar)^f)$. In diesem Fall bestimmen die Besetzungszahlen N_i vollständig den Mikrozustand. Dies

verletzt i.a. die Bedingung $N_i \gg 1$.

Der Makrozustand ist also durch das m-Tupel $\{N_1, \ldots, N_m\}$, $\sum\limits_{i=1}^{m} N_i = N$, charakterisiert. Bezeichnet man die Energie eines Teilchens in der Zelle i mit ε_i, so gilt $\sum\limits_i \varepsilon_i N_i = E$ (streng genommen müssen wir bei der Energiemessung eine gewisse Unschärfe $\Delta E = N \Delta\varepsilon_{max}$ zulassen, wobei $\Delta\varepsilon_{max}$ die maximale Energieunschärfe einer Zelle ist).

Mikrozustand	**Makrozustand**
$\vec{X}(t)$ im $\Gamma -$ Raum (1 Punkt)	Besetzungszahlen $\{N_1, \ldots, N_m\}$
oder	der Zellen i im μ-Raum
$\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t), i = 1 \ldots N\}$ im μ-Raum (N Punkte)	

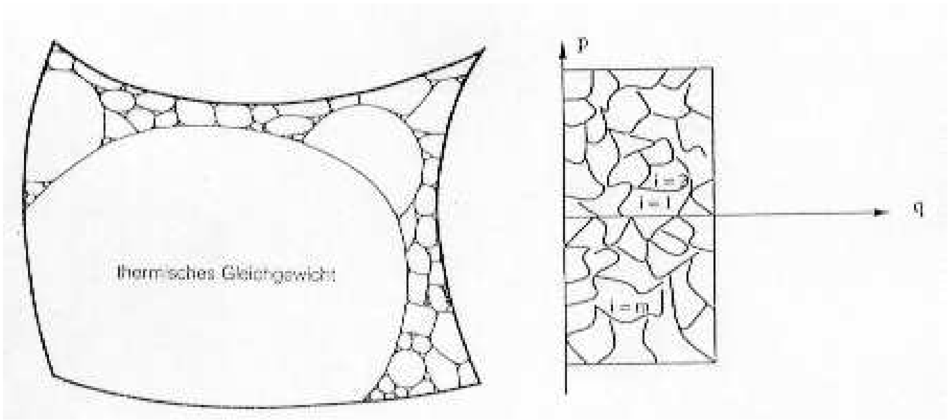


Abbildung 2-7: Phasenraum und μ-Rau

Jeder Punkt $\vec{X}$ im Γ-Raum entspricht einem bestimmten $\{N_1, \cdots, N_m\}$-Tupel aber nicht umgekehrt. Alle $\vec{X}$ zum gleichen Makrozustand M bilden das Gebiet $\Gamma(M) = \Gamma(\{N_i\})$ im Phasenraum.

Wir wollen annehmen, daß alle Teilchen physikalisch gleichartig, aber unterscheidbar sind (z.B. durch N verschiedene Farben). Wir interessieren uns jetzt für das **Gebiet im Phasenraum $\Gamma(M) = \Gamma(\{N_1, \ldots, N_m\}) \equiv \Gamma_M$, das zu einem Makrozustand M gehört**. Dessen Betrag ist:

$$|\Gamma(M)| = \int \cdots \int \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}p_{3N} = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_m!} \omega_1^{N_1} \omega_2^{N_2} \cdots \omega_m^{N_m}$$
$$\text{mit} \quad \omega_i = \int\limits_{Zelle\ i} \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, \mathrm{d}^3\mathbf{p}$$

Der Vorfaktor $N! / \prod\limits_{i=1}^{m} N_i!$ entspricht der Zahl der Möglichkeiten, N **gleichartige klassische** Teilchen auf m Zellen mit $N_1, N_2, \cdots, N_m$ Teilchen aufzuteilen.

Im Sinne der klassischen Physik sind Teilchen immer unterscheidbar, da man ihre Trajektorie verfolgen kann. Betrachtet man die Teilchen als gleichartig und **nicht unterscheidbar** (manche Autoren nennen solche Teilchen identisch), dann fehlt der Faktor $N!$.(Letztlich ist die Annahme der Unterscheidbarkeit von Teilchen, die in allen ihren physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, eine Fiktion der klassischen Physik, die uns noch Korrekturen abnötigen wird.)

Es wird sich herausstellen, daß die Phasenraumvolumina $|\Gamma_M|$ zu verschiedenen Makrozuständen ganz unterschiedliche Größe haben.

Wir suchen jetzt das Maximum von $\Gamma(\{N_i\})$ unter den Nebenbedingungen $\sum\limits_{i=1}^{m} N_i = N$, $\sum\limits_{i=1}^{m} N_i \varepsilon_i = E$.

Technisch ist es zweckmäßiger, das Maximum von $\ln[\Gamma\{N_i\}/\mathrm{const.}]$ zu berechnen. Damit das Argument des Logarithmus dimensionslos ist, muß const. die Dimension einer $(\mathrm{Wirkung})^{3N}$ haben. Unten werden wir const. $= h^{3N}$ mit der Planckschen Konstante h wählen. Im Moment spielt die Wahl der Konstanten überhaupt keine Rolle. Zur Berücksichtigung der Nebenbedingungen addieren wir diese mit den Lagrange-Multiplikatoren $(-\alpha)$ und $-\beta$:

$\Phi\{N_i\} = \ln[\Gamma\{N_i\}/\mathrm{const.}] + (-\alpha)\sum_{i=1}^{m} N_i - \beta \sum_i \varepsilon_i N_i \Longrightarrow$ Maximum

Zur Bestimmung des Maximums von $\Phi\{N_i\}$ betrachten wir die Differenz

$$\Phi\{N_i + \Delta N_i\} - \Phi\{N_i\} = \sum_{i=1}^{m} (\quad) \Delta N_i + O(\Delta N_i^2).$$

Als notwendige Bedingung für ein Extremum muß der Koeffizient von ΔN_i verschwinden. Weiter benutzen wir die Stirlingsche Formel:

$$\begin{aligned} N! \equiv \Gamma(N+1) &= \int_0^\infty e^{-t} t^N \mathrm{d}t = \int_0^\infty e^{-t} e^{N \ln t} \mathrm{d}t \\ &\approx e^{-N + N \ln N} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}(t-N)^2/N} \mathrm{d}t = e^{-N + N \ln N} \frac{\sqrt{2\pi n}}{2}, \end{aligned}$$

wobei wir das Integral um den Sattelpunkt $t_0 = N$ entwickelt haben. Dies ergibt

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln 2\pi N + \frac{1}{12N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \approx N \ln N - N + O(\ln N)$$

Damit wird

$$\ln[\Gamma\{N_i\}/h^{3N}] = N(\ln N - 1) - \sum_i N_i (\ln N_i - 1) + \sum_i N_i \ln g_i$$

und weiter

$$\begin{aligned}\Phi\{N_i+\Delta N_i\}-\Phi\{N_i\} = & - \sum_{i=1}^{m}\big\{(N_i+\Delta N_i)\ln(N_i+\Delta N_i)-N_i\ln N_i \\ & - \Delta N_i - \Delta N_i \ln g_i - (-\alpha)\Delta N_i + \beta\varepsilon_i\Delta N_i\big\}\end{aligned}$$

$g_i = \omega_i/h^3$ entspricht aufgrund der Heisenbergschen Unschärfebeziehung der **Zahl der verschiedenen Mikrozustände in Zelle i**, d.h. der **Entartung des Niveaus** ε_i. Unter Beibehaltung von Termen bis zur Ordnung ΔN_i^2 bekommen wir endlich

$$\Phi\{N_i+\Delta N_i\}-\Phi\{N_i\} = \sum_i \Delta N_i\{-\ln N_i+\ln g_i-\alpha-\beta\varepsilon_i\}-\sum_i \frac{1}{2}(\Delta N_i^2)/N_i+O(\Delta N_i^3)$$

Das Maximum von Φ folgt aus dem Verschwinden der Terme linear in den ΔN_i. Dies ergibt die Besetzungszahlen $N_i = \tilde{N}_i$ der **Maxwell-Boltzmann-Verteilung:**

$$\boxed{\tilde{N}_i = g_i \exp(-\beta\varepsilon_i - \alpha)}$$

Wir bestimmen α , β aus den Nebenbedingungen

$$\sum_i \tilde{N}_i = e^{-\alpha} \underbrace{\sum_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i)}_{Z_1(\beta,\{\varepsilon_i\})} = N \to N/Z_1 = \exp(-\alpha).$$

$Z_1(\beta, \{\varepsilon_i\})$ ist die sogenannte **Einteilchen–Zustandssumme**. Wir können also auch

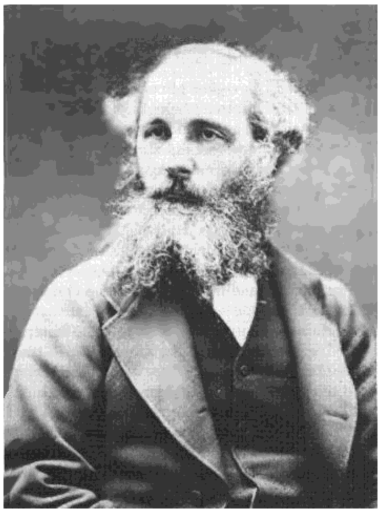
$$\boxed{\tilde{N}_i = -\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_i}\ln Z_1 = \frac{N}{Z_1} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

schreiben. Mit der zweiten Nebenbedingung folgt

$$\sum_i \varepsilon_i \tilde{N}_i = E = \frac{N}{Z_1}\sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i) = \boxed{-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = E}$$

Die letzte Beziehung lesen wir als $\beta = \beta(E)$, auf die physikalische Bedeutung von β als $\frac{1}{k_B T}$ gehen wir später ein. Tatsächlich hängen die Besetzungszahlen $\tilde{N}_i$ nicht von der Abzählung der Mikrozustände, d.h. von der Wahl von h ab, denn eine Multiplikation der g_i mit einem Faktor r, d.h. $g_i \to g_i r$ führt zu einer Division von $e^{-\alpha}$ durch r, $e^{-\alpha}g_i$ bleibt ungeändert.

Auch die Beziehung zwischen E und β bleibt unverändert.



James Clerk Maxwell (1831–1879)

Übergang zum Kontinuum: Gehen wir zu einer immer feineren Zellaufteilung über, dann können wir die **Teilchendichte** $n(\mathbf{r},\mathbf{p})$ **im** μ**-Raum** einführen. (Wir betrachten dabei den Übergang zu infinitesimalen Volumenelementen $\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\mathrm{d}^3\mathbf{p}$ im μ-Raum als rein mathematische Manipulation analog der Beschreibung von Gasen mittels Dichten. Diese Beschreibung macht auf sehr kleinen Skalen keinen Sinn mehr, da dann die atomistische Natur des Gases spürbar wird. Mit anderen Worten: in der physikalischen Interpretation muß $\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\mathrm{d}^3\mathbf{p} \gg h^3$ gelten.) Wir schreiben also

$$\frac{N_i}{\omega_i} \rightarrow n(\mathbf{r},\mathbf{p})$$

($N_i = \int \int\limits_{Zelle\ i} \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3p\ n(\mathbf{r},\mathbf{p}), \quad \omega_i = \int \int\limits_{Zelle\ i} \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3p$).
Mit $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})$ folgt für die Zustands-"Summe":

$$Z_1 = \int\int \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3p \exp\left[-\beta\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})\right]/h^3$$

Wir betrachten als **Anwendung** zwei einfache Fälle.
(i) Sei

$$\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \begin{cases} \mathbf{p}^2/2m & \mathbf{r} \in V \\ \infty & \text{sonst,} \end{cases}$$

d.h. wir betrachten **freie Teilchen** in einem Volumen V. Dann ist $g_i \Rightarrow \frac{V}{h^3}4\pi\mathbf{p}^2\mathrm{d}p$ und die Integration ergibt

$$Z_1 = \int_0^\infty 4\pi p^2 \mathrm{d}p \frac{V}{h^3} \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] = V\left(\frac{2m\pi}{h^2\beta}\right)^{3/2} = V/\lambda_\beta^3 = N\left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^3$$

und damit $E = \frac{3}{2}\frac{1}{\beta}N$, $\frac{E}{N} = \frac{3}{2}\beta^{-1}$ ist die Energie pro Teilchen und $V/N = a^3$. λ_β hat die Bedeutung einer "thermischen" de-Broglie Wellenlänge

$$\lambda_\beta = h\sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} = h\sqrt{\frac{3N}{4\pi m E}},$$

denn es gilt für die de–Broglie Wellenlänge $\lambda \sim h/p, \quad p = (E \cdot 2m/N)^{1/2}$.
Die Anzahl der Teilchen mit einem Impulsbetrag zwischen p und $p + \mathrm{d}p$ ist

$$N_i \Rightarrow n(\mathbf{r}, \mathbf{p})\mathrm{d}^3 r 4\pi p^2 \mathrm{d}p = V\frac{N}{Z_1}\frac{1}{h^3}\exp\left(-\beta\varepsilon(\mathbf{p})\right)4\pi p^2 \mathrm{d}p$$

Bezeichnen wir die Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten zwischen v und $v+\mathrm{d}v$ mit $N(v)\mathrm{d}v$, dann folgt hieraus die **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung** (Maxwell 1860)

$$N(v)\mathrm{d}v = 4\pi\left(m\frac{\lambda_\beta}{h}\right)^3 N \exp\left(-\beta\frac{mv^2}{2}\right)v^2\mathrm{d}v$$

(wobei β die Bedeutung von $1/k_B T$ hat, aber noch haben wir die Temperatur T nicht definiert).
(ii) Analog erhält man für $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/(2m) + mgz$ (i.e. ε_i hängt nur von z ab) die **barometrische Höhenformel** für die Anzahl der Teilchen $N(z)\mathrm{d}z$ mit der z-Koordinate zwischen z und $z + \mathrm{d}z$:

$$N(z) = N\beta mg \exp\left(-\beta mgz\right), \quad \beta^{-1} = \frac{2}{5}\frac{E}{N} \ ,$$

denn:

$$Z_1 = \frac{L^2}{\lambda_\beta^3}\int_0^\infty \mathrm{d}z \exp\left(-\beta mgz\right) = \frac{L^2}{\lambda_\beta^3}\frac{1}{\beta mg} \sim \frac{1}{\beta^{5/2}}$$

$$E = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = \frac{5}{2}N\frac{1}{\beta}$$

Wir kehren jetzt zu Boltzmanns Untersuchung zurück. Wir hatten oben den **Makrozustand mit dem größten Phasenraumvolumen** gefunden und wie Boltzmann identifizieren wir diesen mit dem **thermischen Gleichgewicht**. Die $\tilde{N}_i$ entsprechen tatsächlich einem Maximum, da

$$\Phi\{\tilde{N}_i + \Delta N_i\} - \Phi\{\tilde{N}_i\} = -\frac{1}{2}\sum_i \tilde{N}_i(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i})^2 = -\frac{1}{2}N\overline{(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i})^2}$$

gilt. Für die entsprechenden Volumina im Phasenraum gilt daher

$$|\Gamma(\{\tilde{N}_i + \Delta N_i\})| = |\Gamma(\{\tilde{N}_i\})| \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m} \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i}\right)^2\right)$$

Nach Voraussetzung war $\tilde{N}_i \gg 1$.

Fazit dieser Überlegungen: Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung zusammen mit den Makrozuständen, für die $\sum_i^m \tilde{N}_i(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i})^2 \leq 1$ gilt, besetzen (fast) die gesamte Energieschale. Die beobachtbaren Abweichungen sind maximal von der Ordnung $\Delta N_i \sim \sqrt{\tilde{N}_i}$. Betrachtet man daher die Dichten von extensiven Größen, dann verschwinden deren Fluktuationen im "thermodynamischen Limes" $N,\ V \to \infty,\ N/V = const$.

Tatsächlich läßt sich das ganze Phasenraumvolumen

$$|\Gamma_{total}| = {\sum_{\{N_i\}}}' |\Gamma(\{N_i\})|$$

berechnen, wobei $\sum'$ die Berücksichtigung der Nebenbedingungen $\sum_i N_i = N$ und $\sum_i N_i \varepsilon_i = E$ bedeutet.

Wir wollen jetzt einmal die Größenordnung der Phasenraumvolumina abschätzen, die nicht dem Gleichgewicht, d.h. der Maxwell–Boltzmann Verteilung entsprechen. Sei die Abweichung $\pm 10^{-3}$ in zwei bzw. in jeder Zelle

1. in zwei Zellen: $\sum_i^m \tilde{N}_i(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i})^2 \approx \tilde{N}_i 10^{-6}$, eine solche Abweichung entspricht noch einem großem Phasenraumvolumen, wenn $\tilde{N}_i \ll 10^6$ gilt.

2. in allen Zellen: $\sum_i \tilde{N}_i(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i})^2 = N \cdot 10^{-6} \gg 1$ für $N \gg 10^6$;

   für $N = 10^{20}$: $\quad |\Gamma(\{\tilde{N}_i(1 \pm 10^{-3})\})|/|\Gamma(\{\tilde{N}_i\})| = \exp(-\frac{1}{2} \cdot 10^{14}) = 10^{-0.217 \cdot 10^{14}}$

3. nur die Hälfte des Containers sei ausgefüllt: $\Delta N_i \approx \pm N_i$

   $\sum_i \tilde{N}_i(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i})^2 \approx N \to \frac{|\Gamma(M)|}{|\Gamma(\tilde{M})|} \approx \exp^{-10^{20}}$. In den Fällen 2. und 3. sind die Phasenraumvolumina der Nichtgleichgewichtszustände im Vergleich zum Gleichgewicht vernachlässigbar klein.

Ein instruktiver Vergleich ergibt sich aus dem Verhältnis zweier 3-dimensionaler Volumina, die die physikalisch kleinsten und größten Volumina im Universum darstellen:

Ist l_p die Planck-Länge[1] (10^{-33}cm) und L_u die Größe des sichtbaren Universums ($\sim 3 \cdot 10^9$ Lichtjahre $\approx 10^{27}$cm), dann folgt $l_p^3/L_u^3 \approx 10^{-180} \gg 10^{-0.217 \cdot 10^{14}}$. Das heißt,

[1]**Plancklänge**: Skala, auf der sowohl relativistische als auch Quanteneffekte für die Gravitation wichtig werden, kleinste bekannte "physikalische" Länge.

es ist sehr viel leichter, im Universum einen bestimmten Kubus von der Kantenlänge l_p zu finden als im Phasenraum einen Zustand wie im Bild 2.2 links.

Bei der Herleitung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung hatten wir N wechselwirkungsfreie unterscheidbare Teilchen auf m Zellen $i = 1, \cdots, m$ im μ-Raum verteilt, die jeweils g_i verschiedene Mikrozustände enthielten und die die Energie ε_i hatten. Bei wechselwirkungsfreien Teilchen können wir auf die Darstellung im μ-Raum völlig verzichten, die Aufgabe besteht ja nur darin, N unterscheidbare Teilchen auf m Energieniveaus zu verteilen, wobei jedes g_i-fach entartet ist ($g_i >> 1$).

An die Stelle des Phasenraumvolumens $|\Gamma(M)|$ tritt die Zahl der Mikrozustände $W(M) = c_N \frac{|\Gamma(M)|}{h^f}$ in $\Gamma(M)$.

2.3 Die Boltzmann-Entropie

Wir werden die Beispiel des idealen Gases jetzt für beliebige - auch wechselwirkende Systeme - verallgemeinern.

Der Mikrozustand ist wieder durch den $2f$-komponentigen Vektor im Phasenraum $\vec{X}(t) = (q_1, \cdots, p_f)$ gegeben.

Zur Charakterisierung des Makrozustands M betrachten wir einen Satz von $m \ll 2f$ **Makro-Observablen** $O_1, \cdots, O_m$, wobei die Werte der O_i eindeutig durch den dynamischen Zustand $\vec{X}(t)$ festgelegt werden. Dabei wollen wir annehmen, daß wegen der experimentellen Unschärfe die Werte der Makroobservablen nur mit einer Genauigkeit ΔO_i bestimmbar sind.

Der Kürze halber schreiben wir $M = (O_1, \cdots, O_m)$. Die Gesamtzahl der möglichen Makrozustände sei $\mathcal{M}_{total} \ll |\Gamma_{total}|/h^f$, wobei $|\Gamma_{total}|/h^f$ in etwa der Gesamtzahl der Mikrozustände im System entspricht.

Das **Phasenraumvolumen** $|\Gamma(M)|$, das **zu einem bestimmten Makrozustand**

Tatsächlich: gehen wir von der Newtonschen Gravitationsenergie $\sim G\frac{m^2}{l}$ für einen Körper der Masse m und linearen Ausdehnung l aus, dann wird diese auf Skalen $l < l_s = Gm/c^2$ größer als die relativistische Ruheenergie mc^2, d.h. auf diesen Skalen werden relativistische Effekte wichtig. l_s ist der sogenannte Schwarzschildsradius, ein Objekt mit einem Radius $l < l_s$ ist ein Schwarzes Loch. Quantenmechanische Effekte werden wichtig wegen der prinzipiellen Impulsunschärfe $\Delta p \geq \frac{h}{l}$. Bei $l \to 0$ wird Δp groß, und in der relativistischen Energie $E = mc^2[1 + (p/mc)^2]^{1/2}$ ist $p \approx \Delta p \geq h/l$ zu berücksichtigen: $E \approx mc^2[1 + (\lambda_c/l)^2]^{1/2}$, wobei $\lambda_c = \frac{h}{mc}$ die Comptonwellenlänge ist, d.h. quantenmechanische Effekte werden für $l < \lambda_c$ wichtig. Eine Gravitationstheorie auf Skalen $l < Min(l_s, \lambda_c)$ muß also eine relativistische Quantentheorie sein. Betrachten wir λ_c und l_s als Funktion von m, dann ist die obere Schranke von $Min(l_s, \lambda_c)$ für $l_s \approx \lambda_c$, d.h. $m \approx m_p = \sqrt{\frac{hc}{G}} \approx 10^{-5}g$ gegeben. m_p ist die sogenannte Planck-Masse. Hieraus folgt für die maximale Längenskale l_p für eine relativistische Quantentheorie der Gravitation die Plancklänge

$$l_p = l_s(m_p) = \left(\frac{hG}{c^3}\right)^{1/2} \sim 10^{-33}cm \ .$$

Dies ist die einzige Länge, die sich aus der Kombination von h, c und G bilden läßt (wie schon Planck wußte).

gehört, läßt sich über **Indikatoren** $J(\vec{X}, M)$,

$$J(\vec{X}, M) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \vec{X} \in \Gamma(M) \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

darstellen, damit wird

$$|\Gamma(M)| = \int \mathrm{d}\Gamma J(\vec{X}, M)$$

Man macht sich leicht klar, daß die Indikatorfunktionen für beliebiges $\vec{X}$ die Eigenschaften

$$J^2(\vec{X}, M) = J(\vec{X}, M), \quad \sum_M J(\vec{X}, M) = 1, \quad J(\vec{X}, M)J(\vec{X}, M') = \delta_{M,M'} J(\vec{X}, M)$$

erfüllen.

Die **Zahl der Mikrozustände zu einem Makrozustand** ist

$$W(M) = c_N |\Gamma(M)|/h^f$$

$W(M)$ nennt man auch **"statistisches Gewicht"** oder **"thermodynamische Wahrscheinlichkeit"**. Den teilchenzahlabhängigen Faktor c_N diskutieren wir später.

Ganz analog zur Diskussion in 2.2 können wir jetzt wieder den **Makrozustand** $\tilde{M}$ suchen, zu dem das **größte Phasenraumvolumen** $|\Gamma(\tilde{M})|$ bzw. das **größte statistische Gewicht** $W(\tilde{M})$ gehört, diesen identifizieren wir mit dem **thermischen Gleichgewicht**.

Die Phasenraumvolumina zu jedem Makrozustand M sind proportional zur Wahrscheinlichkeit, bei völliger Unkenntnis der mikroskopischen Dynamik, das System in einem bestimmten Makrozustand zu finden.

Boltzmann (1877) ordnet nun jedem Makrozustand M und damit auch jedem Mikrozustand $\vec{X}$ eine **Boltzmann-Entropie**

$$\boxed{S_B(M(\vec{X})) = S_B[\vec{X}] = k_B \ln [W(M)]}$$

zu [2]. **Diese Beziehung gilt auch im Nichtgleichgewicht**, d.h. für $M \neq \tilde{M}$! Zunächst ist $S_B(M)$ nur ein Maß für die Vergröberung unserer Beschreibung, bzw. für die Unkenntnis über den Mikrozustand $\vec{X}$. Tatsächlich, wählen wir $m = \mathcal{M}_{total} = 1$, dann sind alle Zustände im gleichen Makrozustand und

$$S_B = k_B \ln \left[\frac{\Gamma_{total}}{h^f} \right] + k_B \ln c_N = O(N k_B)$$

[2] Streng genommen sind $S_B(M)$ und $S_B[X]$ verschiedene Funktionen, wir versuchen dies durch Verwendung verschiedener Klammern zu dokumentieren

Umgekehrt: Ist jeder mögliche Mikrozustand auch Makrozustand, dann ist offenbar $S_B(M) = 0$. Wir bemerken hier, daß die Wahl von h im Rahmen der klassischen Physik völlig frei ist, die Boltzmann-Entropie ist deshalb klassisch nur bis auf eine additive Konstante bestimmt. Wegen der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta q \Delta p \geq h$ ist die Gleichsetzung von h mit der Plankschen Konstante jedoch physikalisch die einzig sinnvolle.

Die so definierte **Boltzmann-Entropie** $S_B(M)$ ist

(i) additiv

(ii) nimmt (fast) immer zu oder bleibt zeitlich konstant

Wir zeigen zunächst die Eigenschaft (i). Hierzu müssen wir den Faktor c_N spezifizieren.

Wir betrachten hierzu zwei räumlich separierte Systeme σ_1 und σ_2; jedes sei in einem Makrozustand $M^{(1)}$ bzw. $M^{(2)}$

$$
\begin{aligned}
|\Gamma^{(1)}(M^{(1)})| &= \int \mathrm{d}\Gamma^{(1)} J(\vec{X}^{(1)}, M^{(1)}) \\
|\Gamma^{(2)}(M^{(2)})| &= \int \mathrm{d}\Gamma^{(2)} J(\vec{X}^{(2)}, M^{(2)}) \,.
\end{aligned}
$$

Sind die beiden Systeme σ_1 und σ_2 physikalisch verschieden, dann gilt offenbar für das Phasenraumvolumen des Gesamtsystems

$$
|\Gamma(M^{(1)}, M^{(2)})| = \int \mathrm{d}\Gamma^{(1)} \mathrm{d}\Gamma^{(2)} J(\vec{X}^{(1)}, M^{(1)}) J(\vec{X}^{(2)}, M^{(2)}) = |\Gamma(M^{(1)})||\Gamma(M^{(2)})| \,.
$$

Bei gleichartigen **klassischen** Teilchen (z.B. gleiche Isotope eines Gases) kommt allerdings noch ein Faktor $\frac{N!}{N_1!N_2!}$ hinzu, da wir die Teilchen auf verschiedene Weise auf die beiden Untersysteme verteilen können: in der klassischen Physik geht man von der Fiktion aus, daß man die Bewegung der einzelnen Teilchen separat verfolgen kann. In diesem Sinne ist der Austausch von zwei gleichartigen Teilchen eine neue Konfiguration, die einen weiteren Beitrag zum Phasenraumvolumen liefert. (In der Quantenmechanik - und damit in der tatsächlichen Welt - ist dies nicht der Fall: wir können nach einer Kollision zwischen Teilchen nicht entscheiden, welches Teilchen wohin gestreut wird. Die klassische Betrachtungsweise wird uns also hier in Schwierigkeiten bringen, die wir, der Historie folgend, mit dem Faktor c_N korrigieren werden.)

$$
|\Gamma(M^{(1)}, M^{(2)})| = |\Gamma^{(1)}(M^{(1)})| \cdot |\Gamma^{(2)}(M^{(2)})| \cdot \frac{N!}{N_1!N_2!}
$$

wobei N_1 und N_2 die Teilchenzahlen in den Systemen σ_1 bzw. σ_2 sind. Der Zusatzfaktor existiert wegen der neuen Konfigurationen, die durch Verteilung von

$(N_1 + N_2)$ Teilchen auf die Systeme σ_1 bzw. σ_2 entstehen.
Damit wird

$$S_B(M^{(1)}, M^{(2)}) = S_B(M^{(1)}) + S_B(M^{(2)}) - k_B \ln [c_{N_1} c_{N_2}/c_N] + k_B \ln \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

d.h. wir müssen $c_N = 1/N!$ wählen, um S_B additiv zu machen. Das hat zuerst - in präquantenmechanischer Zeit - Gibbs bemerkt.
Würden wir die klassischen Teilchen von vornherein als **ununterscheidbar** ansehen - um aus unserer heutigen Sicht wenigstens den elementaren Regeln der Quantenmechanik zu entsprechen - dann müßten wir in allen Phasenraumvolumina $\Gamma(M)$ einen zusätzlichen Faktor $1/N!$ anbringen, da die unabhängige Integration über alle Konfigurationen das Phasenraumvolumen um einen Faktor $N!$ überzählt: Teilchenpermutationen schaffen keine neue Konfiguration. In diesem Fall ist der Faktor $c_N = 1$, die Entropie auch ohne Korrektur per Hand additiv.
Es bleibt noch zu bemerken, daß bei Systemen, in denen jedes Teilchen für sich lokalisiert ist, so daß es nicht zu Teilchenkollisionen kommen kann (ein Beispiel ist ein System harmonischer Oszillatoren), auch die klassische Betrachtung nichts überzählt und deshalb $c_N = 1$ ist.
(Wer es kochrezeptartig vorzieht: bei real unterscheidbaren Teilchen (verschiedene Teilchen, lokalisierte Oszillatoren) enthält das Produkt $c_N|\Gamma(M)|$ keinen Faktor $1/N!$, bei real ununterscheidbaren Teilchen enthält dieses Produkt einen Faktor $1/N!$).

Eigenschaft (ii) ist auch klar aufgrund unserer Erörterung der drastisch unterschiedlichen Größe der Phasenraumvolumina, solange wir $\mathcal{M}_{total} \ll |\Gamma_{total}|/h^f$ fordern.
Startet man zum Zeitpunkt $t = 0$ von einem Mikrozustand $\vec{X}_0 = \vec{X}(0)$, der weit vom Gleichgewicht entfernt ist und damit einem verschwindend kleinen Volumen im Phasenraum enspricht, dann wird die Trajektorie $\vec{X}(t)$ praktisch mit der Wahrscheinlichkeit 1 in Regionen $\Gamma(M_i)$ führen, die viel größer sind als die Ausgangsregion, bis schließlich das Gleichgewicht erreicht ist. Im weiteren Verlauf wird die Trajektorie im wesentlichen in $\Gamma(\tilde{M})$ verbleiben, nur gelegentlich werden Makrozustände in der Nähe von $\Gamma(\tilde{M})$ erreicht werden, was zu Fluktuationen in $S_B(M(\vec{X}(t)))$ führt.
Die typische Größe dieser Fluktuationen haben wir schon abgeschätzt.

$$\Delta S_B = k_B \ln \left[\frac{\Gamma\{\tilde{N}_i + \Delta N_i\}}{\Gamma\{\tilde{N}_i\}} \right] \simeq -k_B/2 \sum_{i=1}^{m} \tilde{N}_i \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \right)^2 = O(mk_B)$$

während S_B selbst von $O(N)$ ist.
Nun kann man argumentieren, daß zu jeder Trajektorie $\vec{X}(t) = (q(t), p(t))$ die inverse Trajektorie $\vec{X}_{inv}(t) = (q(-t), -p(-t))$ existiert, d.h. wenn wir bei $t = 0$ nur

alle Impulse umkehren, dann wird eine Folge von Zuständen durchlaufen, deren Boltzmann-Entropie abnimmt. Damit ist die Gleichheit von positiver und negativer Zeitrichtung wieder hergestellt. Tatsächlich nimmt (bei makroskopischen Systemen) $S_B[\vec{X}]$ aber zu, da es praktisch unmöglich ist, solch eine Impulsumkehr zu realisieren. Eine kleine Ungenauigkeit hierbei führt zu einer Trajektorie $\vec{X}'_{inv}$, entlang derer $S_B[\vec{X}]$ wieder zunimmt.

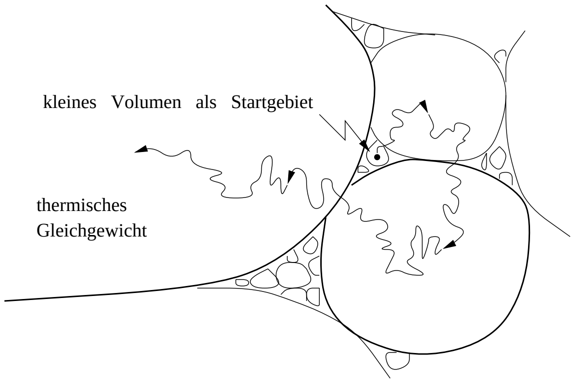


Abbildung 2-8: Typische Trajektorie aus einem Nichtgleichgewichtszustand

Mit anderen Worten die Trajektorie $\vec{X}(t)$ ist “stabil” gegen kleine Änderungen in den Anfangsbedingungen, $\vec{X}_{inv}(t)$ ist es nicht (selbst bei Chaos ist die Vorwärtstrajektorie stabiler als die Rückwärtstrajektorie).

Ein einfaches Beispiel sind die Geschicklichkeitsspiele, bei denen 3-5 Kugeln in kleine Vertiefungen auf einer kreisförmigen Scheibe zu bugsieren sind. Während die Kugeln sich praktisch immer sofort aus den Vertiefungen herausbugsieren lassen, erfordert die Umkehrung sehr viele Versuche, bei 10^{20} Teilchen wäre es völlig unmöglich.

Man kann diese Überlegungen auf das gesamte Universum ausdehnen: der Anfangszustand (“Urknall”) hatte dann ein sehr viel kleineres Phasenraumvolumen als der Zustand heute.

Roger Penrose schätzte das anfängliche Phasenvolumen des Universums zu $\Gamma(\vec{X}(t=0)) \approx \exp^{10^{88}}$ ab, d.h. $S_B[\vec{X}_{initial}] \approx 10^{88} k_B$. Dieser Wert ergibt sich, wenn man in der Frühphase des Universums davon ausgeht, daß Protonen und Elektronen nicht gebunden sind, so daß ständig Photonen emithiert (und absorbiert) werden. Mit 10^{80} Baryonen (Protonen, Neutronen und andere schwere Fermionen) im Universum und etwa 10^8 Photonen/pro Baryonen folgt mit den Resultaten aus Kapitel 6.5 $S_{\text{photon}} \approx 10^{88}$. Die Beiträge anderer Teilchen zu S werden vernachlässigbar angenommen.

Geht man davon aus, daß der Endzustand des Universums in einen Kollaps in ein schwarzes Loch besteht, dann ist $\Gamma(\vec{X}(t = T_{univ})) \approx \exp(10^{123})$, $S_B[\vec{X}_{final}] \approx 10^{123} k_B$. Hierbei nimmt man an, daß die Oberfläche $4\pi l_s^2$ ($l_s = Gm/c^2$ ist der Schwarzschildradius) des Schwarzen Loches (vergleiche hierzu die Fußnote in Kapitel 2.2) aus Elementen der Fläche l_p^2 ($l_p = (hG/c^3)^{1/2}$ ist die Plancklänge) zusammengesetzt ist, die jeweils ein bit (0,1) an Information tragen können. Die Zahl der Zustände der Oberfläche ist dann $2^{4\pi(l_s/l_p)^2}$ und damit $S = k_B \ln W = 4\pi k_B (l_s/l_p)^2 \ln 2 = 4\pi(Gm^2/ch) \ln 2$. Dieses Ergebnis ist sehr nah am exakten Resultat (s. Hawking 1975) $S_B^{SL} = 4\pi k_B \frac{Gm^2}{\hbar c}$. Nimmt man an, daß das schwarze Loch alle Baryonen des Universums ($\sim 10^{60}$) enthält, folgt $S_B^{SL} \approx 10^{123} k_B$. Damit folgt

$$\frac{|\Gamma_{\text{final}}|}{|\Gamma_{\text{initial}}|} \approx \exp(10^{123} - 10^{88}) \approx \exp(10^{123})$$

Die Entropiedifferenz $S_{B,\text{final}} - S_{B,\text{initial}} \approx 10^{123} k_B$ reicht aus, alle niederentropischen Erscheinungen, also auch uns selbst, mit dem generellen Zunehmen der Entropie zu vereinbaren.

Als **Anwendung** können wir z.B. die Boltzmann-Entropie für ein System gleichartiger Teilchen bestimmen, in dem wir $W(M) = c_N |\Gamma(M)|/h^f$ in die Definition der Entropie S_B einsetzen.

$$S_B(M) = k_B \ln \left[\prod_{i=1}^{m} \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \right] \approx k_B \sum_{i=1}^{m} N_i \ln \left[\frac{g_i e}{N_i} \right]$$

wobei wir wieder die Stirlingsche Formel benutzt haben.
Ersetzen wir hier M durch $\tilde{M}$, d.h. N_i durch $\tilde{N}_i$, dann erhalten wir die Gleichgewichtsentropie:

$$S_B(\tilde{M}) = k_B N [\ln(Z_1/N) + 1] + \beta k_B E\,,$$

d.h. die Gleichgewichtsentropie ist von der Ordnung $N \cdot k_B$. Insbesondere erhalten wir für freie Teilchen

$$S_B(\tilde{M}) = k_B N [3 \ln(a/\lambda_\beta) + 5/2]\,,$$

wobei wir den mittleren Teilchenabstand $a = (V/N)^{1/3}$ eingeführt haben.
Wir können analog zum Vorgehen in 2.2 zum Kontinuum übergehen. Mit $N_i/g_i \Rightarrow n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) h^3$ folgt für die Boltzmann-Entropie

$$S_B(M) = -k_B \int \mathrm{d}^3r \mathrm{d}^3p\, n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln[n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) h^3/e]$$

denn $\sum_i \Rightarrow \int \frac{\mathrm{d}^3r \mathrm{d}^3p}{g_i h^3}$. Mit $\int \mathrm{d}^3r \mathrm{d}^3p\; n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N$ folgt

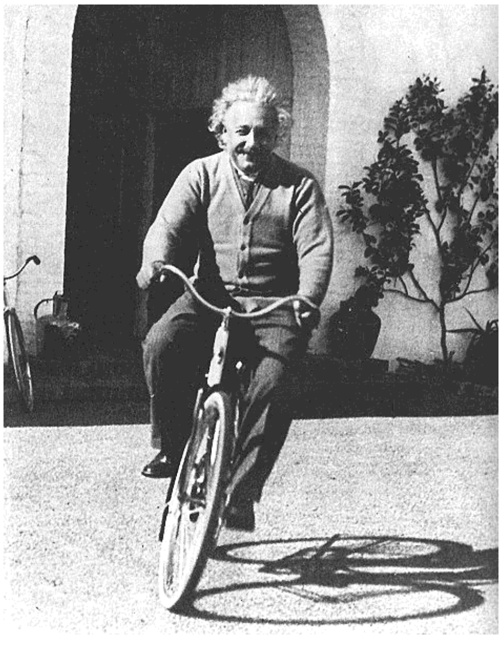
$$S_B(M) = k_B N - k_B \underbrace{\int \mathrm{d}^3r \mathrm{d}^3p\; n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln[n(\mathbf{r}, \mathbf{p})\; h^3]}_{\text{Boltzmannsche ``H-Funktion''}}\,.$$

(Bei Boltzmann ohne Faktor h^3 unter dem Logarithmus.) **Boltzmannsches H-Theorem**: $H(t)$ ist eine nicht-zunehmende Funktion, d.h. die Entropie nimmt nicht ab.

2.4 Gleichgewichtsfluktuationen

Der Gleichgewichtszustand zeichnet sich dadurch aus, daß er durch die größte Anzahl an Mikrozuständen realisiert wird, aber nicht durch alle. Starten wir mit einem System im Gleichgewicht, so heißt das nicht, daß der Gleichgewichtszustand stets beibehalten wird. Vor allem die auf der Energiefläche angrenzenden Makrozustände können durchaus erreicht werden; das System vollführt **Fluktuationen** in diese Zustände hinein (und gewöhnlich auch wieder heraus). Beobachten wir das System über eine gewisse (hinreichend lange) Zeit t, dann wird sich der Phasenraumpunkt $\vec{X}(t)$ insgesamt über eine Zeit $t(M)$ im Phasenraumvolumen $\Gamma(M)$ aufgehalten haben. Aus einem Experiment können wir den zeitlichen Mittelwert $\langle O_i \rangle_t$ einer Observablen $O_i(M(\vec{X}(t)))$ bestimmen, dieser ergibt sich als

$$\langle O_i \rangle_t = \frac{1}{t} \sum_M O_i(M) t(M) \ , \quad \sum_M t(M) = t$$



Albert Einstein (1879–1955)

Wir machen jetzt mit Einstein (1910) die plausible Annahme, daß $t(M) \sim |\Gamma(M)|$ ist, oder genauer, daß

$$\lim_{t\to\infty} \frac{t(M)}{t} = \frac{|\Gamma(M)|}{|\Gamma_{\text{total}}|} = \frac{W(M)}{W_{\text{total}}}$$

gilt, wobei Γ_{total} das gesamte zugängliche Volumen des Phasenraums ist. Dies kann man als Forderung nach schwach ergodischem Verhalten verstehen. (Wären die Makrozustände identisch mit den Mikrozuständen, entspräche dies ergodischem Verhalten (siehe Abschnitt 3)). In diesem Fall können wir das Zeitmittel durch ein Mittelwert über verschiedene Makrozustände M ersetzen. Die **Wahrscheinlichkeit** der Fluktuation in einen Zustand M (der durchaus mit $\tilde{M}$ identisch sein kann), die wir $w(M)$ nennen wollen ist dann

$$w(M) \sim W(M) \sim \exp(S_{\text{B}}(M)/k_{\text{B}})$$

mit

$$S_B(M) \equiv \Delta S_B(M) + S_B(\tilde{M}).$$

Dann erhält man unter der Voraussetzung, daß w auf 1 normiert sein soll, den Ausdruck

$$w(M) = \frac{\exp(\Delta S_B(M)/k_B)}{\sum_{M'} \exp(\Delta S_B(M')/k_B)}.$$

Mittelwerte: Durch die gegebene Wahrscheinlichkeitsverteilung ist jetzt der **Mittelwert** einer beliebigen Funktion $f(M)$ der Makrozustände definiert:

$$\langle f(M) \rangle = \sum_M w(M) f(M).$$

Gaußsche Näherung. Der Makrozustand M präsentiert sich uns als ein m-Tupel von Meßgrößen, $M = (O_1, \ldots, O_m)$, und entsprechend ist im Gleichgewicht $\tilde{M} = (\tilde{O}_1, \ldots, \tilde{O}_m)$. Definieren wir $o_i \equiv \Delta O_i := O_i - \tilde{O}_i$, so treten in ΔS_B (nach Konstruktion von $\tilde{M}$) keine in den o_i linearen Terme auf:

$$\frac{1}{k_B} \Delta S_B(M) = -\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j + \ldots \quad (C_{ij} = C_{ji})$$

(das Abbrechen nach der zweiten Ordnung wird als **Gaußsche Näherung** bezeichnet).

Damit können wir jetzt den Mittelwert von f untersuchen. Zunächst nutzen wir aus, daß $f(M)$ sich auch als Funktion der Abweichungen o_i ausdrücken läßt, für die wir dasselbe Symbol verwenden: $f(O_1, \ldots, O_m) = f(o_1, \ldots, o_m)$. (Analoges gilt für w.) In der Gaußschen Näherung ist dann

$$\begin{aligned} \langle f(o_1, \ldots, o_m) \rangle &= \frac{\sum f(o_1, \ldots, o_m) W(o_1, \ldots, o_m)}{\sum W(o_1, \ldots, o_m)} \\ &= \frac{\sum f(o_1, \ldots, o_m) \exp(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j)}{\sum \exp(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j)}, \end{aligned}$$

wobei die äußeren Summen sich über $o_1, \ldots, o_m$ erstrecken. Liegen die möglichen Werte der o_i äquidistant und hinreichend dicht, was wir hier annehmen wollen, dann können wir die Summen durch Integrale ersetzen:

$$\langle f(o_1, \ldots, o_m) \rangle = \frac{\int \mathrm{d}o_1 \cdots \mathrm{d}o_m f(o_1, \ldots, o_m) \exp(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j)}{\int \mathrm{d}o_1 \cdots \mathrm{d}o_m \exp(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j)} ,$$

wobei sich die Integrale von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken. Wegen $C_{ij} = C_{ji}$ können wir eine Hauptachsentransformation durchführen, also von den o_i zu neuen Größen a_i mit der Eigenschaft

$$\sum C_{ij} o_i o_j = \sum a_i^2$$

übergehen, wobei $o_i = \sum D_{ik} a_k$ gelte. Im Argument der Exponentialfunktion steht dann

$$\sum a_i^2 = \sum C_{ij} o_i o_j = \sum C_{ij} D_{ik} a_k D_{jl} a_l ,$$

woraus $\sum C_{ij} D_{ik} D_{jl} = \delta_{kl}$ oder für die Determinanten der entsprechenden Matrizen

$$\det(C) \cdot \det(D)^2 = 1$$

folgt. Ferner können wir mit der Substitution

$$\mathrm{d}o_1 \cdots \mathrm{d}o_m = |\det(D)| \mathrm{d}a_1 \cdots \mathrm{d}a_m$$

zu einer Integration über die a_i übergehen, und der Nenner, der die Kontinuumsapproximation für w darstellt, wird zu

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}a_1 \cdots \mathrm{d}a_m |\det(D)| \exp\left(-\frac{1}{2} \sum a_i^2\right) = |\det(D)| (2\pi)^{m/2} .$$

Die Determinante können wir herausziehen und mit Hilfe der oben ermittelten Beziehung ersetzen, während das übriggebliebene Gauß-Integral ausgerechnet werden kann; als Ergebnis erhalten wir

$$w(o_1, \ldots, o_m) = (2\pi)^{-m/2} |\det(C)|^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum C_{ij} o_i o_j\right) .$$

Als Beispiel berechnen wir die **Fluktuation der Entropie**. Wir setzen also $\Delta S_B / k_B = -\frac{1}{2} \sum a_i^2$ für $f(M)$ ein (die Hauptachsentransformation erübrigt sich, C ist die Einheitsmatrix):

$$\langle \Delta S_B \rangle = k_B (2\pi)^{-m/2} \int \mathrm{d}a_1 \cdots \mathrm{d}a_m \left(-\frac{1}{2} \sum_i a_i^2\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_j a_j^2\right) ;$$

nach einigen Umformungen erhält man für die Entropie ein von den Details des Systems **unabhängiges** Resultat:

$$\Delta S_\mathrm{B} = -\frac{m}{2} k_\mathrm{B} .$$

Dies stimmt mit unserer früheren Abschätzung überein. Tatsächlich folgt mit $\Delta N_i \approx \sqrt{N_i}$ dies aus ΔS_B auf Seite 25. Man kann zeigen, daß die hier benutzte Kontinuumsapproximation eine gute Näherung ist, solange der Abstand der Werte der o_i klein gegenüber der Fluktuation $\left\langle o_i^2 \right\rangle^{1/2}$ ist.

Als konkretes Beispiel betrachten wir die Fluktuationen eines klassischen einatomigen Gases. In 2.2 hatten wir (nach Korrektur mit dem Faktor $c_N = 1/N!$) für das statische Gewicht

$$W(M) = \prod_{i=1}^{m} \left(\frac{g_i}{N_i!} \right)^{N_i} \approx \prod_{i=1}^{m} \left(\frac{g_i e}{N_i} \right)^{N_i}$$

erhalten. Die Boltzmann–Entropie ist dann durch

$$S_B(M) \equiv S_B(N_1, N_2, \ldots, N_m) = k_B \sum_{i=1}^{m} N_i \ln \frac{g_i e}{N_i}$$

gegeben. Wir schreiben jetzt $N_i = \tilde{N}_i + \Delta N_i$, wobei die $\tilde{N}_i$ die Besetzungszahlen im Gleichgewicht sind. Wegen $\sum_{i=1}^{m} N_i = N$ und $\sum_{i=1}^{m} N_i \varepsilon_i = E$ für jeden Makrozustand M folgt $\sum_{i=1}^{m} \Delta N_i = 0$, $\sum_{i=1}^{m} \varepsilon_i \Delta N_i = 0$. Man kann diese beiden Bedingungen benutzen, um z.B. ΔN_m und ΔN_{m-1} über $\Delta N_1, \ldots, \Delta N_{m-2}$ auszudrücken. Das Resultat ist

$$\begin{aligned} \Delta N_{m-1} &= \sum_{i=1}^{m-2} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon_{m-1}} \Delta N_i \\ \Delta N_m &= \sum_{i=1}^{m-2} \frac{\varepsilon_{m-1} - \varepsilon_i}{\varepsilon_m - \varepsilon_{m-1}} \Delta N_i \,. \end{aligned} \tag{2.1}$$

Wir können nun $\Delta S_B = S_B(M) - S_B(\tilde{M})$ nach $\Delta N_i / \tilde{N}_i,\ i = 1, \ldots, m$ entwickeln. Das Resultat ist (wir schreiben $N_i = \tilde{N}_i + \Delta N_i = \tilde{N}_i(1 + \frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i})$)

$$\frac{1}{k_B} \Delta S_B = \sum_{i=1}^{m} \left\{ \Delta N_i \ln \left(\frac{g_i e}{\tilde{N}_i} \right) - (\tilde{N}_i + \Delta N_i) \left[\frac{\delta N_i}{\tilde{N}_i} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \right)^3 - \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \right)^4 + \cdots \right] \right\} .$$

Wegen $\ln g_i e / \tilde{N}_i = \alpha + 1 + \beta \varepsilon_i$ und den oben erwähnten Summenregeln für ΔN_i und $\varepsilon_i \Delta N_i$ verschwindet der erste Term in der geschweiften Klammer. Die anderen Terme lassen sich in der Form

$$\frac{\Delta S_B}{k_b} = \sum_{i=1}^{m} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\Delta N_i^2}{\tilde{N}_i} + \frac{1}{6} \frac{\Delta N_i^3}{\tilde{N}_i^2} - \frac{1}{12} \frac{\Delta N_i^4}{\tilde{N}_i^3} + \cdots \right\} = \sum_{i=1}^{m} \sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} (\Delta N_i)^k}{k(k-1) \tilde{N}_i^{k-1}}$$

aufschreiben, wobei wir den Logarithmus nach $\frac{\Delta N_i}{\tilde{N}_i} \equiv \frac{x_i}{\tilde{N}_i^{1/2}} < 1$ entwickelt haben. Um die Fluktuationen $\left\langle \Delta N_i^2 \right\rangle$ zu berechnen ignorieren wir zunächst die Nebenbedingungen (2.1). Dann läßt sich $w(M)$ in der Form

$$w(M) = \prod_{i=1}^{m} \tilde{w}(\Delta N_i)$$

mit

$$\tilde{w}(\Delta N_i) = \text{const.} e^{-\frac{1}{2}\frac{\Delta N_i^2}{N_i} + \frac{1}{6}\frac{\Delta N_i^3}{\tilde{N}_i^2} - \frac{1}{12}\frac{\Delta N_i^4}{\tilde{N}_i^3} + \cdots} \tag{2.2}$$

schreiben, wobei die Konstante aus der Normierungsbedingung

$$\sum_{\Delta N_i = -\tilde{N}_i}^{N-\tilde{N}_i} \tilde{w}(\Delta N_i) = 1 \tag{2.3}$$

bestimmt wird.

Das volle $\tilde{w}$ läßt sich in der Form

$$\tilde{w} = \text{const}\, e^{-x_i^2\left[\frac{1}{2} + \sum\limits_{k=3}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k(k-1)} (x_i^2/\tilde{N}_i)^{(k-2)/2}\right]}$$

schreiben. Die nicht–gaußschen Faktoren in $\tilde{w}$ können in Exponentialreihen nach $x_i^2 (x_i^2/\tilde{N}_i)^{(k/2)-1}$ entwickelt werden. Der gaußsche Faktor $e^{-x^2/2}$ unterdrückt nun die Beiträge $x_i^2 \gg 1$, so daß die Summanden der Exponentialreihen von der Ordnung $(\tilde{N}_i^{1-(k/2)})^l$ $(k \geq 3)$ und damit klein gegen 1 sind, sie können daher vernachlässigt werden. Die Gaußsche Näherung ist damit gerechtfertigt.

Bei der Berechnung der Summe über $\Delta N_i = x_i \tilde{N}_i^{1/2}$ (die wir als Summe über die x_i mit $\delta x_i = \tilde{N}_i^{1/2} \ll 1$ umschreiben können) müssen wir zunächst noch die Grenzen der Summe (2.3) $x_i^- = -\tilde{N}_i^{1/2}$ bzw. $x_i^+ = (N - \tilde{N}_i)/\tilde{N}_i^{1/2}$ berücksichtigen. Beide x_i–Werte sind betragsmäßig viel größer als 1. Tatsächlich ist aber $e^{-(1/2)x_i^2}$ für $x_i \gg 1$ verschwinded klein, wir können daher ohne Problem die Grenzen der x_i–Summation nach $\pm\infty$ verschieben. Da die x_i sehr dicht liegen können wir die Summe in ein Integral überführen. Die Poissonsche Summenformel zeigt nun, daß die Differenz zwischen Summation und Integration zu vernachlässigen ist, falls $\langle \Delta N_i^2 \rangle \gg 1$ ist:

$$\langle \Delta N_i^2 \rangle = \frac{\sum\limits_{\Delta N_i = -\infty}^{\infty} \Delta N_i^2 e^{-\frac{1}{2}\frac{\Delta N_i^2}{\tilde{N}_i}}}{\sum\limits_{\Delta N_i = -\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\frac{\Delta N_i^2}{\tilde{N}_i}}} .$$

Benutzen wir die Poissonsche Summenformel, dann folgt für $\alpha = 0, 2$

$$I_\alpha(\tilde{N}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} n^\alpha e^{-\frac{1}{2}\frac{n^2}{\tilde{N}}} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}n\, n^\alpha e^{-\frac{1}{2}\frac{n^2}{\tilde{N}}} \left(1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} \cos 2\pi k n\right) .$$

Für $\alpha = 0$ folgt für $\tilde{N} \gg 1$

$$I_\alpha(\tilde{N}) = \sqrt{2\pi\tilde{N}} \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} 2 e^{-2\pi^2 k^2 \tilde{N}}\right) \approx \sqrt{2\pi\tilde{N}}$$

und für $\alpha = 2$

$$
\begin{aligned}
I_2(\tilde{N}) &= -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{2\tilde{N}}} I_0(\tilde{N}) = 2\tilde{N}^2 \frac{\partial}{\partial \tilde{N}} I_0(\tilde{N}) \\
&= \tilde{N} I_0(\tilde{N}) + \sqrt{2\pi}\, \tilde{N}^{5/2}\, 2 \cdot 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-2\pi^2 k^2) e^{-2\pi^2 k^2 \tilde{N}} \\
&\approx \sqrt{2\pi} \tilde{N}^{3/2} \, .
\end{aligned}
$$

Hierbei haben wir wieder $\tilde{N} \gg 1$ benutzt. Wir erhalten daher

$$\left\langle \Delta N_i^2 \right\rangle = \tilde{N}_i \, .$$

Schließlich bleibt die Berücksichtigung der Nebenbedingung zu diskutieren. Ersetzen wir ΔN_m und ΔN_{m-1} durch (2.1) in ΔS_B, dann erhält man gemischte Terme $\Delta N_i \Delta N_j$ mit Vorfaktoren, die wieder von der Ordnung $1/\tilde{N}_i$ sind. Man muß dann eine Hauptachsentransformation in den ΔN_i ausführen. An der Größenordnung von $\left\langle \Delta N_i^2 \right\rangle$ ändert sich hierbei nichts. Wir nehmen an, daß die ε_i nicht von $\tilde{N}_i$ abhängen.

2.5 Quantenmechanische Formulierung

Bisher waren unsere Untersuchungen rein klassisch. Wir wollen jetzt untersuchen, wie die Statistische Physik in den Formalismus der Quantenmechanik eingebettet werden kann. Dazu beginnen wir wieder mit dem **Zustandsbegriff**.

Zustandsvektoren: In der klassischen Sicht hatten wir den Mikrozustand durch einen Vektor $\vec{X}$ im Phasenraum Γ betrachtet. Die quantenmechanische Entsprechung dazu ist ein **reiner Zustand**, der durch einen (zeitabhängigen) **Zustandsvektor** $|X\rangle$ im Hilbertraum (d.h. einem unitären Vektorraum) U_N beschrieben wird. Er wird durch eine ideale Messung als **gemeinsamer Eigenzustand eines vollständigen Satzes kommutierender Operatoren** $\{\hat{A}^{(i)},\, i = 1 \ldots Q\}$ festgelegt:

$$\hat{A}^{(i)} \, |X\rangle = A_\nu^{(i)} \, |X_\nu\rangle$$

Der Index ν steht hier für einen Satz von Quantenzahlen. Die $|X_\nu\rangle$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem. Aus diesem Zustandsvektor erhält man die Wellenfunktion ψ in verschiedenen Darstellungen, etwa in der Ortsdarstellung: $\psi_X(q,t) = \langle q | X(t) \rangle$.

Zeitliche Entwicklung: Die zeitliche Entwicklung eines Systems, klassisch durch die hamiltonschen Bewegungsgleichungen determiniert, wird in der Quantenmechanik durch die **Schrödingergleichung**

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \, |X\rangle = \hat{\mathcal{H}} \, |X\rangle$$

bestimmt, wobei $\hat{\mathcal{H}}$ der **Hamiltonoperator** oder **Hamiltonian** ist. Zu jedem ket-Vektor $|a\rangle$ gehört ein bra-Vektor $\langle a| = |a\rangle^+$, der ein Vektor im dualen Vektorraum ist.

Observable. An die Stelle klassischer Observablen $\mathcal{A}$ treten **hermitesche Operatoren** $\hat{\mathcal{A}}$ $(= \hat{\mathcal{A}}^+)$. Der **Erwartungswert** von $\hat{\mathcal{A}}$ im Zustand $|X\rangle$ ist

$$\left\langle \hat{\mathcal{A}} \right\rangle_X = \langle X|\, \hat{\mathcal{A}}\, |X\rangle \;.$$

Für hermitesche Operatoren $\hat{\mathcal{A}}$ gilt mit $|b\rangle = \hat{\mathcal{A}}|a\rangle$

$$\langle b| = |b\rangle^+ = \langle a|\, \hat{\mathcal{A}}$$

Durch Benutzung der Vollständigkeitsrelation $\sum\limits_q |q\rangle\, \langle q| = 1$ kann man den Erwartungswert z.B. in der Ortsdarstellung ausdrücken:

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{\mathcal{A}} \right\rangle_X &= \sum \langle X|q\rangle\, \langle q|\, \hat{\mathcal{A}}\, |q'\rangle\, \langle q'|X\rangle \\ &= \sum \psi_X^*(q,t)\hat{\mathcal{A}}(q,q',t)\psi_X(q',t); \end{aligned}$$

für ein kontinuierliches Spektrum geht die Summe in das entsprechende Integral über.

Die zeitliche Entwicklung des Erwartungswertes von $\hat{\mathcal{A}}$, die klassisch durch $\mathrm{d}\mathcal{A}/\mathrm{d}t = \partial\mathcal{A}/\partial t + \{\mathcal{H}, \mathcal{A}\}$ gegeben war, wird durch den Operator $\dot{\hat{\mathcal{A}}}$ beschrieben:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left\langle \hat{\mathcal{A}} \right\rangle =: \left\langle \dot{\hat{\mathcal{A}}} \right\rangle \quad \text{mit} \quad \dot{\hat{\mathcal{A}}} := \frac{\partial \hat{\mathcal{A}}}{\partial \sqcup} + \frac{\rangle}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{A}}],$$

denn

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left\langle \hat{\mathcal{A}} \right\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle X|\, \hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{A}}\, |X\rangle + \langle X|\, \frac{\partial \hat{\mathcal{A}}}{\partial t}\, |X\rangle - \frac{i}{\hbar} \langle X|\, \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{H}}\, |X\rangle$$

Der Operator $\dot{\hat{\mathcal{A}}}$ ist nicht zu verwechseln mit der Zeitableitung des Operators $\dot{\hat{\mathcal{A}}}$ im Heisenbergbild ! $[\,\hat{A}, \hat{B}\,] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ ist der Kommutator von $\hat{A},\ \hat{B}$.

In Analogie zu den Makroobservablen O_i der klassischen Physik betrachten wir jetzt **Makrooperatoren** $\hat{O}_i$. Diese sollen sich aus dem vollständigen Satz kommutierender Operatoren $\{\hat{A}^{(i)}\}$ aufbauen lassen, d.h., die $|X_\nu\rangle$ sind auch Eigenzustände der $\hat{O}_i$ $(i = 1, \ldots, m)$

$$\hat{O}_i\, |X_\nu\rangle = O_{i,\nu}\, |X_\nu\rangle$$

Allerdings seien wieder die Eigenwerte $\hat{O}_{i,\nu}$ für viele $|X_\nu\rangle$ identisch (im Rahmen einer gewissen Meßgenauigkeit), d.h.

$$O_{i,\nu} = O_{i,M} \qquad \forall \nu \in M\,,\ i = 1, \ldots, m$$

wobei M eine Sequenz von Zuständen umfaßt, die alle den gleichen Eigenwert $O_{i,M}$ haben. Wir können deshalb alle $|X_\nu\rangle$, die die gleiche Eigenwerte für die $\hat{O}_i$ liefern, zu einem Unterraum U_M des Hilbertsraums zusammenfassen. Alle diese $|X_\nu\rangle$ sind auch Eigenzustände des Indikators $\hat{J}_M$

$$\hat{J}_M\,|X_\nu\rangle = J_M\,|X_\nu\rangle\,, \qquad J_M = \begin{cases} 1 & : \quad \nu \in M \\ 0 & : \quad \text{sonst} \end{cases}$$

Eine einfache Darstellung von $\hat{J}_M$ ist durch

$$\hat{J}_M = \sum_{\nu\in M} |X_\nu\rangle\,\langle X_\nu|$$

gegeben. Die Indikatoroperatoren sind hermitesche **Projektionsoperatoren**, es gilt also

$$\hat{J}_M^2 = \hat{J}_M\,.$$

Ihre Eigenwerte sind Null oder Eins. Desweiteren gilt

$$\sum_M \hat{J}_M = \hat{1} \qquad \hat{J_M}\hat{J_{M'}} = \delta_{MM'}\hat{J_M}$$

Ein Makrozustand M wird also durch alle Zustandsvektoren $|X\rangle$ mit der Eigenschaft $\hat{J}_M\,|X\rangle = |X\rangle$ gebildet. Auf diese Weise zerlegt man den Hilbertraum in disjunkte Subvolumina U_M die von allen $|X\rangle$ mit $\hat{J_M}\,|X\rangle = |X\rangle$ aufgespannt werden. Ein beliebiger Vektor $|Y\rangle$ im Hilbertraum läßt sich also in der Form

$$|Y\rangle = \sum_M \hat{J_M}\,|Y\rangle = \sum_M \sum_{\nu\in M} \big|X_\nu\big\rangle\big\langle X_\nu\big|Y\big\rangle = \sum_\nu \big|X_\nu\big\rangle\big\langle X_\nu\big|Y\big\rangle$$

zerlegen. Für einen Operator $\hat{O}$, der zu einer Makroobservablen O gehört, sind die Vektoren $\hat{J_M}\,|X\rangle$ Eigenvektoren zum Eigenwert O_M, dem Wert der Observablen im Makrozustand M:

$$\hat{O}\hat{J}_M\,|X\rangle = O_M\hat{J}_M\,|X\rangle\,.$$

In Analogie zur klassischen Berechnung können wir $W(M)$ über $W(M) = \sum_{\nu\in M} 1 = \sum_{\nu\in M}\big\langle X_\nu\big|X_\nu\big\rangle = \mathrm{Sp}\,\hat{J}_M$ bestimmen. Die $|X\rangle_\nu$ seien hier und später unsymmetrisierte Zustandsvektoren. Damit könnten wir als quantenmechanische Definition der Boltzmann–Entropie des Makrozustands M die Relation

$$S_B(M) = k_B \ln W(M) = k_B \ln\big(\mathrm{Sp}\,\hat{J}_M\big)$$

versuchen.

Wir betrachten als Beispiel hier den Fall, daß der mikroskopische Zustand des Systems vollständig durch die Angabe des Energieeigenwerts $A_\nu \equiv E_\nu$ $(Q = 1)$ gegeben ist. Als Makroobservable betrachten wir ebenfalls die Energie, die sind aber mit

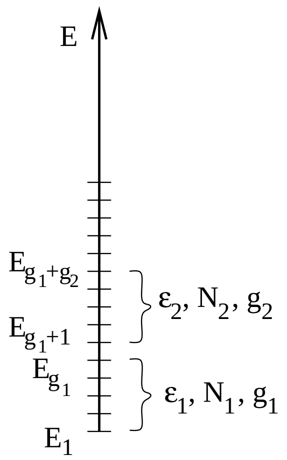


Abbildung 2-9:

einer gewissen Unschärfe ΔE gemessen, so daß die Makroniveaus durch $O_M = \varepsilon_i$ charakterisiert werden.

Für den Fall, daß die Teilchen **nicht unterscheidbar** sind, aber **jeder Mikrozustand ist beliebig oft besetzbar ist** (**Bosonen**), dann ist die Zahl der Mikrozustände zu einem Makrozustand

$$W(M) = \prod_{i=1}^{m} \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)! N_i!} = \prod_{i=1}^{m} \binom{g_i + N_i - 1}{N_i}$$

Der Faktor $\binom{g_i+N_i-1}{N_i}$ gibt die Zahl der Möglichkeiten an, N_i Teilchen auf g_i Zustände zu verteilen, wobei jeder Zustand beliebig oft besetzt werden kann. Es ist hierbei zweckmäßig, sich die g_i Zustände durch $(g_i - 1)$ Wände abgetrennt vorzustellen, zu denen noch die N_i Teilchen hinzukommen. Insgesamt gibt es $(g_i + N_i - 1)!$ Möglichkeiten der Anordnung für die Wände und Teilchen, damit sind die Zustände (zwischen den Wänden) $0, 1, 2, \ldots, N_i$ mal besetzt. Da Teilchen und Wände nicht unterscheidbar sind, muß man noch durch $N_i!$ und $(g_i - 1)!$ dividieren.

Eine Maximierung von $W(M)$ unter Teilchen- und Energieerhaltung gibt die **Bose-Einstein-Verteilung** (Übung)

$$\boxed{\frac{\tilde{N}_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) - 1}}$$

Für **nicht unterscheidbare Teilchen**, die einen **Mikrozustand nur 0- oder 1-mal besetzen können** (**Fermionen**), folgt

$$W(M) = \prod_{i=1}^{m} \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} = \prod_{i=1}^{m} \binom{g_i}{N_i}$$

(man wählt N_i Zustände aus g_i Zuständen aus und besetzt diese mit einem Teilchen.) Hieraus folgt die **Fermi-Dirac-Verteilung**

$$\boxed{\frac{\tilde{N}_i}{g_i} = \frac{1}{\exp\left(\alpha + \beta\varepsilon_i\right) + 1}}$$

α und β sind wieder aus den Nebenbedingungen zu bestimmen.
Eine zusätzliche Komplikation tritt aber in der Quantenmechanik dadurch auf, daß man bei Systemen identischer Teilchen neben dem Hamiltonian auch noch die **Symmetrie der Wellenfunktion** (symmetrisch gegen Teilchenvertauschung bei Bosonen, antisymmetrisch bei Fermionen) angeben muß. D.h. nicht alle Zustände des Hilbertraums sind tatsächlich erlaubt. Für ein System identischer Teilchen (um das handelt sich im Regelfall) dürfen wir daher bei der Spurbildung in (**??**) tatsächlich nur über Zustände summieren, die entweder völlig symmetrisch (für Bosonen) oder völlig antisymmetrisch (für Fermionen) sind. Wir werden diese (normierten) Zustände mit $\left|\tilde{X}_\nu\right\rangle_\pm$ bezeichnen und Sp mit dem Index $\pm$ versehen. D.h. die richtige Formel für die quantenmechanische Boltzmann–Entropie ist

$$\boxed{\boxed{S_B(M) = k_B \ln W_\pm(M) = k_B \ln \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_\pm \hat{J}_M)\,.}} \tag{2.4}$$

Im Folgenden leiten wir einen Ausdruck für die Boltzmann–Entropie (**??**) her, bei dem es egal ist, mit welchem vollständigen Funktionensatz ((anti–)symmetrisch oder nicht) wir die Spur bilden.
Wir führen dazu symmetrisierende (antisymmetrisierende) Operatoren $\hat{J}_+$ ($\hat{J}_-$) ein, die auf alle **Teilchenkoordinaten** wirken.

$$\hat{J}_\pm = \frac{1}{N!}\sum_P (\pm 1)^P \hat{P}$$

wobei der Operator $\hat{P}$ die Teilchenkoordinaten permutiert. Die $\hat{J}_\pm$ sind ebenfalls Projektionsoperatoren, denn es gilt

$$\hat{J}_\pm^2 = \hat{J}_\pm, \quad \hat{J}_+\hat{J}_- = 0\,.$$

Zustände $\hat{J}_\pm\,|X\rangle = |X\rangle_\pm$ sind vollkommen symmetrisch bzw. antisymmetrisch gegenüber Vertauschung der Teilchenkoordinaten. Als Beispiel betrachten wir ein Paar ($N = 2$) spinloser Bosonen (Fermionen), deren unsymmetrisierte Wellenfunktion (d.h. die Lösung des Schrödingerproblems) $\psi(\underline{q}_1, \underline{q}_2)$ sei. Die Wellenfunktion $\psi_\chi(\underline{q}_1, \underline{q}_2)$ mit dem richtigen Symmetrieverhalten ist

$$\psi_\pm(\underline{q}_1, \underline{q}_2) = \frac{1}{2!}\sum_p (\pm 1)^p \hat{P}\psi(\underline{q}_1, \underline{q}_2) = \frac{1}{2}\left[\psi(\underline{q}_1, \underline{q}_2) \pm \psi(\underline{q}_2, \underline{q}_1)\right]\,.$$

$\hat{P}$ kommutiert mit jeder Observablen $\hat{O}_i$ und natürlich mit $\hat{\mathcal{H}}$.

Insbesondere kommutiert $J_\pm$ mit der Observablen $\hat{J}_M$. Man muß aber darauf hinweisen, daß **im allgemeinen Fall** $N > 2$ der N-Teilchen Hilbertraum neben den Zuständen $|X\rangle_\pm$ auch noch Zustände $\hat{J}_R\,|X\rangle$ enthält, die ein komplizierteres Verhalten bei der Vertauschung von Teilchenkoordinaten haben. Es gilt deshalb

$$\hat{J}_+ + \hat{J}_- + \hat{J}_R = \hat{1}$$

und

$$\hat{J}_+\hat{J}_R = \hat{J}_R\hat{J}_+ = \hat{J}_R\hat{J}_- = \hat{J}_-\hat{J}_R = 0\,.$$

Der N-Teilchen-Hilbertraum U_N zerfällt deshalb in orthogonale Anteile U_+, U_- und U_R

$$U_N = U_+ \oplus U_- \oplus U_R\,.$$

In jedem dieser Unterräume können wir ein vollständiges Orthonormalsystem (VONS) als Basis wählen.

Bei der Berechnung von Erwartungswerten oder der Spur dürfen wir, wie bereeits mehrfach gesagt, natürlich nur symmetrische Zustände bei den Bosonen oder antisymmetrische Zustände bei den Fermionen betrachten. Wir können dies aber automatisch durch die vorsorgliche Verwendung des Operators $\hat{J}_\pm$ berücksichtigen. Wir zeigen jetzt, daß wir

$$\mathrm{Sp}_\pm(\hat{A}) = \sum_\nu \;{}_\pm\big\langle X_\nu\big|\hat{A}\big|X_\nu\big\rangle_\pm = \sum_\nu \langle X_\nu|\,\hat{J}_\pm\hat{A}\,|X_\nu\rangle = \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_\pm\hat{A})$$

schreiben können, wobei $\hat{A}$ ein beliebiger (aber gegen die Vertauschung von Teilchenkoordinaten symmetrischer) Operator ist. Die Summe $\sum_\nu$ geht jeweils nur über wirklich verschiedenen Zustände $|X_\nu\rangle$ bzw. $\left|\tilde{X}_\nu\right\rangle$. Für $W(M)$ ist $\hat{A} = \hat{J}_M$, bei der Berechnung eines quantenmechanischen Erwartungswertes einer Observablen $\hat{O}$ ist $\hat{A} = \hat{\rho}\hat{O}$, wobei $\hat{\rho}$ der Dichteoperator ist (vergleiche QM).

Da die Spur unabhängig vom gewählten vollständigen Funktionensystem ist, benutzen wir als Zustände $|X_\nu\rangle$ unsymmetrisierten Produktzustände von Einteilchenzuständen (α steht hier für einen Satz von Quantenzahlen, der das Einteilchenproblem vollständig beschreibt)

$$|x_\alpha\rangle^{(a)} \equiv |\alpha\rangle^{(a)}\;, \quad a = 1, 2, \ldots, N\,, \quad \alpha = 1, 2, \ldots\,,$$

d.h. wir betrachten die $|X_\nu\rangle$ eines wechselwirkungsfreien Systems.

Die Einteilchenzustände seien vollständig und orthonormiert (wir lassen den Teilchenindex a hier weg):

$$\hat{x}_\alpha\,|\alpha\rangle = x_\alpha\,|\alpha\rangle\;, \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}\,, \quad \sum_\alpha |\alpha\rangle\,\langle\alpha| = \hat{1}\,.$$

$|X_\nu\rangle$ ist dann durch ($\nu = \{\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N\}$) das Produkt der Einteilchenzustände

$$|X_\nu\rangle = |\nu_1\rangle^{(1)} |\nu_2\rangle^{(2)} \ldots |\nu_N\rangle^{(N)}$$

gegeben. $|\nu_a\rangle^{(a)}$ ist der Zustandsvektor des Teilchens a, das sich im Zustand ν_a befindet.

Durch Anwendung von $\hat{J}_\pm$ auf $|X_\nu\rangle$ erhalten wir die (anti–)symmetrischen Vektoren

$$\left|\tilde{X}_\nu\right\rangle_\pm = \hat{J}_\pm |X_\nu\rangle = \frac{1}{N!}\sum_P (\pm 1)^P \hat{P} |\nu_1\rangle^{(1)} |\nu_2\rangle^{(2)} \ldots |\nu_N\rangle^{(N)} = |\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N\rangle_\pm \ ,$$

die allerdings noch nicht normiert sind. $\hat{P}$ ist der Permutationsoperator, der auf die Koordinaten der Teilchen wirkt:

$$\hat{P} |\nu_1\rangle^{(1)} |\nu_2\rangle^{(2)} \ldots |\nu_N\rangle^{(N)} = |\nu_1\rangle^{(P1)} |\nu_2\rangle^{(P2)} \ldots |\nu_N\rangle^{(PN)} \ ,$$

wobei $(P1, P2, \ldots, PN)$ eine Permutation des Satzes $(1, \ldots, N)$ bedeutet. Der Zustand $\left|\tilde{X}_\nu\right\rangle_\pm$ ist damit vollständig durch die Besetzungszahlen n_α der Einteilchenzustande $|x_\alpha\rangle$ charakterisiert. Wir können statt die Teilchenkoordinaten zu permutieren auch die Quantenzahlen permutieren

$$|\nu_a\rangle^{(a)} |\nu_b\rangle^{(b)} \to |\nu_a\rangle^{(b)} |\nu_b\rangle^{(a)} = |\nu_b\rangle^{(a)} |\nu_a\rangle^{(b)}$$

oder allgemein

$$\left|\tilde{X}_\nu\right\rangle_\pm = \frac{1}{N!}\sum_P (\pm 1)^P |P\nu_1\rangle^{(1)} |P\nu_2\rangle^{(2)} \ldots |\nu_N\rangle^{(N)}$$

Dabei wird über **alle** Permutationen des Satzes $\{\nu_1 \ldots \nu_N\}$ summiert, und **nicht** nur über solche, die die Zahlenreihe $\nu_1, \nu_2, \ldots$ wirklich ändern.

Ein Beispiel: Sei $N = 3$ und $(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = (1, 1, 2)$, dann ist die Summe über P über alle $3! = 6$ Permutationen

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3)\ (\nu_2, \nu_1, \nu_3)\ (\nu_2, \nu_3, \nu_1)\ (\nu_1, \nu_3, \nu_2)\ (\nu_3, \nu_2, \nu_1)\ (\nu_3, \nu_1, \nu_2)$$

$$\text{d. h.} \quad (1, 1, 2)\ (1, 1, 2)\ (1, 2, 1)\ (1, 2, 1)\ (2, 1, 1)\ (2, 1, 1)$$

zu erstrecken, von denen nur $3 = 3!/2!1!$ voneinander verschieden sind.

Zunächst bemerken wir, daß die neuen Zustände $|X_\nu\rangle_\pm$ **noch nicht auf Eins normiert sind**. Es gilt

$$\langle X_\nu | X_{\nu'}\rangle = \delta_{\nu_1\nu'_1}\delta_{\nu_2\nu'_2} \ldots \delta_{\nu_N\nu'_N}$$

und daher

$$\begin{aligned} &{}_\pm\big\langle \tilde{X}_\nu \big| \tilde{X}_{\nu'}\big\rangle_\pm = \big\langle X_\nu \big| \hat{J}^2_\pm \big| X_{\nu'}\big\rangle = \big\langle X_\nu \big| \hat{J}_\pm \big| X_{\nu'}\big\rangle \\ = &\frac{1}{N!}\sum_P \ {}^{(1)}\big\langle \nu_1 \big| \ {}^{(2)}\big\langle \nu_2 \big| \ldots \ {}^{(N)}\big\langle \nu_N \big| (\pm 1)^P \big| P\nu'_1\big\rangle^{(1)} \big| P\nu'_2\big\rangle^{(2)} \ldots \big| P\nu'_N\big\rangle^{(N)} \end{aligned}$$

Hier haben wir $\hat{J}_{\pm}^{\dagger} = \hat{J}_{\pm}$ sowie $\hat{J}_{\pm}^{2} = \hat{J}_{\pm}$ benutzt.

Da $|\alpha\rangle$ eine orthonormierte Basis ist, gilt daher für die rechte Seite

$$_{\pm}\big\langle \tilde{X}_{\nu} \big| \tilde{X}_{\nu'} \big\rangle_{\pm} = \frac{1}{N!} \sum_{P} \prod_{i=1}^{N} \delta_{\nu_i, P\nu_i'} (\pm 1)^{P} \,. \tag{2.5}$$

Bei **Fermionen**, bei denen jeder Zustand nur einmal besetzt ist, folgt daher für den Fall, daß der Satz $\nu = \{\nu_1 \ldots \nu_N\}$ eine Permutation P von $\nu' = \{\nu_1', \ldots, \nu_N'\}$ ist

$$_{-}\big\langle \tilde{X}_{\nu} \big| \tilde{X}_{\nu'} \big\rangle_{-} = (-1)^{P} \frac{1}{N!} \,.$$

Nur diese eine Permutation gibt in der Summe (2.5) einen von Null verschiedenen Beitrag. Normierte Funktionen sind daher die Vektoren $\big|X_{\nu}\big\rangle_{-} = \sqrt{N!}\big|\tilde{X}_{\nu}\big\rangle_{-}$. Wir können diese normierten Zustände auch in der Form

$$\big|X_{\nu}\big\rangle_{-} = \big|n_1, n_2, \ldots, n_{\rho}, \ldots\big\rangle_{-}$$

schreiben, wobei die $n_{\rho} = 0, 1$ die Besetzungszahl des Einteilchenzustands $|x_{\rho}\rangle$ angeben. In der Klammer $\big|\big\rangle$ stehen jetzt so viele Besetzungszahlen n_{ρ} wie es Einteilchenzustände gibt, das können auch unendlich viele sein. Es gilt aber $\sum\limits_{\rho=1}^{\infty} n_{\rho} = N$. Da nur die Einteilchenzustände $\big|\nu_1\big\rangle, \big|\nu_2\big\rangle, \ldots, \big|\nu_N\big\rangle$ den Zustandsvektor $\big|X_{\nu}\big\rangle$ bilden, sind dementsprechend $n_{\nu_1} = n_{\nu_2} = \ldots = n_{\nu_N} = 1$, alle anderen n_{ρ} sind gleich Null.

Bei **Bosonen** folgt analog aus (2.5)

$$_{+}\Big\langle \tilde{X}_{\nu} | \tilde{X}_{\nu} \Big\rangle_{+} = \sum_{P} \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \delta_{\nu_i, P\nu_i} = \frac{1}{N!} \prod_{\nu=1}^{\infty} n_{\nu}!$$

wenn sich $n_{\rho_i} (= 0, 1, 2, \ldots)$ Teilchen im Zustand ρ_i befinden (0!=1). Es ist wieder wichtig zu betonen, daß bei der Summe über P alle $N!$ Permutationen der $\nu_1 \ldots \nu_N$ erfaßt werden, d.h. auch solche, die durch Vertauschung gleicher ν_i auseinander hervorgehen. Die normierten Zustände sind deshalb

$$\big|X_{\nu}\big\rangle_{+} = \sqrt{\frac{N!}{n_{\nu_1}! \ldots n_{\nu_p}!}} \cdot \big|\tilde{X}_{\nu}\big\rangle_{+} = \big|n_1, n_2, \ldots, n_{\rho} \ldots\big\rangle_{+}$$

mit $n_{\rho} = 0, 1, 2, \ldots$ und $\sum\limits_{\nu=1}^{\infty} n_{\nu} = N$, ν_p ist der höchste besetzte Zustand. Diese Formel gilt übrigens auch für Fermionen wenn man berücksichtigt, daß für diese $n_{\rho} = 0, 1$ gilt.

Wir kehren jetzt zur Berechnung der **Spur** von Operatoren der Form $\hat{J}_{\pm}\hat{A}$ zurück. Dabei benutzen wir $[\hat{J}_{\pm}, \hat{A}]_{-} = 0$, da physikalisch sinnvolle Observable $\mathcal{A}(\hat{x}^{(1)} \ldots \hat{x}^{(N)})$ wieder mit dem Permutationsoperator $\hat{P}$ kommutieren müssen (da der Wert einer Observablen nicht davon abhängen darf, welches Teilchen sich in welchem Zustand befindet).

$$\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{\pm}\hat{\mathcal{A}}) = \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{\pm}^{2}\hat{A}) = \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{\pm}\hat{A}J_{\pm}) = \sum_{\nu_1,\ldots\nu_N} {}_{\pm}\big\langle X_\nu \big| \hat{A} \big| X_\nu \big\rangle_{\pm}$$

Wir beginnen wieder mit **Fermionen** und zerlegen die Summe über $\nu_1, \nu_2, \ldots$ in $N!$ **gleiche** Beiträge mit einer jeweils anderen Schachtelung der ν_i:
$\nu_1 < \nu_2 < \nu_3 \ldots < \nu_N, \quad \nu_2 < \nu_1 < \nu_3 \ldots < \nu_N, \quad \nu_2 < \nu_3 < \nu_1 \ldots < \nu_N$ usw..

$$\begin{aligned}
\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{-}\hat{A}) &= \sum_{\nu_1<\nu_2<\ldots<\nu_N} N! \;\; {}_{-}\big\langle X_\nu \big| \hat{A} \big| X_\nu \big\rangle_{-} \\
&= {\sum_{\{n_\nu\}}}' \; {}_{-}\big\langle n_1, n_2, \ldots \big| \hat{A} \big| n_1, n_2, \ldots \big\rangle_{-} \equiv \mathrm{Sp}_{-}(\hat{A})\,,
\end{aligned}$$

wobei die Summe ${\sum_{\{n_\nu\}}}'$ die Nebenbedingung $\sum_{\rho=1}^{\infty} n_\rho = N$ berücksichtigt. Wir können also in einem System N identischer Fermionen die Spur einer Observablen $\hat{A}$ ganz allgemein dadurch berechnen, daß wir die $\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{-}\hat{A})$ bilden. Da $\hat{J}_{-}\,|X_\nu\rangle_{-} = |X_\nu\rangle_{-}$ gilt, bleibt das Resultat auch gleich, wenn wir die $\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{-}\hat{A})$ mit dem Satz der total antisymmetrischen und normierten Funktionen bilden, d.h.

$$\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{-}\hat{A}) \equiv \mathrm{Sp}_{-}(\hat{A}) = \mathrm{Sp}_{-}(\hat{J}_{-}\hat{A})\,.$$

Als Beispiel betrachten wir jetzt das **ideale Fermigas**. $W(M) = \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{-}\hat{J}_M)$ mit $\hat{J}_M = \sum_{\mu\in M} |X_\mu\rangle\,\langle X_\mu|$, wobei die $|X_\mu\rangle$ Produktzustände von Einteilchenzuständen sind, $\mu = (\mu_1, \mu_2, \ldots \mu_N)$. Dann wird

$$\begin{aligned}
W(M) &= \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{-}\hat{J}_M) = \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_{-}\hat{J}_{-}\hat{J}_M\hat{J}_{-}\hat{J}_{-}) \\
&= \sum_{\nu_1<\nu_2<\ldots} {}_{-}\big\langle \tilde{X}_\nu \big| \sum_{\mu_1<\mu_2<\ldots<\mu} \big| \tilde{X}_\mu \big\rangle_{-} \;\; {}_{-}\big\langle \tilde{X}_\mu \big| \tilde{X}_\nu \big\rangle_{-} \\
&= {\sum_{\{n_\nu\}}}' \; {}_{-}\big\langle n_1, n_2, \ldots \big| {\sum_{\{n'_\mu\}}}'' \big| n'_1, n'_2, \ldots \big\rangle_{-} \;\; {}_{-}\big\langle n'_1, n'_2 \ldots \big| \times \big| n_1, n_2, \ldots \big\rangle_{-}\,,
\end{aligned}$$

wobei ${\sum_{\{n'_\mu\}}}''$ die Summe über alle Zustände **in M** unter der Nebenbedingung $\sum n_\rho = N$ bedeutet. Damit wird

$$W(M) = {\sum_{\{n_\nu\}}}' {\sum_{\{n'_\mu\}}}'' \prod_{\alpha=1}^{\infty} \delta_{n_\alpha, n'_\alpha} = {\sum_{\{n'_\mu\}}}'' 1\,.$$

Wir wollen jetzt als Beispiel den früher betrachteten Fall behandeln, bei dem ein Makrozustand durch die Zahl N_i der Teilchen auf dem Energieniveau ε_i charakterisiert ist, wobei dieses g_i-fach entartet ist (d.h. $E_1 = E_2 = \ldots = E_{g_1} = \varepsilon_1$,

$E_{g_1+1} = E_{g_1+2} = \ldots = E_{g_1+g_2} = \varepsilon_2$, etc.). Dann gilt mit $\alpha_i = g_1 + g_2 + \ldots + g_{i-1}$

$$
\begin{aligned}
W(M) &= \sum_{\nu \in M}{}' \; {}_-\big\langle \ldots n_\rho, \ldots, n_1 \big|\big| n_1, \ldots, n_\rho, \ldots \big\rangle_- \\
&= \sum_{\{n_\mu\}}{}'' 1 = \prod_{i=1}^{m} \left(\sum_{n_{\alpha_i}=0}^{1} \cdots \sum_{n_{\alpha_i+g_i}=0}^{1} \delta_{n_{\alpha_i}+n_{\alpha_i+1}+\ldots+n_{\alpha_i+g_i}, N_i} \right) \\
&= \prod_{i=1}^{m} \binom{g_i}{N_i} \Big|_{\sum\limits_{i=1}^{m} N_i = N}
\end{aligned}
$$

Bei **Bosonen** gilt analog

$$
\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_+ \hat{A}) = \sum_{\nu_1,\nu_2,\ldots} {}_+\big\langle X_\nu \big| \hat{A} \big| X_\nu \big\rangle_+ = \sum_{\nu_1 \ldots \nu_N} {}_+\big\langle \tilde{X}_\nu \big| \hat{A} \big| \tilde{X}_\nu \big\rangle_+ \frac{n_{\nu_1}! \ldots n_{\nu_N}!}{N!}
$$

Zu jedem Zustand $\big|\tilde{X}_\nu\big\rangle_+ = (n_{\nu_1}! \ldots n_{\nu_N}!/N!)^{1/2} \big|X_\nu\big\rangle_+$ gehören in der Summe $\sum\limits_{\nu_1 \ldots \nu_N}$ $(N!/\prod\limits_\nu n_\nu!)$ Sätze $(\nu_1 \ldots \nu_N)$, die gleichen Besetzungszahlen n_ν entsprechen. Damit wird

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_+ \hat{A}) &= \sum_{\nu_1 \leq \nu_2 \leq \ldots \nu_N} {}_+\big\langle X_\nu \big| \hat{A} \big| X_\nu \big\rangle_+ = \sum_{\{n_\nu\}} {}_+\big\langle n_1, n_2, \ldots \big| \hat{A} \big| n_1, n_2, \ldots \big\rangle_+ \\
&\equiv \mathrm{Sp}_+(\hat{A}) = \mathrm{Sp}_+(\hat{J}_+ \hat{A})\,.
\end{aligned}
$$

Analog zu den Fermionen erhält man dann für ein wechselwirkungsfreies Gas

$$
\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_- \hat{J}_M) = \sum_{\{n_\mu\}}{}'' 1 = \prod_i \binom{g_i + N_i - 1}{N_i} \Big|_{\sum N_i = N}
$$

Zusammenfassend für ein System identischer Bosonen und Fermionen können wir also das statistische Gewicht $W(M)$ des Makrozustand M als

$$
\boxed{W_\pm(M) = \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_\pm \hat{J}_M) = \mathrm{Sp}_\pm(\hat{J}_M)}
$$

schreiben. Damit erhalten wir für die Boltzmann–Entropie im Makrozustand M

$$
\boxed{\boxed{S_B(M) = k_B \ln \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_\pm \hat{J}_M)\,.}}
$$

2.6 Die Temperatur, Anschluß an die Thermodynamik

Wir betrachten jetzt n Systeme, die sich zunächst separat im **thermischen Gleichgewicht** befinden, d.h. jedes System ist bei vorgegebener Teilchenzahl $N^{(i)}$ und Energie $E^{(i)}$ im Zustand maximaler Entropie. Wir bringen jetzt die Systeme in wechselseitigen Kontakt, so daß sie **Energie**, aber keine Teilchen **austauschen können**. Das Gesamtsystem wird dann wieder in das thermische Gleichgewicht, d.h. in den Zustand maximaler Gesamtentropie übergehen. Die Energie der Subsysteme ist dann $\tilde{E}^{(i)}$, wobei Energieerhaltung gilt: [3].

$$\sum_{i=1}^{n} E^{(i)} = \sum_{i=1}^{n} \tilde{E}^{(i)} = E = const\ . \tag{2.6}$$

Wir suchen nun das Maximum der Gesamtentropie

$$S_B(E^{(1)}, E^{(2)}, \cdots, E^{(n)}) = \sum_{i=1}^{n} S_B^{(i)}(E^{(i)})$$

unter der Nebenbedingung (2.6), die wir wieder mit der Methode des Lagrange-Parameters berücksichtigen.

$$\begin{aligned} &S_B(\tilde{E}^{(1)} + \Delta E^{(1)}, \tilde{E}^{(2)} + \Delta E^{(2)}, \cdots) - S_B(\tilde{E}^{(1)}, \tilde{E}^{(2)}, \cdots) - k_B\beta \sum_i \Delta E^{(i)} \\ &= \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial S_B^{(i)}(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}} \bigg|_{E^{(i)}=\tilde{E}^{(i)}} - k_B\beta \right) \Delta E^{(i)} + O\big((\Delta E^{(i)})^2\big)\ . \end{aligned}$$

Damit die Entropie ein Maximum ist, muß

$$\frac{\partial S_B^{(i)}(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}} \bigg|_{E^{(i)}=\tilde{E}^{(i)}} = k_B\beta \qquad \forall i$$

gelten, d.h. die Ableitungen $\partial S_B^{(i)}(E^{(i)})/\partial E^{(i)}$ sind im Gleichgewicht für alle Systeme gleich. Es empfielt sich, dafür eine separate Größe, die **Temperatur** T einzuführen:

$$\boxed{\frac{\partial S_B(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}} = \frac{1}{T} = k_B\beta}$$

Alle Systeme im thermischen Gleichgewicht haben die gleiche Temperatur.

Da bei den Betrachtungen in 2.2 zur Herleitung der Gleichgewichtsverteilungen idealer Gase $k_B\Phi\{N^{(i)}\}$ bis auf additive Konstanten gerade die Boltzmann-Entropie

[3] Streng genommen führt das Einschalten einer Wechselwirkung zwischen den Systemen i und j zu einer zusätzlichen Wechselwirkungsenergie E_{ij}, von der wir aber annehmen wollen, daß diese klein ist. Bei kurzreichweitiger Wechselwirkung sind $E^{(i)}$ bzw. $\tilde{E}^{(i)}$ von der Ordnung $N^{(i)}$ während $E_{(ij)}$ von der Ordnung $N^{2/3}$ ist. Im thermodynamischen Limes ist $E_{(ij)}$ also vernachlässigbar

war, ist klar, daß der Lagrange-Multiplikator in beiden Fällen die gleiche Bedeutung hat, d.h. $(k_B\beta)^{-1}$ in 2.4 entspricht auch der Temperatur. Für freie Teilchen gilt demnach $E/N = \frac{3}{2}k_BT$.

Natürlich hätte man die Gleichheit der Ableitungen $\frac{\partial S_B(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}}$ für Systeme im Gleichgewicht auch ohne die Methode der Lagrange-Multiplikatoren erhalten. Man muß dann nur die Energieerhaltung direkt berücksichtigen

$$
\begin{aligned}
&S_B(\tilde{E}^{(1)} + \Delta E^{(1)}, \tilde{E}^{(2)} + \Delta E^{(2)}, \cdots) - S_B(\tilde{E}^{(1)}, \tilde{E}^{(2)}, \cdots) = \\
&\sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial S_B^{(i)}(E^{(i)})}{\partial E^{(i)}}\bigg|_{E^{(i)}=\tilde{E}^{(i)}} \Delta E^{(i)} - \frac{\partial S_B^{(n)}(E^{(n)})}{\partial E^{(n)}}\bigg|_{E^{(n)}=\tilde{E}^{(n)}} (\Delta E^{(1)} + \cdots + \Delta E^{(n-1)}) \\
&\Rightarrow \frac{\partial S_B^{(i)}(\tilde{E}^{(i)})}{\partial \tilde{E}^{(i)}} = \frac{\partial S_B^{(n)}(\tilde{E}^{(n)})}{\partial \tilde{E}^{(n)}} \qquad i = 1 \cdots n-1
\end{aligned}
$$

Sind die **Körper noch nicht im wechselseitigen Gleichgewicht**, dann folgt für die zeitliche Entwicklung der Entropie

$$
\frac{\mathrm{d}S_B}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathrm{d}S_B^{(i)}}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial S_B^{(i)}}{\partial E^{(i)}} \frac{\mathrm{d}E^{(i)}}{\mathrm{d}t}
$$

Betrachten wir z.B. zwei Körper, so gilt wegen $\mathrm{d}E^{(1)}/\mathrm{d}t = -\mathrm{d}E^{(2)}/\mathrm{d}t$ und damit

$$
\frac{\mathrm{d}S_B}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}S_B^{(1)}}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}S_B^{(2)}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial S_B^{(1)}}{\partial E^{(1)}} - \frac{\partial S_B^{(2)}}{\partial E^{(2)}}\right) \frac{\mathrm{d}E^{(1)}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \frac{\mathrm{d}E^{(1)}}{\mathrm{d}t} \geq 0\,.
$$

Es folgt daher:

$$
\begin{aligned}
T_1 > T_2\,, \qquad & \frac{\mathrm{d}E^{(1)}}{\mathrm{d}t} \leq 0 \\
T_1 < T_2\,, \qquad & \frac{\mathrm{d}E^{(1)}}{\mathrm{d}t} \geq 0\,,
\end{aligned}
$$

d.h. die Energie geht vom Körper höherer Temperatur zu dem niederer Temperatur über.

Da wir hierbei keine Änderung von Systemparametern vornehmen, nennen wir die ausgetauschte Energie die **"Wärmeenergie"** Q oder kurz **Wärme**. Für infinitesimale Änderungen gilt offenbar für jedes der beiden Systeme ($\mathrm{d}S_B^{(1)} = \frac{1}{T_1}\mathrm{d}E_1$ und $\mathrm{d}S_B^{(2)} = \frac{1}{T_2}\mathrm{d}E_2$)

$$
\mathrm{d}E = \mathrm{d}Q = T\mathrm{d}S\,.
$$

Hierbei hatten wir vorausgesetzt, daß jeder Körper für sich schon im Gleichgewicht war. Ist dies nicht der Fall, wird die Entropieänderung nicht allein durch $\mathrm{d}Q$ beschrieben, es gilt dann

$$
T\mathrm{d}S > \mathrm{d}Q\,.
$$

Als nächstes können wir den Austausch von Teilchen zulassen, so wie wir etwa den **Teilchenaustausch** zwischen Zellen des μ-Raumes zugelassen hatten.

Die Entropie ist jetzt zusätzlich eine Funktion der Teilchenzahl $N^{(i)}$. Entwickeln wir die Entropie wieder um die Gleichgewichtskonfiguration $\tilde{E}^{(i)},\ \tilde{N}^{(i)}$, wobei wir die zusätzliche Nebenbedingung

$$\sum_{i=1}^{n} N^{(i)} = \sum_{i=1}^{n} \tilde{N}^{(i)} = N = const$$

mit dem Lagrange-Multiplikator $-\alpha k_B$ berücksichtigen, dann erhalten wir

$$S_B\{\tilde{E}^{(i)} + \Delta E^{(i)}, \tilde{N}^{(i)} + \Delta N^{(i)}\} - S_B\{\tilde{E}^{(i)}, \tilde{N}^{(i)}\} - k_B\beta \sum_{i=1}^{n} \Delta E^{(i)} - k_B\alpha \sum_{i=1}^{n} \Delta N^{(i)} =$$

$$\sum_{i=1}^{n} \left\{ \left(\left.\frac{\partial S_B^{(i)}(E^{(i)}, \tilde{N}^{(i)})}{\partial E^{(i)}}\right|_{E_i=\tilde{E}^{(i)}} - k_B\beta \right) \Delta E^{(i)} + \left(\left.\frac{\partial S_B^{(i)}(\tilde{E}^{(i)}, N^{(i)})}{\partial N^{(i)}}\right|_{N^{(i)}=\tilde{N}^{(i)}} - k_B\alpha \right) \Delta N^{(i)} \right\}$$
$$+ O(\Delta N^{(i)^2}, \Delta E^{(i)^2}, \Delta E^{(i)} \cdot \Delta N^{(i)}) \,.$$

Offenbar folgt neben der Gleichheit der Temperatur $\frac{1}{T} = k_B\beta$ jetzt auch die Gleichheit von

$$\left.\frac{\partial S_B^{(i)}(\tilde{E}^{(i)}, N^{(i)})}{\partial N^{(i)}}\right|_{N^{(i)}=\tilde{N}^{(i)}} = k_B\alpha = -\frac{\mu}{T}$$

wobei μ das sogenannte **chemische Potential** ist. **Im Gleichgewicht sind also die chemischen Potentiale der Systeme gleich**.

Wir können diese Betrachtungen leicht auf den Austausch anderer extensiver Größen, für die ein Erhaltungssatz gilt, erweitern. Betrachten wir z.B. einen abgeschlossenen Zylinder, der durch eine bewegliche Trennwand in zwei Kammern unterteilt ist. Durch die Trennwand sei Energie – aber kein Teilchenaustausch – möglich. Für Volumina $V^{(1)},\ V^{(2)}$ der Kammern gilt $V^{(1)} + V^{(2)} = V = \text{const}$.. Eine vollkommen zu den obigen Fällen analoge Rechnung liefert dann

$$\frac{\partial S_B^{(1)}(\tilde{E}^{(1)}, V^{(1)})}{\partial V^{(1)}} = \frac{\partial S_B^{(2)}(\tilde{E}^{(2)}, V^{(2)})}{\partial V^{(2)}} \equiv \frac{P}{T}$$

wobei wir als neue intensive Größe den **Druck** P eingeführt haben. **Im Gleichgewicht sind also die Drücke der Systeme gleich** (falls ein Druckausgleich möglich ist).

Verallgemeinernd können wir sagen: gilt für extensive Größen O_i, die zwischen 2 (oder n) Systemen ausgetauscht werden können, ein Erhaltungssatz, $O_i^{(1)} + O_i^{(2)} = O_i = \text{const}$, dann gilt im Gleichgewicht

$$\frac{\partial S_B^{(1)}(O_i^{(1)})}{\partial O_i^{(1)}} = \frac{\partial S_B^{(2)}(O_i^{(2)})}{\partial O_i^{(2)}} \equiv \beta_i$$

Betrachten wir ganz allgemein $S_B(O_1, \cdots, O_m)$, wobei die O_i extensive Größen (d.h. proportional zur Teilchenzahl) sind, die aber jetzt das Gesamtsystem oder einen hinreichend großen Teil darin beschreiben. Entwickeln wir S_B um die Gleichgewichtswerte $\tilde{O}_i,\ O_i = \tilde{O}_i + \Delta O_i$, dann folgt $\frac{1}{k_B}\Delta S_B\{\Delta O_i\} = -\frac{1}{2}\sum C_{ij}\Delta O_i \Delta O_j$. Da S_B und die O_i von $O(N)$ sind, folgt $C_{ij} = \left.\frac{\partial^2 S}{\partial O_i \partial O_j}\right|_{O_l=\tilde{O}_l} = O(1/N)$. Es ist dann elementar zu zeigen, daß $\left\langle \Delta O_i^2 \right\rangle = O(N)$ ist, d.h. die typischen Abweichungen vom Gleichgewichtswert $\tilde{O}_i = O(N)$ sind von der Ordnung $\sqrt{N}$. Betrachtet man daher die Dichten extensiver Größen, dann sind für diese die Fluktuationen von der Ordnung $1/\sqrt{N}$ und verschwinden damit im thermodynamischen Limes $N, V \to \infty, \qquad V/N = \text{const}$.

Wir haben damit den Anschluß an die Thermodynamik hergestellt. Tatsächlich sind die Hauptsätze der Thermodynamik in unseren Resultaten bereits enthalten.

O. Hauptsatz: Ist System σ_1 mit den Systemen σ_2 und σ_3 im Gleichgewicht, dann sind auch die Systeme σ_2 und σ_3 im Gleichgewicht.

Wir haben dies hier für das thermische ($T_1 = T_2 = T_3$), chemische ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$) und das mechanische Gleichgewicht ($P_1 = P_2 = P_3$) gezeigt, analog existieren weitere Relationen.

1. Hauptsatz: Es gilt der Energieerhaltungssatz

$$\mathrm{d}E = đQ + đA$$

$đQ$ ist die dem System zugeführte Wärme, $đA$ ist die am System geleistete Arbeit. Im Unterschied zu E sind Q und A keine Zustandsfunktionen, man kann im Nachhinein nicht entscheiden, ob die Energieerhöhung durch Zufuhr von Wärme oder am System geleistete Arbeit erfolgt ist.

2. Hauptsatz: $\mathrm{d}Q \le T\mathrm{d}S$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible Prozesse gilt.

Zur **Boltzmannschen Konstante** k_B**:** Historisch waren Entropie und Temperatur bereits in der Thermodynamik eingeführte Begriffe, so daß die Boltzmannsche Konstante

$$k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} J/K \qquad (1J = 10^7 \text{erg})$$

beträgt.

Einige Beispiele mögen die Größenordnungen verdeutlichen:

- Für $T = 1$ K ist $k_\mathrm{B}T = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J $= 8{,}62 \cdot 10^{-5}$ eV.
- Im Bereich der Raumtemperatur hat $k_\mathrm{B}T$ etwa den Wert $4{,}14 \cdot 10^{-21}$ J $=$ $0{,}026$ eV.
- $k_\mathrm{B}T = 1$ eV $= 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ J gilt für $T \approx 11600$ K.

Für den Theoretiker ist das Mitschleppen des Faktors k_B äußerst lästig. Mit der Substitution

$$\boxed{\begin{aligned} S_B/k_B &\rightarrow S_B \\ k_B T &\rightarrow T \end{aligned}}$$

können wir zu einer Formulierung der Theorie übergehen, in der $k_B = 1$ ist. Die Entropie ist dann dimensionslos während die Temperatur in Energieeinheiten gemessen wird. **Diese Konvention werden wir im Folgenden benutzen.** Durch Umkehrung dieser Substitution in allen später folgenden Ausdrücken können wir zu den konventionellen Einheiten zurückkehren.

Fazit dieses Kapitels

Als Ergebnis der vergröbernden makroskopischen Beschreibung ist es uns also gelungen, ausgehend von den (reversiblen) Gesetzen der Mechanik, die Irreversibilität der makroskopischen Prozesse zu erklären sowie Ansschluß an die Größen der Thermodynamik – Entropie, Temperatur, Wärme etc. – zu finden.

2.7 Aufgaben

1. Ising-Spinsystem

Das System bestehe aus N Ising-Spins (N gerade). Ein *Mikrozustand* des Systems sei durch die Angabe der Werte $S_i = \pm 1$ der einzelnen Spins $i = 1, \ldots, N$ gekennzeichnet. Es gibt 2^N solche Zustände. Ein *Makrozustand* sei durch alle Mikrozustände mit Gesamtspin $M = \sum_i S_i$ gegeben. Ein Mikrozustand mit Gesamtspin M hat $(N - M)/2$ Spins mit $S = -1$ und $(N + M)/2$ Spins mit $S = 1$.

(a) Bestimmen Sie die Zahl $W(M)$ von Mikrozuständen zu M. Prüfen Sie, daß die gesamte Zahl von Mikrozuständen $W_N = \sum_M W(M)$ gleich 2^N ist.

(b) Finden Sie $W(M)$ im Limes $N \gg M \gg 1$ mit Hilfe der Stirling-Formel (Gaußsche Verteilung).

2. Poincarésche Wiederkehrzeit

In einem krummwandigen Behälter mit Volumen V befinde sich ein Gas aus N nichtwechselwirkenden Teilchen. Alle Teilchen haben Masse m und eine typische Geschwindigkeit v. Ihr Impuls ändert sich nur, wenn sie an der Behälterwand reflektiert werden.

(a) Betrachten Sie zunächst ein einziges Teilchen, das sich zu einem gewissen Zeitpunkt am Punkt $\mathbf{X} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ des Phasenraumes befinde. Da der Behälter krummwandig ist ändert sich bei jedem Stoß die Richtung des Impulses in nicht vorhersehbarer Weise. Schätzen Sie die Zeit ab, nach der das Teilchen bis auf eine Orts- und Impulsungenauigkeit δq und δp zum Ausgangspunkt $\mathbf{X}$ zurückkehrt. Verwenden Sie dabei $V = 1\text{cm}^3$, $\delta q = 10\text{Å}$, $\delta p = 10^{-2} mv$, $v = 13 \cdot 10^4 \text{cm/s}$.

(b) Schätzen Sie nun die Zeit ab, nach der $N = 2.7 \cdot 10^{18}$ Teilchen gleichzeitig zum jeweiligen Ausgangspunkt zurückkehren.

Bemerkung: Die angegebenen Daten sind für Helium bei 0^oC.

3. Energieschale

In einem Behälter befinden sich N Teilchen eines idealen Gases. Der Makrozustand $M(E_1, E_2)$ umfasse alle Phasenraumpunkte $\mathbf{X}$ mit $E_1 \leq \mathcal{H}(\mathbf{X}) \leq E_2$. Berechnen Sie das Phasenraumvolumen $|\Gamma(M(E_1, E_2))|$. Diskutieren Sie für große N das Phasenraumvolumen einer Schale $M((1-\epsilon)E, E)$ mit der relativen Dicke $0 < \epsilon < 1$ im Verhältnis zum Phasenraumvolumen der Kugel $M(0, E)$.

4. Zustandsräume

Ein System bestehe aus N Teilchen, die Z verschiedene Einteilchenzustände einnehmen können. Bestimmen Sie für die folgenden drei Teilchenarten die Gesamtzahl der Mikrozustände des Systems:

(a) Die Teilchen seien unterscheidbar. Jede Möglichkeit, den Teilchen unabhängig voneinander einen Einteilchenzustand zuzuordnen, stelle einen Mikrozustand dar.

(b) Die Teilchen seien ununterscheidbar. Die Besetzungszahl n_ν sei die Anzahl der Teilchen, die den Einteilchenzustand Z_ν besitzen. Jede mögliche Realisierung der Besetzungszahlen stelle einen Mikrozustand dar. (In diesem Fall nennt man die Teilchen Bosonen.)

(c) Die Teilchen seien ununterscheidbar. Die Besetzungszahl n_ν soll nur die Werte $n_\nu = 0, 1$ annehmen können. Jede mögliche Realisierung der Besetzungszahlen stelle einen Mikrozustand dar. (In diesem Fall nennt man die Teilchen Fermionen.)

5. Zustandsverteilung für Bosonen

Man betrachtet N wechselwirkungsfreie Bosonen (s. Aufgabe 4(b)), die auf die Einteilchenenergieniveaus $E_1, ...E_\nu..$ verteilt sind. Der Mikrozustand des Systems ist dann durch die Angabe der Besetzungszahlen $n_1, .., n_\nu..$ der Energieniveaus $E_1, ..., E_\nu..$ gegeben ($n_\nu \geq 0$ beliebig). Wir betrachten jetzt Gruppen von jeweils g_i benachbarten Energieniveaus $E_1, ..., E_{g1}, E_{g1+1}, ..., E_{g1+g2}$ usw. als quasi-entartet und bezeichen deren Energien mit ϵ_i und deren Besetzungzahl mit N_i. Der Makrozustand M des Systems ist dann durch die Besetzungzahlen $N_1, ..., N_i..$ gegeben, wobei die Teilchenzahl $N = \sum_i N_i$ und die Energie $E = \sum_i N_i \epsilon_i$ erhalten bleiben.

(a) Berechnen Sie die Zahl $W(N_1, ..., N_i, ...)$ der Mikrozustände zum Makrozustand M.

(b) Finden Sie die Besetzungszahlen $\tilde{N}_i$ für den Makrozustand, zu dem die größte Zahl von Mikrozuständen gehört (bei gegebener Gesamtenergie $\sum_i N_i \epsilon_i = E$ und Teilchenzahl $\sum_i N_i = N$). Benutzen Sie dazu die Methode der Lagrange-Multiplikatoren wie in der Vorlesung.

(c) Finden Sie $W(\tilde{N}_1 + \Delta N_1, ..., \tilde{N}_i + \Delta N_i, ...)$ als Funktion von $\Delta N_i = N_i - \tilde{N}_i$ bis zur zweiten Ordnung in ΔN_i. Hinweis: Benutzen Sie eine Entwicklung von $\ln W(\tilde{N}_1 + \Delta N_1, ..., \tilde{N}_i + \Delta N_i, ...)$.

6. Random Walk zwischen Wänden

Der Abend war lang und R.W. hatte mehr getrunken als ihm gut tat. Seine Freunde hatten ihn noch bis zur Breiten Straße gebracht. Von dort sollte er alleine nach Hause kommen. Das ging mehr schlecht als recht: seine Füße brachten ihn zwar mit jedem Schritt vorwärts ($x \to x+1$), dies aber nicht sehr geradlinig ($y(x+1) = y(x) \pm 1$) und völlig unkorreliert, siehe Skizze. Dann waren da noch die Wände, die ihn durch schmerzhafte Kollisionen halbwegs auf Kurs hielten ($|y(x)| \leq b$). Berechnen Sie die mittlere Anzahl κ von Kollisionen pro Schritt als Funktion der Breite b.
Dabei können Sie nachstehenden Schritten folgen, mit denen Sie bereits vertrauten Begriffen näherkommen:

(a) Nehmen Sie an, seine Freunde hatten ihn bei $x = 0$, $y(0) = y_0$ loslaufen lassen. Fassen Sie alle von diesem Punkt ausgehenden Wege mit x Schritten Länge als Mikrozustände auf. Ein Makrozustand $M(x, y_x)$ sei durch alle Wege gegeben, die zu $y(x) = y_x$ führen. Überzeugen Sie sich davon, daß für die Anzahl $W(x, y_x)$ dieser Wege gilt:

$$W(x+1, y_{x+1}) = \sum_{y_x} T(y_{x+1}, y_x) W(x, y_x).$$

Bestimmen Sie T. (Eine Matrix wie T wird gewöhnlich *Transfermatrix* genannt.)

(b) Der Gesamtzahl $W(x) = \sum_{y_x} W(x, y_x)$ aller Wege mit x Schritten läßt sich die Entropie $S_b(x) = k_B \ln W(x)$ zuordnen, die von b abhängt. Sei $s_b(x) = S_b(x)/x$ die Entropie pro Schritt. Zeigen Sie, daß $s_b(x)$ für $x \to \infty$ alleine durch den größten Eigenwert von T bestimmt ist.

(c) Berechnen Sie diesen Eigenwert mit Hilfe des Ansatzes $V(y) = \cos(\alpha y)$ oder $V(y) = \sin(\alpha y)$ für die Eigenvektoren von T. Begründen Sie diesen Ansatz!

(d) Stellen Sie $s_b(x)$ mit der mittleren Anzahl $w_b(x)$ von Möglichkeiten pro Schritt, den Weg fortzusetzen, in Verbindung. Dann haben Sie auch die mittlere Anzahl κ von Kollisionen pro Schritt.

Schon nach wenigen blauen Flecken hatte sich R.W. gefragt, wie das wohl weitergeht. Zur Rechnung (a-d) war er nicht in der Lage. Jedoch versuchte er, da die Breite Straße breit war, κ folgendermaßen abzuschätzen:

(e) Zuerst hat er sich überlegt, wie groß die typische seitliche Drift $\overline{y}^2(x) = [\sum_y y^2 W(x, y)]/[\sum_y W(x, y)]$ nach x Schritten ohne Wände wäre.

(f) Dann hat er sich gedacht: mit Wänden wird es wohl durchschnittlich alle $1/\kappa$ Schritte, gegeben durch $\overline{y}(1/\kappa) \sim b$, Tuchfühlung geben.

Gar nicht so schlecht, oder? Gewisse Eindrücke sollten ihn noch länger an diesen Heimweg erinnern.
Bemerkung: Wir haben dieses Problem soeben als rein statisches Problem zu Wegen in einem zweidimensionalen Raum kennengelernt. Es ist für verschiedene physikalische Systeme von Bedeutung, z.B gerichteten Polymeren ("directed polymer") oder auch Wirbellinien in Supraleitern. Man kann sich auch vorstellen, daß die Wände näherungsweise benachbarte Polymere darstellen. Dann führt die gegenseitige Einschränkung der Ausbreitungsmöglichkeiten zu einer Entropiereduktion und zu einer effektiven Wechselwirkung zwischen den Polymeren. Zusätzlich kann dieses Problem auch dynamisch verstanden werden, wenn man x mit der Zeit und nur y mit einer Raumrichtung identifiziert.

7. Barometrische Höhenformel

N Teilchen der Masse m befinden sich unter dem Einfluß des Gravitationspotentials mgz in einem Zylinder mit Querschnitssfläche A und Höhe H. Die gesamte potentielle Energie der Teilchen sei $E = mg\bar{z}$. Bestimmen Sie aus der Boltzmann-Verteilung die barometrische Höhenformel, die angibt wieviele Teilchen $n(z)dz$ sich in der Höhe $z \ldots z + dz$ befinden.

8. Fluktuationen im idealen Gas

Untersuchen Sie wie in Aufg. 5 die Abweichungen $\Delta N_i = N_i - \tilde{N}_i$ der Besetzungszahlen N_i von ihren wahrscheinlichsten Werten $\tilde{N}_i$ für die drei Fälle, daß die Verteilungen durch die Boltzmann-, Bose-, und Fermistatistik gegeben sind.
Berechnen Sie dazu zuerst die Entropieänderung bei Änderung der Besetzungszahlen um ΔN_i bis zur zweiten Ordnung in den ΔN_i. Warum verschwinden die Terme, die linear in den ΔN_i sind?
Berechnen Sie dann die mittlere quadratische Abweichung $\langle(\Delta N_i)^2\rangle$ mit Hilfe der Formel aus der Vorlesung. Wann sind diese mittleren quadratischen Fluktuationen groß bzw. klein?

9. Relativistisches Gas

Klassische relativistische Teilchen besitzen eine Energie $\epsilon(\mathbf{x}) = c|\mathbf{p}|$, wobei $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Ein nichtwechselwirkendes Gas solcher Teilchen befinde sich in einem Behälter mit Volumen L^3.

(a) Bestimmen Sie für ein einzelnes Teilchen das Phasenraumvolumen $|\Omega_1(E)|dE$ für Zustände mit Energie $E \leq \epsilon(\mathbf{x}) \leq E + dE$. [Hinweis: Sie können dabei z.B. $|\Omega_1(E)| = \int d^6x_1\delta(E - \epsilon(\mathbf{x}_1))$ verwenden, wobei $\delta(z)$ die Diracsche Deltafunktion ist. Für sie gilt mit zwei beliebigen Funktionen f, g:
$$\int dz f(z)\delta(g(z)) = \sum_\nu f(z_\nu)/|g'(z_\nu)|,$$
wobei z_ν die Nullstellen von g sind.]

(b) Berechnen Sie nun durch schrittweises Hinzufügen einzelner Teilchen das Volumen $|\Omega_N(E)|dE$ für Zustände mit Energie $E \leq \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{x}_i) \leq E + dE$ im N-Teilchen-Phasenraum. [Hinweis: Sie können dabei z.B.
$$|\Omega_N(E)| = \int d^6x_N \ldots \int d^6x_2 \int d^6x_1\delta(E - \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{x}_i))$$
verwenden. Für das Folgende ist es nicht so wichtig, rein numerische Faktoren explizit zu bestimmen.]

(c) Finden Sie die Teilchendichte $n(\mathbf{x})$ im μ-Raum. [Hinweis: Dabei können sie z.B. das N-te Teilchen herausgreifen und
$$n(\mathbf{x}_N)/N = \int d^6x_{N-1} \ldots \int d^6x_2 \int d^6x_1\delta(E - \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{x}_i))/|\Omega_N(E)|$$
verwenden.]

(d) Diskutieren Sie $n(\mathbf{x}_N)/N$ im Limes großer N mit fester Energie pro Teilchen $\bar{\epsilon}$. Berechnen Sie ebenfalls die Temperatur und vergleichen Sie diese mit $\bar{\epsilon}$!

(e) Was ändert sich, wenn man als Einteilchenenergie $\epsilon(\mathbf{x}) = c|\mathbf{p}|^\alpha$ verwendet? (Dieses Modell kann nicht mehr als relativist. Gas bezeichnet werden, $c > 0$ ist einfach eine Konstante. Für $\alpha = 2$ beschreibt diese Modell gewöhnliche Teilchen).

Bemerkung: Diese Aufgabe liefert ein Beispiel für eine Rechnung ohne Verwendung der Methode der Lagrange-Multiplikatoren. Was käme mit dieser Methode heraus?

10. Ising-Spinsystem in einem Magnetfeld

In einem klassischen Ising-Spinsystem mit N Spins kann jeder Spin zwei Zustände $S = \pm 1$ annehmen (vergl. Aufg. 1). Wir betrachten ein solches System wechselwirkungsfreier Spins in einem äußeren Magnetfeld H. Die Energie eines einzelnen Spins i hat dann den Wert $E_i = \mu H S_i = \varepsilon_0 S_i$. Die Makrozustände seien durch die Gesamtenergie $E = M\varepsilon_0$ für $M = -N, \ldots, N$ gegeben. Bestimmen Sie

(a) die Zahl der Mikrozustände zu einem Makrozustand,

(b) die Entropie $S_B(E)$,

(c) die Temperatur $T(E)$ für $N \gg 1$, sowie

(d) Energie und Entropie als Funktion der Temperatur.

11. Harmonischer Oszillator

Man betrachte ein System aus N unabhängigen eindimensionalen Oszillatoren mit Masse m und Frequenz ν. Die Hamiltonfunktion lautet dann $H = \sum_{i=1}^{N}\{\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2 q_i^2\}$.

(a) Geben Sie zunächst im klassischen Grenzfall, d.h. unter Verwendung der Boltzmann-Verteilung, die Gesamtenergie E und die Entropie S in Abhängigkeit des Parameters β an (vgl. Vorlesung).

(b) Im quantenmechanischen Fall ergibt sich die Gesamtenergie zu $E = \frac{1}{2}Nh\nu + Mh\nu$ mit $M = 0, 1, 2, \ldots$. Der erste Summand gibt hierbei die Energie der Grundzustandsoszillationen an und der zweite Summand repräsentiert die Energie der Anregungen. Der Makrozustand des Systems wird somit durch M charakterisiert. Geben Sie die Anzahl der möglichen Mikrozustände in Abhängigkeit von M an. Bestimmen Sie dann die Gesamtenergie E und Entropie S_B in Abhängigkeit von β.

(c) Prüfen Sie, ob im klassischen Limes die Ergebnisse von (b) mit denen von (a) übereinstimmen.

12. Fluktuationen von Systemen im Gleichgewicht

Zwei Systeme seien derart in Kontakt, daß Energie zwischen ihnen ausgetauscht werden kann. Die Energie des Systems $i = 1, 2$ sei E_i. Es gebe $|\Omega_i(E)|dE$ Zustände mit Energie $E \leq E_i < E + dE$. Die Kopplung der Systeme sei so schwach, daß die Gesamtenergie beider Systeme $E_{12} = E_1 + E_2$ sei.

(a) Betrachten Sie E_1 als Observable des Gesamtsystems. Bestimmen Sie die Anzahl der Zustände zu gegebenem E_1 und gegebener Gesamtenergie E_{12}.

(b) Bestimmen Sie wie in der Vorlesung den Gleichgewichtszustand $\tilde{E}_1$ und erstellen Sie die Gleichgewichtsbeziehung zwischen den Temperaturen der Teilsysteme.

(c) Betrachten Sie nun das statistische Gewicht von Fluktuationen $\Delta E_1 = E_1 - \tilde{E}_1$ um das Gleichgewicht, indem Sie die Entropie bis zur zweiten Ordnung entwickeln. Interpretieren Sie die Entwicklungkoeffizienten physikalisch. Berechnen Sie die Fluktuationen von ΔE_1.

(d) Diskutieren Sie, wie die in (c) auftretenden Variablen mit der Systemgröße skalieren.

13. Dichteschwankungen

In einem Behälter mit dem Volumen V_0 befinden sich N_0 Moleküle. Für jedes Molekül sind Teilräume mit gleichen Volumen gleich wahrscheinlich.

(a) Bestimmen Sie für ein Teilvolumen V die Wahrscheinlichkeit (relative Häufigkeit) $W_V(N)$, daß sich N Moleküle in ihm befinden.

(b) Wie groß ist die mittlere Anzahl $\langle N\rangle_V$ von Molekülen in V?

(c) Berechnen Sie das mittlere Schwankungsquadrat $\langle[N - \langle N\rangle_V]^2\rangle_V$. Wie groß ist die relative Abweichung $\sqrt{\langle[N - \langle N\rangle_V]^2\rangle_V}/\langle N\rangle_V$?

(d) Betrachten Sie die Größen von (c) für $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$ mit $V = V_0$, $V = \frac{1}{2}V_0$ und $V = 10^{-6}V_0$.

(e) Diskutieren Sie die Resultate von (a-c) im Grenzfall $V_0, N_0 \to \infty$ bei festem $n_0 = N_0/V_0$, V und N.

14. Ideales Gas

N Teilchen eines klassischen idealen Gases befinden sich in einem Behälter mit Volumen V. Ihre Hamiltonfunktion lautet $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}\mathbf{p}_i^2$.

(a) Der Makrozustand des Systems sei durch die Teilchenzahl N, die Energie und das zugängliche Volumen V gegeben. Berechnen Sie das statistische Gewicht $W(N, E, V)$ von Zuständen mit Energie $E < \mathcal{H} < (1 + \epsilon)E$. Hierbei sei $0 < \epsilon \ll 1$ eine vorgegebene Energieauflösung.

(b) Berechnen Sie daraus die Boltzmann-Entropie $S_B(N, E, V)$.

(c) Berechnen Sie schließlich die Temperatur und das chemische Potential.

15. Energiefluß
Wir betrachten zwei zunächst isolierte Systeme $\nu = 1, 2$ mit den Teilchenzahlen $N^{(\nu)}$ und Energien $E^{(\nu)}$. Die Teilchen seien gemäß der Boltzmann-Verteilung auf die Einteilchenniveaus $\epsilon_i^{(\nu)}$ verteilt:

$$\frac{\tilde{N}_i^{(\nu)}}{N^{(\nu)}} = \frac{g_i^{(\nu)} e^{-\beta^{(\nu)}\epsilon_i^{(\nu)}}}{\sum_j g_j^{(\nu)} e^{-\beta^{(\nu)}\epsilon_j^{(\nu)}}}$$

wobei sich die $\beta^{(\nu)}$ aus $E^{(\nu)} = \sum_i \tilde{N}_i^{(\nu)} \epsilon_i^{(\nu)}$ ergeben.
Wir lassen jetzt Energie-, nicht aber Teilchenaustausch zwischen den Systemen zu. Welche neuen Verteilungen ergeben sich für die $N_i^{(\nu)}$? Diskutieren Sie das Ergebnis!
Betrachten Sie nun speziell den Fall, daß die Systeme ideale Gase seien. Berechnen Sie dafür den Energiefluß zwischen den Systemen und die Entropieänderung durch die Herstellung des Kontaktes. Verwenden Sie dazu die aus der Vorlesung bekannten Ausdrücke für Energie und Entropie des idealen Gases.

16. Projektionsoperatoren
Analog zu den Indikatoren für den klassischen Fall erfüllen die in der Vorlesung definierten quantenmechanischen Projektionsoperatoren die folgenden Relationen:
$\hat{J}^2(M) = \hat{J}(M) \quad (*)$; $\quad \hat{J}(M)\hat{J}(M') = \delta_{M,M'}\hat{J}(M)$; $\quad \sum_M \hat{J}(M) = 1$.
Beweisen Sie:

(a) Erfüllt ein Operator $\hat{J}(M)$ die Bedingung $(*)$, dann besitzt er nur die Eigenwerte 0 und 1.

(b) Seien $\hat{J}(M)$ und $\hat{J}(M')$ vertauschende Projektionsoperatoren. Zeigen Sie, daß $\hat{J}(M)\hat{J}(M')$ ebenfalls ein Projektionsoperator ist.

17. Zustandszahl für Potts-Spinsystem
In einem klassischen Potts-Spinsystem mit N $(N = 3K)$ Spins (siehe Zeichnung). kann sich jeder Spin in einem von drei Zuständen (i = 1,2,3) befinden. Der Mikrozustand des Systems ist dann durch die Angabe des Zustandes (1,2 oder 3) jedes Spins gegeben. Die Gesamtbesetzungszahlen $N_i = (1/3)N + m_i$ des Spinzustands $i, i = 1, 2, 3$ definieren den Makrozustand $(m_1 + m_2 + m_3 = 0)$.

(a) Finden Sie die Gesamtzahl $W(m_1, m_2)$ von Mikrozuständen mit gegebenen (m_1, m_2). Wieviel Mikrozustände gibt es insgesamt?

(b) Für welche m_i^0 ist $W(m_1, m_2)$ maximal? Entwickeln Sie $\ln W(m_1, m_2)$ um m_1^0, m_2^0 bis zu Termen $(m_i - m_i^0)^2$.

18. Gerichtetes Polymer
Wir betrachten ein um 45° gedrehtes quadratisches Gitter (siehe Zeichnung). Auf diesem Gitter sei ein gerichtetes Polymer (GP) als Pfad vom Ursprung 0 in die positive t-Richtung auf dem Gitter definiert (Schritte in die negative t-Richtung seien verboten). Alle Pfade aus N Schritten enden in des gleichen Höhe t wobei der Endpunkt durch eine ganze Zahl m (den Abstand zur t-Achse) charakterisiert wird. Jeder Pfad charakterisiert einen Mikrozustand, der Makrozustand sei durch den Endpunkt des Pfades gegeben.

(a) Finden Sie die Zahl $W(m)$ von Mikrozuständen zu einem Makrozustand. Wie groß ist die Gesamtzahl von Mikrozuständen?

(b) Für welche m^0 ist $W(m)$ maximal? Entwickeln Sie $\ln W(m)$ um m^0 bis zu Termen $(m - m^0)^2$.

Kapitel 3

Gibbssche Ensemble-Theorie

3.1 Feine und grobe Dichte

Wir haben bisher immer ein einzelnes System betrachtet, dessen Zeitentwicklung (fast) immer zu einem Anwachsen der Boltzmann-Entropie führte.

Nun ist aber aufgrund des im Kapitel 2 Gesagten klar, daß wir ein System nicht in einem bestimmten Mikrozustand $\vec{X}_0 = \vec{X}(t=0)$ präparieren können, sondern nur in einem Makrozustand M_0. Zu diesem gehören natürlich alle Mikrozustände

$$\vec{X}(t=0) \in \Gamma(M_0)$$

Diese werden sich im Laufe der Zeit verschieden entwickeln, auch wenn sie für sehr große Zeiten wieder im Gleichgewicht $\tilde{M}$ und in benachbarten Makrozuständen erscheinen werden.

Da wir nicht wissen, in welchem Mikrozustand sich unser System befindet, ersetzen wir unser System durch ein Ensemble von $\mathcal{N}$ Systemen, wobei $\mathcal{N}$ sehr groß sein soll. Wir können uns vorstellen, daß bei jeder Präparation des Systems in M_0 der Ausgangszustand einen neuen Punkt $\vec{X}_\nu(0)$ unseres Ensembles darstellt, insgesamt haben wir $\mathcal{N}$ Punkte ($\nu = 1 \cdots \mathcal{N}$).

Die Dichte $\rho(t=0)$ dieser Punktewolke beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein gewisser Anfangszustand bei der Präparation eingenommen wird.

Im Laufe der Zeit wird, wie wir in 2.3 diskutiert haben, diese Dichte auseinander laufen, obwohl das ursprünglich im Phasenraum eingenommene Volumen erhalten bleibt. Natürlich nehmen jetzt die Observablen $\{O_1 \cdots O_m\}$ nicht mehr für alle Phasenpunkte $\vec{X}_\nu(t)$ die gleichen Werte an (im Unterschied zu $t=0$).

Es erscheint natürlich, den Erwartungswert $\langle O_i \rangle$ der Observablen O_i aus dem Mittelwert über alle Ensemble-Trajektorien zu bestimmen:

$$\langle O_i(t) \rangle_\rho = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} O_i(\vec{X}_\nu(t), t) = \int \mathrm{d}\Gamma \rho(\vec{X}, t) O_i(\vec{X}, t)$$

wobei wir die normierte Punktdichte ρ benutzt haben

$$\rho(\vec{X},t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \delta(\vec{X} - \vec{X}_\nu(t))$$

Wir nennen $\rho(\vec{X},t)$ die **"feine" Dichte**, diese genügt dem Liouville-Theorem. Diese ist natürlich nicht sehr hilfreich, da wir zur Berechnung von $\rho(\vec{X},t)$ alle Trajektorien kennen müßten.

Wir führen deshalb noch eine **"grobe" Dichte** $\tilde{\rho}(\vec{X},t)$ ein. Von dieser fordern wir, daß sie die gleichen Erwartungswerte wie die feine Dichte liefert

$$\langle O_i(t)\rangle_{\tilde{\rho}} = \int \mathrm{d}\Gamma \tilde{\rho}(\vec{X},t) O_i(\vec{X},t) \equiv \langle O_i(t)\rangle_\rho$$

Sei $\mathcal{N}_M(t)$ die Zahl der Ensemble, die sich zur Zeit t im Makrozustand M befinden:

$$\mathcal{N}_M(t) = \mathcal{N} \int \mathrm{d}\Gamma \rho(\vec{X},t) J(\vec{X},M) = \int \mathrm{d}\Gamma \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \delta(\vec{X} - \vec{X}_\nu(t)) J(\vec{X},M)$$

Dann können wir die grobe Dichte $\tilde{\rho}$ als

$$\tilde{\rho}(\vec{X},t) = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M(t) J(\vec{X},M)}{\mathcal{N}|\Gamma(M)|}$$

schreiben. Offenbar ist die grobe Dichte in den einzelnen Teilen $\Gamma(M)$ des Phasenraums konstant, im Gegensatz zur feinen Dichte, die sich filamentartig über die Energieschale verteilt.

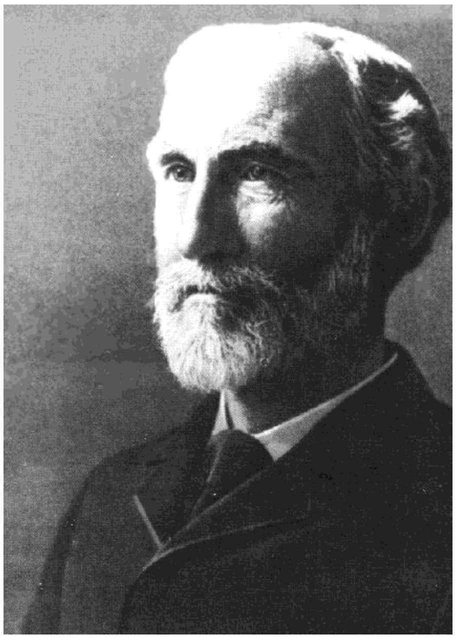
Wir zeigen jetzt, daß $\tilde{\rho}(\vec{X},t)$ und $\rho(\vec{X},t)$ tatsächlich zu den gleichen Erwartungswerte führen:

$$\begin{aligned}
\langle O_i(t)\rangle_{\tilde{\rho}} &= \int \mathrm{d}\Gamma \tilde{\rho}(\vec{X},t) O_i(\vec{X},t) \\
&= \int \mathrm{d}\Gamma \sum_M \frac{J(\vec{X},M)}{\mathcal{N}|\Gamma(M)|} \mathcal{N} \int \mathrm{d}\Gamma' \rho(\vec{X}',t) J(\vec{X}',M) O_i(\vec{X},t) \\
&= \sum_M \underbrace{\int \mathrm{d}\Gamma \frac{J(\vec{X},M)}{|\Gamma(M)|}}_{1} \cdot \int \mathrm{d}\Gamma' \rho(\vec{X}',t) J(\vec{X}',M) O_i(\vec{X}',t) \\
&= \int \mathrm{d}\Gamma \rho(\vec{X},t) O_i(\vec{X},t) \qquad q.e.d.
\end{aligned}$$

hierbei haben wir

$$J(\vec{X}',M) \cdot J(\vec{X},M) = \begin{cases} 1 & , \quad \vec{X},\vec{X}' \in M \\ 0 & , \quad \text{sonst} \end{cases}$$

sowie $O_i(\vec{X},t) = O_i(\vec{X}',t)$ für $\vec{X},\vec{X}' \in M$ benutzt. Wir können also Erwartungswerte mit der feinen oder der groben Dichte ausrechnen. Später werden wir eine einfache Annahme über die grobe Dichte machen.



Josiah Williard Gibbs (1839–1903)

3.2 Die Gibbssche Entropie

Wir können jetzt die Frage nach der **Entropie des Ensembles** stellen. Dabei haben wir gewisse Freiheiten, wir wollen aber natürlich wieder den Anschluß an die Thermodynamik erhalten.

Wie in Kapitel 2 ordnen wir jeder Kopie eine Boltzmann-Entropie

$$S_B(M(\vec{X}_\nu(t))) = \ln\left[W(M(\vec{X}_\nu(t)))\right]$$

zu. Ist jede Kopie im gleichen Makrozustand M, dann ist die Entropie des Ensembles $S_{Ens} = \mathcal{N} S_B(M)$.

Im allgemeinen sind aber jeweils $\mathcal{N}_M(t) < \mathcal{N}$ Kopien im Makrozustand M. Es stellt sich heraus, daß für die Entropie des Ensembles gilt:

$$\boxed{\frac{S_{Ens}}{\mathcal{N}} = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}}\left[S_B(M) - \ln\frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}}\right] = \langle S_B(M)\rangle - \left\langle \ln\frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}}\right\rangle}$$

Die **Gibbssche Entropie** S_G folgt dann aus

$$\boxed{S_G = \lim_{\mathcal{N}\to\infty} S_{Ens}/\mathcal{N}}$$

D.h. die Gibbssche Entropie unterscheidet sich von der ensemblegemittelten Boltzmann-Entropie $\langle S_B(M)\rangle$ durch einen zusätzlichen Summanden.
Wir wollen jetzt zeigen, woher der zusätzliche Summand $\left\langle \ln \frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}} \right\rangle$ kommt. Dieser hat die Bedeutung einer Mischungsentropie zwischen den Ensembles:

$$S_{Mish} = \ln \frac{\mathcal{N}!}{\mathcal{N}_1!\mathcal{N}_2!\ldots\mathcal{N}_{\mathcal{M}_{total}}!} \approx \ln \prod_{M=1}^{\mathcal{M}_{total}} \left(\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_M}\right)^{\mathcal{N}_M} = \sum_{M=1}^{\mathcal{M}_{total}} -\mathcal{N}_M \ln \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}}\,.$$

Dazu ist es zweckmäßig, vom Γ-Raum, in dem die $\mathcal{N}$ Punkte $\vec{X}_\nu(t),\ \nu = 1\cdots\mathcal{N}$ darstellen, zum sogenannte **Super-Γ-Raum** Γ^s überzugehen, in dem der Zustand aller $\mathcal{N}$ Kopien durch einen Punkt $X = (\vec{X}_1, \cdots, \vec{X}_{\mathcal{N}})$ dargestellt wird, dieser hat $2f\mathcal{N}$ Dimensionen. Die Relation zwischen dem Super-Γ-Raum und dem Γ-Raum für $\mathcal{N}$-Kopien ähnelt der zwischen dem Γ-Raum und dem μ-Raum für ein System aus N nicht-wechselwirkenden Teilchen.

1 System: Γ-*Raum (1 Punkt)* $\Leftrightarrow$ μ-*Raum (N Punkte)*

$\mathcal{N}$ Kopien: Γ^s-*Raum (1 Punkt)* $\Leftrightarrow$ Γ-*Raum ($\mathcal{N}$ Punkte)*

Wir berechnen jetzt die Boltzmann-Entropie des Ensembles in der gleichen Weise wie in Kapitel 2 bei der Untersuchung des idealen klassischen Gases für ein System. Ein **Super-Makrozustand** $\mathcal{M}$ ist durch die Besetzungszahlen $\{\mathcal{N}_{M_1}, \mathcal{N}_{M_2}, \ldots\}$ der einzelnen Phasenraumvolumina $\Gamma(M_1), \Gamma(M_2), \ldots$ gegeben, ganz analog den Besetzungszahlen der Zellen im μ-Raum bei der Betrachtung eines einzelnen Systems. Für das von einem Supermakrozustand eingenommene Phasenraumvolumen in Γ^s folgt daher (vergl.2.4)

$$|\Gamma^s(\mathcal{N}_{M_1}, \mathcal{N}_{M_2}, \ldots, \mathcal{N}_{M_i})| = \mathcal{N}! \prod_M \frac{|\Gamma(M)|^{\mathcal{N}_M(t)}}{\mathcal{N}_M(t)!}$$

d.h. die $\Gamma(M)$ und $\mathcal{N}_M$ übernehmen die Rolle der ω_i bzw. N_i.
Die **Boltzmann-Entropie des Ensembles** ist daher

$$S_{Ens}(\mathcal{N}_{M_1}, \ldots, \mathcal{N}_{M_i} \ldots) = \ln \left[\tilde{c}_{\mathcal{N}} \frac{|\Gamma^s(\mathcal{N}_{M_1}, \ldots)|}{h^{f\mathcal{N}}}\right]\,.$$

Der Faktor $\tilde{c}_{\mathcal{N}} = (c_N)^{\mathcal{N}}$ korrigiert das Überzählen des Phasenraumvolumens der einzelnen Kopien.
Benutzen wir $\mathcal{N}! \simeq (\mathcal{N}/e)^{\mathcal{N}}$, dann folgt

$$S_{Ens} = \mathcal{N} \ln \frac{\mathcal{N}}{e} + \sum_M \mathcal{N}_M \ln \left[c_N \frac{|\Gamma(M)|e}{\mathcal{N}_M h^f}\right] = -\sum_M \mathcal{N}_M \ln \left[\frac{\mathcal{N}_M h^f}{c_N |\Gamma(M)| \mathcal{N}}\right]\,.$$

Wir erhalten jetzt die **Gibbssche statistische Entropie** als

$$S_G = \lim_{\mathcal{N}\to\infty} \frac{S_{Ens}}{\mathcal{N}} = -\lim_{\mathcal{N}\to\infty} \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \ln \left[\frac{\mathcal{N}_M h^f}{c_N |\Gamma(M)| \mathcal{N}}\right]$$

oder

$$\boxed{S_G = -\int \mathrm{d}\Gamma \tilde{\rho}(\vec{X},t) ln[\tilde{\rho}(\vec{X},t)h^f/c_N]}$$

denn setzt man hier den früher gefundenen Ausdruck für $\tilde{\rho}$ ein,

$$S_G = -\lim_{\mathcal{N}\to\infty} \int \mathrm{d}\Gamma \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{J(\vec{X},M)}{|\Gamma(M)|} \ln\left[\sum_{M'} \frac{\mathcal{N}_{M'} J(\vec{X},M')h^f}{\mathcal{N}|\Gamma(M)|c_N}\right]$$

so erhält man in $\int \mathrm{d}\Gamma$ nur Beiträge für $M = M'$.

Da in der klassischen Physik die Entropie nur bis auf eine additive Konstante bestimmt werden kann, ist die Gibbssche Entropie gleich dem Erwartungswert von $-\ln\tilde{\rho}$, ein Resultat, das auch in der Quantenmechanik Bestand haben wird. (In traditionellen Einheiten erhält $\ln\tilde{\rho}$ noch einen Vorfaktor k_B).

Wir hatten gesehen, daß

$$S_G = \langle S_B(M)\rangle - \lim_{\mathcal{N}\to\infty} \left\langle ln\frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}}\right\rangle$$

d.h. ensemblegemittelte Boltzmann-Entropie und Gibbs-Entropie differieren um einen Zusatzterm. Man kann zeigen, daß für diesen

$$0 \le \left\langle ln\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_M}\right\rangle \le \ln \mathcal{M}_{total}$$

gilt, wobei $\mathcal{M}_{total}$ die Gesamtzahl der Makrozustände mit von Null verschiedener Wahrscheinlichkeit ist.

Die linke Seite der Ungleichung ist nur dann als Gleichung erfüllt, wenn alle $\mathcal{N}_M/\mathcal{N}$ 0 oder 1 sind. Die rechte Seite der Ungleichung ist etwas schwieriger zu zeigen.

Wählt man die Makrozustände so fein, daß $\mathcal{M}_{total} \sim e^N$ (d.h. etwa ebenso fein wie die Mikrozustände) dann ist der Unterschied zwischen der S_G und $\langle S_B\rangle$ von der Ordnung N und damit von der Ordnung von $S_G,\ S_B$ selbst. Wir müssen daher bei unserer vergröberten Makrobeschreibung $ln\mathcal{M}_{total} \ll N$ fordern.

Additivitätseigenschaft der Gibbs-Entropie:

Aus der Additivität von S_B folgt auch die Additivität von $\langle S_B\rangle$. Wir erhalten deshalb für die Gibbsche Entropie eines Systems σ, das aus zwei Subsystemen σ' und σ'' besteht:

$$S_G = S'_G + S''_G - C(t)$$
$$C(t) = \left\langle \ln\left[\frac{\mathcal{N}_{M',M''}(t)}{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{N}^2}{\mathcal{N}_{M'}(t)\mathcal{N}_{M''}(t)}\right]\right\rangle$$

wobei $C(t)$ der Ungleichung (ohne Beweis)

$$0 \le C(t) \le \ln[Min(\mathcal{M}'_{total}, \mathcal{M}''_{total})]$$

genügt. Das heißt, die Gibbssche Entropie ist nicht exakt additiv. Wählen wir die Zahl der Makrozustände $\mathcal{M}'_{total}$, $\mathcal{M}''_{total}$ in σ' bzw. σ'' wieder sehr viel kleiner als $\ln N'$ bzw. $\ln N''$, ist die Verletzung der Additivität vernachlässigbar.
Man kann zeigen, daß die Gibbssche Entropie nicht abnimmt.

3.3 Quantenmechanische Formulierung

Bisher waren die Untersuchungen dieses Kapitels rein klassisch. Wir wollen jetzt untersuchen, wie das Gibbssche Ensemble quantenmechanisch formuliert werden kann. Der zentrale Begriff hierbei ist die **Dichtematrix:**
Wir betrachten ein Ensemble von $\mathcal{N}$ identischen Kopien unseres Systems mit den Mikrozuständen $|X_1\rangle, |X_2\rangle, \ldots$; die Anzahl der Kopien im Zustand $|X_\nu\rangle$ sei n_ν. Dann ist der **Ensemble-Mittelwert** wie folgt definiert:

$$
\begin{aligned}
\left\langle \hat{\mathcal{A}} \right\rangle &:= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_\nu n_\nu \langle X_\nu | \hat{\mathcal{A}} | X_\nu \rangle \qquad \sum_\nu n_\nu = \mathcal{N} \\
&= \sum_\nu \frac{n_\nu}{\mathcal{N}} \sum_m \langle X_\nu | \hat{\mathcal{A}} | m \rangle \langle m | X_\nu \rangle \\
&= \sum_{\nu,m} \langle m | X_\nu \rangle \frac{n_\nu}{\mathcal{N}} \langle X_\nu | \hat{\mathcal{A}} | m \rangle \\
&= \sum_m \langle m | \hat{\rho} \hat{\mathcal{A}} | m \rangle ;
\end{aligned}
$$

nach Definition der Spur ist also

$$
\boxed{\left\langle \hat{\mathcal{A}} \right\rangle = \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{A}})},
$$

wobei an die Stelle der klassischen feinen Dichte die durch v. Neumann eingeführte **Dichtematrix** (oder **Dichteoperator**)

$$
\boxed{\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_\nu n_\nu |X_\nu\rangle \langle X_\nu|}
$$

getreten ist. $\frac{n_\nu}{\mathcal{N}} = p_\nu$ ist die Wahrscheinlichkeit, eine Kopie im reinen Zustand $|X_\nu\rangle$ vorzufinden. Ein Zustand, für den $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ ist, wird als **reiner Zustand** bezeichnet.
Die Dichtematrix hat folgende wichtige Eigenschaften:
Sie ist **hermitesch** ($\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$); $\hat{\rho}^+ = \sum_\nu p_\nu (|X_\nu\rangle \langle X_\nu|)^+ = \sum_\nu p_\nu (\langle X_\nu|^+ |X_\nu\rangle^+) = \hat{\rho}$

positiv definit; $\hat{\rho} \geq 0 \qquad \langle k| \hat{\rho} |k\rangle = \sum_\nu p_\nu |\langle k|X_\nu\rangle|^2 \geq 0$

außerdem hat sie die **Spur 1**.

$$
\mathrm{Sp}\ \hat{\rho} = \sum_{\nu,k} p_\nu \langle k|X_\nu\rangle \langle X_\nu|k\rangle = \sum_\nu p_\nu \langle X_\nu|X_\nu\rangle = \sum_\nu p_\nu
$$

Ferner gilt für die Dichtematrix in Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned}
\langle q|\,\hat{\rho}\,|q'\rangle &\equiv \langle q_1,\ldots,q_g|\,\hat{\rho}\,|q_1',\ldots,q_g'\rangle \\
&= \sum_\nu \langle q|X_\nu\rangle \frac{n_\nu}{\mathcal{N}} \langle X_\nu|q'\rangle \\
&= \sum_\nu \frac{n_\nu}{\mathcal{N}} \psi_{X_\nu}(q,t)\psi^*_{X_\nu}(q',t).
\end{aligned}$$

Für die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix erhält man die **von-Neumann-Gleichung** (oder auch **Quanten-Liouville-Gleichung**)

$$\boxed{\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar\mathcal{N}}\sum_\nu n_\nu\left[(\hat{\mathcal{H}}\,|X_\nu\rangle)\,\langle X_\nu| - |X_\nu\rangle\,(\langle X_\nu|\,\hat{\mathcal{H}})\right] = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}},\hat{\rho}].}$$

Die hier betrachtete Dichtematrix entspricht der feinen Dichte der klassischen Beschreibung. Wir können auch wieder ein **grobe Dichtematrix** $\hat{\bar{\rho}}$ einführen. Diese soll für die Makroobservablen wieder die gleichen Erwartungswerte liefern wie der (feine) Dichteoperator $\hat{\rho}$

$$\langle O\rangle = \mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\hat{O}) = \mathrm{Sp}\,(\hat{\bar{\rho}}\hat{O})$$

Als Ansatz betrachten wir

$$\boxed{\hat{\bar{\rho}} = \sum_M \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_M\hat{\rho})\hat{J}_\pm\hat{J}_M/W_\pm(M)}$$

Tatsächlich,

$$\begin{aligned}
\mathrm{Sp}\,(\hat{\bar{\rho}}\hat{O}) &= \sum_M \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_M\hat{\rho})\frac{\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_\pm\hat{J}_M\hat{O})}{\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_\pm\hat{J}_M)} \\
&= \sum_M O_M\,\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_M\hat{\rho}) = \sum_M \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_M\hat{\rho}\hat{O}) = \mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\hat{O})
\end{aligned}$$

$\hat{\bar{\rho}}$ können wir auch in der uns bekannten Form

$$\hat{\bar{\rho}} = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}}\frac{\hat{J}_\pm\hat{J}_M}{W_\pm(M)}$$

schreiben. Hier haben wir die Anzahl $\mathcal{N}_M$ der Kopien im Makrozustand M eingeführt

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_M &= \mathcal{N}\mathrm{Sp}\,(\hat{J}_M\hat{\rho}) = \mathcal{N}\sum_m \langle m|\,\hat{J}_M\hat{\rho}\,|m\rangle \\
&= \sum_{\nu,m} n_\nu\,\langle m|\,\hat{J}_M\,|X_\nu\rangle\,\langle X_\nu|m\rangle = \sum_\nu n_\nu\,\langle X_\nu|\,\hat{J}_M\,|X_\nu\rangle = \sum_{\nu\in M} n_\nu \quad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

Schließlich können wir die Gibbssche Entropie über

$$\boxed{S_G = -\mathrm{Sp}\,\hat{\tilde{\rho}} \ln \hat{\tilde{\rho}}}$$

einführen. Häufig findet man diese Entropiedefinition auch mit der feinen Dichte ρ, in diesem Fall wäre aber die Entropie zeitlich konstant.

Wir gehen von obiger Beziehung aus und zeigen die Gleichheit mit der allgemeinen Relation zwischen Gibbsscher und Boltzmann-Entropie:

$$S_G = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \left[S_B(M) + \ln \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_M} \right]$$

Hierzu setzen wir die Relation für $\tilde{\rho}$ in $S_G = -\mathrm{Sp}\,\hat{\tilde{\rho}} \ln \hat{\tilde{\rho}}$ ein.

$$\tilde{\rho} = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_M}{W_\pm(M)}$$

$$S_G = -\mathrm{Sp} \left[\sum_M \left(\frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_M}{W_\pm(M)} \right) \ln \sum_{M'} \underbrace{\left(\frac{\mathcal{N}_{M'}}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_{M'}}{W_\pm(M')} \right)}_{\rho_{M'}} \right]$$

und entwickeln den Logarithmus gemäß $\ln x = \sum\limits_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(x-1)^n}{n} \quad 0 \le x \le 2$

Nach Ausmultiplikation der einzelnen Summanden des Logarithmus treten Terme der Form 1, $\rho_{M'}$, $\rho_{M'}^2$, $\rho_{M'}\rho_{M''}$ etc. auf. Bei der Spurbildung bleiben daher nur Beiträge mit $M = M'$, außerdem gilt $J_M^n = J_M$, $J_\pm^n = J_\pm$

$$S_G = -\sum_M \mathrm{Sp} \left(\frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_M}{W_\pm(M)} \right) \ln \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{1}{W_\pm} = -\sum_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \ln \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N} W_\pm} \quad q.e.d.$$

Man könnte in der Entropiedefinition von Gibbs auch die feine Dichtematrix verwenden, in diesem Fall bleibt die Entropie aber wieder zeitlich konstant.

$$S_G = -\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} \ln \hat{\rho} = \langle \ln \hat{\rho} \rangle$$

$$S_G = -\int \mathrm{d}\Gamma (\rho \ln \rho + \ln h^f / c)$$

$\frac{\mathrm{d}S_G}{\mathrm{d}t} = 0$ da unter zeitlicher Veränderung $\mathrm{d}\Gamma$ und ρ konstant bleiben.

Ausgangsdichte $\rho = \rho_0 \neq 0$, sonst überall 0 $\rightarrow$ diese Dichte bleibt im Filament konstant.

3.4 Aufgaben

1.: Dichteverteilung in Γ-Raum

Wir betrachten ein klassisches Teilchen in einer Dimension. Das Teilchen bewege sich zwischen zwei reflektierenden Wänden (etwa bei $q = 0$ und $q = L$) hin und her. Der Γ-Raum hat die Koordinaten q und p. Die Hamiltonfunktion lautet $H = p^2/2m + V_{\mathrm{Wand}}(q)$ ($V_{\mathrm{Wand}}(q) = 0$ für $0 < q < L$ und $V_{\mathrm{Wand}}(q) = \infty$ für $q > L, q < 0$). Im Γ-Raum besteht die Trajektorie eines Massenpunktes mit Energie E aus den beiden Linien $p = p_0$ und $p = -p_0$, wobei $p_0 = mv_0 = \sqrt{2mE}$.

Tabelle: Klassische und Quantenmechanische Beschreibung

$\vec{X}(t) = (q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f) \equiv (q, p) \in \Gamma$	Mikrozustand	reiner Zustand $\|X\rangle \in U, \langle X\| \in U^\dagger$
$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vec{X}(t) = \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p}, -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q}\right)$	Zeitentwicklung des Mikrozustands	$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\|X\rangle = \hat{\mathcal{H}}\|X\rangle$
$A = A(\vec{X}(t), t)$	Observable	hermetischer Operator $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$
$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A(\vec{X}(t), t) = \frac{\partial A}{\partial t} + \{\mathcal{H}, A\}$		$\hat{\dot{A}} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, A]_-$
$\rho(\vec{X}(t), t) = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum\limits_{i=1}^{\mathcal{N}} \delta(\vec{X} - \vec{X}_\nu(t))$	feine Dichte	$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{N}}\sum\limits_\nu n_\nu \|X_\nu\rangle\langle X_\nu\|,\ \sum\limits_\nu n_\nu = \mathcal{N}$
$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\mathcal{H}, \rho\} = 0$	Liouville-Gleichung	$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}]_- = 0$
$O_i(\vec{X}(t)),\ i = 1\ldots m$	Makroobservable	$\hat{Q}_i\|X_\nu\rangle = O_{i,M}\|X_\nu\rangle,\ \forall\nu \in M$
$J(\vec{X}, M) = \begin{cases} 1 & \vec{X} \in \Gamma(M) \\ 0 & \vec{X} \notin \Gamma(M) \end{cases}$	Projektor in Makrozustand M	$\hat{J}(\vec{X}, M) = \sum\limits_{\nu\in M} \|X_\nu\rangle\langle X_\nu\|$
$\|\Gamma(M)\| = \int \mathrm{d}\Gamma\, J(\vec{X}, M)$	Phasenraumvolumen	
$W(M) = \frac{c_N}{h^f}\|\Gamma(M)\|$	Statistisches Gewicht	$W_\pm(M) = \mathrm{Sp}\,(\hat{J}_\pm \hat{J}_M)$
$S_B(M) = \ln W(M)$	Boltzmann–Entropie	$S_B(M) = \ln W_\pm(M)$
$w(M) = e^{S_B(M)} / \sum\limits_{M'} e^{S_B(M')}$		
$\langle A\rangle_\rho = \int \mathrm{d}\Gamma\, \rho(\vec{X}, t) A(\vec{X}, t) = \int \mathrm{d}\Gamma\, \tilde{\rho} A$	Ensemble-Mittelwert	$\langle A\rangle_\rho = \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}) = \mathrm{Sp}(\hat{\tilde{\rho}}\hat{A})$
$\tilde{\rho}(\vec{X}, t) = \sum\limits_M \frac{\mathcal{N}_M(t)}{\mathcal{N}} \frac{J(\vec{X}, M)}{\|\Gamma(M)\|}$	grobe Dichte	$\hat{\tilde{\rho}} = \sum\limits_M \frac{\mathcal{N}_M}{\mathcal{N}} \frac{\hat{J}_\pm \hat{J}_M}{W_\pm(M)}$
$S_G = -\int \mathrm{d}\,\Gamma\, \tilde{\rho} \ln(\tilde{\rho}\frac{h^f}{c_N})$	Gibbssche Entropie	$S_G = -\mathrm{Sp}(\hat{\tilde{\rho}} \ln \hat{\tilde{\rho}})$

	μ-Raum	Γ-Raum
1 Kopie, ideales klassisches Gas		
Mikrozustand	$\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; i = 1, \ldots, N\}$	$\vec{X}(t)$
Makrozustand M	Besetzungszahlen N_i der Zellen ω_i	$J(\vec{X}, M)$ Zellvolumen $\lvert\Gamma(M)\rvert = \dfrac{N!}{N_1! \ldots N_m!}\omega_1^{N_1} \ldots \omega_m^{N_m}$
Boltzmann-Entropie	$S_B = k_B \ln\left[\lvert\Gamma(M)\rvert c_N / h^f\right]$	

	Γ-Raum	Super-Γ-Raum
N Kopien		
Mikrozustand	$\vec{X}_\nu(t) \quad \nu = 1, \ldots, \mathcal{N}$	$X^s(t) = (\vec{X}_1(t), \ldots, \vec{X}_{\mathcal{N}}(t))$
Makrozustand $\mathcal{M}$	Besetzungszahlen $\mathcal{N}_M$ der Zellen $\Gamma(M)$	$\Gamma^s(\mathcal{M})$ $\lvert\Gamma^s(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \ldots)\rvert = \mathcal{N}! \prod_M \dfrac{\lvert\Gamma(M)\rvert^{\mathcal{N}_M}}{\mathcal{N}_M!}$
Boltzmann-Entropie $= \mathcal{N}$ Gibbs-Entropie		$S_G = \dfrac{1}{\mathcal{N}} k_B \ln\left[\dfrac{c_N^{\mathcal{N}}}{h^{f\mathcal{N}}}\left\lvert\Gamma^s(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \ldots)\right\rvert\right]$

Zur Zeit $t = 0$ sei eine große Zahl von Massenpunkten gegeben, welche das zwischen q_0 und $q_0+\Delta q$ und p_0 und $p_0 + \Delta p$ liegende Rechteck gleichmäßig füllen. Diese Fläche wird sich im Laufe der Zeit dadurch deformieren, daß die bei $p + \Delta p$ liegenden Teilchen sich etwas schneller bewegen als die bei p befindlichen ($\Delta v = \Delta p/m$). Die zunächst rechteckige Gestalt der Fläche wird im Laufe der Zeit in ein immer flacher liegendes Parallelogramm von gleicher Grundlinie und gleicher Höhe übergehen. Durch die Reflexion an den Wänden wird an diesem Prozeß grundsätzlich nichts geändert. Nur wird die horizontale Ausdehnung des Parallelogramms schließlich so groß, daß es teilweise im oberem, teilweise im unteren Streifen liegt. In der Abb. ist die zeitliche Entwicklung der Dichteverteilung zur Anschauung gebracht: $t = 0$, $t = t_1$ stellen die ersten Stadien dar. Zur Zeit t_2 befinden sich oben und unten bereits viele Streifen, deren Abstand im Laufe der Zeit immer geringer wird.
Schätzen Sie die Zahl der Streifen nach einer Zeit $t > L/\Delta v$ (siehe Abb.) ab. Welcher Wert ergibt sich für $L = 1$cm, $t = 1$sec, $\Delta p = 0.01p_0$, $\Delta q = 10^{-7}$cm und $v_0 = 13 \cdot 10^4$cm/sec?

Kapitel 4

Gleichgewichtsensemble

4.1 Das mikrokanonische Ensemble

Nach Präparation aller Kopien im Makrozustand M_0 kommt es zur Evolution gemäß der Hamiltonschen bzw. der Schrödinger-Gleichung.

Für große Zeiten werden sich die Kopien über die Energieschale verteilt haben, so daß die grobe Dichte, die innerhalb eines $\Gamma(M)$ konstant ist, stationär, d.h. zeitlich konstant wird:

$$\tilde{\rho}(\vec{X}, t) = \sum_M \frac{\mathcal{N}_M(t) J(\vec{X}, M)}{\mathcal{N}|\Gamma(M)|} \;\rightarrow\; \tilde{\rho}(\vec{X})\,.$$

Damit sind auch die Erwartungswerte der Makroobservablen konstant. Wir machen jetzt die plausible Annahme, daß die Zahl der Kopien in einem Makrozustand proportional zu seinem Phasenvolumen ist, d.h. $\mathcal{N}_M(t \rightarrow \infty)/|\Gamma(M)| = \text{const}$, unabhängig von M. Natürlich ist $\tilde{\rho}$ nur auf der Energieschale von Null verschieden:

$$\tilde{\rho}(\vec{X}) = \frac{\mathcal{N}_M}{|\Gamma(M)|} \sum_M \frac{J(\vec{X}, M)}{\mathcal{N}} = \frac{\mathcal{N}_M}{|\Gamma(M)|\mathcal{N}} = c\delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E)\,.$$

Zur Bestimmung von c integrieren wir über den zulässigen Teil des Phasenraums, wobei wir über das Volumen zwischen den beiden Energieschalen $\mathcal{H} = E$ und $\mathcal{H} = E + \Delta E$ integrieren und dann durch ΔE dividieren:

$$\int \mathrm{d}\Gamma \tilde{\rho}(\vec{X}) = 1 = \frac{c}{\Delta E} \int\limits_{\mathcal{H}=E}^{\mathcal{H}=E+\Delta E} \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}n = \frac{c}{\Delta E} \cdot \Delta E \int \mathrm{d}\Omega \frac{1}{|grad\mathcal{H}|} =: c\omega(E)\,.$$

$\mathrm{d}\Omega$ ist ein Flächenelement der $E = \text{const}$ Fläche im Phasenraum, $\mathbf{n}$ der Einheitsvektor senkrecht zu $\mathrm{d}\Omega$. $\mathrm{d}n = \frac{\mathrm{d}E}{|grad\mathcal{H}|}$ ist der Betrag des Normalenvektors auf der $\mathcal{H} = E$ Fläche. Damit erhalten wir $c = 1/\omega(E)$ und $\omega = \int \mathrm{d}\Gamma\, \delta(\mathcal{H} - E)$ und damit für die **mikrokanonische grobe Dichte**:

$$\boxed{\tilde{\rho}^{(mk)}(\vec{X}) = \frac{1}{\omega(E)} \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E) = \begin{cases} \frac{1}{\omega(E)\Delta E} & : \; E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E \\ 0 & : \; \text{sonst} \end{cases}}$$

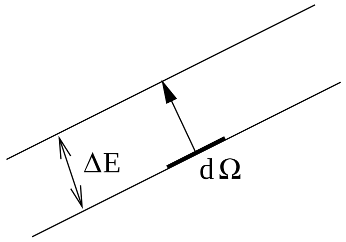


Abbildung 4-1:

Hier bedeutet $\delta_{\Delta E}(\mathcal{H}-E)$

$$\delta_{\Delta E}(\mathcal{H}-E)=\begin{cases}1/\Delta E & \text{für } E\le\mathcal{H}\le E+\Delta E\\ 0 & \text{sonst}\,.\end{cases}$$

Im Limes $\Delta E\to 0$ geht $\delta_{\Delta E}(\mathcal{H}-E)$ in die Diracsche δ–Funktion über.

Praktisch wollen wir immer annehmen, daß die δ-Funktion eine endliche Breite ΔE hat. In einigen Formeln kann man aber ohne Probleme den Limes $\Delta E\to 0$ ausführen. Erwartungswerte folgen dann aus

$$\boxed{\langle O\rangle=\int \mathrm{d}\Gamma\,\delta_{\Delta E}(\mathcal{H}-E)\frac{1}{\omega(E)}O(\vec{X})=\frac{1}{\omega(E)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\int\mathrm{d}\Gamma\,\theta_{\Delta E}(E-\mathcal{H})O(\vec{X})}$$

Die θ–Funktion $\theta_{\Delta E}(E-\mathcal{H})$ ist hier durch

$$\theta_{\Delta E}(E-\mathcal{H})=\begin{cases}1 & \text{für}\quad \mathcal{H}<E\\ (E+\Delta E-\mathcal{H})/\Delta E & \text{für}\quad E\le\mathcal{H}<E+\Delta E\\ 0 & \text{für}\quad E+\Delta E<\mathcal{H}\end{cases}$$

gegeben.

Für die Gibbssche Gleichgewichtsentropie folgt hieraus (wir benutzen die Definition der Gibbsschen Entropie)

$$S_G=-\int\mathrm{d}\Gamma\frac{1}{\omega(E)}\delta_{\Delta E}(\mathcal{H}-E)\ln\frac{h^f\,\delta(\mathcal{H}-E)}{c_N\omega(E)}=\ln\frac{c_N\Delta E\omega(E)}{h^f}=\ln Z_N^{(mk)}\,,$$

wobei wir rechts die **mikrokanonische Zustandssumme**

$$Z_N^{(mk)}=c_N\int\frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^f}\delta_{\Delta E}(\mathcal{H}-E)\cdot\Delta E=c_N\omega(E)\Delta E/h^f$$

eingeführt haben. Alle Zustände haben in $Z_N^{(mk)}$ das gleiche Gewicht. Mit $Z_N^{(mk)}$ kann die mikrokanonische Dichte in der Form

$$\tilde{\rho}^{(mk)}(\vec{X})=c_N\frac{1}{h^f}\frac{\Delta E}{Z_N^{(mk)}}\delta_{\Delta E}(\mathcal{H}-E)$$

geschrieben werden. Die in S_G unter dem Logarithmus auftretende Größe ist das Phasenraum-"Volumen" der Energieschale $\Delta E\cdot\omega(E)$, multipliziert mit dem Korrekturfaktor c_N und dem Dimensionsterm h^f. Bezeichnen wir mit $\Gamma(E)$ das ganze innerhalb der Energiefläche $\mathcal{H}\le E$ erhaltene Phasenraumvolumen $\Gamma(E)=\int\limits_{\mathcal{H}\le E}\mathrm{d}\Gamma=\int\mathrm{d}\Gamma\theta(E-\mathcal{H})$, dann ist offenbar $\mathrm{d}\Gamma(E)/\mathrm{d}E=\omega(E)$.

Alternativ könnte man (und dies wird von vielen Autoren gemacht) eine räumlich und zeitlich konstante feine Dichte postulieren in dem Sinn, daß eine ursprünglich im Phasenraum in $\Gamma(M_0)$ konzentrierte Dichte sich filamentartig über gesamte Energiefläche verteilt, so daß man nach langen Zeiten eine praktisch homogene Dichte erhält:

$$\rho = \frac{1}{\omega(E)} \delta(\mathcal{H} - E)\,.$$

Diese erfüllt die Liouville-Gleichung.

Solche Systeme, in denen für $t \to \infty$ in **jedem** Teilbereich der Energiefläche ein gleicher relativer Volumenanteil von Trajektorienstücken zu finden ist, nennt man **mischend**, d.h. es gilt

$$\lim_{t\to\infty} \frac{|A(t) \cap B|}{|B|} = \frac{|A|}{|\omega|}\,,$$

wobei $|B|$ ein festes, beliebig kleines Gebiet auf der Energiefläche ist, $|\omega|$ deren gesamter Flächeninhalt, A das Gebiet, in dem zur Zeit $t = 0$ die Dichte von Null verschieden war, und $A(t)$ die Abbildung von A zur Zeit t.

Wir haben hier die Annahme mischenden Verhaltens durch die Einführung der groben Dichte vermieden, die ohnehin in $\Gamma(M)$ räumlich konstant war.

Tatsächlich existieren Systeme, die sich nicht mischend verhalten, z.B. ein System gekoppelter schwach anharmonischer Oszillatoren (KAM-Theorem: Erhaltung invarianter Tori im Phasenraum bei schwacher Störung integrabler Systeme).

Mischende Systeme verhalten sich **ergodisch**, d.h. die Verweilzeit $t(A)$ einer Trajektorie in einem Gebiet A der Energiefläche verhält sich zur Gesamtzeit t wie $|A|/|\Gamma_{total}|$

$$\lim_{t\to\infty} \frac{t(A)}{t} = \frac{|A|}{|\omega|}\,.$$

Daher folgt

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int\limits_0^t \mathrm{d}t O(\vec{X}(t)) = \frac{1}{|\omega|} \int \mathrm{d}\omega O(\vec{X})\,.$$

Insbesondere schließt ergodisches Verhalten die Existenz eines unter der Bewegung invarianten Teilbereichs der Energieschale aus.

Bei der Aufstellung der Einsteinschen Fluktuationsformel hatten wir angenommen, daß die Verweilzeit in einem Makrozustand M proportional zu seinem Phasenraumvolumen $|\Gamma(M)|$ war, dies ist eine Form von "schwacher" Ergodizität, denn diese Gebiete $|\Gamma(M)|$ sind, im Unterschied zum oben betrachteten Gebiet A nicht beliebig klein wählbar. Sie würden es nur dann sein, wenn die Makrozustände mit den Mikrozuständen identifiziert werden würden.

Tatsächlich ist zweifelhaft, ob alle von uns beschriebenen realen Systeme im strengen Sinne mischend oder ergodisch sind. Man kann die Konsequenzen auch kaum experimentell verifizieren. Betrachtet man makroskopische Systeme, dann hängen die Gleichgewichtswerte der Makroobservablen und ihre Fluktuationen nicht von solchen Details ab, wie wir in den letzten 2 Kapiteln argumentiert haben.

Ein alternativer Zugang geht von unserer subjektiven Unkenntnis der tatsächlichen Trajektorie des Systems aus und ordnet jedem Punkt der Energiefläche eine **gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeit** und damit eine konstante feine Dichte zu. Auch hier könnte man einwenden, daß z.B. aufgrund von Erhaltungsgrößen bestimmte Regionen der Energiefläche nicht erlaubt sind etc., was wir aufgrund unserer subjektiven Unkenntnis nicht wissen (Lesen Sie hierzu auch den schönen Artikel von J.L. Lebowitz, Physica **194** (1993), 1-27, sowie zur ergodischen Theorie Lebowitz/Penrose, Physics Today, Februar 1973, p.23).

Im Weiteren werden wir aber auf eine Unterscheidung zwischen feiner und grober Dichte verzichten, wir lassen von jetzt an also die Tilde über ρ weg.

Quantenmechanische Charakterisierung des mikrokanonischen Ensembles: es existiert nur ein Makrozustand, zu dem alle Zustände mit Energieeigenwerte E_n in $E \leq E_n \leq E + \Delta E$ gehören. Die Dichtematrix läßt sich dann in der Form

$$\hat{\rho}^{(mk)} = \frac{\hat{J}_{\pm}\hat{J}_E}{\mathrm{Sp}\,\hat{J}_{\pm}\hat{J}_E}$$

schreiben. $\hat{J}_E$ projeziert in ΔE. ΔE darf für ein endliches quantenmechanisches System nicht zu klein sein, da noch immer eine große Zahl mikroskopischer Energieniveaus in ΔE enthalten sein muß. Ansonsten würde man zu stark dem Mikrozustand festlegen: $\Delta E \gg \delta E$, wobei δE der Abstand der Energieniveaus ist. Im Limes $NV \to \infty$, $N/V =$ const. geht i.a. $\delta E \to 0$, so daß man auch ΔE klein werden lassen kann.

Der Operator $\hat{J}_{\pm}$ bewirkt lediglich, daß die Dichtematrix nur auf vollkommen symmetrische bzw. antisymmetrische Funktionen wirkt, auf die wir uns im Weiteren beschränken, wir können $\hat{J}_{\pm}$ also weglassen. $\hat{J}_E$ hat die Eigenschaft

$$\hat{\mathcal{H}}\hat{J}_E \left|X\right\rangle = E\hat{J}_E \left|X\right\rangle \ ,$$

wobei die Energie mit einer gewissen Unschärfe ΔE gemessen wird. $\hat{J}_E \left|X\right\rangle$ umfaßt also alle Zustände mit Energie zwischen E und $E+\Delta E$. Aus der Energiedarstellung

$\hat{\mathcal{H}}\,|X_\nu\rangle = E_\nu\,|X_\nu\rangle$ und

$$\hat{J}_E = \sum_\nu{}' \,|X_\nu\rangle\,\langle X_\nu|\ ,$$

wobei $\sum_\nu{}'$ die Summe über alle Zustände mit $E \leq E_\nu < E + \Delta E$ bedeutet, folgt

$$\mathrm{Sp}\,\hat{J}_\pm \hat{J}_E = \sum_\mu \langle X_\mu| \sum_\nu{}' \,|X_\nu\rangle\,\langle X_\nu|\,|X_\mu\rangle = \sum_\mu \sum_\nu{}' \delta_{\mu\nu} = \sum_\nu{}' 1 = \omega^*(E)\Delta E\,.$$

$\omega^*(E)\Delta E$ ist die Zahl der Mikrozustände in der Energieschale. Damit läßt sich $\hat{\rho}^{(mk)}$ in der Form

$$\hat{\rho}^{(mk)} = \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \sum_\nu{}' \,|X_\nu\rangle\,\langle X_\nu|$$

schreiben.

$\hat{J}_E$ läßt sich etwas salopp auch in der Form $\Delta E \delta_{\Delta E}(\mathcal{H} - E)$ darstellen, wobei die δ-Funktion wieder i.a. eine endliche Breite ΔE haben soll. Wir können daher $\hat{\rho}$ auch in der Form

$$\hat{\rho}^{(mk)} = \frac{\delta_{\Delta E}(E - \hat{\mathcal{H}})}{\mathrm{Sp}_\pm \delta_{\Delta E}(E - \hat{\mathcal{H}})}$$

schreiben.

Zusammengefaßt läßt sich die mikrokanonische Gesamtheit also in der Form

$$\boxed{\hat{\rho}^{(mk)} = \frac{1}{\omega^*(E)\Delta E} \sum_\nu{}' \,|X_\nu\rangle\,\langle X_\nu| = \frac{\delta_{\Delta E}(E - \hat{\mathcal{H}})}{\omega^*(E)}}$$

angeben. D.h., wir haben die gleiche Formel wie in der klassischen Rechnung erhalten, wobei $\omega^*(E)$ die **Zustandsdichte** des Systems ist. (In der klassischen Rechnung können wir $\omega(E)\Delta E c_N/h^f$ mit der Gesamtzahl der Zustände in der Energieschale identifizieren, es gilt dann offenbar für die Zustandsdichte $\omega^*(E) = \omega(E)c_N/h^f$, $\omega(E)\Delta E$ war das Volumen der Energieschale.)

Analog ergibt sich für die Entropie

$$S_G = -\mathrm{Sp}\,\hat{\rho}\ln\hat{\rho} = -\sum_\nu{}' \frac{1}{\Delta E \omega^*(E)} \ln \frac{1}{\Delta E \omega^*(E)} = \ln \omega^*(E)\Delta E\,.$$

Bei Beschränkung auf symmetrisierte Zustände folgt

$$\begin{aligned}
-\mathrm{Sp}\,\hat{\rho}\ln\hat{\rho} &= -\mathrm{Sp}\left[\frac{\hat{J}_E}{\mathrm{Sp}\,J_E} \ln \frac{\hat{J}_E}{\mathrm{Sp}\,J_E}\right] \\
&= -\frac{1}{\omega^*(E)\,\Delta E}\Big[\mathrm{Sp}(J_E \ln J_E) - \mathrm{Sp}\Big(J_E \ln \omega^*(E)\,\Delta E\Big)\Big] \\
&= \ln\Big(\omega^*(E)\,\Delta E\Big)\,.
\end{aligned}$$

Als weitere **Anwendung** betrachten wir die Berechnung des Erwartungswerts der Größe

$$O_i := p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}\,;$$

es genügt die Untersuchung des Falles $i = 1$. Das Einsetzen in die Mittelwert-Formel ergibt

$$\left\langle p_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} \right\rangle = \frac{1}{\omega(E)} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \underbrace{\int p_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1}\, \mathrm{d}p_1 \mathrm{d}p_2 \cdots \mathrm{d}p_f \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_f \theta(E-\mathcal{H})}_{=:I}\ .$$

Berechnen wir als erstes das Integral I, das wir wegen der Identität

$$p_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} = \frac{\partial}{\partial p_1}(p_1 \mathcal{H}) - \mathcal{H}$$

in zwei Integrale aufspalten können:

$$I = \int \frac{\partial (p_1 \mathcal{H})}{\partial p_1}\, \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_f \theta(E-\mathcal{H}) - \int \mathcal{H}\, \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_f \theta(E-\mathcal{H})\,.$$

Für feste $p_2, p_3, \ldots, q_f$ ist das Integrationsgebiet ein Teil einer Parallelen zur p_1-Achse, und zwar derjenige mit $\mathcal{H}(\vec{X}) \leq E$. An den Durchstoßpunkten der Parallelen durch die Fläche habe p_1 die Werte $p_1^{\mathrm{I}} = p_1^{\mathrm{I}}(p_2 \ldots q_f)$ und $p_1^{\mathrm{II}} = p_1^{\mathrm{II}}(p_2 \ldots q_f)$ (die wohlgemerkt noch von den anderen Koordinaten abhängen); $\mathcal{H}$ hat dort nach Konstruktion den Wert E. Damit können wir die p_1-Integration im ersten Integral ausführen:

$$\begin{aligned} \int \theta(E-\mathcal{H}) \frac{\partial (p_1 \mathcal{H})}{\partial p_1}\, \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_f &= \int \frac{\partial (p_1 \mathcal{H})}{\partial p_1} \theta(E-\mathcal{H})\, \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}q_f \\ &= E \int_\Gamma (p_1^{\mathrm{I}} - p_1^{\mathrm{II}}) \theta(E-\mathcal{H})\, \mathrm{d}p_2 \cdots \mathrm{d}q_f\,. \end{aligned}$$

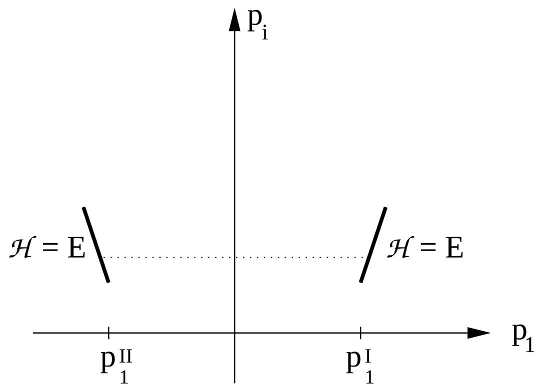


Abbildung 4-2:

Mit Hilfe der Abbildung erkennt man, daß die Integration von $p_1^{\mathrm{I}} - p_1^{\mathrm{II}}$ gerade das Phasenraumvolumen $\Gamma(E)$ ergibt. Insgesamt ist also

$$I = E\Gamma(E) - \int_\Gamma \mathcal{H}\theta(E-\mathcal{H})\, \mathrm{d}\Gamma\,.$$

Zur Berechnung des Mittelwertes müssen wir nach E differenzieren. Beim zweiten Summanden führt das auf

$$\int \mathcal{H}\delta(E-\mathcal{H})\,\mathrm{d}\Gamma = \omega(E)E\,.$$

Damit können wir den Mittelwert bestimmen:

$$\begin{aligned}
\left\langle p_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_1} \right\rangle &= \frac{1}{\omega(E)}\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}E} \\
&= \frac{1}{\omega(E)}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}(E\Gamma(E)) - \int_\Gamma \mathcal{H}\delta(E-\mathcal{H})\right)\mathrm{d}\Gamma \\
&= \frac{1}{\omega(E)}\left(\Gamma(E) + E\underbrace{\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}E}}_{\omega(E)} - E\omega(E)\right) \\
&= \frac{\Gamma(E)}{\omega(E)} = \frac{\Gamma}{\mathrm{d}\Gamma/\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\ln\Gamma} = \left(\frac{\mathrm{d}S_G}{\mathrm{d}E}\right)^{-1} = T\,,
\end{aligned}$$

hierbei haben wir $\omega(E)\cdot\Delta E \approx \Gamma(E)$ im hochdimensionalen Phasenraum benutzt. Man erkennt, daß dieses Ergebnis nicht nur für p_1 gilt, sondern auch für die anderen p_i und sogar für die q_i. Es ist also im Gleichgewicht für $i = 1, \ldots, f$:

$$\boxed{\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = T.}$$

Dieses Ergebnis ist als **Gleichverteilungs-** oder **Virialsatz** [1] bekannt.
Es gilt also $\sum_{i=1}^{f}\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}\right\rangle = 2\langle E_{kin}\rangle = f\,T$, und mit dem Hamiltonischen Gleichungen folgt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle q_i p_i\rangle = 0\,.$$

4.2 Das kanonische Ensemble

Zwei Systeme 1 und 2 mögen sich in thermischer Wechselwirkung befinden. Dabei sei 2 so groß gegenüber 1, daß der Energieaustausch an der Temperatur von System 2 keine merkliche Änderung verursacht; System 2 dient also als **Wärmebad**. Das aus 1 und 2 bestehende Gesamtsystem sei abgeschlossen. Ein Teilchenaustausch zwischen beiden Systemen wird nicht zugelassen.

Der Phasenraum des Gesamtsystems ist das (kartesische) Produkt der Phasenräume für die Untersysteme, so daß jeder Phasenpunkt die Gestalt $\vec{X} = (\vec{X}^{(1)}, \vec{X}^{(2)})$ hat. Die Hamiltonfunktion setzt sich aus denen der Teilsysteme und einem Wechselwirkungsterm zusammen:

$$\mathcal{H}(\vec{X}) = \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}) + \mathcal{H}_2(\vec{X}^{(2)}) + \mathcal{H}_{12}(\vec{X})\,,$$

[1] Eine Größe der Gestalt $q_i \frac{\mathrm{d}\mathcal{H}}{\mathrm{d}q_i}$ wurde früher als **Virial** bezeichnet.

so daß die Energie die Form

$$E = E_1 + E_2 + E_{12}$$

hat. Wenn auch die Existenz von E_{12} für den Energieaustausch entscheidend ist, werden wir diesen Term doch vernachlässigen: Wir nehmen an, daß

$$E_{12} \ll E_1 \ll E_2$$

ist. Die erste Ungleichung können wir wieder damit begründen, daß bei kurzreichweitigen Wechselwirkungen E_1 mit der dritten Potenz der Abmessungen von System 1 wächst, E_{12} aber nur quadratisch (Wechselwirkung über die Oberflächen). Die zweite drückt aus, daß System 2 als Wärmebad dient. Fortan nehmen wir also an:

$$\mathcal{H}(\vec{X}) = \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}) + \mathcal{H}_2(\vec{X}^{(2)}), \quad E = E_1 + E_2 \,.$$

Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit bestimmen, das kleine System 1 im Gleichgewicht in einem bestimmten Mikrozustand $\vec{X}^{(1)}$ vorzufinden, also die Dichtefunktion $\rho_1(\vec{X}^{(1)})$ berechnen. Aus der Wahrscheinlichkeit $\rho(\vec{X})$ für einen Zustand $\vec{X} = (\vec{X}^{(1)}, \vec{X}^{(2)})$ des Gesamtsystems ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß System 1 im Zustand $\vec{X}^{(1)}$ und System 2 in einem beliebigen Zustand ist, einfach durch Integration über alle möglichen $\vec{X}^{(2)}$:

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{X}^{(1)}) = \int_{\Gamma_2} \rho(\vec{X}^{(1)}, \vec{X}^{(2)})\, \mathrm{d}\Gamma_2 &= \frac{1}{\omega(E)} \int \mathrm{d}\Gamma_2 \delta(E - \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2) \\ &= \frac{1}{\omega(E)} \omega_2(E - \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}))\,. \end{aligned}$$

Da $\omega(E) \sim \Gamma(E)$ exponentiell groß in N ist, ist es wieder zweckmäßig, bei der weiteren Behandlung den Logarithmus von $\omega_2(E - \mathcal{H}_1)$ zu betrachten:

$$\ln[\omega_2(E - \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}))] = \ln[\omega_2(E)] - \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}) \frac{\partial}{\partial E} \ln[\omega_2(E)] + O\left(\frac{\mathcal{H}_1^2}{E}\right) .$$

(Wegen $\mathcal{H}_1 \ll E$ können wir die höheren Terme vernachlässigen.) Im linearen Term haben wir:

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln[\omega_2(E)] = \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T}\,,$$

wobei T die Temperatur des Wärmebades ist. Wir erhalten also:

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{X}^{(1)}) &= \frac{1}{\omega(E)} \exp(\ln[\omega_2(E - \mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)}))]) \\ &\approx \frac{1}{\omega(E)} \exp(\ln[\omega_2(E)] - \frac{1}{T}\mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)})) \\ &= \frac{\omega_2(E)}{\omega(E)} \exp(-\frac{1}{T}\mathcal{H}_1(\vec{X}^{(1)})). \end{aligned}$$

Wir betrachten im Weiteren nur noch das System 1, so daß der Index „1“ wegfallen kann. Den Vorfaktor können wir aus der Normierung der Dichte berechnen, so daß wir nur noch Größen benötigen, die sich auf System 1 beziehen. Als Konvention führen wir wieder einen Faktor c_N ein und erhalten schließlich als Dichte der **kanonischen Verteilung**

$$\boxed{\rho^{(k)}(\vec{X}) = \frac{c_N}{Z_N^{(k)}\, h^f} \exp(-\beta\mathcal{H}(\vec{X}))}$$

mit der kanonischen N-Teilchen Zustandssumme

$$\boxed{Z_N^{(k)} = \frac{c_N}{h^f} \int \exp(-\beta\mathcal{H}(\vec{X}))\, \mathrm{d}\Gamma.}$$

Als Anwendung können wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(E)$ für die Energie berechnen. Zunächst zeigen wir die Beziehung $w(E) = \langle\delta(E-\mathcal{H})\rangle$. Tatsächlich, es gilt (diesen “Trick” kann man auch für andere Größen anwenden)

$$\begin{aligned}
\langle f(\mathcal{H})\rangle &= \int \mathrm{d}\Gamma\, \rho f(\mathcal{H}) = \frac{c_N}{h^f Z^{(k)}} \int \mathrm{d}\Gamma\; e^{-\mathcal{H}/T} f(\mathcal{H}) \\
&= \frac{c_N}{h^f Z^{(k)}} \int \mathrm{d}\Gamma\, \mathrm{d}E\, \delta(\mathcal{H}-E) f(E) e^{-\mathcal{H}/T} \\
&= \int \mathrm{d}E\, f(E)\, \langle\delta(\mathcal{H}-E)\rangle = \int \mathrm{d}E\, f(E) w(E)\,.
\end{aligned}$$

Wir berechnen jetzt explizit

$$\begin{aligned}
w(E) = \langle\delta(E-\mathcal{H})\rangle &= \frac{c_N}{h^f} Z_N^{-1} \int \mathrm{d}\Gamma e^{-\mathcal{H}/T} \delta(E-\mathcal{H}) \\
&= \frac{c_N}{h^f} Z_N^{-1} \omega(E) e^{-E/T}\,.
\end{aligned}$$

Schreiben wir $\omega(E) = [h^f/(c_N\,\Delta E)] e^{S_G(E)}$ (vergleiche das Resultat des mikrokanonischen Ensembles), dann folgt

$$w(E) = \frac{1}{Z_N\,\Delta E} e^{S_G(E)-E/T} = \frac{1}{Z_N\,\Delta E} e^{-F(E)/T}\,,$$

wobei wir die **freie Energie** $F = E - T\,S_G(E)$ eingeführt haben. Da $S_G(E)$ mit E ansteigt, $-E/T$ mit E fällt, hat die Funktion $\exp(S_G(E) - E/T)$ einen scharfen Peak bei $E = E_s$ wobei $(\partial S_G/\partial E)\big|_{E=E_s} = 1/T$ gilt. Die thermodynamische freie Energie ist daher durch $F(E_s)$ gegeben, wobei $E_s = E_s(T)$ die T-abhängige Energie des Maximums ist. Für freie Teilchen hatten wir z.B. in Kapitel 2.3 für die Gleichgewichtsentropie

$$S_B = N\left\{3\ln\frac{a}{\lambda_B} + \frac{5}{2}\right\} = N\left\{\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3/2}\frac{1}{h^3}\right] + \frac{5}{2}\right\}$$

erhalten.

Die Energieschwankungen sind leicht berechenbar

$$\left\langle \mathcal{H}^2 \right\rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \left\langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \langle \mathcal{H} \rangle_{\rho^{(k)}} \equiv T^2 \, C \, .$$

C ist die sogenannte Wärmekapazität. Bei der Herleitung der rechten Seite haben wir explizit die Definition des kanonischen Mittelwerts benutzt.

Wir betrachten jetzt das Skalierungsverhalten von $\left\langle \mathcal{H}^2 \right\rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \Delta E^2$ als Funktion der Teilchenzahl N. Für große N gilt $\langle \mathcal{H} \rangle \sim N$ und damit auch $C \sim \Delta E^2 \sim N$ (T hängt nicht von N ab). D.h. die Fluktuation in Energie ΔE wächst wie $\sqrt{N}$, während die mittlere Energie wie N wächst. Im thermodynamischen Limes $N \to \infty$ ist also die Fluktuation in der Energiedichte $\frac{\Delta E}{V} \sim \frac{\Delta E}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ und damit vernachlässigbar.

Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble liefern also im thermodynamischen Limes eine äquivalente Beschreibung.

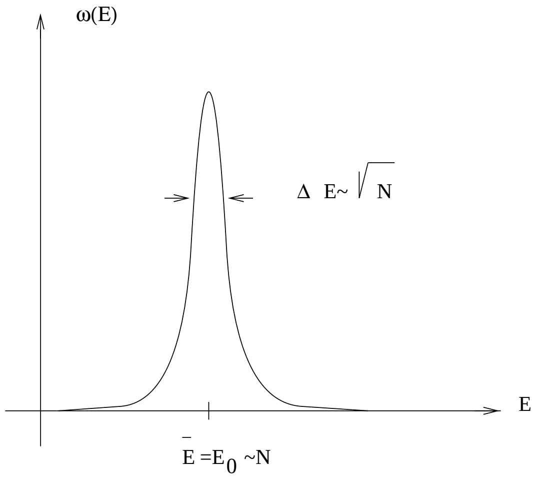


Abbildung 4-3: Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(E)$

Die Entropie eines Systems, das durch die kanonische Verteilung $\rho^{(k)}(\vec{X})$ beschrieben wird, ist

$$\begin{aligned} S_G = -\int \mathrm{d}\Gamma \rho \ln \left[\rho \frac{h^f}{c_N} \right] &= \int \mathrm{d}\Gamma \frac{c_N}{h^f} Z_N^{-1} e^{-\mathcal{H}/T} \left[\frac{\mathcal{H}}{T} + \ln Z_N^{(k)} \right] \\ &= \frac{1}{T} \langle \mathcal{H} \rangle + \ln Z_N^{(k)} \end{aligned}$$

Jetzt ist $S = S(T)$, (wir lassen von jetzt an auch den Index G an S weg!) Mit $\boxed{F = -T \, \ln Z_N^{(k)}}$ haben wir die thermodynamische freie Energie eingeführt, die der Relation

$$\boxed{F = \langle \mathcal{H} \rangle - TS}$$

genügt. Ersetzen wir $\langle \mathcal{H} \rangle$ durch E, d.h. betrachten wir den thermodynamischen Limes und vernachlässigen die Fluktuationen in der Energie, dann erhalten wir die Relation der Thermodynamik

$$F = E - TS\,.$$

Wir wollen jetzt noch die Entropie im mikrokanonischen und kanonischen Ensemble vergleichen. Wir zeigen zunächst, daß die **mikrokanonische** und die **kanonische** Zustandssumme durch eine **Laplace–Transformation** verbunden sind. Es gilt

$$Z^{(k)}(T) = \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}E}{\Delta E} Z^{(mk)}(E) e^{-(1/T)E}\,, \tag{4.1}$$

die konjugierten Variablen dieser Transformation sind E und $1/T$ (vergleiche z.B. Teubner–Taschenbuch der Mathematik, S.407). Tatsächlich, mit

$$Z^{(mk)}(E) = \frac{c_N}{h^f} \int \mathrm{d}\Gamma\, \delta(\mathcal{H} - E)\, \Delta E = e^{S^{(mk)}(E)}$$

(siehe Abschnitt 4.1) folgt durch Einsetzen in die obere Zeile

$$Z^{(k)}(T) = \frac{c_N}{h^f} \int \mathrm{d}E \int \mathrm{d}\Gamma\, \delta(\mathcal{H} - E)\, e^{-(1/T)E} = \frac{c_N}{h^f} \int \mathrm{d}\Gamma\, e^{-(1/T)\mathcal{H}}$$

q.e.d..

Als nächstes berechnen wir die kanonische Zustandssumme aus (4.1) mittels **Sattelpunktsnäherung**

$$\begin{aligned} Z^{(k)}(T) &= \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}E}{\Delta E}\, e^{S^{(mk)}(E) - \frac{1}{T}E} \\ &\approx e^{S^{(mk)}\left(E_s(T)\right) - \frac{1}{T}E_s(T)} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}E}{\Delta E}\, e^{-\frac{1}{2}\left|\frac{\partial^2 S^{(mk)}}{\partial E^2}\right|\Big|_{E=E_s(T)} \cdot (E-E_s)^2}\,, \end{aligned}$$

wobei $E_s(T)$ aus dem Sattelpunkt (i.e. dem Maximum) des Exponenten folgt (es gelten die gleiche Gründe wie bei der Berechnung von $w(E)$):

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(S^{(mk)}(E) - \frac{1}{T}E\right)\Big|_{E=E_s(T)} = 0 \quad \text{d.h.} \quad \frac{\partial S^{(mk)}(E)}{\partial E}\Big|_{E=E_s(T)} = \frac{1}{T}\,.$$

Nach Berechnung des Gauß–Integrals über $\mathrm{d}E$ erhalten wir

$$Z^{(k)}(T) \approx e^{S^{(mk)}\left(E_s(T)\right) - \frac{1}{T}E_s(T)} \left(\frac{\Delta E^2}{2\pi}\left|\frac{\partial^2 S^{(mk)}\big(E_s(T)\big)}{\partial E^2}\right|\right)^{-1/2}$$

und aus der Definition der freien Energie

$$\begin{aligned} F^{(k)} &:= -T \ln Z^{(k)}(T) \\ &\approx E_s(T) - TS^{(mk)}\big(E_s(T)\big) + \frac{T}{2} \ln\left[\frac{\Delta E^2}{2\pi}\left|\frac{\partial^2 S^{(mk)}\big(E_s(T)\big)}{\partial E^2}\right|\right] \end{aligned} \tag{4.2}$$

Im thermodynamischen Limes $N, V \to \infty,\ N/V = \text{const.}$ ist der logarithmische Term (der von $O(\ln N)$ ist) klein im Vergleich zu F, E und S, die alle von der Ordnung N sind.

Wir hatten schon vorher die Relation

$$F^{(k)}(T) = \langle \mathcal{H} \rangle - T\, S^{(k)}(T) \tag{4.3}$$

im Rahmen des kanonischen Ensembles gezeigt. Für große N wird unsere Sattelpunktsapproximation exakt. Deshalb folgt aus (4.2) und (4.3)

$$E_s(T) - TS^{(mk)}\big(E_s(T)\big) = \langle \mathcal{H} \rangle - TS^{(k)}(T)\,.$$

Nun hatten wir auch schon gezeigt, daß im Rahmen der Sattelpunktsnäherung

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E_s(T)$$

gilt, hieraus folgt

$$S^{(k)}(T) = S^{(mk)}\big(E_s(T)\big)\,.$$

Es ist deshalb egal, in welchem Ensemble man die Entropie oder die Energie ausrechnet, **wenn** man zu den gleichen Variablen übergeht. Hier ist die Relation zwischen E und T durch die Sattelpunktrelation $E = E_s(T)$ gegeben.

Die Sattelpunktsnäherung und die folgende Vernachlässigung von Termen, die kleiner als $O(N)$ sind, liefert die Relationen der **Thermodynamik**. In der Thermodynamik beginnt man (z.B.) mit der Entropie $S(E, N, V)$ und geht mit einer **Legendre–Transformation** zur freien Energie über

$$S(E, N, V) - \frac{1}{T} E\Big|_{\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}} = -\frac{F(T, N, V)}{T}\,.$$

Zur Erinnerung: bei der Legendre Transformation beginnt man mit dem totalen Differential z.B. der Entropie $S = S(E, N, V)$

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}S &= \frac{\partial S}{\partial E}\,\mathrm{d}E + \frac{\partial S}{\partial N}\,\mathrm{d}N + \frac{\partial S}{\partial V}\,\mathrm{d}V \\
&= \frac{1}{T}\,\mathrm{d}E - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V \\
&= \mathrm{d}(E\frac{1}{T}) - E\,\mathrm{d}\frac{1}{T} - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V
\end{aligned}$$

und bringt dann das totale Differential $\mathrm{d}(E - \frac{1}{T})$ auf die linke Seite

$$\mathrm{d}(S - \frac{E}{T}) = -E\,\mathrm{d}\frac{1}{T} - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}N + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V =: -\mathrm{d}(\frac{F}{T})\,.$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}}\left(\frac{F}{T}\right) &= E \\
\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{F}{T}\right) &= \frac{\mu}{T} \\
\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{F}{T}\right) &= -\frac{p}{T}\,.
\end{aligned}$$

Man kann die Legendre–Transformation in die in der Thermodynamik übliche Form bringen, in dem man unter Benutzung der Relation $F = E - TS$ direkt das totale Differential für F aufschreibt

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V\,.$$

Man kann mit dieser Relation wieder eine Legendre–Transformation ausführen:

$$\mathrm{d}(F + ST) = T\,\mathrm{d}S + \mu\,\mathrm{d}N - p\,\mathrm{d}V =: \mathrm{d}E\,,$$

wobei $E = E(S, N, V)$ die Energie als Funktion von S, N und V angibt. Dies ist die Inversion der Relation $S = S(E, N, V)$, die wegen $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} > 0$ immer möglich ist.

Zur **quantenmechanischen Formulierung** können wir wieder die Energiedarstellung $\hat{\mathcal{H}}\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle$ benutzen. Wir erhalten dann

$$\boxed{\begin{aligned}
\hat{\rho}^{(k)} &= Z_N^{-1} e^{-\hat{\mathcal{H}}/T} = Z_N^{-1} \sum_\nu e^{-E_\nu/T} \left|\tilde{X}_\nu\right\rangle \left\langle \tilde{X}_\nu\right| \\
Z_N^{(k)} &= \mathrm{Sp}\, e^{-\hat{\mathcal{H}}/T} = \sum_\nu e^{-E_\nu/T}
\end{aligned}}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System im Zustand $|n\rangle$ befindet, ist also $p_n = Z_N^{-1} e^{-E_n/T}$. **Wir weisen darauf hin, daß in der Zustandssumme über alle Zustände (die energetisch entartet sein können) und nicht nur über alle Energieniveaus zu summieren ist.**

Als **Anwendung** können wir wieder die Zustandssumme eines Gases gleichartiger klassischer freier Teilchen in Volumen V berechnen. Die früher eingeführte 1-Teilchenzustandssumme haben wir schon berechnet (vergleiche S.22,24). Wir erhalten daher

$$Z_N^{(k)} = c_N (Z_1)^N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{{\lambda_\beta}^3}\right)^N \approx \left[\left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^3 e\right]^N\,,$$

wobei die thermische de Broglie–Wellenlänge $\lambda_\beta = h/\sqrt{2\pi m T}$ gegeben ist. Damit folgt für die freie Energie $F \quad (N! \approx (N/e)^N)$

$$F = -T \ln Z_N^{(k)} = -NT\left[ln\left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^3 + 1\right]$$

und für die Energie (benutze die Definition des Mittelwerts!)

$$E = \langle\mathcal{H}\rangle = -\frac{\partial}{\partial\frac{1}{T}}\ln Z_N^{(k)} = \frac{3}{2}NT\,.$$

Schließlich gilt

$$S = \frac{E-F}{T} = N\left(\frac{5}{2}+\ln\left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^3\right)$$

und für die Wärmekapazität

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}N\,.$$

Dies ist das Dulong-Petitsche Gesetz für freie Teilchen ohne innere Freiheitsgrade.

4.3 Das großkanonische Ensemble

Wir betrachten als drittes Ensemble ein abgeschlossenes System, das aus zwei Subsystemen $\sigma_1,\ \sigma_2$ besteht, zwischen denen wir aber jetzt neben dem Energie- auch Teilchenaustausch zulassen.

Seien N_1 Teilchen im System σ_1, N_2 im System σ_2, $N = N_1 + N_2, \quad N_1 \ll N_2$. Bezüglich der Energie gelten die gleichen Bedingungen wie für die kanonische Gesamtheit.
Wir interessieren uns wieder nur für die Eigenschaften des Systems σ_1. Wir können dann analog zum Vorgehen bei der kanonischen Gesamtheit (wir gehen wieder von $\rho^{(mk)}$ aus)

$$\begin{aligned}\rho_1(\vec{X}^{(1)}, N_1) &= \binom{N}{N_1}\frac{1}{\omega(E,N)}\int \mathrm{d}\Gamma_2\delta(E-\mathcal{H}_1-\mathcal{H}_2)\\ &= \frac{N!}{(N-N_1)!N_1!}\,\frac{1}{\omega(E,N)}\,\omega_2(E-\mathcal{H}_1)\end{aligned}$$

schreiben. Der Vorfaktor berücksichtigt die Zahl der Möglichkeiten, die N Teilchen auf die beiden Subsysteme zu verteilen.
Analog zur kanonischen Gesamtheit entwickeln wir

$$\frac{N!}{(N-N_1)!}\,\omega_2(E-\mathcal{H}_1, N-N_1)$$

nach $\frac{\mathcal{H}_1}{E}$ und $\frac{N_1}{N}$ unter Benutzung von $\ln N! \approx N\ln(N/e)$. Dazu schreiben wir diesen Ausdruck wieder als $\exp\ln\ldots$ und entwickeln zunächst den Logarithmus:

$$\ln\left[\frac{N!}{(N-N_1)!}\omega_2(E-\mathcal{H}_1, N-N_1)\right] =$$
$$\ln\omega_2(E,N) - \frac{1}{T}\mathcal{H}_1\left(1+O\Big(\frac{E_1}{E}\Big)\right) - \frac{\partial\ln\omega_2}{\partial N}\Big|_{N_1=0}N_1\left(1+O\Big(\frac{N_1}{N}\Big)\right) + N_1\ln N\left(1+O\Big(\frac{N_1}{N}\Big)\right).$$

Hierbei haben wir

$$\begin{aligned}
\ln \frac{N!}{(N-N_1)!} &\approx N \ln \frac{N}{e} - (N-N_1) \ln \frac{N-N_1}{e} \\
&= N \ln \frac{N}{e} - (N-N_1) \ln \frac{N}{e} \left(1 - \frac{N_1}{N}\right) \\
&\approx N_1 \ln \frac{N}{e} + N_1 + O\Big(\frac{N_1^2}{N}\Big) \\
&= N_1 \ln N
\end{aligned}$$

benutzt. Nun war mit (vergleiche die Relation zwischen S und $\omega/N!$ im mikrokanonischen Ensemble)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial N} \ln N! &= \frac{\partial}{\partial N} \left(N \ln \frac{N}{e}\right) = \ln \frac{N}{e} - 1 = \ln N \,, \\
\frac{\partial \ln \omega_2}{\partial N} - \ln N &= \frac{\partial \ln (\omega_2/N!)}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \,.
\end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\rho_1(\vec{X}^{(1)}, N_1) \approx \frac{1}{N_1!} \frac{\omega_2(E,N)}{\omega(E,N)} e^{-(1/T)\mathcal{H}_1 + (\mu/T)N_1} \,.$$

Lassen wir wieder den Index 1 für das Subsystem weg, erhalten wir die großkanonische Ensemble-Dichte

$$\boxed{\rho^{(gk)}(\vec{X}, N) = c_N \frac{1}{h^f} (Z^{(gk)})^{-1} e^{-\frac{1}{T}(\mathcal{H} - \mu N)} \,.}$$

$Z^{(gk)}$ ist die großkanonische Zustandssumme, diese folgt aus der Normierungsbedingung $\sum\limits_{N=0}^{\infty} \int \mathrm{d}\Gamma_N \rho^{(gk)}(\vec{X}, N) = 1$.

$$\boxed{Z^{(gk)} = \sum_{N=0}^{\infty} c_N \int \frac{\mathrm{d}\Gamma_N}{h^f} e^{-\frac{1}{T}(\mathcal{H} - \mu N)}}$$

Mittelwerte von Observablen folgen damit als

$$\boxed{\langle O \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int \mathrm{d}\Gamma_N \rho^{(gk)}(\vec{X}, N) O(\vec{X})}$$

Wir können nun die Fluktuationen in der Teilchenzahl ausrechnen. Mit $\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \frac{\mu}{T}} \ln Z^{(gk)}$ erhalten wir

$$\Delta N^2 = \left\langle N^2 \right\rangle - \left\langle N \right\rangle^2 = T \quad \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \sim \langle N \rangle$$

Da ΔN proportional zu $\sqrt{N}$ ist, gilt wieder $\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, d.h. im thermodynamischen Limes können Fluktuationen in der Teilchenzahl wieder vernachlässigt werden.

Die **quantenmechanische Formulierung** verläuft analog,

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{\rho}^{(gk)} &= (Z^{(gk)})^{-1} e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}}-\mu N)}, \quad \text{mit} \\ Z^{(gk)}(T,\mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \operatorname{Sp} e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}}-\mu N)}\end{aligned}}$$

Wir können jetzt wieder mit $-T \ln Z^{(gk)} = J(T,\mu)$ eine neue Funktion (die sogenannte Planck-Massieusche Funktion) einführen.

Berechnen wir wieder die Entropie

$$\begin{aligned} S &= -\sum_N \int \mathrm{d}\Gamma_N \rho \ln\left[\rho \frac{h^f}{c_N}\right] \\ &= -\sum_N c_N \int \frac{\mathrm{d}\Gamma_N}{h^f} (Z^{(gk)})^{-1} e^{-\frac{1}{T}(\mathcal{H}-\mu N)} \left[-\ln Z^{(gk)} - \frac{\mathcal{H}}{T} + \frac{\mu}{T} N\right] \\ &= -\frac{J}{T} + \frac{\langle\mathcal{H}\rangle}{T} - \frac{\mu}{T}\langle N\rangle . \end{aligned}$$

Ersetzen wir im thermodynamischen Limes $N \to \infty$, $\langle\mathcal{H}\rangle \to E$ $\langle N\rangle \to N$, dann folgt die Relation

$$\boxed{J = E - \mu N - TS}$$

Wir erwähnen abschließend, daß zwischen den Zustandssummen der einzelnen Ensemble folgende Relationen bestehen, wie man leicht nachprüfen kann.

$$\boxed{\begin{aligned} Z^{(k)}(T,N) &= \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}E}{\Delta E} Z^{(mk)}(E,N) e^{-E/T} \\ Z^{(gk)}(T,\mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu}{T}N} Z^{(k)}(T,N)\end{aligned}}$$

4.4 Verallgemeinerte kanonische Verteilungen

Wir wollen jetzt das Vorgehen in den Abschnitten 4.1–4.3 verallgemeinern. Wir beginnen mit der verallgemeinerten mikrokanonischen Verteilung, bei der die Werte der **extensiven** Observablen $O_1(\vec{X}) = O_{1,0}, \ldots, O_l(\vec{X}) = O_{l,0}$ festgelegt sind. (z.B. $O_1(\vec{X}) = \mathcal{H},\ O_{1,0} = E_0$). Dann ist

$$\boxed{\rho^{(mk)}(\vec{X}; O_{1,0}, \ldots, O_{l,0}) = \frac{1}{\omega(O_{1,0} \ldots O_{l,0})} \prod_{i=1}^{l} \delta(O_i(\vec{X}) - O_{i,0})}$$

Kann O_i nur diskrete Werte annehmen, wie z.B. bei der Teilchenzahl, dann ist die δ-Funktion durch das Kroneckerdelta zu ersetzen. Der Nenner $\omega(O_{1,0} \ldots O_{l,0})$ dient der Normierung $\int \mathrm{d}\Gamma \rho^{(mk)} = 1$. Analog kann man eine mikrokanonische Zustandssumme

$$Z^{(mk)} = \frac{c_N}{h^f} \omega(O_{1,0} \dots O_{l,0}) \prod_i \Delta O_i$$

einführen, wobei die ΔO_i die Breite der "O_i-Schale" ist, analog der Breite ΔE der Energieschale, und

$$\omega(O_{1,0} \dots O_{l,0}) = \int \mathrm{d}\Gamma \prod_{i=1}^{l} \delta(O_i(\vec{X}) - O_{i,0}) \; .$$

Durch Abintegration über die Badvariablen unter Aufhebung der Erhaltung von $O_i, \; i = 1 \dots g$, können wir die **(gemischte) kanonische Verteilung** $\rho(\vec{X}; \beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0})$ herleiten

$$\boxed{\rho(\vec{X}; \beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) = \frac{c_N}{h^f} \frac{1}{Z^{(k)}} \; e^{-\sum\limits_{i=1}^{g} \beta_i O_i(\vec{X})} \prod_{i=g+1}^{l} \delta(O_i(\vec{X}) - O_{i,0}) \Delta O_i}$$

mit

$$\boxed{Z^{(k)}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) = \frac{c_N}{h^f} \int \mathrm{d}\Gamma \; e^{-\sum\limits_{i=1}^{g} \beta_i O_i(\vec{X})} \prod_{i=g+1}^{l} \delta(O_i(\vec{X}) - O_{i,0}) \Delta O_i}$$

Die gemischte Verteilung ist durch die Vorgabe der Parameter $\beta_1 \dots \beta_g$, (oder alternativ der Mittelwerte $\bar{O}_1 \dots \bar{O}_g$ der Observablen $O_1(\vec{X}) \dots O_g(\vec{X})$, und der Werte $O_{g+1,0} \dots O_{l,0}$ der restlichen Observablen $O_{g+1}(\vec{X}) \dots O_l(\vec{X})$ festgelegt.
Aus dem **thermodynamischen Potential** (oder der **Kumulantenerzeugenden**) $\tilde{\Phi}$

$$\boxed{\tilde{\Phi}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) = -\ln Z^{(k)}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0})}$$

lassen sich durch Ableitung nach β_i die Mittelwerte $\bar{O}_i$ und weitere Kumulanten bestimmen, wobei die n-te **Kumulante** $\langle O_{i_1} \dots O_{i_n} \rangle_c$ durch

$$\frac{\partial^n \tilde{\Phi}\{\beta_i\}}{\partial \beta_{i_1} \dots \partial \beta_{i_n}} = (-1)^{n+1} \langle O_{i_1} \dots O_{i_n} \rangle_c$$

definiert ist. Beispiele für Kumulanten sind

n=1	$\langle O_i \rangle_c = \langle O_i \rangle$	Mittelwert
n=2	$\langle O_i O_j \rangle_c = \langle (O_i - \langle O_i \rangle)(O_j - \langle O_j \rangle) \rangle$	Schwankungsquadrat

etc.

Auch der **Zusammenhang** über **Laplacetransformationen zwischen** einzelnen **Zustandssummen** ist völlig analog dem am Ende von 4.3 angegebenen. Es gilt

$$\boxed{Z^{(k)}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) = \prod_{i=1}^{g} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}O_i}{\Delta O_i} Z^{(mk)}(O_1, \dots O_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) e^{-\sum\limits_{i=1}^{g} \beta_i O_i}}$$

Mit $Z^{(mk)}(O_{1,0}, \dots O_{l,0}) = e^{S(O_{1,0} \dots O_{l,0})}$ für die Entropie folgt durch **Sattelpunktsnäherung**

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1,0} \dots O_{l,0}) &= -\ln \left[\prod_{i=1}^{g} \int \frac{\mathrm{d}O_i}{\Delta O_i} e^{S(O_1, \dots, O_g, O_{g+1,0}, \dots, O_{l,0}) - \sum_{i=1}^{g} \beta_i O_i} \right] \\ &\approx -S(O_{1,s}, \dots, O_{g,s}, O_{g+1,0}, \dots, O_{l,0}) + \sum_{i=1}^{g} \beta_i O_{i,s} + \ln O(N) \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite sind die ersten g O_i aus der **Sattelpunktsbedingung**

$$\boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial O_i} \right|_{O_i = O_{i,s}} = \beta_i, \; i = 1 \dots g \quad (*)}$$

zu bestimmen. Im **thermodynamischen Limes** gilt also

$$\boxed{\tilde{\Phi}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1} \dots O_l) = -S(O_1 \dots O_l) + \sum_{i=1}^{g} \beta_i O_i}$$

mit $O_i = O_i(\beta_i), \; i = 1 \dots g$ aus $(*)$. Dieser Übergang von S zu $\tilde{\Phi}$ wird in der Thermodynamik **Legendre-Transformation** genannt. Da bei extensiven O_i im thermodynamischen Limes Fluktuationen der O_i gegenüber ihren Mittelwerten vernachlässigbar sind, werden wir in der **Thermodynamik** nicht zwischen O_i und $\bar{O}_i$, $O_{i,s}$ und $O_{i,0}$ unterscheiden.

Durch Ableitung von $\tilde{\Phi}$ nach $\beta_1 \dots \beta_g$ und $O_{g+1} \dots O_l$ folgt also

$$\boxed{\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \beta_i} = O_i, \quad i = 1 \dots g, \quad -\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial O_i} = \frac{\partial S}{\partial O_i} = \beta_i, \quad i = g+1 \dots l}$$

wobei $\beta_{g+1} \dots \beta_l$ über die Ableitungen von S definiert ist. Damit können wir für das Differential von $\tilde{\Phi}$ schreiben

$$\mathrm{d}\tilde{\Phi}(\beta_1 \dots \beta_g, O_{g+1} \dots O_l) = \sum_{i=1}^{g} O_i \mathrm{d}\beta_i - \sum_{g+1}^{l} \beta_i \mathrm{d}O_i \,.$$

Eine **alternative Herleitung** der verallgemeinerten kanonischen Verteilung ergibt sich wie folgt: Da wir gesehen hatten, daß die Entropie im Gleichgewicht den mit den Randbedingungen verträglichen größten Wert annimmt, können wir versuchen,

die Verteilungsfunktion $\rho(\vec{X})$ aus der Variation der Entropie $S(\rho) = -\left\langle \ln\left(\rho \frac{h^f}{c}\right)\right\rangle$ bezüglich $\rho(\vec{X})$ auszurechnen. $S(\rho)$ ist ein **Funktional** von ρ! Die Randbedingungen $\langle O_i \rangle = \bar{O}_i$ werden mit den Lagrange-Parametern β_i berücksichtigt.
Wir suchen also das Maximum von

$$\Phi(\rho(\vec{X}), \beta_i, \sigma) = -\int \mathrm{d}\Gamma \rho \ln \rho - \sum \beta_i (\bar{O}_i - \langle O_i \rangle) - \sigma(1 - \langle 1 \rangle)\,.$$

Aus

$$\frac{\delta \Phi}{\delta \rho(\vec{X})} = 0 = -\ln \rho(\vec{X}) - 1 - \sum_i \beta_i O_i(\vec{X}) - \sigma$$

folgt

$$\boxed{\rho(\vec{X}, \beta_1 \ldots \beta_l) = \frac{c}{h^f} Z^{-1} e^{-\sum\limits_{i=1}^{l} \beta_i O_i(\vec{X})}}$$

wobei wir den Term $e^{-1-\sigma} = \frac{c}{h^f} Z^{-1}$ gesetzt haben. Z folgt wie immer aus der Normierung

$$Z(\{\beta_i\}) = \frac{c}{h^f} \int \mathrm{d}\Gamma e^{-\sum\limits_{i=1}^{l} \beta_i O_i(\vec{X})}\,.$$

Dies entspicht der oben betrachteten kanonischen Verteilung mit $g = l$.

4.5 Die Positivität der Temperatur

Wir betrachten noch einmal die kanonische Zustandssumme

$$Z_N = \sum_n e^{-E_n/T} = \sum_{E_n} g(E_n) e^{-E_n/T}\,.$$

wobei $g(E_n)$ die Entartung des Energieeigenwerts E_n bezeichnet. Wir wollen jetzt annehmen, daß das Energiespektrum

i. nach unten begrenzt ist, d.h. daß ein niedrigster Eigenwert $E_0 < E_n$ existiert

ii. nach oben unbegrenzt ist (für die kinetische Energie existiert in der Regel keine obere Schranke), d.h. $E_n \to \infty$ für $n \to \infty$.

Unter diesen Voraussetzungen existiert die Zustandssumme offenbar nur, wenn

$$\boxed{T \geq 0}$$

ist. Ausnahmen hiervon existieren in Systemen mit nach oben beschränktem Spektrum, wie z.B. in Spinsystemen. Bei diesen Systemen treten bei Inversion der Besetzungszahlen (kurzfristig) Zustände mit negativen Temperaturen auf.

Als nächstes betrachten wir die freie Energie bei tiefen Temperaturen

$$
\begin{aligned}
F &= -T\ln Z_N = -T\ln\left\{e^{-E_0/T} g(E_0)\left[1+\frac{g(E_1)}{g(E_0)}e^{-(E_1-E_0)/T}+\ldots\right]\right\} \\
&= E_0 - T\ln g(E_0) - T\ln\left[1+\frac{g(E_1)}{g(E_0)}e^{-(E_1-E_0)/T}+\ldots\right] \\
&= E_0 - T\ln g(E_0) - TO\left(e^{-\Delta E/T}\right) .
\end{aligned}
$$

Im Limes $T \to 0$ erhalten wir $F \to E_0$ und $S = -(\partial F/\partial T) \to \ln g(E_0)$. Üblicherweise gilt für die Entartung des Grundzustands in einem System mit f Freiheitsgraden $g(E_0) \sim O(f)$. Damit wird

$$\boxed{\frac{S}{f} \approx \frac{\ln f}{f} \to 0 \quad \text{für} \quad f \to \infty}$$

d.h. die **Entropie pro Freiheitsgrad verschwindet bei** $T = 0$. Dies ist der Inhalt des **Nernstschen Wärmesatzes**, der auch als **3. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet wird. Dieser hat aber nicht die gleiche universelle Gültigkeit wie der 1. und 2. Hauptsatz, da es vielfach Ausnahmen davon, z.B. in Gläsern und frustrierten Systemen gibt.

Als Beispiel betrachten wir den **Ising–Antiferromagneten** auf dem **Dreiecksgitter**. Der Hamiltonian des Systems ist durch

$$\mathcal{H} = J\sum_{\langle ij\rangle}^{\Delta} S_i S_j \ , \quad S_i = \pm\frac{1}{2} \ , \quad J > 0$$

gegeben. $\sum_{\langle ij\rangle}^{\Delta}$ bedeutet die Summation nur über Paare nächster Nachbarn auf einem Dreiecksgitter.

Da J positiv ist, versuchen sich bei $T = 0$ alle Spins antiparallel zu stellen. Dies gelingt jedoch nicht vollständig, wie die Betrachtung eines einzelnen Dreiecks bereits zeigt, bei dem der Grundzustand 6 fach entartet ist

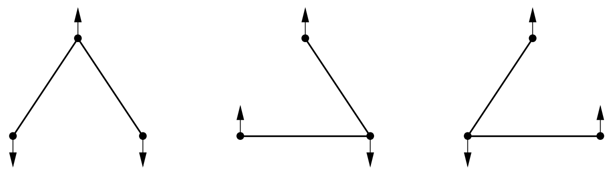


Abbildung 4-4: Grundzustandsentartung von 3 antiferromagnetisch gekoppelten Spins

+ drei Konfigurationen, in denen $S_i \to -S_i$ ersetzt ist. Da entlang einer Bindung die Spins immer parallel stehen müssen und daher nicht die Energie optimal absenken können, nennt man solch ein System **frustriert**

Ein Dreiecksgitter mit N Spins läßt sich in drei sich durchdringende Untergitter A, B, C, die ebenfalls Dreiecksgitter sind, zerlegen. Wählen wir $S = \pm 1/2$ auf Untergitter A bzw. B, dann sind die Spins auf Untergitter C noch frei. $S_i^{(c)} = \pm 1/2$ liefert jeweils die gleiche Energie, d.h. die Entartung ist von der Ordnung $2^{N/3}$ und damit

$$\frac{S}{N} \approx \frac{1}{3} \ln 2 \; .$$

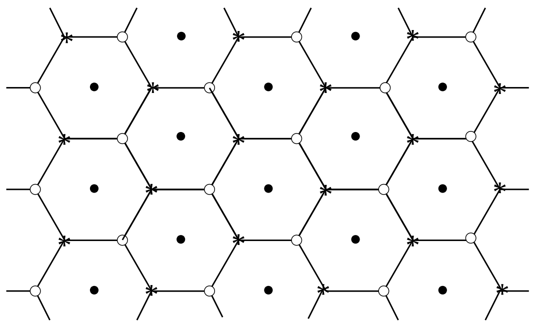


Abbildung 4-5: Aufteilung eines Dreieckgitters in drei Untergitter $A(*)$, $B(\circ)$ und $C(\bullet)$.

Im Grundzustand sind die Spins entlang der gezeichneten Verbindungen antiferromagnetisch gekoppelt. Die Spinstellungen auf Untergitter C sind frei wählbar.

4.6 Aufgaben

1. Aufgabe: Eindimensionales Ising-Modell mit Wechselwirkung
Betrachtet seien $N+1$ Spins $S_i = \pm 1$, $i = 0, 1, 2, \ldots, N$, die entlang einer Linie angeordnet sind. Die Energie des Zustands $\{S\}$ sei

$$E(\{S\}) = -J \sum_{i=1}^{N} S_i S_{i-1}.$$

(a) Betrachten Sie die Zustände mit ν gebrochenen Bindungen, d.h. es kommt ν-mal vor, daß benachbarte Spins antiparallel stehen (siehe Skizze). Bestimmen Sie die Energien E_ν und die Anzahl der Zustände zu der jeweiligen Energie E_ν.

(b) Berechnen Sie mit Hilfe der Überlegungen von (a) die Zustandssumme

$$Z(\beta) = \sum_{\{S\}} \exp[-\beta E(\{S\})].$$

(c) Berechnen und skizzieren Sie für $N \to \infty$ als Funktion der Temperatur: den Mittelwert der Energie, die Standardabweichung davon, und die Entropie $S(\beta) = k_B[\beta\langle E\rangle + \ln Z(\beta)]$.

2. Aufgabe: Druckensemble
Wir betrachten ein isoliertes System ($E = konst., V = konst.$) bestehend aus einem kleinen Subsystem A, beschrieben durch den Hamiltonian H_A, und einem großen Subsystem B, das als Energie- und Volumen-“Reservoir” fungiert. Die Subsysteme seien durch einen wärmedurchlässigen, beweglichen Stempel getrennt (siehe Skizze). Aufgrund des Energieflusses durch den Stempel sind die Energien und Volumina der Subsysteme veränderlich, erfüllen aber $V_A + V_B = V$ und $E_A + E_B = E$.
Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit $\rho_A(X_A)$ eines Mikrozustandszustands X_A des Subsystems A mit Volumen V_A und Energie E_A. Betrachten Sie dazu die mikrokanonische Entropie des Reservoirs B als Funktion von V_A und E_A und entwickeln Sie die Entropie bis zur ersten Ordnung in diesen Größen.

Kapitel 5

Thermodynamik I

5.1 Thermodynamische Potentiale für Flüssigkeiten und Gase

Wir betrachten jetzt konkret den Fall, daß das System sich im Gleichgewicht vollständig durch die Vorgabe von $E\,, N$ und V oder durch die konjugierten intensiven Parameter $\frac{1}{T}$, $-\frac{\mu}{T}$ und $\frac{p}{T}$ beschreiben läßt (das sind die sogenannten **Zustandsvariablen**). Dies ist für einfache Flüssigkeiten und Gase der Fall. Dann lassen sich über die in 4.4 beschriebenen Laplace- bzw Legendre-Transformationen formal insgesamt $2^3 = 8$ thermodynamische Potentiale $\tilde{\Phi}$ einführen, die in der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik eine dominante Rolle spielen. In der **Gleichgewichtsthermodynamik** sind jedoch die Funktionen $T\tilde{\Phi} = \Phi$ gebräuchlicher, die von S, N, V bzw T, μ und p abhängen. Diese erhält man durch Legendre–Transformation von $E(S, N, V)$, letzteres folgt aus $S(E, N, V)$ durch Auflösung nach E. Deren Beziehungen sind in der umseitigen **Tabelle** zusammengefaßt. Dabei unterscheiden wir nicht mehr zwischen vorgegebenen Werten $O_{i,0}$, Sattelpunkten $O_{i,s}$ und Mittelwerten $\langle O_i\rangle = \bar{O}_i$, da diese im thermodynamischen Limes zusammenfallen. Man muß aber sagen, daß nicht alle Potentiale physikalisch von Bedeutung sind: Ein Potential, das z.B. durch E, μ, V charakterisiert wird, beschreibt ein Ensemble, bei dem es zum Teilchen – nicht aber zum Energieaustausch mit einem Reservoir kommt. Dies ist nicht leicht, wenn überhaupt, zu realisieren. Die physikalisch bedeutsamen Potentiale sind daher S, F bzw. $\tilde{F}$, G bzw. $\tilde{G}$, J bzw. $\tilde{J}$, E und H bzw. $\tilde{H}$. Auch ist bei den Potentialen, die durch Legendre–Transformation aus $S(E, N, V)$ hervorgehen (die der linken Spalte in der Tabelle), die Kombinationen μ/T bzw. p/T als Einheit aufzufassen, d.h. μ und T bzw. p und T kommen, falls E festgehalten wird, nur immer als Quotient vor (siehe auch die Tabelle für die idealen Gase).

Ein nur von T, μ und p abhängiges Potential läßt sich i.a. nicht über eine Legendre-

Transformation aus einem der anderen Potentiale herleiten, da z.B. bei Übergang von $\tilde{G}$ zu $\tilde{\Psi} = \tilde{G} - (\mu/T)N$, N über $\mu/T = \partial\tilde{G}/\partial N$ aus $\tilde{\Psi}$ eliminiert werden muß. Für homogene Systeme gilt aber $\tilde{G}(1/T, N, p/T) = N\tilde{G}(1/T, 1, p/T)$ und damit $\mu/T = \tilde{G}(1/T, 1, p/T)$, d.h. N kann auf diese Weise nicht bestimmt werden. Die Relationen in der letzten Zeile sind daher als verschiedene Darstellungen der **Gibbs-Duhem Beziehung** für homogene Systeme anzusehen, die wir jetzt herleiten:
Aufgrund der Extensivität von S, N, V, E gilt für physikalisch **homogene Systeme** offenbar folgende wichtige Homogenitätseigenschaft

$$\boxed{\lambda S(E, V, N) = S(\lambda E, \lambda V, \lambda N)}$$

Differentiation nach λ gibt für $\lambda = 1$

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

und damit

$$S(E, V, N) = \frac{1}{T}E + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$

Dies ist die **Gibbs-Duhem-Relation**. Wir können sie, indem wir die Beziehungen zwischen den thermodynamischen Potentialen benutzen, in der Form

$$G - \mu N = E - TS + pV - \mu N = 0$$

schreiben. Insbesondere gilt

$$\mu(T, N, p) = \frac{1}{N}G(T, N, p) = G(T, 1, p) = g(T, p)$$

d.h. das chemische Potential ist nur eine Funktion von T und p (wir haben hier die Homogenität von G benutzt). Eine Illustration zur Gibbs–Duhem–Beziehung geben die thermodynamische Potentiale des idealen Gases, die Sie in beiliegenden Tabellen finden.

5.2 Response-Funktionen

Mit der Kenntnis des (eines) thermodynamischen Potentials sind alle thermodynamischen Größen verfügbar.
Experimentell wichtig, weil meßbar, sind die 1. und 2. Ableitungen des Potentials. Umgekehrt läßt sich das thermodynamische Potential aus der Kenntnis dieser (gemessenen) Ableitungen rekonstruieren. Dabei müssen jedoch bestimmte Relationen zwischen den 2. Ableitungen erfüllt sein.

	Zustandssummen	$E, N, V \leftrightarrow \frac{1}{T}, -\frac{\mu}{T}, \frac{p}{T}$	$S, N, V \leftrightarrow T, -\mu, p$	
1.	$Z(E,N,V) = \omega^*(E)\Delta E = e^S$	$S(E,N,V)$ $\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N + \frac{p}{T}\mathrm{d}V$	$\Phi_S(S,\mu,p) = TS = H - \mu N$ $\mathrm{d}\Phi_S = T\mathrm{d}S - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}p$	Entropie
2.	$Z(\frac{1}{T},N,V) = \int \frac{\mathrm{d}E}{\Delta E} Z(E,N,V) e^{-E/T} = e^{-\tilde{F}}$	$\tilde{F}(\frac{1}{T},N,V) = -S + \frac{1}{T}E$ $\mathrm{d}\tilde{F} = E\mathrm{d}\frac{1}{T} + \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N - \frac{p}{T}\mathrm{d}V$	$F(T,N,V) = T\tilde{F} = E - TS$ $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N - p\mathrm{d}V$	F: Helmholz freie Energie $\tilde{F}$: Massieu Funktion
3.	$Z(\frac{1}{T},N,\frac{p}{T}) = \int \frac{\mathrm{d}V}{V_0} Z(\frac{1}{T},N,\frac{V}{T}) e^{-\frac{pV}{T}} = e^{-\tilde{G}}$	$\tilde{G}(\frac{1}{T},N,\frac{p}{T}) = \tilde{F} + \frac{p}{T}V$ $\mathrm{d}\tilde{G} = E\mathrm{d}\frac{1}{T} + \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N + V\mathrm{d}(\frac{p}{T})$	$G(T,N,p) = T\tilde{G} = F + pV$ $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}p$	Gibbs freie Energie (freie Enthalpie)
4.	$Z(\frac{1}{T},\frac{\mu}{T},V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{T}} Z(\frac{1}{T},N,V) = e^{-\tilde{J}}$	$\tilde{J}(\frac{1}{T},\frac{\mu}{T},V) = \tilde{F} - \frac{\mu}{T}N$ $\mathrm{d}\tilde{J} = E\mathrm{d}\frac{1}{T} - N\mathrm{d}\frac{\mu}{T} - \frac{p}{T}\mathrm{d}V$	$J(T,\mu,V) = T\tilde{J} = F - \mu N$ $\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu - p\mathrm{d}V$	
5.	$Z(E,N,\frac{p}{T}) = \int \frac{\mathrm{d}V}{V_0} Z(E,N,V) e^{-\frac{pV}{T}} = e^{\tilde{\Phi}}$	$\tilde{\Phi}(E,N,\frac{p}{T}) = S - \frac{p}{T}V$ $\mathrm{d}\tilde{\Phi} = \frac{1}{T}\mathrm{d}E - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N - V\mathrm{d}(\frac{p}{T})$	$\Phi(S,\mu,V) = T\tilde{\Phi} = TS - pV$ $\mathrm{d}\Phi = T\mathrm{d}S - N\mathrm{d}\mu - p\mathrm{d}V$	
6.	$Z(E,\frac{\mu}{T},V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{T}} Z(E,N,V) = e^{\tilde{H}}$	$\tilde{H}(E,\frac{\mu}{T},V) = S + N\frac{\mu}{T}$ $\mathrm{d}\tilde{H} = +\frac{1}{T}\mathrm{d}E + N\mathrm{d}\frac{\mu}{T} + \frac{p}{T}\mathrm{d}V$	$H(S,N,p) = T\tilde{H} = E + pV$ $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}p$	Enthalpie
7.	$Z(E,\frac{\mu}{T},\frac{p}{T}) = \int \frac{\mathrm{d}V}{V_0} Z(E,\frac{\mu}{T},V) e^{-\frac{pV}{T}} = e^{\tilde{E}}$	$\tilde{E}(E,\frac{\mu}{T},\frac{p}{T}) = S + N\frac{\mu}{T} - \frac{pV}{T}$ $\mathrm{d}\tilde{E} = \frac{1}{T}\mathrm{d}E + N\mathrm{d}\frac{\mu}{T} - V\mathrm{d}(\frac{p}{T})$	$E(S,N,V) = T\tilde{E}$ $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - p\mathrm{d}V$	(innere) Energie
8.	$Z(\frac{1}{T},\frac{\mu}{T},\frac{p}{T}) = 1 = e^{-\tilde{J} - pV/T}$	$\tilde{J} + \frac{pV}{T} = 0$ $E\mathrm{d}\frac{1}{T} - N\mathrm{d}\frac{\mu}{T} + V\mathrm{d}(\frac{p}{T}) = 0$	$E - TS - \mu N + pV = 0$ $-S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}p = 0$	Gibbs-Duhem Relation

Aus der freien Energie $F(T,N,V)$ folgt

$$p(T,N,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad \text{thermische Zustandsgleichung}$$
$$S(T,N,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad \text{kalorische Zustandsgleichung}$$
$$\mu(T,N,V) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V},$$

Als Beispiel betrachten wir wieder das **ideale klassische Gas**. Im Kpaitel 2 hatten wir die Entropie zu

$$S(E,N,V) = N \ln\left[c_1 \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \frac{V}{N}\right]$$

mit $c_1 = \text{const.}$ berechnet um zur freien Energie $F = E - TS$ zu kommen, invertieren wir zunächst obige Relation:

$$E(S,N,V) = N\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} c_1^{-2/3} e^{2S/3N}.$$

Anschließend führen wir die Legendre–Transformation durch. Hierzu berechnen wir T aus $T = \frac{\partial E}{\partial S} = \frac{2}{3N}E$, so daß wir

$$\begin{aligned} F(T,N,V) = E - TS &= \frac{3N}{2}T - TN\ln\left[c_1\left(\frac{3}{2}T\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right] \\ &= TN\ln\left[\frac{N}{V}T^{-3/2}\left(\frac{3}{2}\right)^{-3/2} e^{3/2}c_1^{-1}\right]. \end{aligned}$$

Wir berechnen jetzt die Zustandsgleichungen

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{TN}{V} \\ S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = N\ln\left[c_1\left(\frac{3}{2}T\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right] \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{F}{N} + T \end{aligned}$$

Die gemischten 2. Ableitungen erfüllen dann die sogenannten **Maxwell-Relationen**

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N},$$

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

Analog lassen sich Maxwell-Relationen für andere thermodynamischen Potentiale herleiten, zum Bsp. für das Gibbssche Potential

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

woraus

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

folgt.

Andere Ableitungen definieren die **Response- oder Antwort-Funktionen**. Wir beginnen mit dem thermodynamischen Potential

$$E(S,N,V) = F + TS \;\rightarrow\; \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - p\mathrm{d}V$$

Wir hatten früher schon die Wärmekapazität $C = \frac{\partial E}{\partial T}$ betrachten. Offenbar müssen wir jetzt zwischen $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$ und $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}$ unterscheiden.

Wir wollen die rechten Seiten wieder durch Antwortfunktionen ausdrücken. Dazu ist es im weiteren nützlich, Ableitungen, bei denen einzelne Variablen festgehalten werden, über **Funktionaldeterminanten** auszudrücken. Dazu erinnern wir an folgende Zusammenhänge:

Seien $x_1 \ldots x_n$ die unabhängigen, $y_1(x_1 \ldots x_n) \ldots y_n(x_1 \ldots x_n)$ die abhängigen Variablen. Dann gilt für das Verhältnis der Volumenelemente

$$\frac{\partial(y_1 \ldots y_n)}{\partial(x_1 \ldots x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \multicolumn{3}{c}{\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots} \\ \frac{\partial y_n}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}$$

Speziell gilt

1.
$$\frac{\partial(y_1 \ldots y_{n-1}, x_n)}{\partial(x_1 \ldots x_{n-1}, x_n)} = \frac{\partial(y_1 \ldots y_{n-1})}{\partial(x_1 \ldots x_{n-1})}\Big|_{x_n = const}$$
(die letzte Zeile der Determinante ist $(0 \ldots 0, 1)$)

2.
$$\frac{\partial(z_1 \ldots z_n)}{\partial(y_1 \ldots y_n)} \cdot \frac{\partial(y_1 \ldots y_n)}{\partial(x_1 \ldots x_n)} = \frac{\partial(z_1 \ldots z_n)}{\partial(x_1 \ldots x_n)}$$
(folgt direkt durch Ausmultiplikation der Determinanten)

3.
$$\frac{\partial(\ldots y_i \ldots y_j \ldots)}{\partial(x_1 \ldots x_n)} = -\frac{\partial(\ldots y_j \ldots y_i \ldots)}{\partial(x_1 \ldots x_n)}$$

Damit gilt z.B.

$$\frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \cdot \frac{\partial(y,x)}{\partial(z,x)} \cdot \frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \cdot \frac{\partial(y,z)}{\partial(x,y)} \cdot \frac{\partial(x,y)}{\partial(z,x)} = -1$$

d.h.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1\,.$$

Wir schreiben also mit $E = E(S, N, V)$, wobei wir im Weiteren N immer konstant halten:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ &= T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = T\frac{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}} = T\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \\ &= C_p - T\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \end{aligned}$$

und benutzen die Maxwell-Relation $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Dies ergibt

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 = \frac{TV}{K_T}\alpha_p^2$$

Wir haben hierbei die **isotherme** und **adiabatische Kompressibilität**

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$K_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

sowie den **Koeffizienten der isobaren Wärmeausdehnung**

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$

eingeführt. Analog erhält man für $K_T - K_S$ (Übungsaufgabe)

$$K_T - K_S = \frac{TV}{C_p}\alpha_p^2$$

Aus beiden Gleichungen zusammen folgt daher

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{K_T}{K_S}$$

Thermodynamische Potentiale des idealen klass. Gases

1. $$S(E,N,V) = N \ln\left[c_1 \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \frac{V}{N}\right] \qquad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2}\frac{N}{E} \quad ; \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{5}{2} - \frac{S}{N} \quad ; \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{N}{V}$$

2. $$\tilde{F}\left(\frac{1}{T}, N, V\right) = -S + \frac{1}{T}E = N \ln\left[c_2 \left(\frac{1}{T}\right)^{3/2} \frac{N}{V}\right] \qquad E = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial(1/T)} = \frac{3}{2}NT \quad ; \quad \frac{\mu}{T} = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial N} = \frac{\tilde{F}}{N} + 1 \quad ; \quad \frac{p}{T} = -\frac{\partial \tilde{F}}{\partial V} = \frac{N}{V}$$

3. $$\tilde{G}\left(\frac{1}{T}, N, \frac{p}{T}\right) = \tilde{F} + \frac{p}{T}V = N \ln\left[c_3 \left(\frac{1}{T}\right)^{3/2} \frac{p}{T}\right] \qquad E = \frac{\partial \tilde{G}}{\partial(1/T)} = \frac{3}{2}NT \quad ; \quad \frac{\mu}{T} = \frac{\partial \tilde{G}}{\partial N} = \frac{\tilde{G}}{N} \quad ; \quad V = \frac{\partial \tilde{G}}{\partial(p/T)} = N\frac{T}{p}$$

4. $$\tilde{J}\left(\frac{1}{T}, \frac{\mu}{T}, V\right) = \tilde{F} - \frac{\mu}{T}N = c_4 V \left(\frac{1}{T}\right)^{-3/2} e^{\mu/T} \qquad E = \frac{\partial \tilde{J}}{\partial(1/T)} = -\frac{3}{2}T\tilde{J} \quad ; \quad N = -\frac{\partial \tilde{J}}{\partial(\mu/T)} = -\tilde{J} \quad ; \quad \frac{p}{T} = -\frac{\partial \tilde{J}}{\partial V} = -\frac{\tilde{J}}{V}$$

5. $$\tilde{\Phi}\left(E, N, \frac{p}{T}\right) = S - \frac{p}{T}V = N \ln\left[c_5 \left(\frac{p}{T}\right)^{-1} \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2}\right] \qquad \frac{1}{T} = \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial E} = \frac{3}{2}\frac{N}{E} \quad ; \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial N} = -\frac{\tilde{\Phi}}{N} + \frac{3}{2} \quad ; \quad V = -\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial(p/T)} = N\frac{T}{p}$$

6. $$\tilde{H}\left(E, \frac{\mu}{T}, V\right) = S + N\frac{\mu}{T} = \left(c_6 E^3 V^2\right)^{1/5} e^{(2/5)(\mu/T)} \qquad \frac{1}{T} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial E} = \frac{3}{5}\frac{1}{E}\tilde{H} \quad ; \quad N = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial(\mu/T)} = \frac{2}{5}\tilde{H} \quad ; \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial V} = \frac{2}{5}\frac{1}{V}\tilde{H}$$

7. $$\tilde{E}\left(E, \frac{\mu}{T}, \frac{p}{T}\right) = \tilde{H} - V\frac{p}{T} = \left(\frac{c_7 p}{T}\right)^{-2/3} E e^{(2/3)(\mu/T)} \qquad \frac{1}{T} = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial E} = \frac{1}{E}\tilde{E} \quad ; \quad N = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial(\mu/T)} = \frac{2}{3}\tilde{E} \quad ; \quad V = -\frac{\partial \tilde{E}}{\partial(p/T)} = \frac{2}{3}\frac{T}{p}\tilde{E}$$

Thermodynamische Potentiale des idealen Gases (Standardnotation)

1. $\Phi_S(S,\mu,p) = T S = H - \mu N$

2. $F(T,N,V) = T\tilde{F} = E - TS = NT \ln\left[c_{10}\dfrac{N}{V}T^{-3/2}\right]$ $\quad S = -\dfrac{\partial F}{\partial T} = -\dfrac{F}{T} + \dfrac{3}{2}N \quad ; \quad \mu = \dfrac{\partial F}{\partial N} = \dfrac{F}{N} + T \quad ; \quad p = -\dfrac{\partial F}{\partial V} = \dfrac{NT}{V}$

3. $G(T,N,p) = T\tilde{G} = F + pV = NT \ln\left[c_{11} p T^{-5/2}\right]$ $\quad S = -\dfrac{\partial G}{\partial T} = -\dfrac{G}{T} + \dfrac{5}{2}N \quad ; \quad \mu = \dfrac{\partial G}{\partial N} = \dfrac{G}{N} \quad ; \quad V = \dfrac{\partial G}{\partial p} = \dfrac{NT}{p}$

4. $J(T,\mu,V) = T\tilde{J} = F - \mu N = V\,(c_{12}T)^{5/2}\,e^{\mu/T}$ $\quad S = -\dfrac{\partial J}{\partial T} = \dfrac{J}{T}\left(\dfrac{\mu}{T} - \dfrac{5}{2}\right) \quad ; \quad N = -\dfrac{\partial J}{\partial \mu} = -\dfrac{J}{T} \quad ; \quad p = -\dfrac{\partial J}{\partial V} = -\dfrac{J}{V}$

5. $\Phi(S,\mu,V) = T\tilde{\Phi} = TS - pV$

6. $H(S,N,p) = T\tilde{H} = E + pV = N\,(c_9 p)^{2/5}\,e^{(2/5)(S/N)}$ $\quad T = \dfrac{\partial H}{\partial S} = \dfrac{2}{5N}H \quad ; \quad \mu = \dfrac{\partial H}{\partial N} = \dfrac{H}{N}\left(1 - \dfrac{2S}{5N}\right) \quad ; \quad V = \dfrac{\partial H}{\partial p} = \dfrac{2}{5}\dfrac{1}{p}H$

7. $E(S,N,V) = T\tilde{E} = \left(c_8 N^5 V^{-2}\right)^{1/3} e^{(2/3)(S/N)}$ $\quad T = \dfrac{\partial E}{\partial S} = \dfrac{2}{3N}E \quad ; \quad \mu = \dfrac{\partial E}{\partial N} = \dfrac{E}{N}\left(\dfrac{5}{3} - \dfrac{2}{3}\dfrac{S}{N}\right) \quad ; \quad p = -\dfrac{\partial E}{\partial V} = \dfrac{2}{3}\dfrac{1}{V}E$

5.3 Thermodynamische Ungleichungen

Wir beginnen mit den **Extremaleigenschaften der Entropie**. Um die herzuleitenden Formeln sowohl für den klassischen als auch den quantenmechanischen Fall in einheitlicher Form aufschreiben zu können, benutzen wir im klassischen Fall die Substitution

$$\rho_{\text{kl.}}\frac{h^f}{c_N} \Rightarrow \hat{\rho}$$
$$\mathrm{d}\Gamma\frac{c_N}{h^f} \Rightarrow \mathrm{d}\hat{\Gamma}$$

Die quantenmechanischen Formeln bleiben ungeändert. Es gilt dann mit $\int \mathrm{d}\Gamma \equiv \mathrm{Sp}$

$$S_G = -\int \mathrm{d}\hat{\Gamma}\hat{\rho}\ln\hat{\rho} \equiv -\mathrm{Sp}\,\hat{\rho}\ln\hat{\rho}\,.$$

Aus der Ungleichung (für $x \geq 0$)

$$1 - \frac{1}{x} \leq \ln x \leq x - 1,$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für $x = 1$ gilt, folgt für 2 beliebige Verteilungen $\hat{\rho},\ \hat{\rho}'$, die beide auf Eins normiert sein sollen,

$$K(\hat{\rho},\hat{\rho}') = \int \mathrm{d}\Gamma\hat{\rho}'(\ln\hat{\rho}' - \ln\hat{\rho}) = \int \mathrm{d}\Gamma\hat{\rho}'\ln\frac{\hat{\rho}'}{\hat{\rho}} \geq \int \mathrm{d}\Gamma\hat{\rho}'(1 - \frac{\hat{\rho}}{\hat{\rho}'}) = 0\,.$$

D.h.

$$\boxed{\begin{array}{c} K(\hat{\rho},\hat{\rho}') > 0 \quad \hat{\rho} \neq \hat{\rho}' \\ \\ K(\hat{\rho},\hat{\rho}) = 0 \end{array}}$$

(i) Wir setzen zunächst für $\hat{\rho}$ die **mikrokanonische Verteilung** ein, und vergleichen diese mit einer anderen Verteilung $\hat{\rho}'$ mit gegebener Energie

$$\hat{\rho} = \begin{cases} \frac{c_N}{h^f}(\omega(E)\Delta(E))^{-1} & : \quad E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E \\ 0 & : \quad \text{sonst} \end{cases}$$

$$\hat{\rho}' = \begin{cases} \text{beliebig} & : \quad E' \leq \mathcal{H} \leq E' + \Delta E \\ 0 & : \quad \text{sonst.} \end{cases}$$

Damit folgt

$$K(\hat{\rho},\hat{\rho}') = \int \mathrm{d}\Gamma\hat{\rho}'\ln\hat{\rho}' + \ln\left(\frac{c_N\omega(E)\Delta E}{h^f}\right) = S - S' \geq 0\,.$$

D.h. unter allen Verteilungen mit fester Energie $E = E'$ besitzt die mikrokanonische Verteilung die größte Entropie.

(ii) Als nächstes vergleichen wir die **kanonischen Verteilungen**

$$\hat{\rho} = Z_N^{-1}e^{-\mathcal{H}/T}, \quad \hat{\rho}' \text{ beliebig}\,.$$

Damit wird

$$
\begin{aligned}
K(\hat\rho,\hat\rho') &= \int \mathrm{d}\Gamma\,\hat\rho'(\ln\hat\rho' + \ln Z_N^{(k)} + \frac{1}{T}\mathcal{H}) \\
&= -S' - \frac{F}{T} + \frac{E'}{T} \\
&= \frac{1}{T}(E' - E + T(S - S')) \geq 0
\end{aligned}
$$

oder

$$
\boxed{\begin{gathered}
S \geq S' + \frac{1}{T}(E - E') \\
S \geq S' \text{ für } E = E'; \quad F' \geq F \text{ für } T = T'\,.
\end{gathered}}
$$

D.h. die kanonische Verteilung besitzt unter allen Verteilungen mit gleicher mittlere Energie die größte Entropie und unter allen Verteilungen mit gleicher Temperatur die kleinste freie Energie.

Entsprechend folgt für das **Druckensemble**

$$
\boxed{\begin{gathered}
S \geq S' + \frac{1}{T}\left(E - E' + p(V - V')\right) \\
G' \geq G \text{ für } T = T',\ p = p'
\end{gathered}}
$$

und für das **großkanonische Ensemble**

$$
\boxed{\begin{gathered}
S \geq S' + \frac{1}{T}\left((E - E') - \mu(N - N')\right) \\
J' \geq J \text{ für } T = T',\ \mu = \mu'\,.
\end{gathered}}
$$

Es wird sich herausstellen, daß die soeben gewonnenen Beziehungen nützlich sind, wenn man z.B. die kanonische Verteilung ρ durch eine vereinfachte Verteilung ρ' approximiert (damit man das Problem überhaupt lösen kann), die durch zunächst unbekannte Konstanten parametrisiert wird. Diese Parameter sind dann so zu bestimmen, daß F', G', J' minimal bzw. S' maximal werden.

Das nächste Ziel dieses Abschnitts ist, **Ungleichungen für die Antwortfunktionen** herzuleiten, die im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts erfüllt sein müssen. Sollte bei unseren späteren Betrachtungen konkreter Systeme solche Ungleichungen nicht erfüllt sein, so bedeutet dies, daß der von uns betrachtete Zustand instabil ist.

Insbesondere betrachten wir bei konstanter Teilchenzahl N die Entropie $S(E', V')$ in einem Zustand, der vom Gleichgewicht E, V abweicht: $E' = E + \Delta E \quad V' = V + \Delta V$.

Dann gilt

$$\begin{aligned} S(E',V') - S(E,V) = & \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \Delta E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \Delta V \\ + & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V \Delta E^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\Delta E \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E \Delta V^2 + \cdots . \end{aligned}$$

Wir können E', V' und $S(E', V')$ als Energie, Volumen und Entropie der **Hälfte** eines größeren abgeschlossenen Systems betrachten. Für die andere Hälfte gilt wegen der Energie- und Volumenerhaltung eine analoge Entwicklung mit $\Delta E \to -\Delta E$ und $\Delta V \to -\Delta V$. Die Gesamtänderung der Entropie ist deshalb

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{tot}} &= S(E+\Delta E, V+\Delta V) + S(E-\Delta E, V-\Delta V) - 2S(E,V) \\ &= \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V \Delta E^2 + 2\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\Delta E \Delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_E \Delta V^2 + \cdots . \end{aligned}$$

Damit der Ausgangszustand thermodynamisch stabil ist, muß natürlich $\Delta S_{\text{tot}} \leq 0$ gelten. Tatsächlich ist $-\Delta S_{\text{tot}}$ positiv definit, wenn alle Abschnittsdeterminanten positiv sind, d.h. wenn

$$0 \leq -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T^2 C_V} \text{ , d.h.} \quad C_V \geq 0$$

und

$$\begin{aligned} 0 \quad &\leq \quad \begin{vmatrix} -\partial^2 S/\partial E^2 & -\partial^2 S/\partial E \partial V \\ -\partial^2 S/\partial E \partial V & -\partial^2 S/\partial V^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \partial T^{-1}/\partial E & \partial T^{-1}/\partial V \\ \partial(p/T)/\partial E & \partial(p/T)/\partial V \end{vmatrix} \\ &= \quad -\frac{1}{T^3}\begin{vmatrix} \partial T/\partial E & \partial T/\partial V \\ \partial p/\partial E & \partial p/\partial V \end{vmatrix} = -\frac{1}{T^3}\frac{\partial(T,p)}{\partial(E,V)} \text{ , d.h.} \quad \frac{\partial(T,p)}{\partial(E,V)} \leq 0 \end{aligned}$$

gilt. Hieraus folgt

$$0 \leq -C_V \frac{\partial(T,p)}{\partial(E,V)} = -\frac{\partial(E,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,p)}{\partial(E,V)} = -\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V K_T}$$

oder

$$\boxed{K_T \geq 0 \,.}$$

Damit bekommen wir schließlich mit

$$\boxed{\begin{gathered} C_p - C_V = \frac{\alpha_p^2}{K_T} \cdot VT \to \frac{C_p}{C_V} \geq 1 \\ \frac{\alpha_p}{\alpha_S} = -\frac{C_p}{C_V} + 1 \to \frac{\alpha_p}{\alpha_S} \leq 0 \\ \frac{K_T}{K_S} = \frac{C_p}{C_V} \to \frac{K_T}{K_S} \geq 1 \,. \end{gathered}}$$

Bisher haben wir angenommen, daß die 1. und 2. Ableitungen der thermodynamischen Potentiale existieren. Ist dies nicht der Fall, dann lassen sich dennoch Aussagen über den Funktionsverlauf machen. Dazu definieren wir zunächst die Begriffe **konvex** und **konkav**. Wir nennen eine Funktion $f(x)$ **konvex** (**konkav**), wenn

$$f(x) \underset{(\geq)}{\leq} f(x_1) + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}(f(x_2) - f(x_1)) = \frac{1}{x_2 - x_1}((x - x_1)f(x_2) - (x - x_2)f(x_1))$$

gilt, d.h. wenn alle Punkte auf der Verbindungsgeraden zwischen zwei Punkten $f(x_2)$ und $f(x_1)$ über (unter) dem Wert der Funktion $f(x)$ im Intervall $x_1 \leq x \leq x_2$ liegen. Man kann dann zeigen, daß die Entropie eine konkave Funktion von $E, V, N, \ldots$ ist.

$$\Delta S_{\mathrm{tot}} \leq 0$$

Analog ist $G(T, p)$ eine konkave Funktion von T und p, $F(T, V)$ eine konkave Funktion von T und eine konvexe Funktion von V etc..

5.4 Phasengleichgewichte

Unter **Phasen** verstehen wir verschiedene **homogene Gleichgewichtszustände einer Substanz** einer bestimmten Zusammensetzung.
Sind mehrere Phasen einer Substanz im Gleichgewicht miteinander, wobei Teilchenaustausch zugelassen ist, so sprechen wir von **Phasengleichgewicht**.
Betrachten wir zunächst ein inhomogenes System mit R **Phasen als homogene Untersysteme**, dann gelten natürlich die schon früher hergeleiteten **Gleichgewichtsgleichungen** (vergl. Kapitel **??**) (wir betrachten die Phasen als verschiedene Systeme im Kontakt).

$$\boxed{\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \ldots = T^{(R)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \ldots = p^{(R)} \\ \mu^{(1)} &= \mu^{(2)} = \ldots = \mu^{(R)} \end{aligned}}$$

Beispiel: Für einkomponentiges System gilt wegen der Gibbs-Duhem-Beziehung

$$\mu^{(i)} = \frac{1}{N} G^{(i)}(T, N, p) = G^{(i)}(T, 1, p) = g^{(i)}(T, p)\,.$$

Bei Koexistenz von 2 Phasen folgt daher die Beziehung:

$$g^{(1)}(T, p) = g^{(2)}(T, p),$$

die $p = p_0(T)$ als Lösung hat. Wir finden also **Koexistenz entlang einer Kurve**.
Koexistieren 3 Phasen, dann hat die Gleichung

$$g^{(1)}(T, p) = g^{(2)}(T, p) = g^{(3)}(T, p)$$

nur eine Lösung $p = p_0,\ T = T_0$ (der sogenannte **Tripelpunkt**)

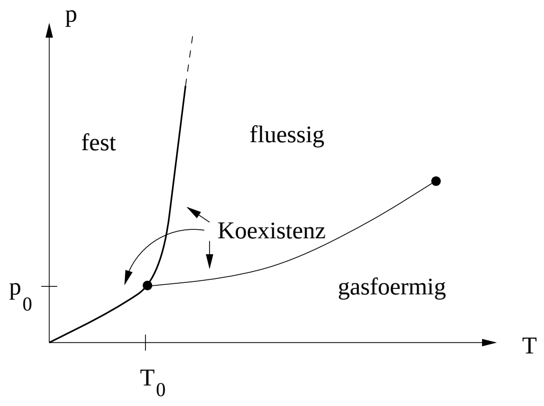


Abbildung 5-1: $p - T$–Diagramm von Wasser

Als nächstes betrachten wir ein **k-komponentiges** System in **R Phasen**, d.h. wir nehmen an, daß wir k verschiedene Teilchensorten haben. Hierbei müssen wir natürlich zwischen den chemischen Potentialen μ_α für die einzelnen Komponenten $\alpha = 1 \ldots k$ unterscheiden. Für das Gibbssche Potential in der homogenen Phase i, $G^{(i)}(T, p, N_1, \ldots, N_k)$ gilt dann offenbar die Gibbs-Duhem-Beziehung (vergleiche 5.1):

$$\boxed{G^{(i)} = \sum_{\alpha=1}^{k} \frac{\partial G^{(i)}}{\partial N_\alpha^{(i)}} N_\alpha^{(i)} = \sum_{\alpha=1}^{k} \mu_\alpha^{(i)} N_\alpha^{(i)} \,.}$$

Denn bei k Komponenten in einer homogenen Phase folgt aus $\lambda S(E, V, N_1, N_2, \ldots, N_k) \equiv S(\lambda E_1, \lambda V_1, \lambda N_1, \lambda N_2, \ldots, \lambda N_k)$ durch Differentiation nach λ für $\lambda = 1$:

$$G = +E + pV - TS(E, V, N_1, N_2, \ldots, N_k) = \sum_{\alpha_1}^{k} \mu_\alpha N_\alpha \,.$$

Durch Maximierung der Entropie erhält man wie gehabt bei R Phasen im Gleichgewicht die Relation

$$\boxed{\frac{\partial G^{(i)}}{\partial N_\alpha^{(i)}} = \mu_\alpha^{(i)} = \mu_\alpha, \quad \forall i = 1 \ldots R,\ \alpha = 1 \ldots k \,.}$$

Bezeichnen wir die Gesamtteilchenzahl in der Phase i mit $N^{(i)}$,

$$N^{(i)} = \sum_{\alpha=1}^{k} N_\alpha^{(i)},$$

dann folgt bei Homogenität der Phase i

$$\Lambda G^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \ldots, N_k^{(i)}) = G^{(i)}(T, p, \Lambda N_1^{(i)}, \ldots, \Lambda N_k^{(i)})$$

und mit $\Lambda = \frac{1}{N^{(i)}}$

$$G^{(i)}(T,p,N_1^{(i)},\ldots,N_k^{(i)}) = N^{(i)} G^{(i)}(T,p,C_1^{(i)} \ldots C_k^{(i)})\,,$$

wobei wir die **Konzentration** $C_\alpha^{(i)} = N_\alpha^{(i)}/N^{(i)}$ der Komponente α in der Phase i eingeführt haben ($\sum\limits_\alpha^k C_\alpha^{(i)} = 1$). Hieraus folgt mit $\mathrm{d}N_\alpha^{(i)} = N^{(i)}\mathrm{d}C_\alpha^{(i)}$

$$\frac{\partial G^{(i)}}{\partial N_\alpha^{(i)}} = \mu_\alpha^{(i)} = N^{(i)} \frac{1}{N^{(i)}} \frac{\partial}{\partial C_\alpha^{(i)}} G^{(i)}(T,p,C_1^{(i)},\ldots,C_k^{(i)})$$

oder

$$\boxed{\mu_\alpha^{(i)} = \mu_\alpha^{(i)}(T,p,C_1^{(i)},\ldots,C_k^{(i)})\,.}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen für jede Komponente

$$\mu_\alpha^{(1)} = \mu_\alpha^{(2)} = \ldots = \mu_\alpha^{(R)}\ ,\ \alpha = 1 \ldots k$$

ergeben nur $k(R-1)$ Gleichungen für die $2+R(k-1)$ Variablen $T,p,C_1^{(1)},\ldots,C_{k-1}^{(R)}$. Hieraus folgt für die Zahl der unabhängigen Variablen (d.h. der Zahl der **thermodynamischen Freiheitsgrade**):

$$\boxed{V = 2 + R(k-1) - k(R-1) = 2 + k - R\,.}$$

Dies ist die sogenannte **Gibbssche Phasenregel**.

Beispiel:

$$\begin{aligned} k = 1,\ R = 3 \ &:\ V = 2+1-3 = 0 \\ k = 1,\ R = 2 \ &:\ V = 1 \\ k = 1,\ R = 1 \ &:\ V = 2\,. \end{aligned}$$

Geht man durch Veränderung der Zustandsvariablen $p,T,V,\ldots$ von einer Phase in eine andere über, dann kommt es zu Singularitäten in den Ableitungen der thermodynamischen Potentialen. Mit **Ehrenfest** wollen wir folgende **Klassifikation der Phasenübergänge** vornehmen: Wir nennen einen **Phasenübergang von n–ter Art oder Ordnung, wenn die $(n-1)$–ten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale stetig sind und die n–ten Ableitungen am Phasenübergang eine Diskontinuität zeigen oder divergieren**. Typisch sind Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung.

5.5 Das van–der–Waals–Gas

Wir wollen jetzt dies am Beispiel des van–der–Waals(vdW)–Gases illustrieren, das durch die **van–der–Waals–Gleichung** beschrieben wird:

$$\boxed{\left(p + \frac{A}{v^2}\right)(v - B) = T} \qquad v = V/N$$

A und B sind das Gas charakterisierende Konstanten, die wir in Abschnitt 7.1 bestimmen werden. Qualitativ können die gegenüber der idealen Gasgleichung auftretenden Korrekturterme folgendermaßen verstanden werden: die endliche Ausdehnung der Gasmoleküle führt zu einer Abnahme des pro Teilchen zur Verfügung stehenden Volumens, $v \to v - B$, ($B\ \sim$Molekülvolumen), eine schwache langreichweitige Anziehung zwischen den Molekülen führt zu einer Absenkung (!) des Druckes (das ideale Gas hätte den Druck $p' = p + A/v^2$, d.h. $p < p'$).

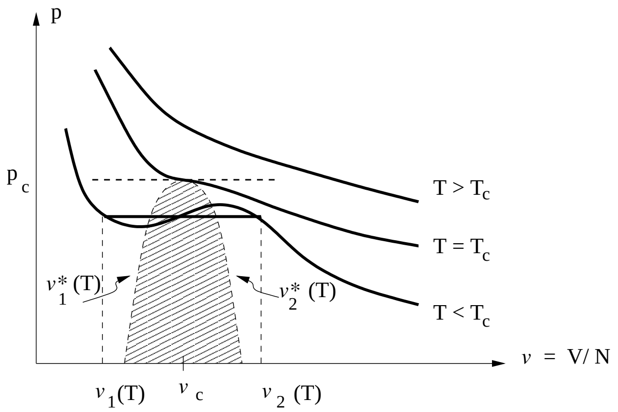


Abbildung 5-2: $p - v$ Diagramm für das van–der–Waals–Gas

Wir betrachten zunächst die **Isothermen** des vdW–Gases bei verschiedenen Temperaturen. Oberhalb der kritischen Isotherme $T = T_c$ ist die isotherme Kompressibilität $K_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ immer positiv und deshalb das Gas stabil. Unterhalb von $T = T_c$ wird dagegen zwischen $v_1^*(T)$ und $v_2^*(T)$ K_T negativ und nach Abschnitt 5.3 das System instabil. Diese Instabilität tritt bei Abkühlung erstmals unterhalb von T_c bei $v = v_c$ auf, wobei diese sich aus den Bedingungen

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} \quad \text{und} \quad 0 = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c}$$

ergeben, diese haben als Lösung für den **kritischen Punkt**

$$\boxed{v_c = 3B\ , \quad p_c = \frac{A}{27B^2}\ , \quad T_c = \frac{8}{27}\frac{A}{B}}$$

Hieraus läßt sich eine parameterunabhängige Konstante bilden

$$\frac{T_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3} \approx 2.7$$

während experimentell für kugelförmige Moleküle etwa 3.4 für diesen Wert gemessen wird.

Führt man die dimensionslosen Größen

$$\boxed{\tilde{v} = v/v_c\ , \quad \tilde{p} = p/p_c\ , \quad \tilde{T} = T/T_c}$$

ein, dann nimmt die vdW–Gleichung die **reduzierte Form**

$$\boxed{\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T}}$$

an, die offenbar nicht mehr von den Molekülparametern A und B abhängt und deshalb universell ist.

Wir wollen als nächstes das vdW–Gas **unterhalb von** T_c untersuchen. Es ist klar, daß entlang der vdW–Isothermen zwischen v_1^* und v_2^* das System nicht stabil ist und somit diese Teile der Isotherme nicht eingenommen werden können.

Eine Alternative besteht nun darin, daß das System in zwei Phasen $i = 1, 2$ unterschiedlicher Dichte zerfällt, deren Zustand durch jeweils einen Punkt auf den stabilen Abschnitten der Isothermen beschrieben wird.

Wegen $T^{(1)} = T^{(2)} = T$ und $p^{(1)} = p^{(2)} = p$ muß die Isotherme im Zweiphasengebiet durch $p = $ const charakterisiert sein, d.h. die gesamte physikalisch realisierte Isotherme besteht aus drei Abschnitten. Für (i) $v \leq v_1(T)$ und (ii) $v \geq v_2(T)$ wird die vdW–Isotherme realisiert während für (iii) $v_1(T) < v < v_2(T)$ die freie Energie des Gesamtsystem aus der Summe der freien Energien der Untersysteme besteht (wir vernachlässigen Summanden, die mit der Ausbildung einer Grenzfläche zwischen den beiden Phasen zusammenhangen, diese sind von der Ordnung $N^{2/3} \ll N$).

$$\begin{aligned} F(T, N, V) &= NF(T, 1, v) \\ &= N^{(1)}F(T, 1, v_1) + N^{(2)}F(T, 1, v_2) \end{aligned}$$

$N^{(i)}$ und $V^{(i)} = v_i N^{(i)}$ sind die Teilchenzahlen und Volumina der beiden Phasen mit $N = N^{(1)} + N^{(2)}$ und $V = V^{(1)} + V^{(2)}$. Zur Bestimmung von $v_{1,2}$ benutzen wir die Gleichgewichtsbedingung $\mu^{(1)} = \mu^{(2)} = \mu$. Es gilt die Gibbs–Duhem–Beziehung

$$N^{(i)}\mu^{(i)} = F^{(i)}(T, N^{(i)}, V^{(i)}) + pV^{(i)}$$

oder

$$\mu^{(i)} = F(T, 1, v_i) + pv_i = pv_i - \int_c^{v_i} p\mathrm{d}v + f_1(T)$$

Wegen der Gleichheit der chemischen Potentiale bekommen wir daher

$$\boxed{p(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p\mathrm{d}v = F(T, v_1, 1) - F(T, v_2, 1)}$$

Dies ergibt die sogenannte Maxwell–Konstruktion, nach der die von der vdW–Isothermen und der physikalischen Isothermen mit $p = \text{const}$ begrenzten Flächengebiete gleich groß sein müssen.

Integriert man die vdW–Gleichung, so erhält man

$$\frac{1}{N} F(T, N, V) = F(T, 1, v) = -T \ln (v - B) + \frac{A}{v} + \text{const} \qquad (*)$$

Unterhalt von T_c hat $F(T, 1, v)$ die im Bild 5.3 dargestellte Form

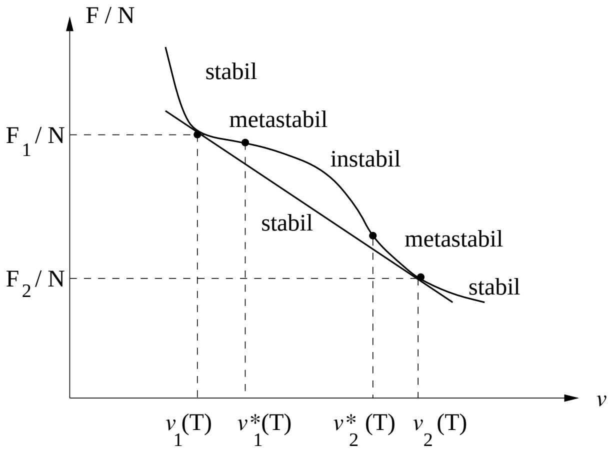


Abbildung 5-3: $F(T, v)$ für das vdW–Gas

Zwischen v_1 und v_2 wird F nach dem oben gesagten nicht durch $(*)$ sondern durch die tangentiale Gerade

$$NF(T, 1, v) = F_1 + \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}(F_2 - F_1)$$

beschrieben. Die freie Energie als Funktion von V ist dann in ihrem gesamten Verlauf konvex.

Es bleibt zu bemerken, daß die Abschnitte $v_1 < v < v_1^*$ bzw. $v_2^* < v < v_2$ der vdW–Isothermen metastabilen Zustände beschreiben. Lokal ist die freie Energie stabil ($K_T > 0$), aber die freie Energie läßt sich durch Phasenseparation weiter absenken (siehe Bild). Dabei ist zunächst ein Keim der jeweils anderen Phase zu bilden, der dann weiter wachsen kann. In der freien Energie solch eines kleinen Keims spielt der Oberflächenterm, den wir oben vernachlässigt haben, eine wichtige Rolle. Erst wenn die Absenkung der Volumenenergie des Keims größer wird als die des Oberflächenenergie wird der Keim weiter wachsen. Wir wollen dies aber nicht im Detail betrachten.

Der Phasenübergang im vdW–Gas ist von 1. Ordnung, da v als erste Ableitung des Potentials $(1/N)G(T,N,p) = G(T,1,p)$ von v_1 nach v_2 springt. Dieser Sprung verschwindet an $T = T_c$. An T_c aber divergiert $K_T = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T$, d.h. die Koexistenzlinie als Linie von Phasenübergängen 1. Ordnung endet in einem Phasenübergang 2. Ordnung.

5.6 Aufgaben

1. Etwas Mathematik
Es seien drei Zustandsgrößen x, y und z gegeben. Sei $f(x,y,z) = 0$ die Zustandsgleichung des Systems. Sei w eine zusätzliche thermodynamische Größe, die als Funktion von zwei der drei Größen x, y und z betrachtet werden kann.
Zeigen Sie die folgenden nützlichen Relationen:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}, \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1,$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z, \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z.$$

2. Thermodynamische Potentiale
Man berechne die Energie $E(S,V,N)$, die freie Entalpie $G(T,P,N) = E - TS + PV$, die Entalpie $H(S,P,N) = E + PV$, und das großkanonische Potential $J(T,V,\mu) = E - TS - \mu N$ für ein ideales Gas.

3. Thermodynamische Relationen I
Wir betrachten ein System aus N Teilchen der gleichen Sorte. E, T, V und μ seien Energie, Temperatur, Volumen und das chemisches Potential. Beweisen Sie folgende Relationen:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N},$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,(\mu/T)} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V} /T,$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,(\mu/T)} - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)^2_{T,V} /T.$$

4. Thermodynamische Relationen II
Man beweise für Systeme mit fester Teilchenzahl:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

$$\kappa_T - \kappa_S = V\frac{T\alpha_P^2}{C_P}, \qquad \frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S},$$

wobei

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P,$$

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S.$$

5. Stabilitätsbedingungen

Wir betrachten ein Gas im Gleichgewicht bei Temperatur T, Volumen V und Teilchenzahl N. In der Vorlesung wurde die Stabilitätsbedingung $\kappa_T \geq 0$ hergeleitet. Zeigen Sie analog

$$C_V \geq 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \geq 0.$$

Warum gilt dann auch $C_P \geq C_V \geq 0$ und $\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0$?

6. Clausius-Clapeyron Gleichung
Betrachten Sie zwei koexistierende Phasen einer Substanz bei Temperatur T und Druck P in einem Volumen V. Die Clausius-Clapeyron Gleichung

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koex}} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

beschreibt den Verlauf der Phasenkoexistenzlinie im (P,T)-Phasendiagramm. Hierbei ist Δs die Entropiedifferenz und Δv die Volumendifferenz pro Stoffmenge beider Phasen am Übergang. Leiten Sie diese Gleichung her, indem Sie die Gleichheit der Gibbsschen freien Energie der Phasen bei Koexistenz ausnützen.

7. Aufgabe: Sonnenstrahlung
Die Solarkonstante $S \approx 2$ cal / min cm^2 gibt die auf die Erdoberfläche einfallende Strahlungsintensität der Sonne an (Energiestromdichte). Diese Größe ist mit dem Strahlungsdruck P über die Beziehung $S = Pc$ verknüpft.

(a) Welche Kraft erfährt die gesamte Erde aufgrund des Strahlungsdrucks des Sonnenlichtes?

(b) Wie groß ist der Strahlungsdruck an der Oberfläche der Sonne? Schätzen Sie die dortige Energiedichte und Temperatur ab unter der Annahme, daß die üblichen Relationen für Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht gelten.

Hinweis: Die Entfernung Erde - Sonne beträgt ≈ 150 Mio. km ≈ 215 Sonnenradien.

(c) Das Intensitätsmaximum der von der Sonne einfallenden Strahlung liegt bei $\omega_m \approx 2.2 \cdot 10^{15}$ Hz. Bestimmen Sie daraus die Oberflächentemperatur und vergleichen Sie sie mit der in (b) berechneten.

(d) Betrachten Sie die Bewegung eines kleinen Teilchens innerhalb des Sonnensystems. Zeigen Sie, daß für hinreichend kleinen Radius a des Teilchens der abstoßende Strahlungsdruck gegenüber der anziehenden Gravitationskraft überwiegt (unabhängig von der Entfernung zur Sonne).

(e) Im Sonneninneren beträgt die Temperatur größenordnungsmäßig 10^7 K, die Dichte ist ungefähr 100 g/cm^3. Wie groß ist dort der Strahlungsdruck? Vergleichen Sie mit dem materiellen Druck (man rechne mit klassisch idealem atomaren Wasserstoffgas). Wo liegt das Intensitätsmaximum der Strahlung? Wieviele Photonen befinden sich im cm^3?

8. Aufgabe: Gas von ausgedehnten Teilchen
Wir betrachten N klassische Stäbe (Länge l) innerhalb eines eindimensionalen "Volumens" der Länge $L \geq Nl$. Das Wechselwirkungspotential zweier Teilchen an den Schwerpunktsorten x_i und x_j sei

$$\Phi(x_i - x_j) = \begin{cases} \infty & |x_i - x_j| \leq l \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Teilchen können sich somit nicht durchdringen, also auch nicht ihre Plätze tauschen.
Bestimmen Sie die Entropie und die Zustandsgleichung $p(T, L, N)$ des Systems. Wie lautet die Zustandsgleichung im thermodynamischen Limes N, $L \to \infty$ mit $n = N/L$ konstant?

9. Aufgabe: Adsorption an Oberfläche
Man betrachte eine adsorbierende Oberfläche mit N_0 Gitterplätzen, von denen jeder entweder leer oder mit einem Atom besetzt sein kann. Ein unbesetztes Adsorptionszentrum habe die Energie $\epsilon = 0$, ein besetztes die Energie $\epsilon = -\epsilon^* < 0$.

(a) Wie lautet die großkanonische Zustandssumme dieses Systems als Funktion der Temperatur T und des chemischen Potentials μ?

(b) Wie groß ist der sog. Bedeckungsgrad $n = \langle N \rangle / N_0$ als Funktion von T und μ? Hierbei bezeichne N die Anzahl der besetzten Adsorptionszentren.

(c) Die Oberfläche befinde sich nun im Gleichgewicht mit einem idealen Gas von Adsorbatatomen bei Druck p und Temperatur T. Man zeige, daß n dann die Form

$$n = \frac{p}{p + p_0(T)}$$

mit zu berechnendem $p_0(T)$ annimmt (die sog. Langmuirsche Adsorbtionsisotherme).

10. Aufgabe: Gas von ausgedehnten Teilchen

Wir betrachten N klassische Stäbe (Länge l) innerhalb eines eindimensionalen "Volumens" der Länge $L \geq Nl$. Das Wechselwirkungspotential zweier Teilchen an den Schwerpunktsorten x_i und x_j sei

$$\Phi(x_i - x_j) = \begin{cases} \infty & |x_i - x_j| \leq l \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Teilchen können sich somit nicht durchdringen, also auch nicht ihre Plätze tauschen. Bestimmen Sie die Entropie und die Zustandsgleichung $p(T, L, N)$ des Systems. Wie lautet die Zustandsgleichung im thermodynamischen Limes N, $L \to \infty$ mit $n = N/L$ konstant?

Kapitel 6

Ideale Gase

Unter einem idealen Gas versteht man ein System, dessen Hamiltonian in eine Summe gleichartiger Untersysteme mit jeweils wenigen Freiheitsgraden zerfällt

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathcal{H}}_i$$

wobei wir annehmen wollen, daß die Energieeigenwerte ε_α von $\hat{\mathcal{H}}_i$ bekannt sind: $\hat{\mathcal{H}}_i |\alpha\rangle_i = \varepsilon_\alpha |\alpha\rangle_i$. Beispiel hierfür sind wechselwirkungsfreie Gase, freie Metallelektronen, nicht-wechselwirkende Spins von Atomen im Kristallgitter etc.. Es wird sich zeigen, daß im Gegensatz zu den klassischen idealen Gasen die idealen Quantengase bestimmte nichttriviale Eigenschaften haben, die klassischen Systemen mit Wechselwirkung ähnlich sind.

Um nicht separate Formeln für klassische und Quantensysteme aufschreiben zu müssen, kürzen wir $c_N \frac{1}{h^f} \int \mathrm{d}\Gamma \;\; \rightarrow \;\; \int \mathrm{d}\Gamma \equiv \;\; Sp$ durch die Spur Sp ab.

6.1 Klassische ideale Gase

Da die Gasmoleküle nicht wechselwirken, kann man die N-Teilchenzustandssumme Z_N direkt durch die 1-Teilchenzustandssumme ausdrücken

$$\begin{aligned} Z^{(k)}(T,N,V) &= \frac{1}{N!} Z^{(1)}(T,1,V)^N = \frac{1}{N!}\left(\sum_\alpha e^{-\varepsilon_\alpha/T}\right)^N \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\{n_\alpha\}}{}' \frac{N!}{\prod\limits_\alpha n_\alpha!} \prod_\alpha \left(e^{-\beta\varepsilon_\alpha}\right)^{n_\alpha} . \end{aligned}$$

Hier haben wir den Polynomialsatz benutzt, n_α ist die Zahl der Teilchen im Zustand $|\alpha\rangle$. $\sum'$ bedeutet, daß die Gesamtteilchenzahl in jedem Summanden gleich N ist. Der Faktor $\frac{N!}{\prod_\alpha n_\alpha}$ gibt die Zahl der Möglichkeiten an, N Teilchen auf die Zustände 1,2,... zu verteilen. Im klassischen Fall wird α ein kontinuierlicher Index sein und

$$\sum_\alpha e^{-\varepsilon_\alpha/T} = \int \mathrm{d}\mathbf{q}_1 \mathrm{d}\mathbf{p}_1 \mathrm{d}Q_1 e^{-\mathcal{H}_1/T} ,$$

wobei Q_1 für die Gesamtheit der inneren Freiheitsgrade steht.

Für praktische Zwecke ist es bequemer, eine Summenformel ohne Restriktion auswerten zu können. Wir gehen deshalb zur **großkanonischen Gesamtheit** über, bei der diese Beschränkung wegfällt ($\beta = 1/T$):

$$\begin{aligned} Z^{(gk)}(T,\mu,V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\sum_{\alpha} e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)} \right)^N = \\ &= e^{\sum_\alpha e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}} . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für das Potential

$$\boxed{J = -T \ln Z^{(gk)} = -T \sum_{\alpha} e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}}$$

und die mittlere Teilchenzahl im Zustand α

$$\boxed{\langle n_\alpha \rangle = -\frac{\partial \ln Z^{(gk)}}{\partial \beta \varepsilon_\alpha} = e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)} .}$$

Dies ist die **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**, die wir schon einmal über die Maximierung der Entropie erhalten haben. Damit $\langle n_\alpha \rangle \ll 1$ gilt, muß $e^{\mu\beta} \ll 1$ sein.

Wir können als **Anwendnung** diese Formel weiter auswerten, wenn wir ε_α in der Form

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \varepsilon_Q^{int}$$

ansetzen.

Hierbei ist $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung des Moleküls und ε_Q^{int} der Energieanteil, der mit inneren Freiheitsgraden verknüpft ist. Wir können also die "Quantenzahl" in der Form $\alpha = (\mathbf{p}, Q)$ schreiben, wobei wir annehmen, daß es keine Kopplung zwischen den Translations– und den inneren Freiheitsgraden gibt (**der klassische Charakter des Gases kommt allein im Translationsanteil zum Ausdruck!**).

Dann gilt

$$Z(T,1,V) = \sum_{\alpha} e^{-\beta\varepsilon_\alpha} = \int\int \frac{d\Gamma}{h^3} e^{-\frac{p^2}{2mT}} \sum_{Q} e^{-\varepsilon_Q^{\mathrm{int}}/T} .$$

Das Integral auf der rechten Seite haben wir früher ausgewertet. Wir bekommen damit ($V = a^3 N$)

$$\begin{aligned} F(T,N,V) &= -NT \left\{ \left[3 \ln \frac{a}{\lambda_\beta} + 1 \right] + \ln \sum_{Q} e^{-\varepsilon_Q^{\mathrm{int}}/T} \right\} \\ &= F_{\mathrm{transl}} + N F_{\mathrm{int}}^{(1)} \end{aligned}$$

und $\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -3T \ln \frac{a}{\lambda_\beta} + F^{(1)}_{\rm int}$ (beachte $a^3 = V/N!$)

Um die freie Energie betrachten zu können, die mit der Anregung der inneren FG verknüpft ist, müssen wir eine konkrete Modellannahme machen. Wir betrachten ein **2-atomiges Molekül**, dessen Hamiltonian die Form (wir lassen auf der rechten Seite den Teilchenindex i weg)

$$\mathcal{H}_i = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2m_r}\left(\mathbf{p}_r^2 + \frac{\mathbf{l}^2}{r^2}\right) + U(\mathbf{r})$$

annimmt.

$$m = m_1 + m_2, \quad m_r = \frac{m_1\ m_2}{m_1 + m_2}\,.$$

$\mathbf{p}$ ist der Impuls der Bewegung des Schwerpunktes

$$\mathbf{p} = m_1\dot{\mathbf{r}}_1 + m_2\dot{\mathbf{r}}_2$$

und der $\mathbf{p}_r$ der der Relativbewegung

$$\mathbf{p}_r = m_r\dot{\mathbf{r}}, \qquad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\,.$$

Es ist zweckmäßig die Relativbewegung über die Schwingung parallel zur Verbindungsachse der beiden Atome sowie über die Rotation in zwei aufeinander senkrecht stehenden Rotationsachsen aufzuschreiben, dies entspricht den beiden mittleren Termen in $\mathcal{H}_i$. $U(\mathbf{r})$ beschreibt die Wechselwirkung der Atome des Moleküls, $\mathbf{l}$ ist der Drehimpuls.

Eine Entwicklung von $U(\mathbf{r})$ um das Minimum $U(r_0)$ bis zu Termen quadratisch in $(r - r_0)$ ergibt

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_i &\approx \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2m_r}\mathbf{p}_r^2 + \frac{1}{2}U''(r-r_0)^2 + \frac{1}{2m_r}\frac{\mathbf{l}^2}{r_0^2} + U(r_0) \\ &= \mathcal{H}_i^{(\rm tr)} + \mathcal{H}_i^{(\rm vib)} + \mathcal{H}_i^{(\rm rot)}\,.\end{aligned}$$

Die Eigenwerte $\varepsilon_n^{(\rm vib)}$ von $\mathcal{H}_i^{(\rm vib)}$ sind die des harmonischen Oszillators und beschreiben die **Vibrationsschwingungen** des Moleküls

$$\varepsilon_n^{(\rm vib)} = \theta_v(n + \frac{1}{2})\,, \quad \theta_v = \hbar\sqrt{\frac{U''(r_0)}{m_r}}\,.$$

Die Eigenwerte $\varepsilon_l^{(\rm rot)}$ des Rotationsanteils $\mathcal{H}_i^{(\rm rot)}$ sind ebenfalls aus der Quantenmechanik bekannt

$$\varepsilon_l^{(\rm rot)} = \frac{1}{2}\theta_r l(l+1)\,, \quad \theta_r = \frac{\hbar^2}{2m_r r_0^2}\,.$$

Das Verhältnis der Energie θ_r und θ_v läßt sich zu

$$\frac{\theta_r}{\theta_v} \approx \left(\frac{m_{el}}{m_{\rm Kern}}\right)^{1/2} \leq 10^{-2}$$

abschätzen. Damit können wir den internen Anteil der freien Energie in der Form $F^{(1)}_{\text{int}} = F^{(1)}_{\text{vib}} + F^{(1)}_{\text{rot}}$

$$F^{(1)}_{\text{vib}} = -T \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\theta_v (n+\frac{1}{2})/T} \right)$$

$$F^{(1)}_{\text{rot}} = -T \ln \left(\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\theta_r l(l+1)/2T} \right)$$

aufschreiben, wobei der Vorfaktor $(2l+1)$ die Entartung des Energieniveaus mit dem Drehimpuls l beschreibt.

Schließlich findet man nach elementarer Rechnung

$$F^{(1)}_{\text{vib}} = -T \ln \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} = \frac{\theta_v}{2} + T \ln \left(1 - e^{-\theta_v/T} \right).$$

Hieraus folgt für die **Wärmekapazität pro Molekül** aus den Vibrationen

$$\begin{aligned} C^{(1)}_{\text{vib}} = -T \frac{\partial^2 F^{(1)}_{\text{vib}}}{\partial T^2} &= e^{\theta_v/T} \left(\frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} \right)^2 \\ &\approx \begin{cases} \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \right) & , \quad \theta_v \ll T \\ e^{-\theta_v/T} \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 & , \quad \theta_v \gg T \,. \end{cases} \end{aligned}$$

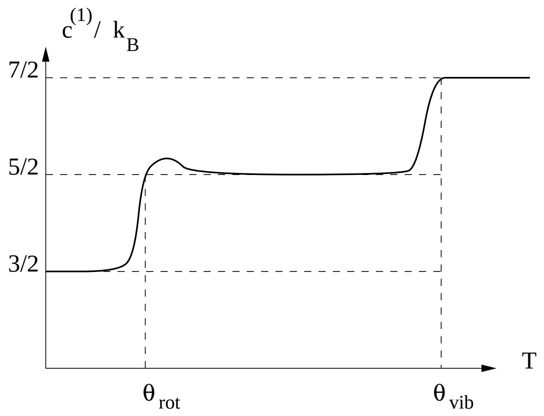


Abbildung 6-1: Spezifische Wärme eines zweiatomigen klassischen Gase

Zur Auswertung des Rotationsteils benutzen wir für $\theta_r \ll T$ Eulers Summenformel

$$\sum_{n=n_1}^{n_2} f(n) = \int_{n_1}^{n_2} \mathrm{d}n f(n) + \frac{1}{2}(f(n_1) + f(n_2)) - \frac{1}{12}(f'(n_1) - f'(n_2)) + \frac{1}{720}(f''(n_1) - f''(n_2)) + \ldots$$

Wobei wir $(2l+1)e^{-\theta_r (l+1)l/2}$ mit $f(l)$ identifizieren. Dies ergibt

$$F^{(1)}_{\text{rot}} = -T \ln \left(\frac{2T}{\theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{30} \frac{\theta_r}{T} + \ldots \right)$$

und damit

$$\boxed{\begin{array}{ll} F_{\rm rot}^{(1)} = -T\left\{\ln\frac{2T}{\theta_r} + \frac{\theta_r}{6T} + \frac{1}{360}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \dots\right\} & \\ C_{\rm rot}^{(1)} = \left(1 + \frac{1}{180}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \dots\right); & \theta_r \ll T\,. \end{array}}$$

Im umgekehrten Fall $\theta_r \gg T$ ergibt sich

$$\boxed{\begin{array}{ll} F_{\rm rot}^{(1)} = -T\ln\left(1+3e^{-\theta_r/T}\right) & \\ C_{\rm rot}^{(1)} = 3\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-\theta_r/T} & \theta_r \gg T\,. \end{array}}$$

6.2 Ideale Quantensysteme

Bei idealen Quantengasen sind die Zustände eindeutig bestimmt durch **Angabe der Besetzungszahlen** $\{n_\alpha\}$ der Einteilchenzustände mit der Energie ε_α $(\hat{\mathcal{H}} = \sum\limits_{i=1}^{N}\hat{\mathcal{H}}_i)$. Eine weitergehende Zuordnung, etwa welches Teilchen in welchem Zustand sitzt, ist **nicht** möglich (vergleichen Sie hier die ausführliche Diskussion in Kapitel 2.5):

$$\hat{\mathcal{H}}\,|\{n_\alpha\}\rangle = E_{\{n_\alpha\}}\,|\{n_\alpha\}\rangle$$

$$E_{\{n_\alpha\}} = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha n_\alpha\,, \quad \boxed{\sum n_\alpha = N}\,.$$

Aus dem Pauli-Prinzip folgt

- $n_\alpha = 0,1$ für Fermionen
- $n_\alpha = 0,1,\dots,N$ für Bosonen

Um die Einschränkungen bei der Berechnung der kanonischen Zustandssumme $\sum\limits_\alpha n_\alpha = N$ zu vermeiden, ist es wieder zweckmäßig, die großkanonische Zustandssumme zu betrachten.

$$\begin{aligned} Z^{(gk)}(T,\mu,V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Sp\; e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}}-\mu N)} = \sum_{N,X}\mp\left\langle \tilde{X}_\nu\right| e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}}-\mu N)}\left|\tilde{X}_\nu\right\rangle_\mp \\ &= \sum_{\{n_\alpha\}}\langle\{n_\alpha\}|\,e^{-\frac{1}{T}(\hat{\mathcal{H}}-\mu N)}\,|\{n_\alpha\}\rangle = \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\sum\limits_\alpha(\varepsilon_\alpha-\mu)n_\alpha/T} \end{aligned}$$

$$\boxed{Z^{(gk)} = \prod_\alpha \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\frac{1}{T}(\varepsilon_\alpha-\mu)n_\alpha}\,.}$$

Der Vergleich mit $Z^{(gk)}$ für den klassischen Fall zeigt, daß hier die Faktoren $\frac{1}{n_\alpha!}$ fehlen! Bei Fermionen wird nur über $n_\alpha = 0,1$, bei Bosonen über alle $n_\alpha = 0,1,2,\dots$ summiert, dies läuft auf eine geometrische Reihe mit dem allgemeinen Summanden $\left(e^{-\frac{1}{T}(\varepsilon_\alpha-\mu)}\right)^n$ hinaus. Die Auswertung der $\sum\limits_{n_\alpha}$ für Bosonen und Fermionen gibt (damit im Bosefall die Summe konvergiert, muß $\varepsilon_\alpha - \mu > 0$ erfüllt sein, da dies für alle ε_α, auch $\varepsilon_\alpha = 0$ gilt, folgt $\mu < 0$.):

$$Z^{(gk)} = \begin{cases} \prod\limits_\alpha \left(1 + e^{-\frac{1}{T}(\varepsilon_\alpha - \mu)}\right) & \text{für Fermionen} \\ \prod\limits_\alpha \left(1 - e^{-\frac{1}{T}(\varepsilon_\alpha - \mu)}\right)^{-1} & \text{für Bosonen}\,. \end{cases}$$

oder

$$\boxed{J = -T \ln Z^{(gk)} = \mp T \sum_\alpha \ln\left(1 \pm e^{-\frac{1}{T}(\varepsilon_\alpha - \mu)}\right) \quad \begin{matrix}\text{Fermi} \\ \text{Bose}\end{matrix}}$$

Für die Besetzungszahl des Niveaus α gilt

$$\langle n_\beta \rangle = -T \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\beta} \ln Z^{(gk)} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\beta} J = \frac{1}{Z^{(gk)}} \sum_{\{n_\alpha\}} \varepsilon_\beta e^{-\sum\limits_\alpha (\varepsilon_\alpha - \mu) n_\alpha / T}$$

und wir reproduzieren die Fermi-Dirac bzw. die Bose-Einstein-Verteilung, die wir schon im Kapitel 2 hergeleitet haben.

$$\boxed{\begin{array}{ll} \langle n_\alpha \rangle = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1} & \text{Fermi} - \text{Dirac} \\ \langle n_\alpha \rangle = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1} & \text{Bose} - \text{Einstein} \end{array}}$$

mit $\beta = 1/T$.

Für $e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \gg 1$ gehen diese wieder in die Maxwell-Boltzmann-Verteilung über.

Die Entropie folgt aus $S = -\frac{\partial}{\partial T} J\big|_{\mu,V}$ (vergleiche die Tabelle der thermodynamischen Potentiale) durch geradlinige Differentiation nach T und anschließende Ersetzung von $\exp \beta(\varepsilon_\alpha - \mu)$ durch $(1/\langle n_\alpha \rangle) \mp 1$.

$$\boxed{S = -\frac{\partial}{\partial T} J = -\sum_\alpha \left\{ \langle n_\alpha \rangle \ln \langle n_\alpha \rangle \pm (1 \mp \langle n_\alpha \rangle \ln (1 \mp \langle n_\alpha \rangle))\right\}}$$

wobei das obere Vorzeichen für Fermionen und das untere für Bosonen gilt.

Bei Fermionen ist die Entropie gerade die **Mischungsentropie** für $N_\alpha = \langle n_\alpha \rangle N$ Teilchen und $N'_\alpha = (1 - \langle n_\alpha \rangle) N$ Löcher.

Tatsächlich, die **Mischungsentropie** zwischen Teilchen 2er Sorten mit insgesamt N Teilchen ist:

$$S = \ln \frac{N!}{N'! N''!} \approx N' \ln \frac{N}{N'} + N'' \ln \frac{N}{N''}\,.$$

Für die mittlere Energie erhalten wir

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \langle n_\alpha \rangle$$

und für die Wärmekapazität

$$C_V = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \frac{\partial \langle n_\alpha \rangle}{\partial T}\Big|_{V,N} .$$

Hierbei ist μ aus $N = \sum\limits_\alpha \langle n_\alpha \rangle = \sum\limits_\alpha \frac{1}{e^{\frac{1}{T}(\varepsilon_\alpha - \mu)} \pm 1}$ zu bestimmen.

6.3 Zustandsgleichungen für ideale Quantensysteme

Zur Herleitung der Zustandsgleichungen berechnen wir das Potential $J(T, \mu, V)$ (das obere/untere Vorzeichen entsprechen Fermionen/Bosonen) für **freie Teilchen** ohne innere Freiheitsgrade: Die Zustände $|\alpha\rangle$ sind dann durch die Vorgabe des Impulses $\mathbf{p}$ bestimmt, $\varepsilon_\alpha = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \varepsilon_\mathbf{p}$.

$$\frac{J}{T} = \mp \sum_\alpha \ln\left(1 \pm e^{-\frac{1}{T}(\varepsilon_\alpha - \mu)}\right) = \mp \sum_\mathbf{p} \ln\left(1 \pm e^{-\frac{1}{T}(\mathbf{p}^2/2m - \mu)}\right) .$$

Wir gehen von der Summation über $\mathbf{p}$ zur Integration über. Dabei nehmen wir für die Einteilchenzustände $(1/\sqrt{V}) \exp(i\mathbf{pr})$ periodische Randenbedingungen im Volumen $V = L_1 L_2 L_3$ an. Es gilt daher (siehe das Skript zur QM–Vorlesung in Kapitel 3.2)

$$\mathbf{p} = h \left(\frac{n_1}{L_1}, \frac{n_2}{L_2}, \frac{n_3}{L_3}\right) \qquad n_i \text{ ganzzahlig} .$$

Wir können deshalb die Summe über $\mathbf{p}$ wie folgt umformen

$$\sum_\mathbf{p} \ldots = \sum_{n_1, n_2, n_3} \ldots \approx \int \mathrm{d}n_1 \mathrm{d}n_2 \mathrm{d}n_3 \ldots = \frac{V}{h^3} \int \mathrm{d}p_1 \mathrm{d}p_2 \mathrm{d}p_3 = \frac{1}{h^3} \int\limits_{q \in V} \mathrm{d}^3 q \mathrm{d}^3 p .$$

Der letzte Ausdruck rechts entspricht der **klassischen Integration im Phasenraum**. Dieses Vorgehen läßt sich leicht auf d Dimensionen verallgemeinern, wir erhalten dann

$$\boxed{\sum_\mathbf{p} \Rightarrow \frac{V}{h^d} \int \mathrm{d}^d p .}$$

Wie sich später herausstellen wird, ist es wichtig, den Grundzustand explizit zu berücksichtigen, der ansonsten in Kugelkoordinaten das Gewicht Null bekäme (andernfalls bekommen wir später Probleme):

$$\frac{J}{T} = \mp \ln\left(1 \pm e^{+\frac{\mu}{T}}\right) \mp \frac{V}{h^d} \int\limits_{p > 0} \mathrm{d}^d p \ln\left(1 \pm e^{-(\mathbf{p}^2/(2mT) - \mu/T)}\right) .$$

Hier ist es zweckmäßig, für

$$\boxed{e^{\mu/T} = z}$$

als Abkürzung einzuführen. z ist die sogenannte **Fugazität**. Nach Übergang zu Kugelkoordinaten $\int \mathrm{d}^d p = S_d \int p^{d-1} \mathrm{d}p$; $\quad S_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(\frac{d}{2})$ und Entwicklung des Logarithmus unter Berücksichtigung von

$$\ln(1 \pm x) = \sum_{n=1}^{\infty} -(\mp x)^n/n$$

können wir die entstehenden Integrale ausführen:

$$\begin{aligned}
\frac{J}{T} &= \mp \ln(1 \pm z) \pm \frac{V}{h^d} S_d \int_0^\infty p^{d-1} \mathrm{d}p \sum_{n=1}^{\infty} (\mp z)^n e^{-\frac{np^2}{2mT}} \frac{1}{n} \\
&= \mp \ln(1 \pm z) \pm \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V}{2h^d} \left(\frac{2mT}{n}\right)^{d/2} S_d \Gamma\left(\frac{d}{2}\right) (\mp z)^n \frac{1}{n} .
\end{aligned}$$

Unter Benutzung der **thermischen de-Broglie-Wellenlänge**

$$\lambda_\beta = \frac{h}{(2\pi m T)^{1/2}}$$

können wir

$$\frac{J}{T} = \mp \ln(1 \pm z) \pm \frac{V}{\lambda_\beta^d} \sum_{n=1}^{\infty} (\mp z)^n \frac{1}{n^{1+d/2}}$$

schreiben, und mit

$$g_S(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^S}$$

ergibt dies die **thermische Zustandsgleichung**

$$\boxed{-\frac{pV}{T} = \frac{J}{T} = \mp ln(1 \pm z) \pm N \left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d g_{\frac{d+2}{2}}(\mp z) \qquad \begin{matrix}\text{Fermi}\\ \text{Bose}\end{matrix}} \tag{6.1}$$

wobei wir links die Gibbs-Duhem-Beziehung benutzt haben. Aus $N = -\partial J/\partial \mu, \quad \mathrm{d}\mu = \mathrm{d}(T \ln z) = (T/z)\mathrm{d}z$ und $z(\mathrm{d}/\mathrm{d}z) g_S(z) = g_{S-1}(z)$ folgt:

$$\boxed{N = \frac{z}{1 \pm z} \mp N \left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d g_{d/2}(\mp z)} \tag{6.2}$$

In den Gleichungen (6.1) bzw. (6.2) sind J bzw. N durch die unabhängigen Variablen $T, \mu = T \ln z$ und V bestimmt. Wir betrachten (6.2) zunächst für kleine z mit $g_s(z) \approx z$, $N \approx z + N \left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d z$, d.h.

$$z \approx \left(\frac{\lambda_\beta}{a}\right)^d \ll 1 \quad (V = N a^d) .$$

Wir können dann den ersten Term auf der rechten Seite von N und J gegenüber dem zweiten vernachlässigen.

Unter Verwendung von $z \approx (\lambda_\beta/a)^d$ für große Teilchenabstände erhalten wir für die **thermische Zustandsgleichung**:

$$\boxed{\frac{pV}{NT} \approx \frac{\mp g_{(d+2)/2}(\mp z)}{\mp g_{d/2}(\mp z)} = \frac{1 \mp z/2^{(d+2)/2}}{1 \mp z/2^{d/2}} \approx 1 \pm 2^{-\frac{d+2}{2}} \left(\frac{\lambda_\beta}{a}\right)^d \quad \begin{matrix}\text{Fermi}\\ \text{Bose}\end{matrix} \quad \lambda_\beta \ll a}$$

d.h. das **Pauliprinzip wirkt bei Fermionen wie eine zusätzliche Abstoßung und bei Bosonen wie eine zusätzliche Anziehung**. (Vergleiche hierzu auch unsere Diskussion in Kap. 10.1 des Skripts Quantenmechanik!)

Die Energie $E = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta J)_{\mu/T}$ läßt sich ebenfalls leicht berechnen: Aus (6.1) folgt bei **festgehaltenem** z $E = \pm N a^d \lambda_\beta^{-d} g_{(d+2)/2}(\mp z) T(-d/2)$ und mit (6.2) und $\ln(1 \pm z) \ll 1$

$$\boxed{E = \frac{d}{2}\, p \cdot V\,.}$$

6.4 Bose-Kondensation

Zunächst wollen wir, wie bei der Diskussion von (6.2) oben, den von $\mathbf{p} = 0$ herrührenden Term $z/(1-z)$ (wir behandeln jetzt nur Bosonen) weglassen und zeigen, daß diese Vernachlässigung zum Widerspruch führt.

Tatsächlich, aus $N \approx N\left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d g_{d/2}(z)$ folgt bei $z = 1$ ($\mu = 0$) durch Verkleinerung von $(a/\lambda_\beta)^d$ ein Widerspruch, wenn

$$\left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d \zeta(d/2) \le 1$$

wird. Hier ist $\zeta(d/2) = g_{d/2}(1)$ die Riemannsche zeta–Funktion, $\zeta(3/2) = 2.612$. Die Bedingung $\lambda_\beta = a\Big(\zeta(d/2)\Big)^{1/d}$ definiert eine kritische Temperatur

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{ma^2\Big(\zeta(d/2)\Big)^{2/d}}\,.$$

Bei der weiteren Diskussion nehmen wir deshalb den 1.Term von (6.2) mit und betrachten jetzt N als fest und μ bzw. z als Funktion von N, T, V. Zunächst drücken wir z über $\big\langle n_0\big\rangle$ aus:

$$\langle n_\alpha\rangle = \frac{z}{e^{\varepsilon_\alpha/T} - z} \quad \text{d.h.} \quad \langle n_0\rangle = \frac{z}{1-z}\,.$$

Aus (6.2) folgt dann für Bosonen (unteres Vorzeichen!)

$$N = \langle n_0\rangle + N\left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d g_{d/2}\left(\frac{\langle n_0\rangle}{1+\langle n_0\rangle}\right)\,.$$

Es ist zweckmäßig jetzt den **Ordnungsparameter** $\eta^2 = \frac{\langle n_0 \rangle}{N}$ einzuführen, der den Anteil der Teilchen im Grundzustand beschreibt und bekommen damit

$$\eta^2 = 1 - \left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d g_{d/2}\left(\frac{\langle n_0 \rangle}{1 + \langle n_0 \rangle}\right) .$$

Es ist zweckmäßig, die T-Abhängigkeit der rechten Seite explizit hervorzuheben, in dem wir

$$\zeta\left(\frac{d}{2}\right) \cdot \left(\frac{a}{\lambda_\beta}\right)^d = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{d/2}$$

schreiben. Damit erhalten wir

$$\boxed{\begin{gathered} \eta^2 = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{d/2} \left(1 - \Psi_{d/2}\left(\frac{\eta^2}{(1/N) + \eta^2}\right)\right) \\ \Psi_{d/2}(z) = \frac{\zeta(d/2) - g_{d/2}(z)}{\zeta(d/2)} . \end{gathered}}$$

Die Funktion $\Psi_{d/2}$ hat für $d = 3$ und $z \approx 1$ folgende Entwicklung

$$\Psi_3(z) = 1.36\ z \left(\ln \frac{1}{z}\right)^{1/2} + (1 - z) + 0.38\ z \ln z + O(z \ln^2 z)$$

(Opechowski, Physika $\underline{4}$, 722 (1937)).
Wir diskutieren nun die Lösung für η im Limes $N \to \infty$. Dann wird mit $\Psi_3(1) = 0$

$$\boxed{\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \eta^2 = \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right) \qquad T < T_c\,,}$$

wobei diese Lösung nur für $T < T_c$ einen Sinn hat. In diesem Temperaturintervall ist als ein endlicher Bruchteil η^2 der Gesamtteilchenzahl N in Grundzustand, man sagt der **Grundzustand ist makroskopisch besetzt**. Die Kurve $\eta(T)$ zeigt ein nicht-analytisches Verhalten an T_c. Bei endlichen Teilchenzahlen läßt sich die obige Gleichung auch (graphisch) auswerten. Insbesondere erhält man an $T = T_c$

$$\langle n_0 \rangle \simeq 1.22\ N^{2/3}\,,$$

d.h. man erhält die gleiche Besetzung wie die angeregten Zustände.

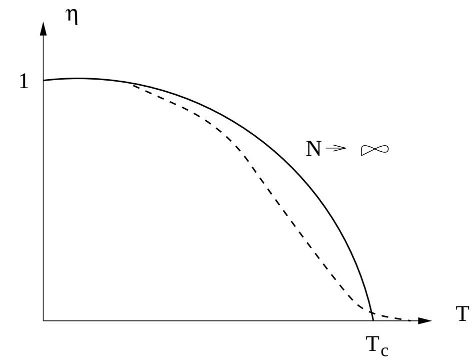


Abbildung 6-2: Der Ordnungsparameter η als Funktion T für $N < \infty$ und $N \to \infty$.

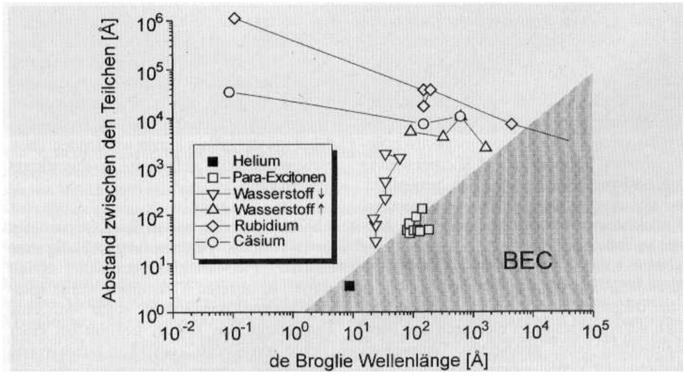


Abbildung 6-3: Experimente zur Bose-Kondensation, die Trennlinie zwischen dem schraffierten und dem unschraffierten Bereich entspricht $a = \lambda_\beta \Big(\zeta(3/2)\Big)^{-1/3} = 0.73\lambda_\beta$.

Das im Ausdruck für T_c auftretende $\zeta(d/2)$ divergiert für $d \to 2^+$, d.h. die (Phasenübergangs) Temperatur für die Bosekondensation verschwindet für $d \to 2$. Dies ist Ausdruck des Mermin-Wagner-Theorems, das aussagt, daß in Systemen mit kontinuierlicher Symmetrie in $d \leq 2$ keine spontane Symmetriebrechung bei endlichen Temperaturen möglich ist. Die Symmetriebrechung besteht hier in der endlichen Besetzung des Grundzustands ($\eta > 0$), während für alle angeregten Zustände $\langle n_\alpha \rangle /N \sim N^{-1/3}$ im Limes $N \to \infty$ verschwindet.

Eine einfache Abschätzung für T_c erhält man aus folgendem Bild: Teilchen im angeregten Zuständen können als annähernd im Volumen a^d lokalisiert betrachten werden, deren Entropie ist dann ca. $S \approx \ln (a/\lambda_\beta)^d$. Deren freie Energie ist daher $F = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - T \ln \left[\left(\frac{T}{T_c} \right)^{d/2} \Big/ \zeta\left(\frac{d}{2}\right) \right] \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(1 - \frac{T}{T_c} c_1 \ln \left[\frac{T}{T_c} c_2 \right] \right)$. Für $T \gtrsim T_c$ wird F negativ, für $T \lesssim T_c$ dagegen positiv. Es ist deshalb für $T \lesssim T_c$ günstig, den Makrozustand mit $F = S = 0$ zu besetzen.

Trägt man die Fugazität z über $(a/\lambda_\beta)^3 = v/\lambda_\beta^3$ auf, dann ergibt sich folgendes Bild

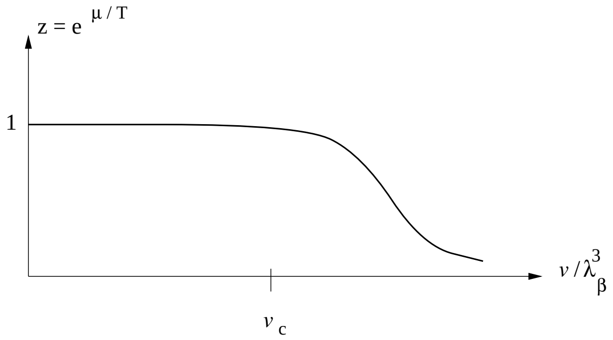


Abbildung 6-4: Fugazität des Bosegases als Funktion von $(a/\lambda_\beta)^3$.

wobei für das kritische Volumen pro Teilchen $v_c = (0.73\lambda_\beta)^3$ gilt. Als nächstes betrachten wir verschiedene Isotermen im $p-v$–Diagramm. Für $v > v_c$ wird p durch die thermische Zustandsgleichung im Bosefall (s. Ende Abschnitt 6.3) beschrieben. Für $v < v_c$ folgt aus der allgemeinen Relation (6.1) mit $z = 1$ (s. Mitte Abschnitt 6.3)

$$p = -\frac{T}{V}\ln(1-z) + T\lambda_\beta^{-d} g_{(d+2)/2}(1) \approx T\lambda_\beta^{-d}\,\zeta\left(\frac{d+2}{2}\right) ,$$

d.h. **der Druck hängt nicht mehr vom Volumen ab**! Dies ist dadurch zu verstehen, daß bei einer Verkleinerung des Volumens immer mehr Teilchen in den Grundzustand mit dem Impuls Null übergehen und deshalb nicht mehr zum Druck beitragen.

Bei der Herleitung des Resultats haben wir die Relation

$$V^{-1}\ln(1-z) = -\frac{1}{vN}\ln\left(1+\eta^2 N\right) \to 0$$

für $N \to \infty$, $v =$const, benutzt.

Es ist instruktiv, schon jetzt das Bosegas mit einem realen klassischen Gas, das etwa durch die van-der-Waals-Gleichung (s. 7.1) beschrieben wird, zu vergleichen:

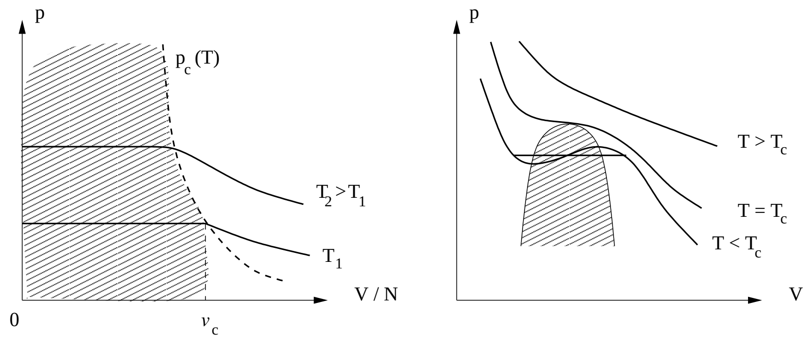


Abbildung 6-5: $p-v$–Diagramm für Ideales Bosegas (links) und van-der-Waals-Gas (rechts)

Da der Druck des Bosegases für $v \leq v_c$ konstant ist, kann man bei gegebener Temperatur den kritischen Druck $p_c(T)$ (unter Verwendung von $v_c = (0.73\lambda_\beta)^3 = \lambda_\beta^3/\zeta(3/2)$)

$$\boxed{p_c(T) = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\frac{T}{v_c} = \zeta(5/2)\left(\frac{2\pi m}{\hbar^2}\right)^{3/2} T^{5/2}}$$

nicht überschreiten. Auch hier ist der Vergleich mit dem $p-T$–Diagramm des van-der-Waals-Gases (rechts) aufschlußreich.

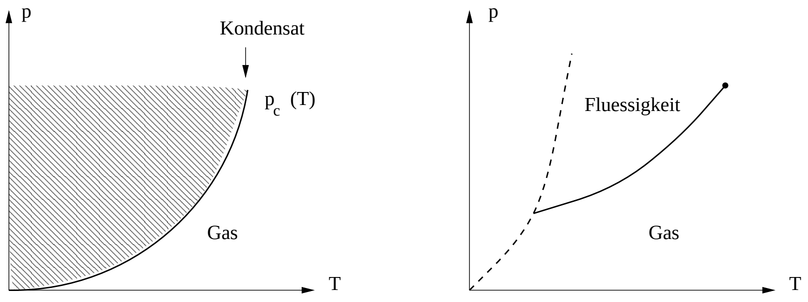


Abbildung 6-6: $p-T$–Diagramm für das ideale Bosegas (links) und das vdW–Gas (rechts). Die Zustände in der schraffierten Fläche sind nicht erreichbar.

Wir können über J auch leicht die Entropie ausrechnen:

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = N \begin{cases} \frac{5}{2}\frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & T > T_c \\ \frac{5}{2}\frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & T < T_c\,. \end{cases}$$

Die Bosekondensation ist das vielleicht einfachste Beispiel für einen Phasenübergang. Dabei müssen wir zunächst die möglichen Phasen bestimmen. Für $T > T_c^{\mathrm{Bose}}$ existiert eine Phase, in der kein Zustand (auch nicht der mit $p = 0$) makroskopisch, d.h. zu $O(N)$ besetzt ist.

Bezüglich der weiteren möglichen Phasen gibt es zwei Betrachtungsweisen

(i.) Man versteht als weitere reine Phase den Zustand, bei dem **alle** Teilchen im Grundzustand sitzen, d.h. den Zustand $\langle n_0 \rangle = N, \quad v = 0$ bei $T = 0$. In der Region $0 < T < T_c^{\mathrm{Bose}}$ koexistieren beide Phasen ähnlich der Koexistenzregion zwischen Flüssigkeit und Gas (siehe z.B. Abschnitt 5.5). Diese Interpretation findet sich z.B. im Buch von Huang.

(ii.) Man betrachtet als Phase die gesamte Region $T < T_c^{\mathrm{Bose}}$, in der Grundzustand makroskopisch, d.h. $\langle n_0 \rangle = O(N)$, aber nicht notwendig mit allen Teilchen besetzt ist. Diese Vorstellung ist der Betrachtungsweise bei magnetischen Phasenübergängen verwandt, bei der die Phasenübergangstemperatur durch das Auftretten einer endlichen Magnetisierung (aber nicht notwendig der Sättigungsmagnetisierung) entspricht, und weit verbreitet.

In der Interpretation (i) ist der Phasenübergang von 1. Ordnung. So springt z.B. das Volumen pro Teilchen v von $v = v_c$ auf $v = 0$, ebenso die Entropie von $S_c/N = (5/2)\zeta(5/2)/\zeta(3/2)$ auf $S = 0$. Tatsächlich kann man dann auch $\mathrm{d}P_c/\mathrm{d}T$ in der Form der Clausius–Clapeyronschen Gleichung aufschreiben

$$\frac{\mathrm{d}P_c}{\mathrm{d}T} = \frac{5}{2}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\frac{1}{v_c} = \frac{S_c - 0}{v_c - 0}\cdot\frac{1}{N}$$

Mit der Interpretation (ii) ist der Phasenübergang dagegen von 2. Ordnung. So zeigt die spezifische Wärme bei konstanten Volumen eine Singularität an T_c

$$\frac{C_V}{N} = \begin{cases} (15/4)(v/\lambda_\beta^3)g_{5/2}(z) - (9/4)g_{3/2}(z)/g_{1/2}(z) & , \quad T > T_c^{\mathrm{Bose}} \\ (15/4)(v/\lambda_\beta^3)g_{5/2}(1) = 1.93\,(T/T_c)^{3/2} & , \quad T < T_c^{\mathrm{Bose}} \end{cases}$$

Für $(\partial p/\partial V)_T$ folgt für $v > v_c$

$$\frac{\partial p}{\partial V} \approx -1.08\frac{T}{v_c^2 N}\left(1 - \frac{v_c}{v}\right)$$

und damit für die isotherme Kompressibilität

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \approx \frac{v_c}{T}\left(1 - \frac{v_c}{v}\right)^{-1}$$

d.h. K_T divergiert für $v \to v_c$! Das Verhalten weiterer Größen in der Nähe von T_c^{Bose} sowie der Zusammenhang der kritischen Exponenten wird in Gunton und Buckingham, Phys. Rev. **166**, 152 (1966) diskutiert.

6.5 Photonen im Strahlungshohlraum

Läßt man Effekte der Quantenelektrodynamik unberücksichtigt, dann sind Photonen tatsächlich ideale, d.h. wechselwirkungsfreie Bose-Teilchen (Spin 1), auf Grund der Transversalität der Wellen gehören zu jedem den Zustand charakterisierenden Impuls $\mathbf{p}$ zwei Zustände, die beide die gleiche Energie $\varepsilon_{\mathbf{p}} = c \cdot |\mathbf{p}| = \hbar\omega$ haben. Da jede Wechselwirkung zwischen den Photonen fehlt, braucht man zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts die Wechselwirkung mit Materie, die hier in Form eines Hohlraums mit der Temperatur T vorhanden ist. Anderseits darf diese Wechselwirkung nicht zu groß sein, damit die Beschreibung als ideales Gas gültig bleibt.

Da das Photonengas sein Gleichgewicht durch Absorbtion und Emission von Photonen auf der Oberfläche des Hohlraums einstellt, ist deren Anzahl N keine Erhaltungsgröße. N muß daher aus der Gleichgewichtsbedingung für das Gas bestimmt werden. Solche Bedingungen haben wir in 5.3 untersucht. Betrachten wir die Teilchenzahl bei gegebenen T und V als einen Parameter, der die Verteilungsfunktion parametrisiert, dann ist die kanonische Verteilung die mit der kleinsten freien Energie. Notwendige Bedingung hierfür ist also

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = 0$$

d.h. das chemische Potential des Photonengases verschwindet. Wir können jetzt $F(T, V, N_{\min}) = J(T, V, 0)$ berechnen

$$\begin{aligned}
F &= T \sum_\alpha \ln\left(1 - e^{-\varepsilon_\alpha / T}\right) \\
&= T \cdot 2 \frac{V}{h^3} \int \mathrm{d}^3 p \ln\left(1 - e^{-cp/T}\right) \\
&= 8\pi \frac{V}{c^3 h^3} T^4 \int_0^\infty \mathrm{d}x \; x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right)
\end{aligned}$$

Der Faktor 2 in der 2. Zeile rührt von den beiden Polarisationsrichtungen her. Das Integral läßt sich über partielle Integrationen auswerten

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \; x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right) = -\frac{1}{3} \int \mathrm{d}x \frac{x^3}{e^x - 1} = -\frac{\pi^4}{45}$$

Damit erhalten wir für die **freie Energie des Photonen-Gases**

$$\boxed{F = -\frac{\pi^2}{45} V \frac{T^4}{(\hbar c)^3} = -\frac{8\pi^5}{45} T \frac{V}{\tilde{\lambda}_\beta^3} = -\frac{4}{3} \frac{\sigma_{\mathrm{SB}}}{c} T^4 V}$$

Hierbei haben wir die **de-Broglie-Wellenlänge** für **relativistische Teilchen** $\tilde{\lambda}_\beta = hc/T \quad (\lambda \approx h/p, \; cp \approx T)$ sowie die **Stefan-Boltzmannsche Konstante** σ_{SB}

$$\boxed{\sigma_{\mathrm{SB}} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{cm}^2 \; \mathrm{sec} \; \mathrm{K}^4}}$$

eingeführt.

Die (innere) **Energie** folgt aus

$$E = F + T\, S = F - T \frac{\partial F}{\partial T}\Big|_V = -3F$$

und der **Druck** aus

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T = \frac{E}{3V} = -\frac{F}{V}$$

sowie die **spezifische Wärme**

$$c_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{c} \sigma_{\mathrm{SB}} T^3$$

Es ist instruktiv, die **Gesamtphotonenzahl** N aus der Boseverteilung auszurechnen:

$$N = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle = \frac{2V}{h^3} \int_0^\infty \mathrm{d}^3p \frac{1}{e^{cp/T} - 1} = \frac{8\pi V T^3}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^2 \mathrm{d}x}{e^x - 1}$$

d.h.

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{a^3} = 16\pi\zeta(3) \cdot \frac{1}{\tilde{\lambda}_\beta^{\;3}}$$

($\zeta(3) \simeq 1.2$). Der typische Photonenabstand a ist also von der Ordnung $a \approx \tilde{\lambda}_B/4$! Wir leiten als nächstes die Formel für die **Energiedichte** $u(\omega)$ der Strahlung im Frequenzintervall $\omega \ldots \omega + \mathrm{d}\omega$ her.

$$\begin{aligned}
u(\omega)\mathrm{d}\omega &= \frac{1}{V} \sum_{\omega < \varepsilon_p/\hbar < \omega + \mathrm{d}\omega} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle \, \varepsilon_{\mathbf{p}} \\
&= \frac{2\mathrm{d}\omega}{h^3} \int \mathrm{d}^3p \, \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{p}}/\hbar) \cdot \frac{\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p/T} - 1} \\
&= \frac{2\mathrm{d}\omega}{h^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \, 4\pi \left(\frac{\hbar}{c}\right)^3 \omega^2
\end{aligned}$$

Dies ergibt die **Plancksche Strahlungsformel**

$$\boxed{u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}}$$

Für $\hbar\omega \ll T$ folgt hieraus das **Rayleigh-Jeans-Gesetz**

$$u(\omega) = T \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

während für $\hbar\omega \gg T$ das **Wiensche Gesetz** folgt

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/T}$$

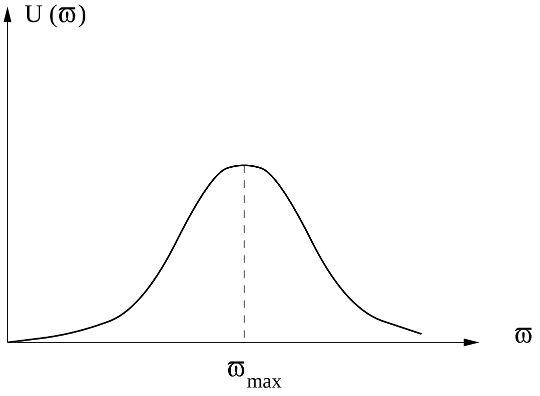


Abbildung 6-7: Energiedichte $u(\omega)$ nach der Planckschen Strahlungsformel

Das Maximum von $u(\omega)$ liegt bei

$$\boxed{\omega_{\max} \approx \frac{2.82}{\hbar} T}$$

dies ist das sogenannte **Wiensche Verschiebungsgesetz**.
Bei der Sonne mit einer Oberflächentemperatur von ca. 6000K liegt $\lambda_{\max} = 2\pi c/\omega_{\max}$ bei etwa $\lambda_{\max} \approx 0,48 \cdot 10^{-4}$cm, dies entspricht dem grünen Licht, für das das menschliche Auge maximal empfindlich ist. Glühlampen mit einer Temperatur von ca. 2000K besitzen ein $\lambda_{\max} \approx 1,46 \cdot 10^{-4}$cm, das im Infrarotbereich liegt.

Es ist zu bemerken, daß obwohl Photonen Bosonen sind, keine Bosekondensation auftritt, die Teilchenzahl verschwindet mit $T \to 0$ einfach. Ähnliches gilt für Quasiteilchen wie Phononen, Magnonen, etc..

Wir wollen noch eine interessante Anwendung der Planckschen Strahlungsformel, nämlich ihre Anwendung bei der **kosmischen Hintergrundstrahlung** betrachten. In der Frühphase des Universums waren Strahlung und Materie, die in Form ionisierter Moleküle vorlag, im Gleichgewicht. **Diese Materie spielte gewissermaßen die Rolle des Hohlraums**. Da die Zahl der Photonen zu dieser Zeit etwa 10^{10} mal größer war als die der Elementarteilchen nennt man diesen Zustand **strahlungsdominiert**. Die Planksche Strahlungsformel galt natürlich auch bereits zu diesem Zeitpunkt t_0, bei dem die Temperatur den Wert $T(t_0)$ hatte.
Durch die Expansion des Universums in der Folgezeit nahmen die Materie- und die Massendichte ab. Die Expansion des Weltalls läßt sich über den kosmischen Skalenfaktor $R(t)$ ausdrücken, der bei positiver ($k = 1$) Krümmung $K(t) = k/R^2(T)$ mit dem Weltradius identifiziert werden kann ($k = 0$ entspricht dem flachen Raum, $k = -1$ der negativen Krümmung).

Die Materiedichte nimmt daher wie $r^{-3}(t)$ ab, die Strahlungsdichte aber wie $r^{-4}(t)$, wobei wir $r(t) = R(t)/R(t_0)$ eingeführt haben. Der Abfall der Materiedichte ist evident, der der Strahlungsdichte folgt aus der Reduktion der Energie der Photonen (sie werden langwelliger) $\omega(t) = \omega(t_0)/r(t)$.

Die mit der Expansion einhergehende Abkühlung ($T(t) \simeq T(t_0)/r(t)$) führt schließlich zur Rekombination der Ionen, damit wird aber das Strahlungsfeld weitgehend von der Materie abgekoppelt. Bei der weiteren Expansion bleibt also die Zahl der Photonen erhalten (die Zahl der Photonen war 10^{10} mal größer als die der Ionen).

Wir wollen jetzt die Zahl $\mathrm{d}n_\omega$ der Photonen im Intervall $\omega \leq \varepsilon_{\mathbf{p}}/\hbar \leq \omega + \mathrm{d}\omega$ als Funktion der Zeit betrachten. Sei deren Zahl zur Zeit t_0:

$$\mathrm{d}n_\omega = V\frac{u(\omega)\mathrm{d}\omega}{\hbar\omega} = \frac{V}{c^3\pi^2}\omega^2\mathrm{d}\omega\frac{1}{e^{\hbar\omega/T}-1}$$

Betrachten wir jetzt deren Zahl zu einem späteren Zeitpunkt $t > t_0$ im Frequenzintervall $\omega' \ldots \omega' + \mathrm{d}\omega'$, wobei $\omega' = \omega/r(t)$ die durch Expansion verringerte Frequenz ist. Dann gilt wegen der Erhaltung der Photonen

$$\begin{aligned}\mathrm{d}n_\omega(t_0) = \mathrm{d}n_{\omega'}(t) &= \frac{1}{c^3\pi^2}\frac{(\omega' r(t))^2\mathrm{d}\omega' r(t)\ V(t)r^{-3}(t)}{e^{\hbar\omega' r(t)/T(t)}-1} \\ &= \frac{1}{c^3\pi^2}\frac{(\omega')^2\mathrm{d}\omega'\ V(t)}{e^{\hbar\omega'/T'}-1}\end{aligned}$$

d.h. die heutige Verteilung des Gases (das **nicht mehr** mit Materie wechselwirkt und daher an sich nicht im Gleichgewicht ist und daher auch nicht der Planckschen Strahlungsformel gehorchen müßte) ist durch die Plancksche Strahlungsformel bei der Temperatur

$$T' = T(t) = T(t_0)/r(t)$$

gegeben. Das ist ein erstaunliches Resultat, das 1965 von Penzias und Wilson durch Messung der kosmischen Mikrowellenhintergrundstrahlung experimentell bestätigt wurde. Mit $t_0 \approx 2\cdot 10^{-6}$ Jahre für den Zeitpunkt kurz vor der Rekombination und $t \approx 10^{10}$ Jahre sowie $r(t) \simeq 700$ sowie $T' \simeq 2,7$K erhält man $T(t_0) \approx 1900$K, vollständige Ionisation von Wasserstoff tritt z.B. bei 4000K auf, so daß die richtige Größenordnung mit $T(t_0)$ erreicht ist.

Die Anisotropie in der Mikrowellenhintergrundstrahlung erlaubt die Bestimmung der Geschwindigkeit der Erde relativ zum kosmischen Gas.

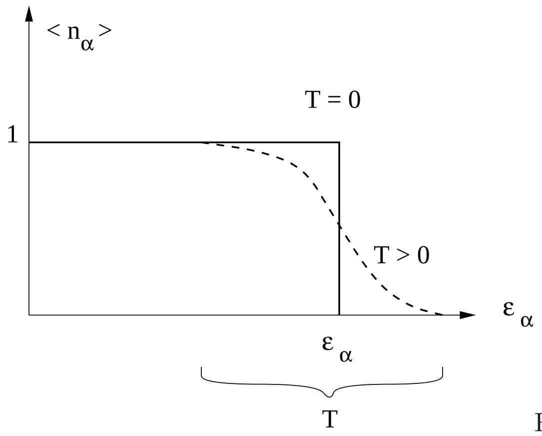
6.6 Freie Fermionen bei tiefen Temperaturen

Bei hohen Temperaturen, d.h kleinen λ_β, verhalten sich freie Fermionen wie ein ideales Gas. Wir betrachten deshalb hier den Fall tiefer Temperaturen $\lambda_\beta \geq a$.

Die mittlere Besetzungszahl eines Zustands $|\alpha\rangle$ ist durch die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\frac{1}{T}(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}.$$

Für $T \to 0$ wird $\langle n_\alpha \rangle = \theta(\mu - \varepsilon_\alpha)$, d.h. alle Zustände bis zur Fermikante $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$ werden aufgefüllt. Bei endlichen Temperaturen kommt es zur Aufweichung der Fermikante:



Fermibesetzung bei $T = 0$ und $T > 0$

Abbildung 6-8: Fermibesetzung bei $T = 0$ und $T > 0$

Wir wollen im Weiteren die Effekte, die hieraus für die thermodynamischen Größen entstehen, untersuchen.

Wir führen zunächst die **Einteilchenzustandsdichte** $\rho(\varepsilon)$ ein. Sei $N\rho(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$ die Zahl der Einteilchenzustände zwischen ε und $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$. Dann gilt für freie Fermionen im nichtrelativistischen Limes $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$

$$N\rho(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{V}{h^3} \int\limits_{\varepsilon < \varepsilon_{\mathbf{p}} < \varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon} \mathrm{d}^3 p = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 \mathrm{d}p \Big|_{\mathbf{p}^2 = 2m\varepsilon}$$

oder

$$\boxed{\rho(\varepsilon) = \frac{V}{N} \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \qquad , \varepsilon \geq 0}$$

Bei gegebenen N folgt das chemische Potential μ aus

$$\frac{1}{N} \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon \; \rho(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1} = 1$$

Bei $T = 0$ gibt dies

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3}{4\pi a^3} \right)^{2/3} = \left(\frac{h^2}{2ma^2} \right) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad a = (V/N)^{1/3}.$$

Zur Auswertung dieser und ähnlicher Formeln ist es nützlich, die Differenz

$$1/(e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1)-\theta(\mu-\varepsilon)$$

für tiefe Temperaturen zu entwickeln (die sogenannte Sommerfeldentwicklung). Hierzu betrachten wir für eine beliebige Funktion $f(\varepsilon)$ das Integral

$$I=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon\ f(\varepsilon)\left(\frac{1}{e^{\frac{1}{T}(\varepsilon-\mu)}+1}-\theta(\mu-\varepsilon)\right)$$

Mit $\varepsilon=\mu+x$ wird

$$\begin{aligned}
I &= \int\limits_{-\infty}^{0}\mathrm{d}x\ f(\mu+x)\left(\frac{1}{e^{x/T}+1}-1\right)+\int\limits_{0}^{\infty}\mathrm{d}x\ f(\mu+x)\frac{1}{e^{x/T}+1} \\
&= \int\limits_{0}^{\infty}\mathrm{d}x\frac{f(\mu+x)-f(\mu-x)}{e^{x/T}+1}=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{2f^{(2k-1)}(\mu)}{(2k-1)!}\underbrace{\int\limits_{0}^{\infty}\mathrm{d}x\frac{x^{2k-1}}{e^{x/T}+1}}_{(2k-1)!\eta(2k)} \\
&= 2\sum_{k=1}^{\infty}\eta(2k)f^{(2k-1)}(\mu)T^{2k} \\
&= 2\sum_{k=1}^{\infty}\eta(2k)T^{2k}\int\mathrm{d}\varepsilon\,\delta(\mu-\varepsilon)f^{(2k-1)}(\varepsilon)
\end{aligned}$$

$\eta(2k)=\left(1-2^{(1-2k)}\right)\cdot\zeta(2k);\ \eta(2)=\frac{\pi^2}{12},\ \eta(4)=\frac{7\pi^4}{720},\ldots$. Nach $(2k-1)$–facher partieller Integration $\int\mathrm{d}\varepsilon\,\delta(\mu-\varepsilon)f^{(2k-1)}=\int\mathrm{d}\varepsilon\,\delta^{(2k-1)}(\mu-\varepsilon)f(\varepsilon)$ erhält man die

Sommerfeldentwicklung

$$\boxed{\begin{aligned}
\frac{1}{e^{\frac{1}{T}(\varepsilon-\mu)}+1} &= \theta(\mu-\varepsilon)+2\sum_{k=1}^{\infty}\eta(2k)T^{2k}\delta^{(2k-1)}(\mu-\varepsilon)(-1)^{2k-1} \\
&\approx \theta(\mu-\varepsilon)+\frac{\pi^2}{6}T^2\delta'(\mu-\varepsilon)+O(T^4)
\end{aligned}}$$

Wir wollen jetzt die Sommerfeldentwicklung benutzen, um das chemische Potential bei tiefen Temperaturen auszurechnen. Es gilt wegen der Erhaltung der Teilchenzahl bei Temperaturerhöhung

$$\begin{aligned}
0 &= \int\limits_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon\ \rho(\varepsilon)\left[\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1}-\theta(\varepsilon_F-\varepsilon)\right] \\
&\approx \int\limits_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon\ \rho(\varepsilon)\left[\theta(\mu-\varepsilon)-\theta(\varepsilon_F-\varepsilon)+\frac{\pi^2}{6}T^2\delta'(\mu-\varepsilon)\right] \\
&= \int\limits_{\varepsilon_F}^{\mu}\mathrm{d}\varepsilon\rho(\varepsilon)+\frac{\pi^2}{6}T^2\rho'(\mu)\approx(\mu-\varepsilon_F)\rho(\varepsilon_F)+\rho'(\varepsilon_F)\left[\frac{1}{2}(\mu-\varepsilon_F)^2+\frac{pi^2}{6}T^2\right]
\end{aligned}$$

und damit

$$\boxed{\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} T^2 \frac{\rho'(\varepsilon_F)}{\rho(\varepsilon_F)} + O(T^4)}$$

Für nichtrelativistische Fermionen gilt $\rho'(\varepsilon_F)/\rho(\varepsilon_F) = 1/(2\varepsilon_F)$

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{\varepsilon_F}\right)^2 + O\left(\frac{T^4}{\varepsilon_F^4}\right)\right)$$

D.h. der kleine Parameter der Entwicklung ist $T^2/\varepsilon_F^2 \approx 10^{-4}$ für Elektronen bei Zimmertemperatur.

Analog läßt sich die spezifische Wärme berechnen (Übungen), dabei erhält man

$$\boxed{\frac{C_V}{N} = \frac{\pi^2}{3}\rho(\varepsilon_F) T + O(T^3)}$$

Dies gibt für **freie nichtrelativistische Fermionen**

$$\boxed{\frac{C_V}{N} = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{T}{\varepsilon_F}\right) + O(T^3)}$$

d.h. die Wärmekapazität pro Teilchen ist gegenüber dem klassischen Resultat um einen Faktor T/ε_F reduziert, da nur Zustände in der T-Umgebung von ε_F für C_V eine Rolle spielen.

Aus der Gibbs-Duhem-Beziehung $-J = p\ V$ und $p\ V = 2/3\ E$ (s. 6.7) folgt für $T \to 0$

$$E = N \int_0^{\varepsilon_F} \mathrm{d}\varepsilon\ \varepsilon\ \rho(\varepsilon) = \frac{V}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N$$

$$\boxed{p = \frac{1}{5}(6\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_F}$$

d.h. der Druck ist bei tiefen Temperaturen unabhängig von der Temperatur, während er beim klassischen bzw. beim Bosegas bei $T \to 0$ verschwindet. (Wir haben hier spinlose Fermionen betrachtet, d.h. die Zustände waren nicht entartet.)

6.7 Zusammenfassung der Resultate für ideale Quantengase

Ziel dieses Abschnitts ist, die wesentlichen Resultate für Quantengase noch einmal mit einfachen Argumenten zu reproduzieren.

Wir beginnen mit der Auflistung wichtiger, die Gase charakterisierenden Größen.

Wir beginnen mit den Energien/Teilchen

i. mechanische Energie $\quad p\,V/N = p\,a^3 = pv$

ii. thermische Energie $\quad T$

iii. kinetische Energie $\quad \boxed{\varepsilon_{\mathbf{p}} = \underbrace{c(m^2c^2+\mathbf{p}^2)^{1/2}}_{\varepsilon'_{\mathbf{p}}} - mc^2 \sim p^\nu}$, wobei die Grenzfälle

(a) $mc \gg p \approx \frac{\hbar}{a}$ oder $a \gg \frac{\hbar}{mc} = \lambda_c$ (Compton Wellenlänge) $\rightarrow\ \varepsilon_{\mathbf{p}} \simeq \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ ($\nu = 2$, nicht-relativistisch) (der Übergang von $\varepsilon'_{\mathbf{p}}$ zu $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ verändert nur die Definition von $\mu = \mu' - mc^2$) und

(b) $mc \ll p \simeq \frac{\hbar}{a}$ oder $a \ll \lambda_c\ \rightarrow\ \varepsilon_{\mathbf{p}} \approx cp \quad (\nu = 1$, ultrarelativistisch)

zu unterscheiden sind.

Die **klassische Zustandsgleichung** läßt sich als Quotient von mechanischer und thermischer Energie schreiben

$$\frac{pV}{NT} = 1$$

Wir postulieren jetzt, daß im **Quantenfall** noch eine weitere dimensionslose Größe $x = \varepsilon_{\hbar/a}/T$ eine Rolle spielt (wir könnten auch $\tilde{x} = \varepsilon_{\hbar/a}/pv$ wählen, die Endergebnisse würde dies nicht beeinflussen).

$$\boxed{x = \varepsilon_{\hbar/a}/T = \begin{cases} \hbar^2/(2ma^2T) = 0.15\ T_C^{(\mathrm{Bose})}/T = 0.33\ \varepsilon_F/T = 1/(4\pi)\left(\frac{\lambda_\beta}{a}\right)^2, & \nu = 2 \\ \qquad \lambda_\beta = h/\sqrt{2\pi mT} & \\ c\hbar/(aT) = (1/2\pi)(\tilde{\lambda}_\beta/a) = 0.26(\tilde{\varepsilon}_F/T) \qquad \tilde{\lambda}_\beta = ch/T, & \nu = 1 \end{cases}}$$

Die numerischen Koeffizienten gelten für $d = 3$ Dimensionen. Die Fermienergie $\tilde{\varepsilon}_F = cp_F$ im ultrarelativistischen Fall folgt analog zum nichtrelativistischen Fall aus

$$1 = \frac{1}{N}\sum_p \langle n_p\rangle = \left(\frac{a}{h}\right)^d S_d \int_0^{p_F} p^{d-1}\mathrm{d}p = \left(\frac{a}{h}\frac{\tilde{\varepsilon}_F}{c}\right)^d \frac{S_d}{d},$$

dies gibt für $d = 3 \qquad \tilde{\varepsilon}_F = 0.62(hc/a)$.

Die **thermische Zustandsgleichung** hat dann die Form

$$\boxed{\frac{vp}{T} = \frac{pV}{NT} = f(x)}$$

Bei $x \to 0$, d.h. hohen Temperaturen, sollte $f(x) \to 1$ gehen, damit die klassische Zustandsgleichung wieder hergestellt wird. Für $\varepsilon_{\hbar/a} \ll T$ oder **kleinen Teilchendichten** sollte eine Störungstheorie in Form einer **Dichteentwicklung** anwendbar sein, wir erhalten aufgrund des Pauliprinzips Druckerhöhung bei den Fermionen und Druckabsenkung bei den Bosonen. Dies bedeutet ($x^{d/\nu} \sim a^{-d} \sim v^{-1}$)

$$\boxed{\frac{pV}{NT} \simeq 1 \pm c_{\nu,d}x^{d/\nu} \;, \quad \begin{matrix}\text{Fermi}\\ \text{Bose}\end{matrix} \qquad x \ll 1}$$

Die Vorzeichen (+ für Fermionen, - für Bosonen) kann man sich wie folgt plausibel machen: Hierzu betrachten wir 2 Teilchen, die nur die Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ einnehmen können. Bei hohen Temperaturen ist jedes Teilchen gleichwahrscheinlich in den Zuständen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$.

In der **klassischen Physik** ist die Wahrscheinlichkeit, daß beide Teilchen im Zustand $|\alpha\rangle$ bzw. $|\beta\rangle$ sind, jeweils $(1/2)\cdot(1/2) = 1/4$. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen in $|\alpha\rangle$ und ein Teilchen in $|\beta\rangle$ ist, ist $2\cdot(1/2)\cdot(1/2) = 1/2$.

In der **Quantenphysik** existieren bei Bosonen nur noch die drei Zustände

$$|\alpha\rangle_1\,|\alpha\rangle_2\,, \quad |\beta\rangle_1\,|\beta\rangle_2 \quad \text{und} \quad \frac{1}{2}(|\alpha\rangle_1\,|\beta\rangle_2 + |\beta\rangle_1\,|\alpha\rangle_2),$$

die jeweils die Wahrscheinlichkeit 1/3 haben. D.h., die Wahrscheinlichkeit, daß 2 Teilchen im gleichen Zustand $|\alpha\rangle$ sind, ist im Bosefall (1/3) **größer** als im klassischen Fall (1/4). Mit anderen Worten, die Quantenmechanik erleichtert die Doppelbesetzung von Zuständen, was sich in einer Druckreduktion gegenüber dem klassischen Fall ausdrücken muß.

Im Fermifall ist nur der Zustand $(1/2)(|\alpha\rangle_1\,|\beta\rangle_2 - |\beta\rangle_1\,|\alpha\rangle_2)$ möglich, Doppelsetzung von Zuständen ist ausgeschlossen und damit sollte der Druck ansteigen.

Bei **großen Teilchendichten** wird der Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen gravierender.

Bei **Fermionen** reicht das Pauliprinzip allein aus, einen Druck zu erzeugen. p wird deshalb **bei tiefen Temperaturen unabhängig von** T. Dies bedeutet, daß mit $f(x) \sim x^s$, $pV = NTx^s \sim T^0$ oder $s = 1$ gilt, d.h.

$$\boxed{\begin{matrix} p = \tilde{c}_{2,d}\ (\hbar^2/m)v^{-(2+d)/d} \sim \varepsilon_F/v & , & \nu = 2 \\ p = \tilde{c}_{1,d}\ c\hbar v^{-(1+d)/d} \sim \tilde{\varepsilon}_F/v & , & \nu = 1 \end{matrix} \quad \text{Fermi,} \quad x \gg 1}$$

d.h. bei hohen Dichten ist bei Fermionen gegenüber der Zustandsgleichung der idealen Gase T durch ε_F zu ersetzen.

Bei **Bosonen** sollte im Falle hoher Dichten wegen der Bosekondensation der **Druck nicht mehr vom Volumen abhängen**, d.h. mit $f(x) \sim x^s$, $p = NTV^{-1}x^s \sim V^0$ oder $s = -d/\nu$. Auf dieser Weise folgt

$$\boxed{\begin{matrix} p = \hat{c}_{2,d}\ (2m/\hbar^2)^{d/2}\ T^{(d+2)/2} \sim \lambda_\beta^{-d}T & , & \nu = 2 \\ p = \hat{c}_{1,d}\ T^{d+1}/(c\hbar)^d \sim \tilde{\lambda}_\beta^{-d}T & , & \nu = 1 \end{matrix} \quad \text{Bose,} \quad x \gg 1}$$

Mit anderen Worten, bei Bosonen ist bei hohen Dichten gegenüber der Zustandsgleichung der idealen Gase das spezifische Volumen v durch λ_β^d bzw. $\tilde{\lambda}_\beta^d$ zu ersetzen. Wir können die Funktion $f(x) = vp/T$ graphisch als Funktion von x darstellen

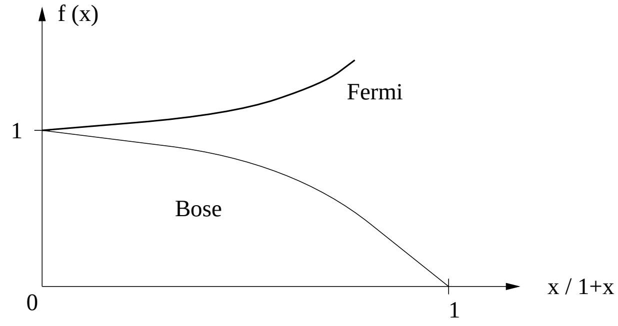


Abbildung 6-9: $f(x)$ über $x/(1+x)$

Die Konstanten c lassen sich natürlich nur über eine direkte Berechnung bestimmen. Ist die thermische Zustandsgleichung bekannt, dann läßt sich auch leicht die innere Energie E bestimmen, denn es gilt

$$\boxed{pV = NTf(x) = \frac{\nu}{d}E}$$

Der Beweis dieser Beziehung ist elementar ($p^{d-1}\mathrm{d}p = \frac{1}{d}\mathrm{d}p^d$):

$$\begin{aligned} pV = -J &= \pm T \sum_p \ln\left(1 \pm e^{-(\varepsilon_p - \mu)/T}\right) \\ &= \pm T \frac{V}{h^d} S_d \int p^{d-1} \ln\left(1 \pm e^{-(\varepsilon_p-\mu)/T}\right)\mathrm{d}p \\ &= \mp \frac{V}{h^d} S_d \int \mathrm{d}p \frac{1}{d} p^d \left(1 \pm e^{-(\varepsilon_p-\mu)/T}\right)^{-1} \left(\mp e^{-(\varepsilon_p-\mu)/T}\right) \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p} \end{aligned}$$

Mit $p\frac{\partial}{\partial p}\varepsilon_p = \nu\varepsilon_p$ folgt

$$pV = \frac{\nu}{d}\frac{V}{h^d} \int \mathrm{d}^d p \varepsilon_p \left(e^{(\varepsilon_p-\mu)/T} \pm 1\right)^{-1} = \frac{\nu}{d}E \quad \text{q.e.d.}$$

Abschließend betrachten wir einige **wichtige reale Systeme**, um zu entscheiden, welchen betrachteten Fällen diese zuzurechnen sind. Wir beginnen mit **nichtrelativistischen** Systemen

(a) **Elektronen im Festkörper**: Fermionen, $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$cm $\gg$ $\lambda_c/2\pi \approx 4 \cdot 10^{-11}$ cm, $\varepsilon_F \approx 4.5 \cdot 10^4$ K, bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur ist man praktisch im Tieftemperaturlimes. (bei sogenannten "schweren Fermionen" mit effektiven Massen $m^* \approx (10^2 - 10^3)m_e$ kommt man auf Fermienergien $\varepsilon_F \sim 10 - 10^2$ K, in diesem Fall kann $T > \varepsilon_F$ realisiert sein).

(b) **Neutronen im Neutronensterm**: Fermionen, $a \approx 5 \cdot 10^{-13}$ cm $\gg \lambda_c/2\pi \approx 2 \cdot 10^{-14}$ cm, $\varepsilon_F \approx 0.9 \cdot 10^{10}$ K bei typischen Sterntemperaturen von $T \approx 10^6 \dots 10^9$ K, d.h. auch hier liegt der "Tieftemperaturlimes" vor.

(c) **Flüssiges Helium He**^{4}: Bosonen, $a \approx 3.6 \cdot 10^{-8}$cm $\gg \lambda_c \approx (1/2) \cdot 10^{-14}$cm, $T_c^{(\mathrm{Bose})} \approx 2.8$ K, reale Phasenübergangstemperatur $T_c = 2.17$ K

Der **relativistische Fall** ist

(a) bei **allen masselosen (Quasi-) Teilchen** mit linearem Spektrum (Photonen, akustische Phononen, Magnonen in Antiferromagneten) gegeben, wobei bei Phononen und Magnonen die entsprechende Schallgeschwindigkeit statt der Lichtgescheindigkeit c einzusetzen ist.

(b) **Elektronen in "weißen" Zwergsternen**: Fermionen, $a = 5 \cdot 10^{-11}$cm $\approx \lambda_c/2\pi$, $\varepsilon_F \approx 3.6 \cdot 10^9$ K $\gg$ $T \approx 10^4$ K

Zusammenfassung: Ideale Quantengase

Energien:

(i) $\frac{PV}{N}$ **(mechanisch)** $\frac{V}{N} = a^3 = v$, a mittlerer Teilchenabstand bei Entartungsgrad σ : $V \to V\sigma$, $a \to a\sigma^{1/3}$

(ii) T **(thermisch)**

(iii) **Teilchenenergie** $\tilde{\varepsilon}_p = c\,(m^2c^2 + p^2)^{1/2} - mc^2 \approx \left\{ \begin{array}{lll} p^2/2m & , & p \ll mc \\ cp & , & p \gg mc \end{array} \right\} \approx p^\nu;$ Heisenberg: $p \gtrsim \Delta p \approx h/a$

---

nicht–relativistisch (ν=2): $a \gg \hbar/mc = \lambda_m$ (Compton)

$$\boxed{\tilde{\varepsilon}_{\hbar/a} = \frac{\hbar^2}{2ma^2\sigma^{2/3}} \overset{\text{Bose}}{=} 0.15\,k_B T_c \overset{\text{Fermi}}{=} 0.33\,\varepsilon_F}$$

(a) **Elektronen im Festkörper:** $a \approx 3$Å$= 3 \cdot 10^{-8}$cm
$\lambda_{m_e} \approx 4 \cdot 10^{-11}$cm , $\varepsilon_F \approx 4.5 \cdot 10^4$K
("schwere" Fermionen: $m^f/m_e \approx 10^2 \ldots 10^3 \to \varepsilon_F \sim 10^1 \ldots 10^2$K)

(b) **Neutronen im Neutronenstern:** $a \approx 5 \cdot 10^{-13}$cm $\gg$
$\lambda_{m_n} \approx 2 \cdot 10^{-14}$cm , $\varepsilon_F \approx 0.9 \cdot 10^{10}$K bei typischen Sterntemperaturen $T \sim 10^6 \ldots 10^9$K

(c) **flüssiges Helium (He^4):** $a \approx 3.6 \cdot 10^{-8}$cm $\gg$
$\lambda_{m_{He}} \approx 1/2 \cdot 10^{-14}$cm , $T_c \approx$2.8K (2.17K)

(d) **Magnonen im FM** (Bosonen mit $\mu = 0$)

ultra–relativistisch (ν=1): $a \ll \hbar/mc$

$$\boxed{\tilde{\varepsilon}_{\hbar/a} = \frac{hc}{a\sigma^{1/3}}}$$

(a) masselose (Quasi–) Teilchen mit linearem Spektrum:
Photonen, akustische Phononen ($c \to c_S$)
Magnonen in AFM ($c \to c_{\text{magn.}}$) (Bosonen mit $\mu = 0$)

(b) **Elektronen in "weißen Zwergen":** $a \approx 5 \cdot 10^{-11}$cm $\approx \lambda_{m_e}$
$\varepsilon_F \approx 3.6 \cdot 10^9K\gg$ $T \approx 10^4$K

Zustandsgleichungen:

$$\boxed{-J = pV = (\nu/d)E = NTf(x) \qquad x = \varepsilon_{\hbar/a}/T}$$

hohe T: Entwicklung nach kleiner Dichte $f(x) \approx 1 \pm c_{\nu,d}x^{d/\nu}$ $\binom{\text{Fermi}}{\text{Bose}}$ $x \ll 1$

tiefe T:

Fermionen: P **hängt nicht von** T **ab**, nur Pauli–Prinzip wirkt $\to$ $f_F(x) \sim x$, $x \gg 1$
$p = \tilde{c}_{2,d}(\hbar^2/m)v^{-(2+d)/d} \sim \varepsilon_F/m$ | $p = \tilde{c}_{1,d}c\hbar v^{-(1+d)/d} \sim \tilde{\varepsilon}_F/v$

Bosonen: P **hängt nicht von** V **ab**, da Zustände beliebig oft besetzbar $\to$ $f_B(x) \sim x^{-d/\nu}$, $x \gg 1$
$p = \hat{c}_{2,d}(2m/\hbar^2)^{d/2}T^{(d+2)/d} \sim \lambda_\beta^{-d}T$ | $p = \hat{c}_{1,d}T^{d+1}/(c\hbar)^d \sim \tilde{\lambda}_\beta^{-d}T$

6.8 Aufgaben

1. Aufgabe: Ideales Fermigas
Ein Gas von Fermionen befinde sich in einem Kasten mit Volumen L^3. Bekannterweise sind die Einteilchenzustände (bei periodischen Randbedingungen) durch Wellenvektoren $\mathbf{k} = (2\pi/L)\mathbf{z}$ mit Quantenzahlen $\mathbf{z} \in \mathbb{N}^3$ gegeben. Die zugehörigen Einteilchenenergien lauten $\epsilon_{\mathbf{z}} = \hbar^2\mathbf{k}_{\mathbf{z}}^2/2m$. Die Besetzungszahl $n_{\mathbf{z}} = 0, 1$ gibt an, wieviele Fermionen sich in dem Einteilchenzustand $\mathbf{z}$ befinden. Ein Mikrozustand $\{n\}$ hat die Teilchenzahl $N(\{n\}) = \sum_{\mathbf{z}} n_{\mathbf{z}}$ und Energie $E(\{n\}) = \sum_{\mathbf{z}} n_{\mathbf{z}}\epsilon_{\mathbf{z}}$.

(a) Berechnen Sie die großkanonische Zustandssumme

$$Z(V, \beta, \mu) = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E(\{n\}) + \beta\mu N(\{n\})}$$

und das entsprechende Potential $\Omega(V, \beta, \mu) = -\beta^{-1} \ln Z(V, \beta, \mu)$. Im Limes großer Volumina können Sie $\sum_{\mathbf{z}} \to \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3k$ ersetzen. Begründung?

(b) Bestimmen Sie aus Ω die mittlere Teilchenzahl $\langle N\rangle = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial\mu} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial\mu}\Omega$, die mittlere Energie $\langle E\rangle = \mu\langle N\rangle - \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$ und die Entropie $S = \frac{1}{T}(\langle E\rangle - \Omega - \mu\langle N\rangle)$.

(c) Überprüfen Sie, daß dieses Ergebnis im Limes $\mu \to -\infty$ mit dem klassischen Resultat übereinstimmt. Erinnern Sie sich zum Vergleich an Aufgabe 14, mit deren Hilfe Sie die klassische Entropie durch die Temperatur und das chemische Potential ausdrücken können.

2. Aufgabe: Zweiatomige Moleküle
Die kanonische Zustandssumme eines idealen Gases aus N zweiatomigen, heteronuklearen Molekülen ( ) ist näherungsweise ein Produkt

$$Z = \frac{1}{N!}[z_{\text{trans}} z_{\text{rot}} z_{\text{vib}}]^N.$$

Hierbei bedeuten z_{trans}, z_{rot} bzw. z_{vib} die Beiträge der Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls.

(a) Bestimmen Sie z_{rot} und z_{vib} mit den Rotations- und Vibrationsenergien

$$\epsilon_j^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \ldots; \quad \epsilon_n^{\text{vib}} = \hbar\omega(\frac{1}{2} + n), \quad n = 0, 1, 2, \ldots.$$

Hinweis: Verwenden Sie die charakteristischen Temperaturen $\Theta_{\text{rot}} = \hbar^2/2Ik_B$ und $\Theta_{\text{vib}} = \hbar\omega/k_B$. Achten Sie bei der Berechnung von z_{rot} auf die $(2j+1)$-fache Entartung der Rotationsniveaus.

(b) Bestimmen Sie für niedrige und hohe Temperaturen im Vergleich zu Θ_{rot} und Θ_{vib} die Beiträge der Molekülrotationen und -schwingungen zur freien Energie $f(T)$ und spezifischen Wärme $C(T) = T\frac{\partial S}{\partial T}$ je Molekül. Skizzieren Sie $C^{\text{vib}}(T)$ und $C^{\text{rot}}(T)$. Hinweis: Ersetzen Sie möglicherweise bei hohen Temperaturen Summen durch Integrale! (Begründung!)

(c) Wie lautet z_{rot} für homonukleare Moleküle ( )?

3. Aufgabe: Spezifische Wärme des Festkörpers
Wir betrachten das einfachste Modell, das sogenannte Debye Modell, das den Beitrag von Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme eines Festkörpers beschreibt. In diesem Modell können solche Schwingungsanregungen als sogenannte Phononen (die der Bose-Statistik gehorchen) mit Impuls $\vec{p}$ und Energie $\varepsilon_i(\vec{p}) = c_i|\vec{p}|$ aufgefaßt werden, wobei c_i eine Schallgeschwindigkeit ist. In einem isotropen Festkörper gibt es zu jedem Impuls eine longitudinale Phononenmode (mit Schallgeschwindigkeit c_l) und zwei transversale Moden (jeweils mit Schallgeschwindigkeit c_t). Der Phononenimpuls ist durch die Gitterkonstante a nach oben beschränkt: $|\vec{p}| \leq h/a$. Die Hamiltonfunktion lautet dann: $H = \sum_i \sum_{\vec{p}} \varepsilon_i(\vec{p})$
Finden Sie die Temperaturabhängigkeit des Phononenbeitrags zur spezifischen Wärme C_V im Limes niedriger ($T \ll T_D$) und hoher ($T \gg T_D$) Temperaturen. Hierbei ist $T_D = h\bar{c}/ak_B$ die Debye Temperatur zur mittleren Schallgeschwindigkeit $3\bar{c}^{-3} = c_l^{-3} + 2c_t^{-3}$.

4.Aufgabe: Entropie eines Fermigases für tiefe Temperaturen
Berechnen Sie für das ideale Fermigas die Entropie im Grenzfall niedriger Temperaturen. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik.

5. Aufgabe: Entropie des idealen Bosegases
Berechnen Sie die Entropie S des idealen Bosegases sowie die spezifische Wärme C_v oberhalb und unterhalb des Punktes der Bosekondensation, sowie die isotherme Kompressibilität als Funktion des spezifischen Volumens $v = V/N$ in der Nähe von v_c, $v - v_c \ll v_c$. $v_c(T)$ ist der kritische Wert von v, bei dem die Bosekondensation einsetzt ($v_c = \lambda_T^3/\sigma\zeta(3/2)$).

Wenn Sie richtig gerechnet haben, ist S am Kondensationdpunkt stetig und verschwindet bei $v = 0$ bzw. $T = 0$. C_v zeigt einen Sprung in der ersten 1.Ableitung und κ_T divergiert. Betrachtet man daher die Region $v < v_c$ als neue Phase (und nicht als Mischphase von Kondensat und Gas in angeregten Zuständen), dann ist die Bosekondensation ein Phasenübergang 2.Ordnung.
Betrachtet man dagegen nur den Zustand als neue Phase, in dem alle Teilchen im Kondensat sind, (wegen des fehlenden Repulsion entspricht dieser Zustand nur dem spezifischem Volumen $v = 0$), dann ist die Bosekondensation für alle Isothermen ein Phasenübergang 1.Ordnunug. Zeigen Sie, daß die Formel für den Druck des Bosegases mit endlichem Kondensatanteil $P(T) = (\sigma\zeta(5/2)/\hbar^3)(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}$ an $T_c(v)$ die Clausius-Clapeyronsche Gleichung erfüllt.
Hinweis: $g_{3/2}(z)/g_{3/2}(1) \approx 1 - 1.36\sqrt{1-z} + O(1-z)$, wobei $g_a(z) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-a} z^n$.
bf 6. Aufgabe: Virialsatz und Adiabaten der idealen Quantengase
In dieser Aufgabe werden einige Eigenschaften der idealen Quantengase behandelt, die unabhängig davon gelten, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

(a) Zeigen Sie, daß aus dem großkanonischen Potential und der Inneren Energie idealer Quantengase

$$J = -pV = \mp\frac{1}{\beta}\sum_{\vec{p}} \ln(1 \pm ze^{-\beta\epsilon_{\vec{p}}}) \quad \text{und} \quad E = \sum_{\vec{p}} \frac{\epsilon_{\vec{p}}}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_{\vec{p}}} \pm 1}$$

die Beziehung $pV = \frac{2}{d}E$ folgt, wobei $1/\beta = k_B T$, $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{1}{2m}p^2$ und $z = \exp(\mu/k_B T)$.
Hinweis: Ersetzen Sie die Summation in d Raumdimensionen durch eine Integration gemäß $\sum_{\vec{p}} \hookrightarrow \int dp\, p^{d-1}$.

(b) Zeigen Sie, daß die adiabatische Kompressibilität (d.h. die Kompressibilität bei konstanter Entropie) gegeben ist durch $p\,\kappa_S = \frac{1}{1+2/d}$.

(c) Zeigen Sie, daß in drei Dimensionen für isentropische Zustandsänderungen (d.h. Zustandsänderungen ohne Änderung der Entropie) eines idealen Quantengases die folgenden "Adiabatengleichungen" gelten:

$$pT^{-\frac{5}{2}} = \text{const.}, \quad VT^{\frac{3}{2}} = \text{const.}, \quad pV^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$$

Vergleichen Sie diese mit den klassischen Gleichungen.

7. Aufgabe: Pauli-Paramagnetismus
Im äußeren Magnetfeld B sind die Einteilchenenergien $\epsilon_{\vec{p},\sigma}$ der Leitungselektronen für beide Spinrichtungen $\sigma = \pm 1$ (parallel oder antiparallel zum Magnetfeld) unterschiedlich:

$$\epsilon_{\vec{p},\sigma} = \frac{1}{2m}\vec{p}^{\,2} - \sigma\mu_{\rm B}B.$$

$\mu_{\rm B} = \frac{|e|\hbar}{2mc}$ ist das Bohr'sche Magneton. Für die beiden Spineinstellungen ergeben sich damit unterschiedliche Besetzungszahlen $<n_{\vec{p},\sigma}>$ bei gleichem chemischen Potential μ.
Magnetisierung und Suszeptibilität sind definiert durch

$$M = \mu_{\rm B}\cdot(<N_+> - <N_->) \quad \text{mit} \quad N_\sigma = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},\sigma}\,, \qquad \chi = \chi(T,B) = \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right|_{T,N}.$$

(a) Man zeige: $\chi(T,0) = N\mu_{\rm B}^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho'(\epsilon) n(\epsilon)$. Die Größen der rechten Seite beziehen sich auf den Fall $B = 0$ und sind aus der Vorlesung bekannt. $\rho(\epsilon)$ ist die Einteilchen-Zustandsdichte, $n(\epsilon)$ die Fermifunktion zum chemischen Potential μ.

(b) Entwickeln Sie mit der in der Vorlesung angegebenen Methode $\chi(T,0)$ bis zur Ordnung T^2 einschließlich. Die Gesamtteilchenzahl N ist dabei vorgegeben, d.h. es ist auch die Temperaturabhängigkeit von μ zu berücksichtigen. Gewinnen Sie ein explizites Ergebnis für den Fall $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m}$.

Kapitel 7

Wechselwirkende Systeme

7.1 Cluster- und Virial-Entwicklung für ein klassisches Gas

Bei der Untersuchung idealer klassischer und Quantengase traten bisher zwei fundamentale Längenskalen, nämlich der mittlere Teilchenabstand $a = (V/N)^{1/3}$ und die de Broglie–Länge $\lambda_\beta = h/(2\pi mT)^{1/2}$ auf. Diesen entsprechen die zwei fundamentalen Energieskalen T und $T(\lambda_\beta/a)^2 = 2\pi\hbar^2/(2ma^2) \sim T_c^{\text{Bose}},\ \varepsilon_F$. Wir betrachten jetzt zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j).$$

Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß die Wechselwirkungs-Energie nur vom Abstand abhängt, z.B.

$$U(\vec{r}) = U(|r|) = U(r) = \begin{cases} \infty & : \quad r < r_0 \text{ (hard core)} \\ U_0 \ll T & : \quad r \geq r_0 \\ 0 & : \quad r \gg r_0 \end{cases}$$

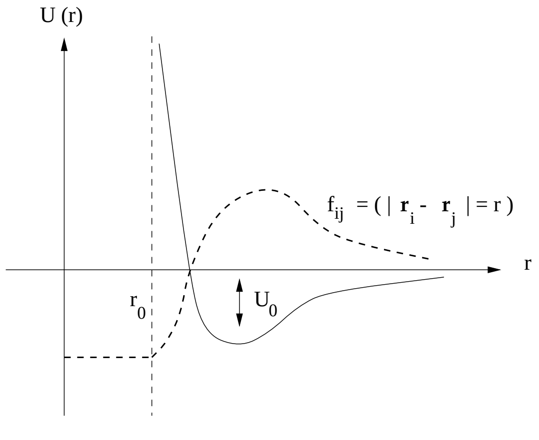


Abbildung 7-1: Wechselwirkungspotential der Gasmoleküle

Die Theorie des wechselwirkenden System enthält offenbar zwei neue Parameter r_0, U_0 von denen wir annehmen, daß $U_0/T \ll 1$, d.h. das System soll nur schwach wechselwirken. Zusätzlich wollen wir uns im Weiteren auf den Fall beschränken, bei dem

$$\boxed{\lambda_\beta \ll r_0 \ll a}$$

gilt, d.h. wir können die **Quantennatur der Objekte vernachlässigen**, müssen jedoch die Wechselwirkung berücksichtigen. Ausgangspunkt der Untersuchung ist die großkanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned}
Z^{(gk)}(T,V,\mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^{3N}} e^{-\beta(\mathcal{H}(\tilde{\mathbf{x}},N)-\mu N)} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z}{\lambda_\beta^3}\right)^N Q(T,V,N)\ , \quad z = e^{\beta\mu}\,.
\end{aligned}$$

Letzteres Resultat bekommen wir nach Integration über $p_1, \ldots, p_f = \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N$ (vergleiche S.77). Was bleibt ist die Berechnung des **Konfigurationsintegrals**

$$Q(T,V,N) = \int \mathrm{d}^3 r_1 \ldots \mathrm{d}^3 r_N e^{-\beta \sum\limits_{i<j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}\,.$$

Zur Berechnung von $Q(T,V,N)$ benutzen wir die Cluster-Entwicklung von Ursell und Mayer (1939), die eine systematische Störungsentwicklung bis zu beliebig hoher Ordnung darstellt. Hierzu schreiben wir $\exp(-\beta U_{ij}) = f_{ij} + 1$, wobei wir als Abkürzung $U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = U_{ij}$ benutzt haben. Das Konfigurationsintegral läßt sich dann in der Form (bemerke: für $\beta U \to 0$ geht $f \to 1$!):

$$\begin{aligned}
Q(T,V,N) &= \int\limits_V \mathrm{d}^3 r_1 \ldots \mathrm{d}^3 r_N \prod_{i<j} (f_{ij} + 1) \\
&= \int\limits_V \mathrm{d}^3 r_1 \ldots \mathrm{d}^3 r_N \left[1 + (f_{12} + f_{13} \ldots f_{N-1,N}) \right. \\
&\qquad \left. + (f_{12} f_{13} + \ldots) + \ldots \right]
\end{aligned}$$

darstellen. Grafisch kann man die Summe wie folgt veranschaulichen: jedem Molekül wird ein Punkt i zugeordnet, jedem Faktor f_{ij} eine Verbindungslinie zwischen den Punkten i und j. Insgesamt gibt es $2^{N(N-1)/2}$ Summanden.

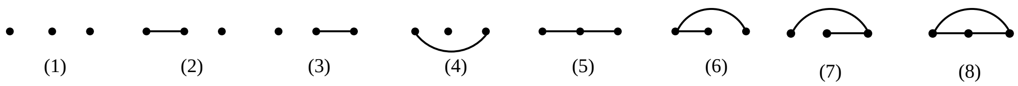


Abbildung 7-2: Grafische Darstellung des Konfigurationsintegrals im Fall $N = 3$. $Q(T, V, 3) = 1 + f_{12} + f_{23} + f_{31} + f_{12}f_{23} + f_{12}f_{31} + f_{23}f_{31} + f_{12}f_{23}f_{31}$

Jede Verbindung repräsentiert den Ausdruck $\int \mathrm{d}^3(r_i - r_j)f_{ij}$, da der Integrand nur von $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ abhängt, d.h. wir schließen die Integration mit in die graphische Darstellung ein.
Zusammenhängende Teile eines Graphen nennt man **Cluster**, Beiträge verschiedener Cluster multiplizieren sich einfach, da sie keine gemeinsamen Integrationsvariablen haben, d.h. der Beitrag jedes Graphen faktorisiert in Beiträge von Clustern. Offenbar sind die Beiträge von topologisch äquivalenten Clustern zu Q gleich. Im obigen Beispiel für $N = 3$ sind dies jeweils die Beiträge der Diagramme (1), (2)–(4), (5)–(7) und (8). Wir betrachten deshalb im weiteren nur **topologisch verschiedene Cluster**. Die kleinsten topologisch verschiedenen Cluster sind in Bild 7.3 dargestellt.

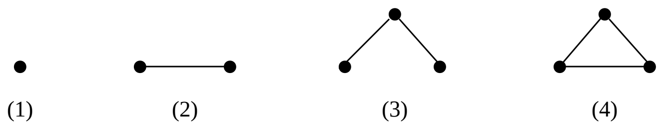


Abbildung 7-3: Topologisch verschiedene Cluster bis $N = 3$.

Numeriere der Index i topologisch verschiedene Cluster und enthalte der i-te Cluster l_i ($l_i = 1, 2, \ldots$) Punkte sowie ein N-Punkte-Graph den i-ten Cluster m_i mal ($m_i = 0, 1, 2, \ldots$), dann gilt

$$\boxed{\sum_i l_i \; m_i = N \, .}$$

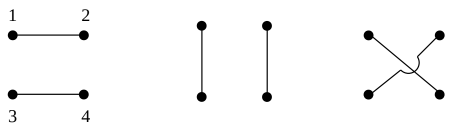


Abbildung 7-4: Topologisch äquivalente Graphen mit $N = 4$ $l_2 = 2,\ m_2 = 2$

Um die Anzahl der topologisch äquivalenten Graphen zu bestimmen vertausche man zunächst alle Teilchen. Dies ergibt $N!$ Möglichkeiten. Damit hat man aber Graphen überzählt: man erhält nämlich denselben N-Teilchen Graphen, wenn man (a) gleiche Cluster vertauscht, dies ergibt $m_i!$ Möglichkeiten und (b) innerhalb eines Clusters gewisse Permutationen durchführt, die den Cluster in sich überführen. Dies ergibt

$S_i^{m_i}$ Möglichkeiten. S_i ist die sogenannte **Symmetriezahl**, das ist die **Ordnung der Symmetriegruppe des Clusters**. Wir summieren deshalb nun nicht mehr über alle Graphen, sondern nur noch über alle topologisch verschiedenen Graphen mit dem Vorfaktor

$$\frac{N!}{\prod\limits_i S_i^{m_i} \cdot m_i!}\,.$$

Das Konfigurationsintegral läßt sich damit in der Form

$$Q(T,V,N) = \sum{}' \frac{N!}{\prod\limits_i S_i^{m_i} m_i!} \prod_i c_i^{m_i} = \sum_{\{m_i\}}{}' \frac{N!}{\prod\limits_i S_i^{m_i} m_i!} \prod_i c_i^{m_i}$$

schreiben, wobei $\sum'$ die Summe über die topologisch inäquivalenten Graphen mit $\sum\limits_i l_i m_i = N$ bedeutet. Die niedrigsten **Clusterintegrale** c_i sind wie folgt definiert

$$\begin{aligned}
c_1 &= \int \mathrm{d}^3 r = V \\
c_2 &= V \int \mathrm{d}^3 r_{12} f(r_{12})\ , \qquad f_{12} = f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\
c_3 &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \mathrm{d}^3 r_3\ f(|r_1 - r_2|) f(|r_2 - r_3|) \\
c_4 &= \int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \mathrm{d}^3 r_3\ f_{12} f_{23} f_{31} \qquad \text{etc.}\,.
\end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$Z^{(gk)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{z^N}{\lambda_\beta^{3N}} \sum_{\{m_i\}}{}' \frac{N!}{\prod\limits_i S_i^{m_i} m_i!} \prod_i c_i^{m_i} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_i\}}{}' \prod_i \frac{c_i^{m_i}}{S_i^{m_i} m_i!} \left(\frac{z}{\lambda_\beta^3}\right)^{l_i m_i}\,.$$

Wir gehen jetzt zur Summe über alle topologisch inäquivalente Graphen ohne Nebenbedingung über (vergleiche Kapitel 6.1):

$$Z^{(gk)} = \sum_{\{m_i\}} \prod_i \left(\frac{z}{\lambda_\beta^3}\right)^{l_i m_i} \frac{c_i^{m_i}}{S_i^{m_i} m_i!} = \prod_i \sum_{m_i=0}^{\infty} \frac{1}{m_i!} \left[\left(\frac{z}{\lambda_\beta^3}\right)^{l_i} \frac{c_i}{S_i}\right]^{m_i} = e^{\sum_i \left(z/\lambda_\beta^3\right)^{l_i} c_i/S_i}$$

und erhalten somit

$$\boxed{-J = \frac{1}{\beta} \ln Z^{(gk)} = pV = \frac{1}{\beta} \sum_i \left(\frac{z}{\lambda_\beta^3}\right)^{l_i} \frac{c_i}{S_i}\,.}$$

Hierbei wird über alle **topologisch inäquivalenten** Cluster–Graphen summiert. Wir betrachten jetzt die Beiträge aller l–Teilchencluster: $B_l = (1/V_v^{l-1}) \sum\limits_{i(l_i=l)} c_i/S_i$, also insbesondere

$$
\begin{aligned}
B_1 &= \frac{1}{V}\frac{c_1}{S_1} = 1 \qquad\qquad v = \frac{V}{N} && \text{(Abb. 7.2 : 1)}\\
B_2 &= \frac{1}{V^2}N\frac{1}{2}V\int \mathrm{d}^3 r f(r) = \frac{1}{2v}\int \mathrm{d}^3 r f(r) \quad \left(\sim O\left(\frac{r_0^3}{a^3}\right) \text{ da } f \text{ dimensionslos}\right) && \text{(Abb. 7.2 : 2 − 4)}\\
B_3 &= \frac{N^2}{V^3}\left\{\frac{1}{2}c_3 + \frac{1}{6}c_4\right\} && \text{(Abb. 7.2 : 5 − 8)}\\
&\text{etc..}
\end{aligned}
$$

B_l ist von der Ordnung $(r_0/a)^{3(l-1)}$. Wir können deshalb die thermische Zustandsgleichung in der Form

$$\boxed{\frac{pV}{NT} = \sum_l B_l \left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3}\right)^l} \tag{7.1}$$

schreiben. Die Teilchenzahl folgt aus ($\mathrm{d}\mu = T\ln z = T\mathrm{d}z/z$)

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = N\sum_l B_l l \left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3}\right)^l ,$$

d.h. z bestimmt sich aus (N ist in $v = V/N$ enthalten)

$$\boxed{1 = \sum_l l B_l \left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3}\right)^l .}$$

Durch **Elimination** von vz/λ_β^3 aus (7.1) erhält man eine **Entwicklung der Zustandsgleichung nach Potenzen von** r_0/a, die sogenannte **Virialentwicklung**. Zum Beispiel folgt bei Beschränkung auf $l = 1,\ 2$:

$$1 = 1\frac{vz}{\lambda_\beta^3} + 2B_2\left(\frac{vz}{\lambda_\beta^3}\right)^2 \approx \frac{vz}{\lambda_\beta^3}\left(1 + c\frac{r_0^3 z}{\lambda_\beta^3}\right) .$$

Die **Virialentwicklung** lautet dann

$$\boxed{\frac{pV}{NT} = \sum_{l=1}^{\infty} A_l(T, v) .}$$

A_l sind die sogenannten **Virialkoeffizienten**. Diese sind von der Ordnung $(r_0/a)^{3(l-1)}$. Es gilt $A_1 = 1;\ A_2 = -B_2;\ A_3 = 4B_2^2 - 2B_3;\ A_4 = -20B_2^3 + 18B_2B_3 - 3B_4$.
Häufig wird die Virialentwicklung als Potenzreihenentwicklung in $(N/V)\lambda_\beta^3$ geschrieben, was irreführend ist.

Wir betrachten jetzt die niedrigste nichttriviale Ordnung der Virialentwicklung

$$\frac{pV}{NT} = 1 - B_2 = 1 - \frac{1}{2v}\int \mathrm{d}^3 r f(r) .$$

Zur Berechnung des Integrals nehmen wir eine spezielle Potentialform an

$$U(r) = \begin{cases} +\infty & : \quad r < r_0 \\ -U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & : \quad r > r_0 \,. \end{cases}$$

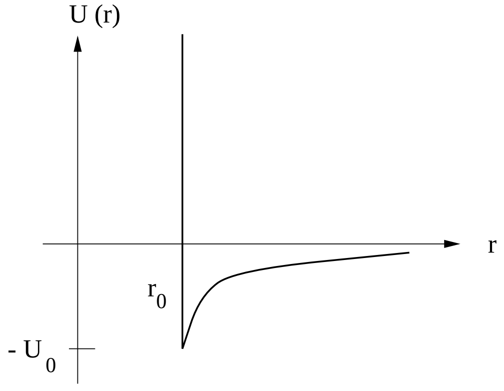


Abbildung 7-5: Potential $U(r)$

Sei ferner $U_0 \ll T$, dann erhalten wir

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}^3 f(r) &= 4\pi \int\limits_0^\infty r^2 \mathrm{d}r \left(e^{-\frac{U(r)}{T}} - 1 \right) \approx \\ &\approx 4\pi \int\limits_0^{r_0} r^2 \mathrm{d}r(-1) + 4\pi \int\limits_{r_0}^\infty r^2 \mathrm{d}r \frac{U_0}{T} \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \approx -\frac{4\pi}{3} r_0^3 \left(1 - \frac{U_0}{T}\right) \end{aligned}$$

und damit

$$pv = T \left(1 + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{r_0}{a}\right)^3 \left(1 - \frac{U_0}{T}\right) \right) ,$$

d.h.

$$v \left(p + \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{r_0^3}{v^2} U_0 \right) = T \left(1 + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{r_0}{a}\right)^3 \right) \approx \frac{T}{1 - (2\pi/3)(r_0/a)^3} \,.$$

Dies ist die Van-der-Waals-Gleichung

$$\boxed{\left(p + \frac{2\pi}{3} \frac{U_0 r_0^3}{v^2} \right) \left(v - \frac{2\pi}{3} r_0^3 \right) = T}$$

oder

$$\boxed{\left(p + \frac{A}{v^2} \right) (v - B) = T \,.}$$

mit $A = (2\pi/3) U_0 r_0^3$, $B = (2\pi/3) r_0^3$, die wir bereits in Abschnitt 5.5 diskutiert haben. Wir können diese Gleichung auch in der Form

$$pv \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{U_0}{pv} \frac{r_0^3}{v} \right) \left(1 - \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \right) = T$$

schreiben, in der die Korrekturen zur idealen Gas–Gleichung besonders klar sichtbar werden. Für $r_0 \ll a \ (= v^{1/3})$ und $U_0 \lesssim pv \approx T$ sind die Korrekturen offenbar klein und die oben beschriebene Entwicklung ist gerechtfertigt.

7.2 Die Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus

Wir haben bisher nicht bzw. schwach wechselwirkende Systeme untersucht. In diesem Abschnitt betrachten wir ein System mit starker Wechselwirkung. Solche Systeme sind i.a. nicht exakt lösbar. Die einfachste **nichttriviale Näherungsmethode** zur Lösung von stark wechselwirkenden Systemen ist die Molekularfeld– oder Mean–Field–Theorie, die ihrer Struktur nach eine **selbstkonsistente Theorie** ist. Hierbei wird das Gesamtsystem in ein kleines Untersystem und den Rest aufgeteilt. Die Wechselwirkung zwischen Untersystem und Rest wird durch die Wirkung eines mittleren Feldes, das durch Mittelung über das Restsystem bestimmt wird, beschrieben.

Wir betrachten als Beispiel den **Ising–Ferromagneten**, der durch den Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i H_i S_i$$

definiert ist. S_i, S_j sind Ising–Spins ($S_i = \pm 1$) auf einem Gitter, $J_{ij} \geq 0$. Für $H_i \equiv 0$ ist der **Grundzustand** durch $S_i = 1 \ \forall i$ (oder $S_i = -1 \ \forall i$) gegeben, dieser wird bei $T = 0$ eingenommen und hat die Gesamtmagnetisierung $\mathbf{M} = \sum_i \langle S_i \rangle / V = \pm N/V$. Bei sehr hohen Temperaturen $T \gg J_{ij}$ wird der Energieunterschied zwischen der Parallel– und der Antiparallelstellung unbedeutend und das System wird den Zustand maximaler Unordnung (und Entropie) einnehmen, dem entspricht $\mathbf{M} = 0$. Dies ist der Fall schwacher Wechselwirkung. Durch Absenken der Temperatur erreicht man dann den Fall starker Wechselwirkung $J_{ij} \gtrsim T$.

In der einfachsten Form der **Molekularfeldnäherung** (MFA) besteht das Untersystem aus einem einzelnen Spin, entsprechend dem oben gesagten wird $\mathcal{H}$ durch den Molekularfeld–Hamiltonian $\mathcal{H}^{\mathrm{MF}}$ ersetzt

$$\mathcal{H} \to \mathcal{H}^{\mathrm{MF}} = -\sum_i S_i (H_i + \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle) + \text{const.}\,.$$

Dieser kann wie folgt gerechtfertigt werden. Wir zerlegen

$$S_i = m_i + \delta S_i\,,$$

wobei wir die m_i als freie Parameter betrachten, und vernachlässigen in

$$S_i S_j = S_i m_j + m_i S_j - m_i m_j + \delta S_i \delta S_j$$

Terme der Ordnung $\delta S_i \cdot \delta S_j$. Diese Terme beschreiben simultane Abweichungen $\delta S_i,\ \delta S_j$ von den Mittelwerten $m_i,\ m_j$ an verschiedenen Gitterpunkten i und j. Die durch solche Terme beschriebenen **Korrelationseffekte** werden in der Molekularfeldnäherung also vernachlässigt. Der Hamiltonian in MFA lautet damit

$$\boxed{\mathcal{H}^{\mathrm{MF}} = \frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij} m_i m_j - \sum_i H_i^{\mathrm{MF}} S_i}$$

mit dem Molekularfeld

$$\boxed{H_i^{\mathrm{MF}} = H_i + \sum_j J_{ij} m_j \,.}$$

Im Rahmen der Molekularfeldnäherung ersetzen wir also $\mathcal{H}$ durch $\mathcal{H}^{\mathrm{MF}}$ und damit $\rho = e^{-\mathcal{H}/T}$ durch $\rho' = e^{-\mathcal{H}^{\mathrm{MF}}/T}$. Unter allen ρ' (verschiedene ρ' unterscheiden sich durch die Parametersätze $\{m_i\}$) wird dasjenige dem wahren ρ am nächsten kommen, das die tiefste freie Enthalpie hat , siehe 5.3. Die Minimumsbedingung führt dann auf die Beziehung $m_i = \langle S_i \rangle_{\mathcal{H}_{\mathrm{MF}}}$.

Die Berechnung der Zustandssumme ist für dieses Ein–Spin–Problem elementar. Wir erhalten für die **magnetische freie Enthalpie** (diese Bezeichnung liegt nahe, weil hier, ähnlich zur Situation bei Gasen, die intensive Variable H_i (dort p) vorgegeben ist).

$$\mathcal{G}(T,\{H_i\},\{m_i\}) = -T\ln Z = \frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} m_i m_j - T\sum_l \ln\left[2\cosh\left[\frac{1}{T}(H_l + \sum_j J_{lj} m_j)\right]\right].$$

Tatsächlich ist $\mathcal{G}$ noch nicht die thermodynamisch korrekte freie Enthalpie, da sie außer von den H_i von den Parametern m_i abhängt, die auch schon die Verteilung $\rho' \sim \exp -\mathcal{H}^{\mathrm{MF}}/T$ parametrisierten. Gemäß dem in 5.3 Gesagten wird die wahre kanonische Verteilung diejenige sein, die $\mathcal{G}$ minimiert, d.h. es gilt notwendig

$$0 = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial m_i} = \sum_j J_{ij} m_j - \sum_l \tanh\frac{1}{T}(H_l + \sum_j J_{lj} m_j) J_{li}\,.$$

Nach Multiplikation mit dem Element $J^{-1}_{r_i}$ der zu $\underline{\mathbf{J}}$ inversen Matrix $\underline{\mathbf{J}}^{-1}$ und Summation über i folgt die MF–Beziehung

$$\boxed{m_i = \tanh\frac{1}{T}(H_i + \sum_j J_{ij} m_j)} \tag{7.2}$$

Die wahre freie Enthalpie $G(T,\{H_i\})$ folgt durch Einsetzen dieses Resultats in $\mathcal{G}(T,\{H_i\},\{m_i\})$. Existieren mehrere Lösungen von $(*)$, dann ist die mit dem minimalen Wert von $\mathcal{G}$ die physikalisch realisierte. Wir zeigen jetzt noch, daß die

Parameter m_i gerade die $\langle S_i \rangle$, berechnet in MFA, sind. Tatsächlich folgt aus

$$\langle S_i \rangle_{\mathrm{MF}} = -\frac{\partial G}{\partial H_i} = -\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial H_i} + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial m_i}\frac{\partial m_i}{\partial H_i} \right) = -\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial H_i} = m_i \,.$$

Der Vollständigkeit halber berechnen wir noch die **freie Energie**

$$\boxed{\begin{aligned} F(T,\{m_i\}) &= G(T,\{H_i\}) + \sum_i H_i m_i \\ &= -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} m_i m_j - TN\ln 2 + \frac{1}{2}T\sum_i \ln(1-m_i^2) + \sum_i m_i T \,\mathrm{arctanh}(m_i) \\ &\approx -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} m_i m_j - TN\ln 2 + \frac{1}{2}T\sum_i \left(m_i^2 + \frac{1}{6}m_i^4 \right) . \end{aligned}}$$

Die Gleichung (7.2) für die N Erwartungswerte $\langle S_i \rangle = m_i,\ i = 1 \ldots N$, ist jetzt selbstkonsistent zu lösen.

Tatsächlich hat (7.2) eine überraschend große Anzahl von (i.a. räumlich inhomogenen Lösungen). Wir wollen aber annehmen, daß bei freien Randbedingungen und $H_i = H,\ J_{ij} = J(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) > 0$ die minimale freie Energie durch die homogene Lösung $\langle S_i \rangle = m,\ \forall i$ gegeben ist (man kann das zeigen).

Gleichung (7.2) nimmt dann die Form

$$\boxed{h + \frac{T_c}{T}m = \mathrm{arctanh}\ m \approx m + \frac{m^3}{3} + \frac{m^5}{5} + \cdots} \tag{7.3}$$

an. Hier haben wir $h = H/T$ und $T_c = \sum_j J_{ij}$ eingeführt.

Wir betrachten zunächst den Fall $h = 0$, dann ist $m = 0$ immer eine Lösung von (7.3). Daneben existieren für $T < T_c$ zwei weitere Lösungen $\pm m_0$, die für $m << 1$ sich in der Form

$$\boxed{m_0^2 \approx 3\left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)}, \quad T < T_c$$

schreiben lassen.

Man überzeugt sich überdies, daß m_0 die Lösung ist, die für $T < T_c$ $\mathcal{G}$ minimiert: Für $m = 0$ ist $\mathcal{G}(T,0,0) = -TN\ln 2$ während für $m \ll 1$

$$\boxed{\begin{aligned} \mathcal{G}(T,0,m) &= \frac{1}{2}NT_c m^2 - TN\ln 2\cosh\frac{T_c}{T}m \\ &\approx -TN\ln 2 - \frac{NT_c}{2}\left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) m^2 + \frac{NT}{12}\left(\frac{T_c}{T}m \right)^4 \end{aligned}}$$

folgt. Hierbei haben wir

$$\ln\cosh x \approx \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^4}{8} = \frac{x^2}{2} - \frac{1}{12}x^4$$

benutzt. Einsetzen von m_0^2 ergibt

$$\mathcal{G}(T,0,m_0) \simeq -TN\ln 2 - \frac{3}{4}T_cN\left(\frac{T_c}{T}-1\right)^2 < \mathcal{G}(T,0,0)\,.$$

Welche der beiden Lösungen $m_0 = \pm\sqrt{3(T_c/T-1)}$ ausgewählt wird, hängt von dem Anfangszustand unseres System ab.

Im endlichen Feld läßt sich die Lösung $m(H)$ analog aus (7.3) erhalten. Insbesondere folgt für $T = T_c$ und $h \ll 1$

$$\boxed{h \approx m^3/3}$$

Die magnetische isotherme Suszeptibilität $\chi = (\partial m/\partial h)_{h=0,T}$ folgt aus Differentiation von (7.3) nach m. Wir erhalten

$$\chi^{-1} \approx 1 - \frac{T_c}{T} + m_0^2\,.$$

Für $T \gtrless T_c$ folgt mit $m_0 = 0$ bzw m_0^2

$$\boxed{\chi = \left\{ \begin{array}{lll} (1-T_c/T)^{-1} & , & T > T_c \\ (1/2)(T_c/T-1)^{-1} & , & T < T_c\,. \end{array} \right.}$$

Durch Differentiation von $\mathcal{G}(T,0,m_0) \equiv G(T,0)$ nach T erhält man an T_c keinen Entropiesprung, wohl aber einen Sprung in der Wärmekapazität

$$\Delta C_{H=0} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{T=T_{c+}} + T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{T=T_{c-}} \approx -\frac{3}{2}N\,,$$

d.h. der Phasenübergang ist von 2. Ordnung. Die soeben erhaltenen Potenzgesetze lassen sich durch Einführung sogenannter **kritischer Exponenten** verallgemeinern. Dazu ist es zweckmäßig, die **reduzierte Temperatur** $\tau = (T-T_c)/T_c$ einzuführen. Die kritischen Exponenten $\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta$ sind dann wie folgt definiert

$$\begin{array}{llcll} h=0 & , & \left\{ \begin{array}{l} C \sim |\tau|^{-\alpha} \\ m_0 \sim |\tau|^{\beta} \end{array} \right. & , & \begin{array}{l} (\alpha_{MF}=0) \\ (\beta_{MF}=1/2) \end{array} \\ T=T_c & , & m_0 \sim h^{1/\delta} & , & (\delta_{MF}=3) \\ h=0 & , & \chi \sim |\tau|^{-\gamma} & , & (\gamma_{MF}=1)\,. \end{array}$$

Zwischen den kritischen Exponenten lassen sich allein aufgrund thermodynamischer Relationen Ungleichungen herleiten, die jedoch immer (bis auf pathologische Fälle) in ihrem Grenzfall (d.h. in Form einer Gleichung) erfüllt sind. Zum Beispiel gelten

$$\begin{aligned} \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \\ \beta\delta &= \beta + \gamma \end{aligned}$$

etc. (Vergleiche Standardwerke zur Theorie der Phasenübergänge!) Tatsächlich werden für viele magnetische Systeme experimentell sehr ähnliche Werte beobachtet

$$\alpha_{\text{exp}} \approx 0 \ , \quad \beta_{\text{exp}} \approx \frac{1}{3} \ , \quad \gamma_{\text{exp}} \approx \frac{4}{3} \ , \quad \delta_{\text{exp}} \approx 5 \ ,$$

die doch erheblich von den oben gefundenen Werten der MF–Theorie abweichen. Außerdem hängen – im Gegensatz zu den MF–Werten – die kritischen Exponenten von der Raumdimension ab. Onsagers berühmte exakte Lösung des 2–dimensionalen Isingmodells ergab

$$\alpha_{\text{2D}} = 0 \ (\log) \ , \quad \beta_{\text{2D}} = \frac{1}{8} \ , \quad \gamma_{\text{2D}} = \frac{7}{4} \ , \quad \delta_{\text{2D}} = 15 \, .$$

Ein weiterer Nachteil der MF–Theorie besteht darin, daß sie immer einen Phasenübergang liefert, unabhängig von der Dimension des Systems. Man kann sich jedoch leicht überlegen, daß in $d = 1$ Dimensionen bei allen endlichen Temperaturen keine spontane Magnetisierung auftreten kann. Hierzu betrachten wir eine Spinkette mit N Spins. Der Grundzustand ist zweifach entartet, $S_i = \pm 1 \ \forall i$. Wir wollen jetzt durch Umklappen von jeweils n benachbarten Spins die Kette in N/n Domänen mit jeweils alternierender Spinrichtung zerlegen. Dadurch haben wir $(N/n - 1)$ antiparallele Spinpaare (jeweils am Rand der Domäne) eingeführt. Diese erhöhen die Energie um $2J(N/n-1)$. Nun erlauben wir den antiparallelen Spinpaaren (das sind eindimensionale Domänenwände) zu wandern, sagen wir um jeweils $n/2$ Plätze nach rechts oder links. Diese Wanderung erhält die Zahl der Domänen und damit die Gesamtenergie, die Wanderung erlaubt aber die Absenkung der freien Energie durch den Entropiebeitrag zu F. Die Zahl der Möglichkeiten der Wandkonfigurationen für jede Wand ist ungefähr n und damit wird $S \simeq \ln n$. Somit erhalten wir für die gesamte Änderung der freien Energie durch Einführung der Domänen

$$\Delta F \approx 2J \left(\frac{N}{n} - 1 \right) - T \frac{N}{n} \ln n \, .$$

Minimierung von $\Delta F/N$ gibt $n_0 \approx \exp\left((2J/T) - 1\right)$ für die mittlere Domänengröße. Im thermodynamischen Limes $N \to \infty$ mitteln sich also die Beiträge der einzelnen Domänen zu einer verschwindenden Gesamtmagnetisierung pro Spin: $\langle m \rangle = 0$.

Wir wollen jetzt noch eine räumlich inhomogene Situation untersuchen, indem wir annehmen, daß H_i vom Gitterplatz abhängt. Wir entwickeln wieder die rechte Seite von (7.2) für kleine h_i und m_i. Wir beginnen zunächst mit dem Fall $T > T_c$:

$$m_i \approx h_i + \sum_j J_{ij} m_j \frac{1}{T}$$

Zur Vereinfachung ist es jetzt zweckmäßig anzunehmen, daß

$$J_{ij} = \begin{cases} J & : \quad i,\ j \quad \text{nächste Nachbarn} \\ 0 & : \qquad\qquad \text{sonst} \end{cases}$$

gilt. Weiter schreiben wir explizit m_i als $m(\mathbf{r}_i)$ etc.. Dann erhalten wir

$$m(\mathbf{r}_i) = h(\mathbf{r}_i) + \frac{J}{T} \sum_{\langle j \neq i \rangle} (m(\mathbf{r}_i) + m(\mathbf{r}_j) - m(\mathbf{r}_i))\,.$$

oder mit $Jz = T_c$, $z = 2d$ ist die Zahl der nächsten Nachbarn

$$\begin{aligned} m(\mathbf{r}_i)\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) = h(\mathbf{r}_i) \quad & + \quad \frac{J}{T}\{m(\mathbf{r}_i + a\mathbf{e}_1) + m(\mathbf{r}_i - a\mathbf{e}_1) - 2m(\mathbf{r}_i) + \\ & + \quad \cdots + m(\mathbf{r}_i + a\mathbf{e}_d) + m(\mathbf{r}_i - a\mathbf{e}_d) - 2m(\mathbf{r}_i)\,.\} \end{aligned}$$

Wir gehen jetzt zu einer Kontinuumsbeschreibung über ($\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}$), die Ausdrücke in den geschweiften Klammern lassen sich dann als 2. Ableitungen schreiben

$$\boxed{m(\mathbf{r})\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) = h(\mathbf{r}) + \frac{J}{T}\Delta m(\mathbf{r})}$$

Für $T = T_c$ ist dies gerade die Poissongleichung. Mit $h(\mathbf{r}) = h\delta(\mathbf{r})$ hat diese die Lösung

$$m(\mathbf{r}) \approx \frac{h}{4\pi r}\frac{T}{J}\,, \qquad r \gg a\ .$$

Die Beschränkung auf $r \gg a$ folgt aus der Benutzung der Kontinuumsnäherung. Für $T > T_c$ folgt

$$m(\mathbf{r}) \approx \frac{h}{4\pi r}\frac{T}{J}e^{-r/\xi}$$

mit $\xi^2 \approx J/[T(1 - (T_c/T))]$. ξ ist die sogenannte **Korrelationslänge**, die in der Nähe von T_c wie

$$\xi \sim |\tau|^{-\nu}\ , \quad \nu_{\mathrm{MF}} = \frac{1}{2}$$

divergiert. Regionen mit linearen Ausdehnungen $L \gg \xi$ sind oberhalb von T_c nicht korreliert.

Die entsprechende Rechnung unterhalb von T_c verläuft ähnlich.

Wir weisen abschließend darauf hin, daß die Resultate der MF–Theorie für ein Isingsspinsystem mit **unendlicher** Reichweite , $J_{ij} = J/N \quad \forall i, j$, exakt werden.

7.3 Die Renormierungsgruppenmethode

Wir hatten im letzten Abschnitt gesehen, daß die MF–Approximation, die die Korrelationen in den Abweichungen der Spins von ihren Mittelwerten vernachlässigt, in einigen wichtigen Aspekten Artefakte liefert, nämlich einen Phasenübergang in $d = 1$

Dimensionen und kritische Exponenten, die nicht von der Dimension abhängen und z.B. in $d = 2$ Dimensionen beträchtlich von Onsagers exakten Werten abweichen. Wir wollen jetzt eine ebenfalls approximative Methode benutzen, die der MF–Approximation durch die Berücksichtigung von Korrelationseffekten überlegen ist: die **Renormierungsgruppen(RG)–Methode**. Grundidee aller RG–Verfahren ist die sukzessive Eliminierung von Freiheitsgraden durch eine partielle Ausführung der Spur bei der Berechnung der Zustandssumme

$$Z = \mathrm{Sp}\; exp{-}\mathcal{H}/T\,.$$

Wir führen die Methode hier direkt am Beispiel der besonders einfachen **Migdal–Kadanoff–Ortsraumrenormierung** vor. Wir betrachten dazu ein Isingmodell mit der Kopplung J nur zwischen den nächsten Nachbarn auf einem $d-$dimensionalen hyperkubischen Gitter mit der Gitterkonstanten a:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j$$

$\sum\limits_{\langle ij \rangle}$ steht für die Summation über Paare nächster Nachbarn. Es ist zweckmäßig statt J die Kopplungskonstante $K = J/T$ im Weiteren zu betrachten, da nur K in der Zustandssumme

$$Z = \sum_{\{S_i = \pm 1\}} e^{-K \sum\limits_{\langle ij \rangle} S_i S_j} = \sum_{\{S\}} \prod_{\langle ij \rangle} e^{-K S_i S_j}$$

auftritt. Das RG–Verfahren läßt sich nun in folgende Schritte zerlegen.

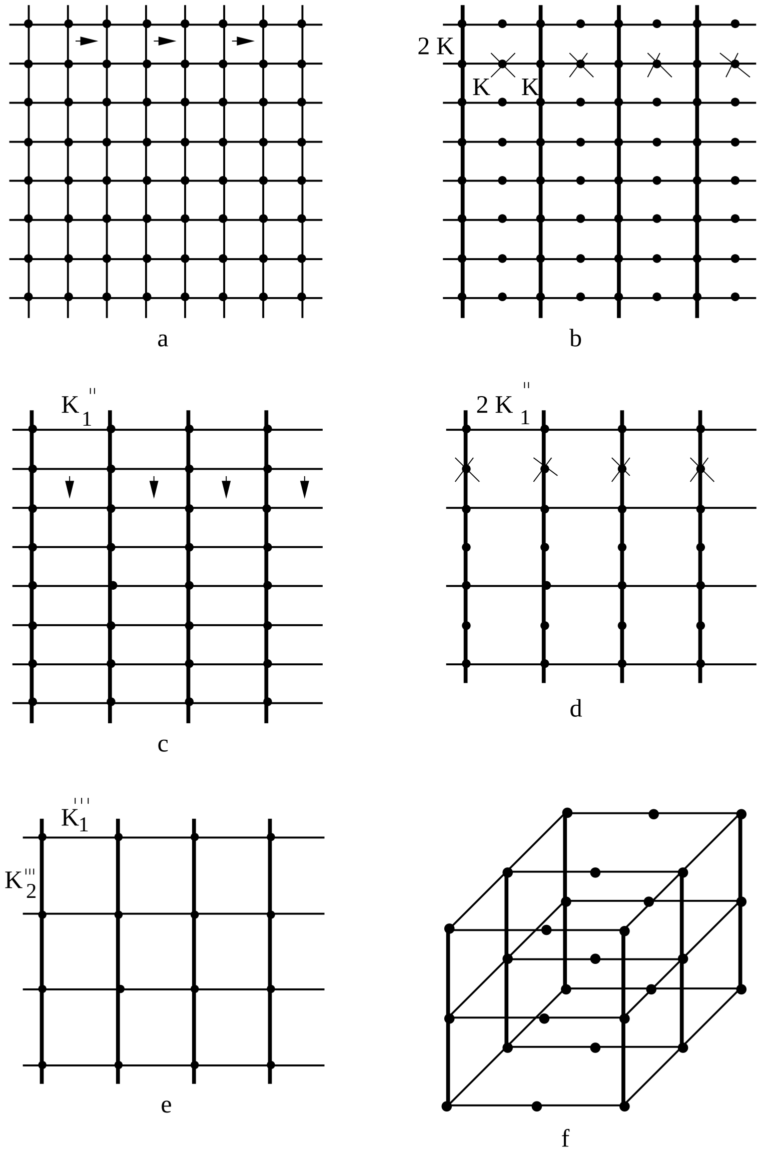


Abbildung 7-6: Migdal–Kadanoff–Renormierung

1. Wir verschieben jeweils $(b-1)$ Kopplungen K_α (wir verallgemeinern unser Modell von Anfang an auf den Fall, daß die Kopplung vom Richtungsindex abhängt) in den Richtungen $\alpha = 2, \ldots, d$, so daß $(b-1)$ Spins in 1–Richtung nun nurmehr untereinander gekoppelt sind (vergleiche Bild 7.6 a) und f), für den Fall $b = 2$). Damit vergrößern sich die Bindungen in die Richtungen $\alpha = 2, \ldots, d$ um den Faktor b. Wir müssen deshalb die Kopplungskonstanten mit dem Richtungsindex α indizieren. Nach dem 1. Schritt erhalten wir also als neue Kopplungskonstante K'_α

$$K_1' = K_1$$

$$K_\alpha' = bK_\alpha \quad \alpha = 2, \ldots, d$$

2. Wir eliminieren jetzt die "Zwischenspins", die jeweils nur noch 2 nächste Nachbarn haben. Wir beginnen wieder mit dem Fall von drei Spins S_1, S_2, S_3, von denen S_2 nur mit S_1 und S_3 gekoppelt sind. Wir eliminieren jetzt den Spin S_2 aus Z. Dies läuft auf die Auswertung von

   $$\sum_{S_2=\pm 1} e^{K_1' S_1 S_2 + K_1' S_2 S_3} = e^{K_1'(S_1+S_3)} + e^{-K_1'(S_1+S_3)} \equiv e^{K_1'' S_1 S_3 + \mathrm{C}}$$

   hinaus. Wir haben rechts den resultierenden Ausdruck wieder in Form einer 2–Spin–Wechselwirkumg zwischen S_1 und S_3 mit einer neuen Kopplungskonstanten K_1'' sowie einem Beitrag $-T \cdot C$ zur freien Energie geschrieben.

   Mit der Wahl $S_1 = S_3 = \pm 1$ folgt $\exp(2K_1') + \exp(-2K_1') = \exp(K_1'' + \mathrm{C})$ während die Wahl $S_1 = -S_3 = \pm 1 \quad 2\exp(0) = \exp(-K_1'' + \mathrm{C})$ liefert. Dies ergibt $\cosh(2K_1') = \exp(2K_1'')$ und $4\cosh(2K_1') = \exp(2\mathrm{C})$ oder
   $K_1'' = (1/2) \ln \cosh 2K_1'$.

   Es ist zweckmäßiger, diese Relation in der Form $\tanh K_1'' = \tanh^2 K_1'$ zu schreiben. Das Resultat läßt sich auf den Fall der Elimination von $(b-1)$ "Zwischenspins" verallgemeinern. Dies ergibt als Resultat des 2. Schritts der RG–Transformation (Bild 7.6 c)

   $$\tanh K_1'' = (\tanh K_1')^b$$

   $$K_\alpha'' = K_\alpha' \,, \quad \alpha = 2 \ldots d \,.$$

3. Wir wiederholen jetzt die Schritte 1. und 2. für die Richtung $\alpha = 2$, dies ergibt (Bild 7.6 (d))

   $$K_1''' = bK_1''$$

   $$\tanh K_2''' = \tanh^b K_2''$$

   $$K_\alpha''' = bK_\alpha'' \,, \quad \alpha = 3 \ldots d \,.$$

4. Wir wiederholen jetzt die Schritte 1. und 2. für die restlichen Richtungen $\alpha = 3 \ldots$ bis $\alpha = d$. Wir erhalten damit für die Kopplungskonstante in $\alpha-$Richtung:

   $$K_\alpha''' = b^{d-\alpha} \mathrm{arctanh}\, [\tanh(b^{(\alpha-1)} K_\alpha)]^b \,. \tag{7.4}$$

Als Resultat der 4 Schritte haben wir wieder ein Isingmodell auf einem hyperkubischen Gitter erhalten, diesmal mit der Gitterkonstanten $b\ a$ und der Kopplungskonstanten K_α'''. Es bleibt zu bemerken, daß die approximative Rekursionsformel (7.4) auf bestimmten hierarchischen Gittern (sogenannten Berkersgittern) exakt wird.

Wir können jetzt das Verfahren der Schritte 1–4 immer wieder wiederholen, nach n Wiederholungen hat das Gitter die Gitterkonstante $\tilde{a} = b^n a$ und die Kopplungskonstante

$$\boxed{K_\alpha(b\tilde{a}) = b^{d-\alpha}\text{arctanh}\left[\tanh\left(b^{\alpha-1}K_\alpha(\tilde{a})\right)\right]^b} \tag{7.5}$$

Beginnen wir mit einer Kopplungskonstanten K, dann wird unter wiederholter Transformation (7.5) $K_\alpha(\tilde{a})$ für $K < K_c$ nach $K_1^* = 0$ und für $K > K_c$ nach $K_2^* = \infty$ iteriert. Beginnen wir mit $K = K_c$, dann ist auch $K(\tilde{a}) = K_c$. Die drei Fixpunkte der Transformation beschreiben offenbar die paramagnetische ($K_1^* = 0$), bzw. die ferromagnetische Phase ($K_2^* = \infty$). $K_3^* = K_c = J/T_c$ entspricht dem Phasenübergangspunkt.

Zur weiteren analytischen Auswertung betrachten wir den Skalenfaktor $b = 1 + \delta b$ und die Dimension formal als nichtganzzahlige kontinuierliche Variable. Dann können wir mit $b\tilde{a} = (1+\delta b)\tilde{a} = \tilde{a} + \delta\tilde{a}$ (7.5) nach $\tilde{a}$ differenzieren. Ein einfache, aber etwas mühselige Rechnung liefert die sogenannte **RG–Flußgleichung** für die Kopplungskonstante $K_\alpha(\tilde{a}) \equiv K(\tilde{a})\ \forall\alpha$

$$\boxed{\frac{\partial K(\tilde{a})}{\partial \ln\tilde{a}} = (d-1)K(\tilde{a}) + \frac{1}{2}(\sinh 2K(\tilde{a}))\ln(\tanh K(\tilde{a})) \equiv \beta(K(\tilde{a}))}$$

Die rechte Seite (die sogenannte β–**Funktion**) beschreibt die Änderung der Kopplungskonstanten unter der RG–Transformation.

Eine qualitative Diskussion der Flußgleichung liefert folgenden Befund:

$$\beta(K) \approx \begin{cases} K(d-1+\ln K) & , \quad K \ll 1 \\ (d-1)K - 1/2 & , \quad K \gg 1 \end{cases}$$

Für $(d-1) \ll 1$ folgt daher $K_c \approx 1/(2(d-1))$ oder $T_c \approx 2(d-1)J$, in Übereinstimmung mit unserem Domänen–Argument aus 7.2, nachdem es in einer Dimension keinen Phasenübergang geben sollte.

Für $d = 2, 3$ und 4 ergeben die Nullstellen der β–Funktion $K_c = 0.441$, $K_c = 0.140$ bzw. $K_c = 0.05$.

Für $d = 2$ sind zum Vergleich der exakte Wert $K_c = (1/2)\ln(1+\sqrt{2}) \simeq 0.441$ (!) und der Wert der MF–Theorie $K_c^{\text{MF}} = 0.25$, d.h. die MF–Theorie überschätzt T_c und damit die Tendenz zur Ordnung.

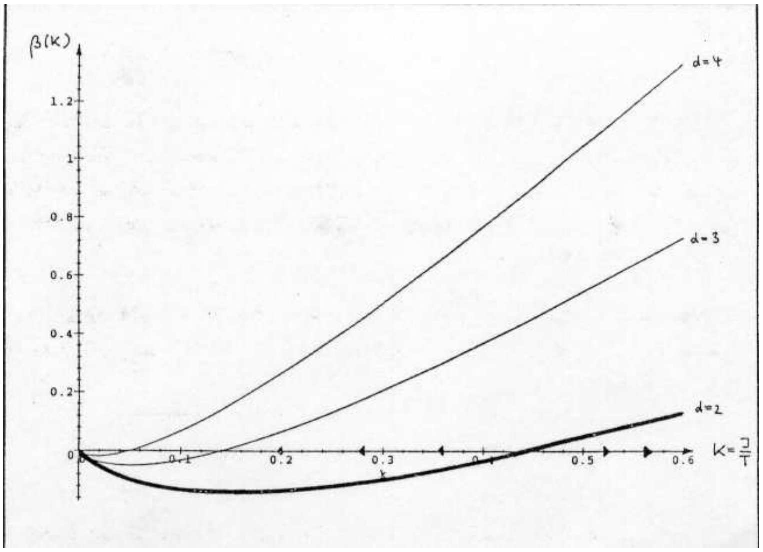


Abbildung 7-7: $\beta(K)$ für verschiedene Dimensionen

Wir wollen jetzt den Fluß der Kopplungskonstanten in der Nähe des instabilen Fixpunktes $K_3^* = K_c$ untersuchen. Für $|K - K_c| \ll K_c$ können wir $\beta(K)$ linearisieren

$$\frac{\partial K}{\partial \ln \tilde{a}} = \beta(K_c) + \beta'(K_c)(K - K_c) + O((K - K_c)^2)$$

und mit $\beta(K_c) = 0$ läßt sich diese Gleichung elementar integrieren. Mit $K(a) = K$ und $K(\xi) \approx 0$ (wir betrachten den Fall $K < K_c$, d.h. $T > T_c$) folgt

$$\int_K^0 \frac{\mathrm{d}K}{K - K_c} = \int_a^\xi \beta'(K_c) \mathrm{d} \ln \tilde{a}$$

oder

$$\xi = a \left(\frac{K_c}{K_c - K} \right)^{1/\beta'(K_c)} = a \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^\nu$$

d.h. $\nu = 1/\beta'(K_c)$.

Für $d - 1 \ll 1$ finden wir $\nu \approx 1/(d - 1)$. In $d = 2, 3, 4$ gibt die Migdal–Kadanoff–Methode $\nu = 1.33$, $\quad \nu = 1.05$ und $\nu = 1.01$, während Onsagers exakte Lösung in $d = 2 \quad \nu = 1$ ergibt. Man kann zeigen, daß in $d = 4$ Dimensionen ν seinen MF–Wert $\nu = 1/2$ annimmt, d.h. die hier vorgestellte Methode überschätzt systematisch die Werte für den Exponenten ν, sie liefert aber den richtigen Trend in der Abhängigkeit der Exponenten von d sowie das Verschwinden des Phasenübergangs in $d = 1$.

7.4 Aufgaben

1. Aufgabe: Reales Gas

Für ein reales Gas niedriger Dichte kann die Zustandsgleichung durch eine Entwicklung nach der Dichte erhalten werden (Virialentwicklung). In niedrigster, über das ideale Gas hinausgehender Ordnung ergibt sich

$$PV = Nk_BT\left(1 + B(T)\frac{N}{V}\right)$$

(a) Zeigen Sie, daß die Wärmekapazität die Form

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B - \frac{N^2k_B}{V}\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{d}{dT}B(T)\right)$$

haben muß.
Hinweis: Verwenden Sie, daß das reale Gas im Limes $V \to \infty$ ideal wird. Betrachten Sie $(\partial C_V/\partial V)_T$.

(b) Berechnen Sie die Energie $E(T, V)$ und die Entropie $S(T, V)$.

(c) Welche Bedingungen muß die Funktion $B(T)$ erfüllen, damit das Gas stabil ist?

2. Aufgabe: Van der Waals Gas
Die Zustandsgleichung eines realen Fluidums sei über einen weiten Temperaturbereich gut durch die van der Waals Beziehung

$$P(T, v) = \frac{k_BT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

wiedergegeben, wobei $v = V/N$ und $a, b > 0$.

(a) Diskutieren Sie sie Isothermen im (P, v)-Diagramm. Eine der Isothermen (bei $T = T_c$) besitzt einen Sattelpunkt (bei $v = v_c$ und $P = P_c$). Bestimmen Sie die Parameter v_c, P_c und T_c dieses kritischen Punktes.

(b) Bestimmen Sie die isotherme Kompressibilität für festes $v = v_c$ als Funktion der Temperatur. Wie verhält sie sich bei T_c?

(c) Bestimmen Sie den Verlauf des Zweiphasengebietes in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes mit Hilfe der Maxwell-Konstruktion. Entwickeln Sie dazu die Zustandsgleichung soweit wie erforderlich nach kleinen Abweichungen der Temperatur und des Volumens von den kritischen Werten.

Kapitel 8

Thermodynamik II

8.1 Notation and einige Verallgemeinerungen

In der Thermodynamik wird ein System durch sehr wenige Größen, die sogenannten Zustandsvariablen beschrieben. Beispiele für **intensive Zustandsvariablen** waren T, μ, p, für **extensive** S, N und V. Weitere Zustandsvariablen kommen in Festkörpern infolge ihrer anisotropen elastischen sowie ihrer magnetischen und elektrischen Eigenschaften etc. hinzu. Einige hiervon sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Zustandsvariablen				**Arbeitsdifferential $đA$**
$V = \int \mathrm{d}^3 r$	Volumen	p	Druck	$-p\mathrm{d}V$
$\int \varepsilon_{\alpha\beta}\, \mathrm{d}^3 r$	Deformationstensor	$\sigma_{\alpha\beta}$	Spannungstensor	$\int \mathrm{d}^3 r \sigma_{\alpha\beta} \mathrm{d}\varepsilon_{\alpha\beta}$
$\int \mathbf{M}\, \mathrm{d}^3 r$	magn. Moment	$\mathbf{H}$	Magnetfeld	$4\pi \int \mathrm{d}^3 r \mathbf{H} \mathrm{d}\mathbf{M}$
$\int \mathbf{P}\, \mathrm{d}^3 r$	Dipolmoment	$\mathbf{E}$	elektr. Feld	$4\pi \int \mathrm{d}^3 r \mathbf{E} \mathrm{d}\mathbf{P}$
$\mathcal{A}$	Oberfläche	σ	Oberflächenspannung	$\sigma \mathrm{d}\mathcal{A}$

In der Gleichgewichtsstatistik, die wir in den Kapiteln 4, 5 und 7 behandelt haben, kommt die Zeit als Variable nicht vor. In der Thermodynamik als eigenständige Wissenschaft spielen allerdings Prozesse eine zentrale Rolle. Wir beginnen daher mit einer kurzen Auflistung der wichtigsten hiermit zusammenhängenden thermodynamischen Begriffe, soweit sie noch nicht aufgeführt worden sind:

Sind die Zustandsvariablen **nicht zeitlich veränderlich**, so spricht man von einem **stationären Zustand**. Fließen zusätzlich keine makroskopischen Ströme, dann wird dieses Zustand als **thermodynamisches Gleichgewicht** bezeichnet (vergleiche hierzu unsere Definition des thermodynamischen Gleichgewichtes in Kapitel 2).

Jede Größe, die nur vom Wert der Zustandsvariablen aber nicht von der Vorgeschichte des Systems abhängt, nennt man **Zustandsfunktion**. Die in der Tabelle 1 im Kapitel 5 aufgeführten thermodynamischen Potentiale sowie Ableitungen sind Zustandsfunktionen ihrer “natürlichen Variablen”.

Wir unterscheiden weiter verschiedene **thermodynamische Prozesse**:

Tabelle 2

Prozeß	Charakteristikum
spontaner	Ablauf ohne Änderung äußerer Bedingungen
adiabatischer	$đQ = 0$
isothermer	T =const
isobarer	p =const
isochorer	ρ =const
quasi–statischer	System durchläuft nur Gleichgewichtszustände (d.h. es bleibt beliebig nah am Gleichgewicht)
(ir)reversibler	ein Prozeß in einem isolierten System läßt sich (durch Einsetzen oder Aufheben von Zwangsbedingungen) (nicht) vollständig umkehren

Im nächsten Kapitel betrachten wir einige spezielle thermodynamische Prozesse.

8.2 Thermodynamische Prozesse

Ein Beispiel für einen irreversiblen Prozeß ist der **Gay-Lussac-Prozeß**, der in einer freien Expansion in ein größeres Volumen besteht, wobei das System abgeschlossen ist.

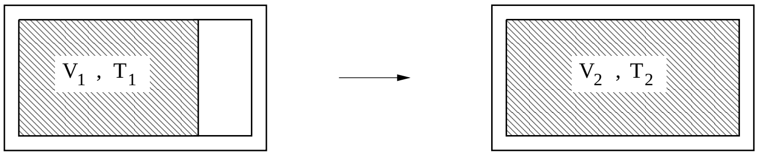


Abbildung 8-1: Gay–Lussac Prozeß

Beim Prozeß wird weder Arbeit geleistet noch Wärme mit der Außenwelt ausgetauscht, d.h. $đA = đQ = 0$. Da die Energie konstant bleibt, $\mathrm{d}E = đA + đQ = 0$, gilt

$$E(T_1, V_1) = E(T_2, V_2)\,.$$

Wir wollen jetzt die Änderung der Temperatur durch die Vergrößerung des Volumens $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ berechnen. Ist $\Delta V \ll V_{1,2}$, so gilt

$$\boxed{T_2 - T_1 = \Delta T \approx \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_E \cdot \Delta V\,.}$$

Mit $(\partial T/\partial V)_E = -(\partial T/\partial E)_V(\partial E/\partial V)_T$ (s. 5.2) und mit $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ folgt

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V}\right)_T = T\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}V}\right)_T - p = T\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_V - p = (T\beta_\nu - 1)\,p\,,$$

wobei wir eine Maxwell-Relation benutzt haben und den **Druckkoeffizienten** $\beta_\nu = (\partial p/\partial T)_V(1/p)$ eingeführt haben. Dies ergibt $((\partial T/\partial E)_V = C_V^{-1})$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = pC_V^{-1}\,(1 - T\beta_\nu)}$$

und mit

$$S_2 - S_1 = \Delta S \approx \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \cdot \Delta V = \left(\frac{p}{T}\right)\Delta V \quad \text{(s.Tabelle)}$$

folgt $(\Delta S/\Delta V)_E = p/T > 0$, d.h. der Gay-Lussac-Prozeß ist **irreversibel**.
Beim idealen Gas ist $p = TN/V$, d.h. $\beta_\nu = 1/T$, woraus $\Delta T = 0$ folgt.

Beim Van der Waals-Gas ist der Druckkoeffizient $\beta_\nu \approx \frac{1}{T}(1 + A/Tv)$, woraus $\Delta T \approx -pC_V^{-1}A\Delta V/Tv < 0$ folgt.

Als nächstes betrachten wir den sogenannten **Joule-Thomson-Prozeß**, der die **gedrosselte Expansion** eines Gases beschreibt: Ein beweglicher Kolben in einem Zylinder übt einen Druck p_1 auf ein Gas aus, das durch ein Drosselventil (Wattebausch) in einen zweiten Zylinder strömen kann, auf dessen Kolben ein Druck $p_2 < p_1$ lastet, dabei sei das System thermisch isoliert.

Abbildung 8-2: Joule–Thomson–Prozeß

Es gilt also $đQ = 0$, $p_1 > p_2$ konstant. Die am System geleistete Arbeit A ist $(p_1 = K_1/F,\ \mathrm{d}V_1 = F\mathrm{d}x,\ p_1\mathrm{d}V_1 = K_1\mathrm{d}x)$

$$\Delta A = -\int_{V_1}^{0} p_1\mathrm{d}V_1 - \int_{0}^{V_2} p_2\mathrm{d}V_2 = p_1V_1 - p_2V_2 = \Delta E = E_2 - E_1$$

$(\mathrm{d}V_1 < 0,\ \mathrm{d}V_2 > 0)$ daher ist

$$H_2 = E_2 + p_2V_2 = E_1 + p_1V_1 = H_1$$

d.h. die **Enthalpie** bleibt bei diesem Prozeß **konstant**.

Für kleine Druckunterschiede $\Delta p = -p_1 + p_2$ gilt $(\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p)$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\partial S}{\partial p}\Big|_H \Delta p = -\frac{V}{T}\Delta p$$

oder

$$\frac{\Delta S}{\Delta p} = \frac{\partial S}{\partial p}\Big|_H = \frac{V}{T} > 0\,,$$

d.h. der **Joule-Thomson-Prozeß ist irreversibel** ($đQ$ war Null!). Die bei diesem Prozeß auftretende Temperaturänderung folgt aus

$$T_2 - T_1 = \Delta T \approx \frac{\partial T}{\partial p}\Big|_H \cdot \Delta p\,.$$

Wir benutzen wieder die Beziehungen aus Abschnitt 5.2 $((\partial H/\partial T)_p = T(\partial S/\partial T)_p = C_p)$

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right) = \frac{1}{C_p}\left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right),$$

d.h.

$$\boxed{\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{C_p}\,(1 - T\alpha_p)}$$

Beim idealen Gas ist die rechte Seite wieder Null. Falls bei einem realen Gas $(\partial T/\partial p)_H > 0$ ist, kann durch gedrosselte Expansion **Temperaturerniedrigung** erzielt werden. Die sogenannte **Inversionskurve** ist durch $(\partial T/\partial p)_H = 0$ gegeben, unter der Inversionstemperatur T_i versteht man das maximale T auf der Inversionskurve. Die Inversionstemperatur für einige Substanzen sind: $He:\ 34K,\quad H_2:\ 202K,\quad N_2:\ 625K$. Für die van der Waals-Gleichung

$$\left(p + \frac{A}{v^2}\right)(v - B) = T$$

findet man mit $\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_p \quad T_i = 2A/B$

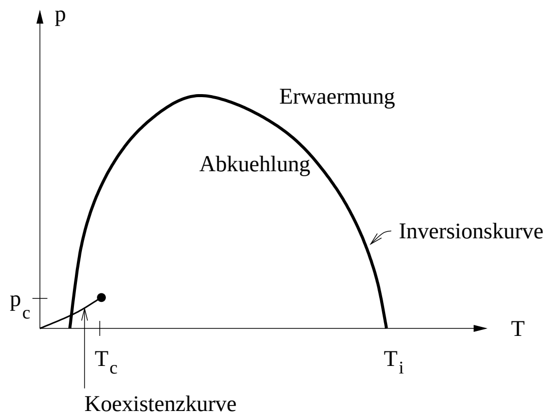


Abbildung 8-3: Inversionskurve beim van der Waals–Gas

Der Joule–Thomson–Effekt wird beim **Linde–Verfahren** (Carl von Linde 1842–1934) zur Abkühlung von Gasen bis zur Verflüssung benutzt.

8.3 Kreisprozesse

In einem Kreisprozeß durchläuft das System eine geschlossene Zustandsfolge. Eine zentrale Rolle bei den Kreisprozessen spielt der Carnot–Prozeß, der zwischen zwei Adiabaten und zwei Isothermen abläuft.

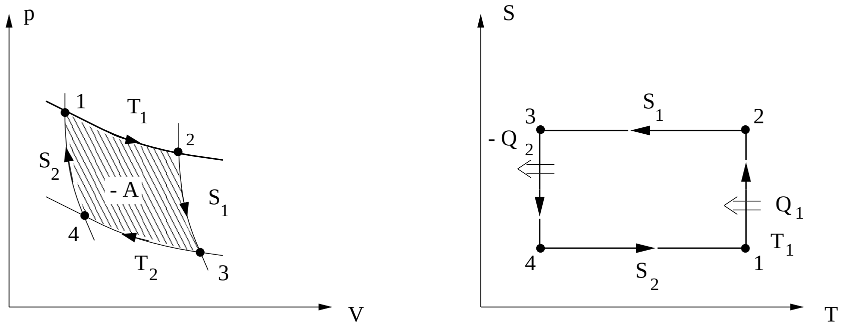


Abbildung 8-4: Carnot–Prozeß

Die 4 Stufen des Prozesses sind

1. Eine **isotherme Expansion** (T_1=const) des Gases von V_1 nach V_2 unter **Zuführung der Wärmemenge** Q_1.

$$Q_1 \leq \int_{S_2}^{S_1} T_1 \mathrm{d}S = T_1(S_1 - S_2)\,.$$

   Das Gleichheitszeichen gilt für einen quasistatischen (hier reversiblen) Prozeß.

2. Eine **adiabatische Expansion** ($đQ = 0$) von V_2 nach V_3 unter **Abkühlung von** T_1 **nach** T_2.

3. Eine **isotherme Kompression** von V_3 nach V_4 unter **Abführung der Wärmemenge** $-Q_2$
$$Q_2 \leq \int\limits_{S_1}^{S_2} T_2 \mathrm{d}S = T_2(S_2 - S_1)\,.$$

4. Eine **adiabatische Kompression** von V_4 nach V_1 unter **Erwärmung von** T_2 **nach** T_1.

Es gilt der Energiesatz $\mathrm{d}E = đQ + đA = đQ - p\mathrm{d}V$. Ist der Prozeß reversibel, d.h. durchläuft das System eine Sequenz von quasi–Gleichgewichtszuständen (der Prozeß verläuft quasistatisch), dann gilt $đQ = T\mathrm{d}S$.
Da die Energie nach Durchlaufen des Prozesses ungeändert ist, gilt für die vom System geleistete Arbeit $-A$

$$-A = Q_1 + Q_2 \leq (T_1 - T_2)(S_1 - S_2)\,.$$

Da die Gleichgewichtsentropie eine Zustandsfunktion ist, für die gilt $\oint \mathrm{d}S = 0$, d.h.

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq \oint \mathrm{d}S = 0$$

und damit

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \text{oder} \quad \frac{T_2}{T_1} \leq -\frac{Q_2}{Q_1}\,.$$

Bei dem hier angenommenen Betrieb des Systems als Wärmemaschine (Arbeit wird aus Wärme gewonnen) ist $Q_1 > 0, \quad Q_2 < 0$, und $T_1 > T_2$ und daher gilt für den Wirkungsgrad η des (reversiblen) Carnotprozesses.

$$\boxed{-\frac{A}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}}\,.}$$

Bei Umkehrung des Prozesses kann unter Arbeitsleistung Wärme von einem Reservoir tieferer Temperatur in ein Reservoir höherer Temperatur gepumpt werden (Wärmepumpe).
Wir wollen zur Illustration den Carnotprozeß für ein **ideales Gas** durchrechnen. Wir tun das für die vier Schritte des Prozesses separat.

1. Die nach außen geleistete Arbeit A_{12} ist gleich der zugeführten Wärmemenge Q_1
$$Q_1 = -A_{12} = \int\limits_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{NT_1}{V}\mathrm{d}V = NT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} > 0\,.$$

2. Die nach außen geleistete Arbeit wird dem Gas entzogen, was zu dessen Abkühlung führt
$$đQ = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V = 0\,.$$
Da beim idealen Gas die Energie nicht vom Volumen abhängt, ist $\mathrm{d}E = C_V\mathrm{d}T$
$$-A_{23} = \int\limits_{V_2}^{V_3} p\mathrm{d}V = \int\limits_{T_1}^{T_2} -C_V\mathrm{d}T = -C_V(T_2 - T_1) > 0\,.$$

3. Wie unter 1. finden wir
$$Q_2 = -A_{34} = NT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0\,.$$

4. Wie unter 2. finden wir
$$-A_{41} = -C_V(T_1 - T_2) < 0\,.$$

Die insgesamt nach außen geleistete Arbeit ist
$$-A = -A_{12} - A_{23} - A_{34} - A_{41} = N\left(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}\right)\,.$$
V_1 und V_4, sowie V_2 und V_3 liegen jeweils auf einer Adiabaten. Für diese gilt
$$TV^{æ-1} = \text{const}, \quad æ = C_p/C_V\,.$$
Dies sieht man wie folgt. Wegen $đQ = \mathrm{d}E + p\mathrm{d}V = 0$, d.h.
$$C_V\mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V = -\frac{TN}{V}\mathrm{d}V$$
oder nach Integration:
$$\ln T + \frac{N}{C_V}\ln V = \text{const}\,.$$
Mit $H = E + pV = E + NT$ und $C_p = (\partial H/\partial T)_E$ ist für ideale Gase $C_p - C_V = N$, damit ist $TV^{æ-1} = \text{const}$ gezeigt.
Wir erhalten daher
$$T_1 V_2^{æ-1} = T_2 V_3^{æ-1}$$
$$T_1 V_1^{æ-1} = T_2 V_4^{æ-1}$$
und damit nach Division $V_2/V_1 = V_3/V_4$. Dies gibt
$$-A = N(T_1 - T_2)\ln \frac{V_2}{V_1}$$
oder

$$\boxed{\eta_c = -\frac{A}{Q_1} = \frac{N(T_1 - T_2)\ln V_2/V_1}{NT_1 \ln V_2/V_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}\,.}$$

Wir betrachten jetzt eine weitere Maschine M, von der wir annehmen, daß sie einen größeren Wirkungsgrad η_M als die Carnotmaschine hat. Da die Carnotmaschine reversibel arbeitet, können wir sie auch rückwärts betreiben und M zu ihrem Antrieb benutzen:

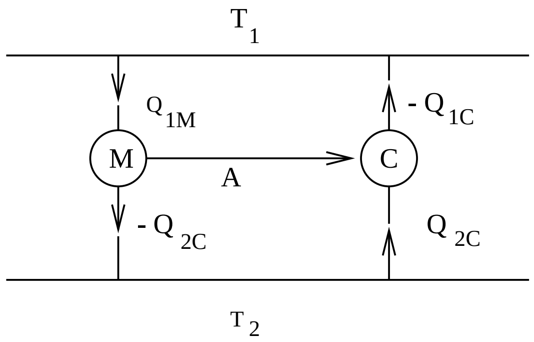


Abbildung 8-5: Eine Carnot–Maschine C wird durch eine Maschine M angetrieben. Vorzeichen: $Q_{1M} > 0$; $\quad Q_{2M} < 0$; $\quad Q_{1C} < 0$; $\quad Q_{2C} > 0$.

Der Wirkungsgrad von M ist laut Annahme

$$\eta_M = \frac{-A}{Q_{1M}} > \frac{A}{Q_{1C}} = \eta_C, \quad Q_{1M} + Q_{1C} = Q_{2M} + Q_{2C}$$

und damit $|Q_{1C}| > Q_{1M}$, d.h. der Nettoeffekt des Prozesses entspricht dem Transfer von Wärme vom unteren in das obere Wärmereservoir.

Betrachtet man das abgeschlossene Gesamtsystem: M + C + die beiden Wärmereservoire, dann würde im Laufe der Zeit ständig Energie vom kälterem zum wärmeren Reservoir übergehen, was im Widerspuch zum von uns in 2.6 gefundenen Resultat steht, daß nämlich die Energie vom Körper höherer Temperatur zu dem mit niederer Temperatur übergeht.

Thermodynamisch läßt sich das so formulieren: **Es existiert kein Prozeß, dessen einziger Effekt darin besteht, daß Wärme aus einem Reservoir bei einer gegebenen Temperatur in ein Reservoir mit einer höheren Temperatur fließt. Dies ist Clausius Version des 2.Hauptsatzes der Thermodynamik.**

Hieraus folgt, daß es keine Maschine gibt, die zwischen zwei Reservoirs mit fester Temperatur arbeitet und höheren Wirkungsgrad als die Carnot–Maschine hat.

Analog könnten wir, $\eta_M > \eta_c$ vorausgesetzt, nur einen Teil der von M geleisteten Arbeit zum Antrieb von C benutzen, der so bemessen ist, daß es keinen Nettowärmetransfer zum T_1–Reservoir gibt. Dann würde unter Entzug von Wärme aus

Rudolf Clausius (1822–1888)

dem T_2–Reservoir Arbeit geleistet, die man z.B. in Form von potentieller mechanischer Energie speichern könnte. Auch dies widerspricht unseren Resultaten von Kapitel 2. Wir können deshalb schlußfolgern:

Es existiert kein thermodynamischer Prozeß, dessen einziger Effekt darin besteht, Wärme aus einem System in Arbeit zu verwandeln. Dies ist **Kelvins Version** des **2.Hauptsatzes**.

Durch Vertauschen von M und C folgt leicht, daß alle Maschinen, die zwei festen Temperaturen arbeiten, den gleichen Wirkungsgrad wie die Carnot–Maschine haben müssen.

Man kann den Carnot–Prozeß daher benutzen, um die Temperaturskala im Rahmen der Thermodynamik zu definieren. Hätten wir T noch nicht definiert, dann wäre

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta_c(T_1, T_2)$$

eine Möglichkeit. Wie wir oben gesehen haben, stimmt diese Definition mit unserer früher benutzten beim idealen Gas überein.

$$\eta_c = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{oder} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0\,.$$

Hieraus kann man die Entropie thermodynamisch definieren. Dazu zerlegen wir einen reversiblen Kreisprozeß in viele Carnotprozesse. Für jeden Carnotzyklus gilt $\sum_i Q_i/T = 0$, geht die Zahl der Zyklen nach Unendlich, dann gilt für die unkompensierten Segmente $\oint đQ/T = 0 \;\rightarrow\; đQ/T = \mathrm{d}S$ ist ein exaktes Differential.

Für einen beliebigen reversiblen Prozeß läßt sich also $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + đA$ schreiben.

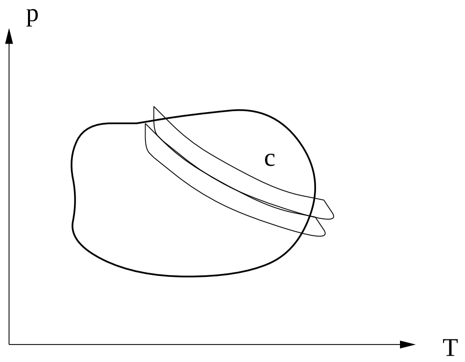


Abbildung 8-6: Ein beliebiger reversibler Prozeß wird in infinitesimale Carnot–Prozesse zerlegt.

8.4 Aufgaben

1. Aufgabe: Dampfdruckkurve

(a) Am Tripelpunkt ist die Steigung der Dampfdruckkurve der festen Phase größer als die der flüssigen Phase (siehe Abb.). Geben Sie eine thermodynamische Begründung dafür an.

(b) Zeigen Sie, daß für die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme Q_L längs der Dampfdruckkurve $p(T)$ gilt:

$$\frac{dQ_L}{dT} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial T}\Big|_p + \frac{dp}{dT}\frac{\partial}{\partial p}\Big|_T \right) Q_L = \Delta C_p + \frac{Q_L}{T} - Q_L \frac{\Delta(\alpha_p V)}{\Delta V},$$

wobei $\Delta(\ldots)$ den Sprung der betreffenden Größe an der Dampfdruckkurve bezeichnet und $\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

(c) Wie vereinfacht sich $\frac{dQ_L}{dT}$, wenn die Gasphase durch ein ideales Gas approximiert werden kann und das spezifische Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem des Gases vernachlässigt werden kann?

2. Aufgabe: Inversionskurve

Berechnen Sie den Joule-Thomson Koeffizient $(\partial T/\partial P)_H$ für ein verdünntes van der Waals Gas bis in zweiter Ordnung von Nb/V ($\ll 1$) und Na/VRT ($\ll 1$). Ermitteln Sie außerdem die Druckabhängigkeit der Temperatur T_i, bei der der Joule-Thomson Koeffizient verschwindet (Inversionskurve $T_i(p)$).

3. Aufgabe: Otto-Prozeß

Als Näherung für einen Otto–Motor kann der folgende Kreisprozeß betrachtet werden: adiabatische Kompression des gasförmigen Brennstoff–Luft–Gemisches, isochore Erwärmung (Zündung und Verbrennung ohne Volumenänderung, Kompressionsvolumen V_k), adiabatische Expansion und isochore Abkühlung (Auspuffschritt mit anschließendem Ansaugen, Volumen $V_k + V_h$ (V_h Hubvolumen)).

(a) Wie sieht dieser Prozeß im (S,V)–Diagramm aus? Man skizziere den Prozeß außerdem im (P,V)–Diagramm.

(b) Das Arbeitsgas sei näherungsweise als ideals Gas betrachtet. Bestimmen Sie dafür die übertragene Wärme und die geleistete Arbeit bei den vier Schritten (als Funktion der Temperatur an den vier Eckpunkten).

(c) Man zeige, daß der Wirkungsgrad durch $\eta = 1 - \varepsilon^{\gamma-1}$ gegeben ist, wobei $\gamma = C_P/C_V$ und $\varepsilon = V_k/(V_k + V_h)$ (Verdichtungsverhältnis) sind.

4. Aufgabe: Adiabatische Entmagnetisierung

Eine paramagnetische Substanz habe die Zustandsgleichung $M(T,H) = CVH/T$ (Curie-Gesetz). Dabei ist M die Gesamtmagnetiesierung, H das homogene äußere magnetische Feld, C die Curie-Konstante und V das Volumen. Die Wärmekapazität bei konstantem H beträgt $C_H = (\partial E/\partial T)_H = aT^3$, wobei $a > 0$ konstant sei. Die freie Energie $F(T,H)$ ist gegeben durch $dF = -SdT - MdH$.

(a) Berechnen Sie die Änderung der Entropie, wenn bei konstanter Temperatur T_1 das Magnetfeld auf H_1 erhöht wird.

(b) Wie ändert sich die Temperatur, wenn nun das Magnetfeld adiabatisch von H_1 auf null zurückgeführt wird?

44. Aufgabe: Paramagnetischer Carnot-Prozeß

Eine paramagnetische Substanz habe wie zuvor die Zustandsgleichung $M(T,H) = CVH/T$ (Curie-Gesetz). Nun sei jedoch die Wärmekapazität $C_M = T(\partial S/\partial T)_M \neq 0$ konstant. Es soll eine Carnot-Maschine zwischen zwei Reservoiren mit den Temperaturen $T_1 > T_2$ realisiert werden.

(a) Man berechne die Entropie $S(T,M)$. (Hinweis: $(\partial S/\partial M)_T = -(\partial H/\partial T)_M$. Beweis?).

(b) Man gebe die Isothermen $H(M)|_T$ und die Isentropen $H(M)|_S$ an und skizziere den entsprechenden Carnot-Prozeß im (H,M)-Diagramm.

(c) Wie groß ist die Arbeitsleistung für die vier Teilprozesse in diesem Zyklus? Wie groß ist der Wirkungsgrad?

Kapitel 9

Theorie der Phasenübergänge

In den Kapiteln 6 und 7 haben wir bereits drei Beispiele für Phasenübergänge kennengelernt:

(i) die Bosekondensation in idealen Bosesystemen (Kapitel 6.4),

(ii) den Übergang zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase eines schwach wechselwirkenden klassischen Systems (Kapitel 7.1), der genähert durch die van–der–Waalssche Zustandsgleichung beschrieben wird (Kapitel 5.5),

(iii) und den Übergang zwischen der paramagnetischen und der ferromagnetischen Phase in einem Ising–Magnetikum, den wir approximativ im Rahmen der Molekularfeldtheorie (Kapitel 7.2) sowie der Migdal–Kadanoff–Renormierungsgruppe (Kapitel 7.3) beschrieben haben.

In diesem Kapitel wollen wir uns etwas systematischer mit der Theorie der Phasenübergänge, einem zentralen Anliegen der statistischen Physik, beschäftigen.
Dabei wollen wir zunächst klassische Systeme betrachten, da

(i) diese in vielen Fällen Phasenübergängen auch in quantenmechanischen Systemen adäquat beschreiben.

(ii) sich für solche Systeme die theoretischen Methoden übersichtlicher darstellen lassen. Im 2. Teil der Vorlesung werden wir dann diese auf quantenmechanische Probleme erweitern.

Zunächst werden wir verschiedene klassische Spinmodelle und deren Bezug zum Landau–Ginzburg–Wilson–Modell herstellen.

9.1 Klassische Spinmodelle

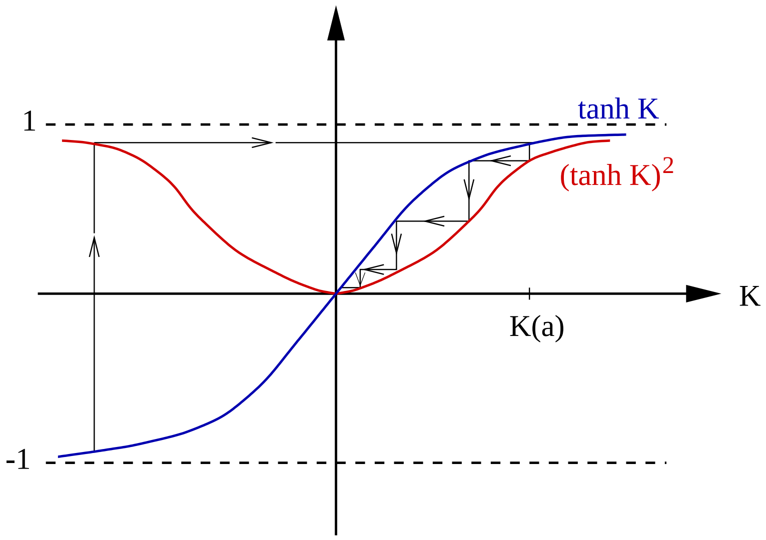
9.1.1 Das Lenz–Ising–Modell

Dieses hatten wir schon in Kapitel 7.2 eingeführt.

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i H_i S_i \,.$$

In Kapitel 7.2 hatten wir aus einem plausiblen Domänenwand–Argument gesehen, daß in einer Dimension dieses Modell bei kurzreichweitiger Wechselwirkung, z.B. $J_{ij} = \begin{cases} J\ , i,j\ n.N. \\ 0\ , \text{sonst} \end{cases}$, keinen Phasenübergang zeigt. Man sieht dies auch an der Renormierungsgruppen–Rekursionsbeziehung (7.5) die wir im Rahmen der Migdal–Kadanoff–Methode hergeleitet hatten, und die in $d = 1$ exakt ist, da hier keine Näherung vorgenommen wird ($d = \alpha = 1$)

$$K(b\tilde{a}) = \operatorname{arctanh}\Big[\tanh K(\tilde{a})\Big]^b, \quad K = J/T\,,\ b = 2.$$



Diese Rekursionsbeziehung hat nur einen Fixpunkt $K^* = 0$, d.h. $T^* = \infty$, wie man leicht graphisch sieht, d.h. es existiert nur die paramagnetische Phase. Man kann aus der in Kapitel 7.3 eingeführten Konstanten $c = \frac{1}{2}\ln\big[4\cosh 2K(ba)\big]$ durch Aufsummation über alle Skalen die freie Energie der Ising–Kette berechnen.

Daß die Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung entscheidend für die Abwesenheit des Phasenübergangs ist, sieht man an folgendem , **exakt lösbaren** Modell mit **unendlicher Reichweite** der **Wechselwirkung**:

$$J_{ij} = \frac{J}{N} \quad \forall i,j\,, \quad H_i = H\,.$$

Der Faktor $\frac{1}{N}$ sichert die Extensivität der Energie. Zur Lösung benutzt man die Identität

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\mathcal{H}}{T}} &= e^{\frac{J}{2NT}\sum_{i,j} S_i S_j + \frac{H}{T}\sum_i S_i} \\ &= \left(\frac{N}{2\pi TJ}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\lambda\, e^{-\left[\frac{N\lambda^2}{2TJ} - \sum_i \left(\frac{\lambda}{T} + \frac{H}{T}\right) S_i\right]} . \end{aligned} \tag{9.1}$$

Bringen wir die linke Seite nach rechts, ergibt sich tatsächlich

$$\left(\frac{N}{2\pi TJ}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\lambda\, e^{-\frac{N}{2TJ}\left(\lambda - \frac{J}{N}\sum_i S_i\right)^2} = \left(\frac{N}{2\pi TJ}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\lambda'\, e^{-\frac{N}{2TJ}\lambda'^2} = 1 .$$

Wir können jetzt die Zustandssumme unter Ausnutzung von (9.1) auswerten:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{S_i=\pm 1\}} e^{-\frac{1}{T}\mathcal{H}} = \left(\frac{N}{2\pi TJ}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\lambda\, e^{-\frac{N\lambda^2}{2TJ}} \left[2\cosh\left(\frac{\lambda + H}{T}\right)\right]^N \\ &= \left(\frac{N}{2\pi TJ}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\lambda\, e^{-\frac{N\lambda^2}{2TJ} + N\ln\left(2\cosh\left(\frac{\lambda+H}{T}\right)\right)} \equiv \left(\frac{N}{2\pi TJ}\right)^{1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{A(\lambda)}\, \mathrm{d}\lambda . \end{aligned}$$

Da der Integrand als ein Produkt eines mit λ stark abfallenden und eines mit λ stark ansteigenden Faktors ein scharfes Maximum besitzt ($N \to \infty$), können wir die Sattelpunktmethode benutzen. Der Sattelpunkt $\bar{\lambda}$ des Exponenten $A(\lambda)$ genügt der Gleichung

$$\frac{\partial A}{\partial \lambda} = 0 , \text{ d.h } \quad \frac{\bar{\lambda}}{J} = \tanh\left(\frac{\bar{\lambda} + H}{T}\right) . \tag{9.2}$$

Wir entwickeln nun $A(\lambda)$ um $\bar{\lambda}$

$$A(\lambda) = A(\bar{\lambda}) + \frac{1}{2} A''(\bar{\lambda})(\lambda - \bar{\lambda})^2 + O\Big((\lambda - \bar{\lambda})^3\Big)$$

mit

$$A''(\bar{\lambda}) = -\frac{N}{JT}\left(1 - \frac{J}{T}\cosh^{-2}\left(\frac{\bar{\lambda} + H}{T}\right)\right) \equiv -\frac{N}{JT} a''(\bar{\lambda})$$

und integrieren jetzt über $\delta\lambda = \lambda - \bar{\lambda}$. Dies ergibt für die Zustandssumme

$$Z = \left(\frac{N}{2\pi TJ}\right)^{1/2} e^{A(\bar{\lambda})} \left(\frac{2\pi}{|A''(\bar{\lambda})|}\right)^{1/2} = \left|a''(\bar{\lambda})\right|^{-1/2} e^{A(\bar{\lambda})}$$

und für die magnetische freie Enthalpie

$$G(T, H) = -T\ln Z = -TA(\bar{\lambda}) + \frac{T}{2}\ln\left|a''(\bar{\lambda})\right| + O(N^{-1/2}) .$$

Der Integrationsbereich, der einen Beitrag von $O(1)$ zu Z gibt, ist von der Ordnung $\delta\lambda^2 = (\lambda - \bar{\lambda})^2 = O(\frac{1}{|A''|} = \frac{JT}{N}\frac{1}{|a''|})$, d.h. $\delta\lambda = O(\frac{1}{\sqrt{N}})$. Daher sind die Korrekturfaktoren in höherer Ordnung in $\delta\lambda$ in Z von der Ordnung $\exp(NN^{-n/2})$. Im thermodynamischen Limes $N \to \infty$ kann man daher in G alle Terme, mit Ausnahme des Sattelpunktebeitrags $A(\bar{\lambda})$ vernachlässigen.

Nun gilt für die Magnetisierung

$$m = \langle S_i \rangle = -\frac{1}{N}\frac{\partial G}{\partial H} = \frac{T}{N}\left[\frac{\partial A}{\partial H} + \frac{\partial A}{\partial \bar{\lambda}}\frac{\partial \bar{\lambda}}{\partial H}\right] = \frac{T}{N}\tanh\left(\frac{\bar{\lambda}+H}{T}\right)\frac{N}{T}$$

und damit mit Gleichung (9.2)

$$m = \frac{\bar{\lambda}}{J} = \tanh\frac{\bar{\lambda}+H}{T} = \tanh\frac{Jm+H}{T}\,.$$

Dies ist aber die **in Molekularfeldnäherung gewonnenen Gleichung** (7.3), wenn wir T_c mit J identifizieren, d.h. die Molekularfeldnäherung wird im Grenzfall unendlicher Reichweite der Wechselwirkung exakt. In der Theorie der Spingläser spielt eine Variation dieses Modells, bei der $J_{ij} = \pm 1/N$ ist, eine zentrale Rolle. Anwendungen des Ising–Modells sind (u.a.)

(i) **magnetische Systeme mit starker Kristallfeldanisotropie:**

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\hat{\mathbf{S}}_i\hat{\mathbf{S}}_j - \Delta\sum_i\left(\hat{S}_{i,x}^2 + \hat{S}_{i,y}^2 + (1+\lambda)\hat{S}_{i,z}^2\right)$$

Kristallfeldanisotropie, relativistischen Ursprungs, $O(\frac{e^2}{\hbar c})$

$$\Delta > 0\,, \quad \begin{array}{l}\lambda > 0 : z - \text{Komponente energetisch bevorzugt}\\ \lambda < 0 : x, y - \text{Komponente energetisch bevorzugt}\,.\end{array}$$

Die Kristallfeldanisotropie resultiert aus der (relativistischen) Spin–Bahn und der Spin–Spin–Wechselwirkung. Die Eigenfunktionen des Hamiltonians sind Eigenfunktionen des Operators der Drehung um die z–Achse sowie der Transformation $z \to -z$.

(ii) **binäre Legierungen:**

Beispiel: β–Messung, CuZn, kubisch raumzentriertes Gitter

$T > T_c$ stochastische Verteilung von Cu, Zn auf den Untergittern

$T < T_c \simeq 465^o$C CsCl–Struktur

$$\begin{aligned}\text{Cu}: &\quad \hat{=} \quad S_i = 1\\ \text{Zn}: &\quad \hat{=} \quad S_i = -1\end{aligned}$$

Die Kopplungskonstanten sind ferromagnetisch ($J_{ij} > 0$) innerhalb der Untergitter A,B und antiferromagnetisch ($J_{ij} < 0$) zwischen den Untergittern.

(iii) **Gittergase:**

Betrachte hierzu das großkanonische Ensemble und teile das System in kleine Volumina ein, die etwa die Größe der Gasatome haben. Falls Zelle durch

Schwerpunkt des Atoms:

$$\begin{aligned} \text{besetzt} \quad &\to \quad n_i = \frac{1}{2}(S_i+1) = 1 \quad \text{d.h} \quad S_i = 1 \\ \text{unbesetzt} \quad &\to \quad n_i = \frac{1}{2}(S_i+1) = 0 \quad \text{d.h} \quad S_i = -1 \end{aligned}$$

d.h., wir nehmen an, daß nicht mehr als ein Atom pro Zelle zugelassen ist: die Wechselwirkung zwischen Atomen in einer Zelle ist unendlich groß und repulsiv. Die Lennard–Jones–Wechselwirkung kann dann grob durch $J_{ij} = \begin{cases} -2J & i,j \text{ n.N.} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$ angenähert werden.

Im großkanonischen Ensemble ist die Zustandssumme des Gittergases durch (die Impulse integrieren wir in der bekannten Weise aus)

$$Z_{\mathrm{gk}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_{\{n_j\}}{}' e^{\frac{2J}{T}\sum_{<i,j>} n_i n_j}$$

gegeben. $\sum'$: Summation unter der Nebenbedingung $\sum_i n_i = N$.

$$Z_{gk} = \sum_{\{n_j\}} e^{\frac{2J}{T}\sum_{<i,j>} n_i n_j + \frac{\mu}{T}\sum_i n_i} = \sum_{\{S_i\}} e^{\frac{2J}{T}\sum_{<i,j>} S_i S_j + \sum_i \frac{1}{T}(\frac{\mu}{2}+zJ)S_i + c},$$

$n_i n_j = (1/4)S_i S_j + (1/2)S_i + (1/2)S_j + 1$. Damit ist das Gittergas auf ein Isingmodell im Feld $-H = -(\mu/2) - zJ$ abgebildet worden.

9.1.2 Das s–Zustands–Pottsmodell

Das Pottsmodell ist eine Erweiterung des Ising–Modells von zwei auf s **Zustände**: Jedem Gitterpunkt i wird ein Freiheitsgrad zugeordnet, der s Zustände $\alpha_i = 1, \ldots, s$ einnehmen kann. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Gitterpunkten i, j ist – J_{ij}, falls beide Freiheitsgrade im gleichen Zustand sind, sonst sei die Energie Null

$$\mathcal{H}_p = -\sum_{i,j} J_{ij}\delta_{\alpha_i,\alpha_j} - \sum_i H_i \delta_{\alpha_i,1} + \text{const}\,.$$

Eine interessante Anwendung des Potts–Modells ergibt sich im Limes $s \to 1$, der den **Perkolationsübergang** beschreibt, ein ähnlicher Übergang wird durch den Limes $s \to 0$ beschreiben.

Das Pottsmodell hat zahlreiche Anwendungen in der Festkörperphysik, spielt aber auch als einfache Erweiterung des Ising–Modells eine Rolle als Test–Modells für Näherungsverfahren.

Wir betrachten jetzt die **MFA für das Pottsmodell** indem wir wieder J_{ij} durch $J/N\ \forall i,j$ ersetzen, d.h.

$$\mathcal{H}_p^{\mathrm{MFA}} = -\frac{J}{N}\sum_{i,j}\delta_{\alpha_i,\alpha_j} - H\sum_i \frac{s\delta_{\alpha_i,1} - 1}{s-1}\,.$$

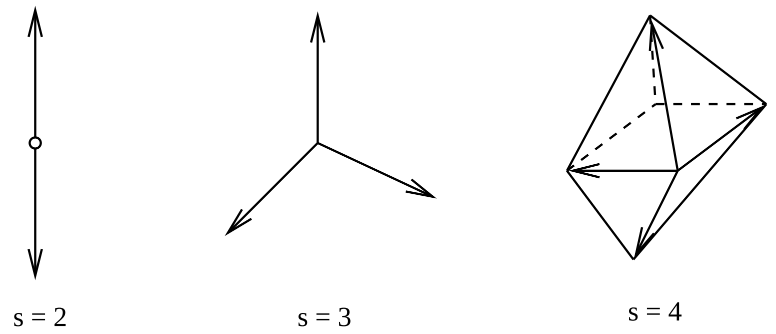


Abbildung 9-1: $s = 3$ Anwendung: diagonales magnetisches Feld in einem kubischen Ferromagnetikum: DyAl_2

Die Parameter sind hier so gewählt, daß sich für $s = 2$ der Anschluß an die Resultate für das Isingmodell (9.1.1) ergibt. Da jeder Potts–"Spin" mit jedem anderen wechselwirkt, wird die Energie eines Zustands des Gesamtsystems vollständig durch die Besetzungszahlen N_α der Zustände $\alpha = 1, \ldots, s$ beschrieben ($N_\alpha = x_\alpha N$):
Damit wird

$$-\frac{J}{N}\sum_{i,j}\delta_{\alpha_i\alpha_j} = -\frac{J}{N}\sum_\alpha N_\alpha(N_\alpha - 1)$$

und

$$Z = \sum_{\{\alpha_i\}} e^{-\frac{\mathcal{H}_p^{\mathrm{MFA}}}{T}} = \sum_{\{N_\alpha\}} \frac{N!}{N_1!N_2!\ldots N_s!}\,\delta_{N_1+N_2+\ldots+N_s,N}\, e^{\frac{J}{TN}\sum\limits_{\alpha=1}^{s} N_\alpha(N_\alpha-1)+\frac{H}{T}\frac{sN_1-N}{s-1}}\,.$$

Der Vorfaktor gibt die Zahl der Spin–Konfigurationen mit gleichem $\{N_\alpha\}$ an. Unter Verwendung der Stirlingschen Formel $N! \approx (N/e)^N$ läßt sich dieser im Limes großer N als $\prod\limits_{\alpha=1}^{s}\left(\frac{N}{N_\alpha}\right)^{N_\alpha} = \prod\limits_\alpha x_\alpha^{-N_\alpha} = \exp\left(-N\sum_\alpha x_\alpha \ln x_\alpha\right)$ schreiben. Da die relativen Besetzungszahlen $x_\alpha = N_\alpha/N$ sehr eng liegen ($\Delta x_\alpha = \frac{1}{N} \to 0$ für $N \to \infty$), kann man von der Summation über die x_α zur Integration übergehen:

$$Z = N^s \int\limits_0^1 \cdots \int\limits_0^1 \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\ldots\mathrm{d}x_s\, e^{-\mathcal{G}(T,H,\{x_\alpha\})/T}\,\delta(x_1 + x_2 + \cdots + x_s - 1)\,,$$

mit

$$\mathcal{G}(T,H,\{x_\alpha\}) = -JN\sum_{\alpha=1}^{s} x_\alpha(x_\alpha - 1/N) + \sum_{\alpha=1}^{s} TNx_\alpha \ln x_\alpha - HN\frac{sx_1 - 1}{s-1}\,.$$

Da die einzelnen Faktoren in $\exp(-\mathcal{G}/T)$ im Limes $N \to \infty$ exponentiell groß bzw. klein werden, kann man wieder die Sattelpunktsnäherung verwenden, die im Limes $N \to \infty$ **exakt** wird. Zum Auffinden der wahren freien magnetischen Enthalpie muss man daher $\mathcal{G}$ bezüglich der x_α minimieren. Hierzu machen wir den **Ansatz**, der die Symmetrie unter den $x_2, \ldots, x_s$ berücksichtigt und die Bedingung $\sum_\alpha x_\alpha = 1$

erfüllt:

$$
\begin{aligned}
\bar{x}_1 &= \frac{1}{s}\Big(1+(s-1)\bar{x}\Big)\,, \quad 0 \le x \le 1 \quad \sum_\alpha x_\alpha = 1 \\
\bar{x}_\alpha &= \frac{1}{s}(1-\bar{x}) \quad (\alpha = 2,\dots,s) \\
G(T,H) &= -T\ln Z \approx \mathcal{G}(T,H,\{\bar{x}_\alpha\})\,,
\end{aligned}
$$

wobei $\bar{x}_\alpha$ aus der Minimusbedingung für $\mathcal{G}$, $\partial\mathcal{G}/\partial x_\alpha = 0$ folgt. Es gilt nun

$$
m = -\frac{1}{N}\frac{\partial G}{\partial H} = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial H} + \frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\bar{x}}\frac{\partial\bar{x}}{\partial H}\right) = \frac{1+(s-1)\bar{x}-1}{s-1} = \bar{x}\,.
$$

Dies ergibt mit der Abkürzung $T_c = 2J/s$ und für $x \ll 1$ (nach Einsetzen der Lösungen $\bar{x}_\alpha$ in $\mathcal{G}$, wir lassen von nun an den Querstrich derKürze halber weg):

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{TN}\mathcal{G}(T,H,x) &= \frac{1}{s}\Big(1+(s-1)x\Big)\ln\big(1+(s-1)x\big) + \frac{(s-1)}{s}(1-x)\ln(1-x) - \frac{s-1}{s}\frac{J}{T}x^2 \\
&\approx (s-1)\left\{\frac{1}{2}\Big(1-\frac{T_c}{T}\Big)x^2 - \frac{1}{6}(s-2)x^3 + \frac{1}{12}(s^2-3s+3)x^4 + \cdots\right\} - \frac{H}{T}x\,.
\end{aligned}
$$

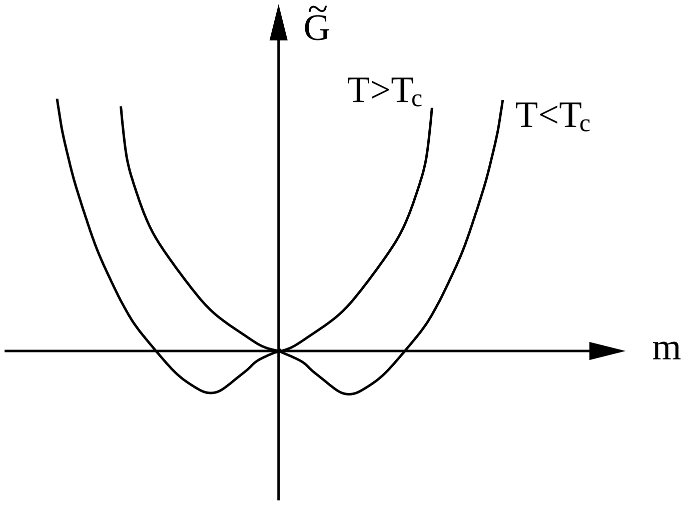
Aus der Minimumsbedingung für $\mathcal{G}$, $\partial\mathcal{G}/\partial x = 0$ folgt für $x = m$ die Zustandsgleichung

$$
\left(1-\frac{T_c}{T}\right)m - \frac{1}{2}(s-2)m^2 + \frac{1}{3}(s^2-3s+3)m^3 = \frac{1}{(s-1)}\frac{H}{T}\,.
$$

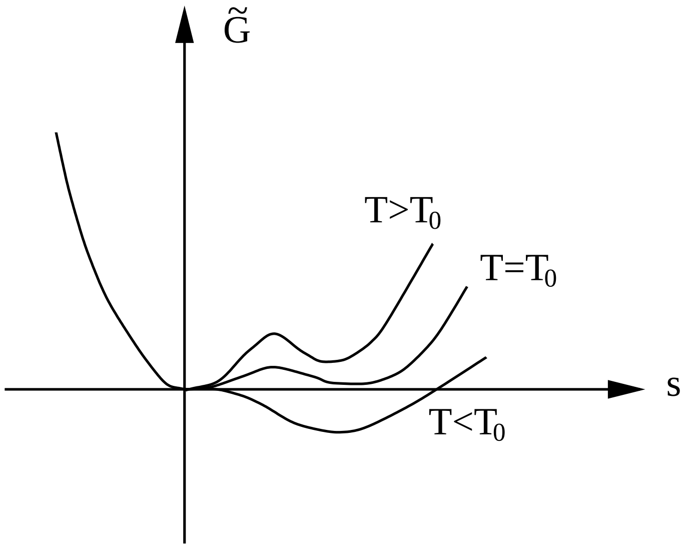
Für $s = 2$ folgt hieraus die bekannte MFA–Gleichung für das Ising–Modell (7.3)

$$
\left(1-\frac{T_c}{T}\right)m + \frac{1}{3}m^3 = \frac{H}{T} = h\,,
$$

die für $h = 0$ einen kontinuierlichen Phasenübergang liefert.



Für $s \geq 3$ verschwindet allerdings der kubische Term in x nicht, der Phasenübergang wird diskontinuierlich und tritt bei T_0 ein. Es gilt $J/T_0 = \frac{s-1}{s-2} \ln(s-1)$, d.h. $T_c/T_0 = \frac{2(s-1)}{s(s-2)} \ln(s-1)$. Bei $T = T_0$ springt m von Null auf $m_c = \frac{s-2}{s-1}$. Geht man über die MFA hinaus, dann hat das schematische Phasendiagramm die Form (die MFA ist nur in Dimensionen $d \geq d_c(s)$ korrekt)



9.1.3 Das klassische Heisenberg–Modell

$\mathbf{S} = (S_\alpha, \alpha = 1, \ldots, n)$ sei ein klassischer Spin mit $\mathbf{S}^2 = 1$.

$$\mathcal{H}_H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \sum_i \mathbf{H}_i \mathbf{S}_i \,.$$

Wichtige Spezialfälle sind das planare Rotator– oder XY–Modell ($n = 2$), das eigentliche Heisenberg–Modell ($n = 3$), sowie das sogenannte **sphärische Modell**, das durch den Limes $n \to \infty$ beschrieben wird und **exakt** behandelbar ist (s. Berlin und Kac 1952).

Man kann zum Heisenberg–Modell noch Anisotropie–Terme hinzunehmen, die von der Form $\mathcal{H}_A = \sum_i V(S_{i,\alpha})$ sind, z.B. im Falle kubischer Anisotropie sind dies

$$\mathcal{H}_{A,\text{kub}} = \sum_{i,\alpha} v S_{i,\alpha}^4 .$$

Je nach dem Vorzeichen von v werden die kubischen Achsen ($v < 0$) oder die Raumdiagonalen im Spinraum ($v > 0$) bevorzugt. Im Falle $n = 2$ kann man $S_x = \cos\phi,\ S_y = \sin\phi$ schreiben, dann wird ($H_i = H\cos\alpha_i$)

$$\mathcal{H}_{\text{XY}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\cos(\phi_i - \phi_j) - \sum_i H\cos(\phi_i - \alpha_i) .$$

Anisotropie–Terme bekommen die Form $-\sum_i v\cos p\phi_i$. Im Limes $v \to \infty$ geht das Modell in das sogenannte Clock(Uhr-)-Modell über, ϕ_i nimmt nur Werte $(2\pi/p)n_i$ an und $\mathcal{H}_{\text{XY}}$ geht in

$$\mathcal{H}_{\text{Clock}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\cos\frac{2\pi(n_i - n_j)}{p} - \sum_i H\cos(\frac{2\pi}{p}n_i - \alpha_i)$$

über.

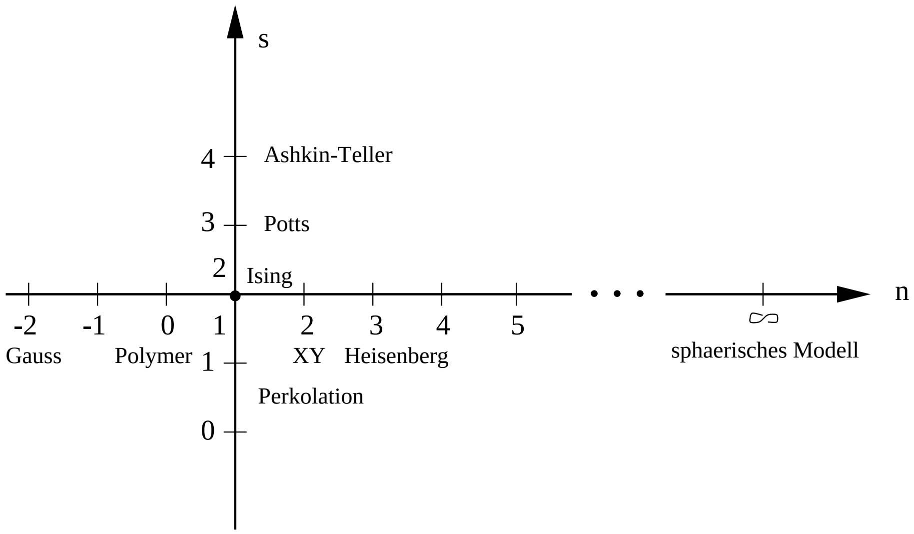


Abbildung 9-2: Ashkin-Teller ($s = 4; n = 1$), Potts ($s = 3; n = 1$), Ising ($s = 2; n = 1$), Gauß ($s = 2; n = -2$), Polymer ($s = 2; n = 0$), XY ($s = 2; n = 2$), Heisenberg ($s = 2; n = 3$), Perkolation ($s = 0, 1; n = 1$), sphärisches Modell ($s = 2, n = \infty$).

9.2 Das Ginzburg–Landau–Modell

Wir haben in dieser Vorlesung bisher die Phasenübergänge im idealen Bose–Gas, dem van–der–Waals–Gas und dem (Ising–)Magneten untersucht.

Tatsächlich existiert in der Natur eine große Zahl von Phasenübergängen, die sich alle durch das Auftreten eines die Ordnung charakterisierenden n–komponentigen Parameters $\boldsymbol{\psi} = (\psi_1, \ldots, \psi_n)$ beschreiben lassen. Beispiel für diesen Ordnungsparameter $\boldsymbol{\psi}$ und sein konjugiertes Feld $\mathbf{h}$ finden Sie in der angeführten Tabelle.

Wir wollen jetzt ein phänomenologisches Modell zur Beschreibung von Phasenübergängen einführen, das ursprünglich von Landau stammt und in seiner Deutung von Ginzburg erweitert worden ist. Da das Modell ein phänomenologisches ist und die Existenz eines Phasenübergangs bereits voraussetzt, bedarf es keiner Herleitung, obwohl es sich aus verschiedenen mikroskopischen Modellen ableiten lässt. Wir geben hier eine plausible Herleitung an.

Wir beginnen mit einem Gitter, auf dessen Plätzen $i = 1, \ldots, N$ die klassische Variable $\boldsymbol{\psi}_i$ definiert ist, die die lokale Ordnung beschreibt (welche Ordnung sagt die Tabelle). Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Gitterplätzen sei wieder durch $\mathcal{H}_0 = -c \sum\limits_{<i,j>} \boldsymbol{\psi}_i \boldsymbol{\psi}_j a^{d-2}$ gegeben. Für $c > 0$ wird $\mathcal{H}_0$ die Parallelstellung der Variablen $\boldsymbol{\psi}_i$ und damit die Ordnung favorisieren. Die Zustandssumme lässt sich dann in der Form

$$Z = \prod_{i=1}^{N} \left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\boldsymbol{\psi}_i \, p(\boldsymbol{\psi}_i) \right) e^{-\mathcal{H}_0/T}$$

schreiben. Wir reproduzieren das n–komponentige Heisenberg–Modell, wenn wir $p(\boldsymbol{\psi}_i) = \delta(\boldsymbol{\psi}_i^2 - 1)$ setzen. Statt dessen betrachten wir jetzt ein soft–Spin–Modell, in dem wir für $p(\boldsymbol{\psi}_i)$

$$p(\boldsymbol{\psi}_i) = C e^{-\alpha^2(\boldsymbol{\psi}_i^2 - 1)^2 - \boldsymbol{\psi}_i^2} \tag{9.3}$$

wählen (die Konstante C ergibt sich aus der Normierungsbedingung). Im Limes $\alpha \to \infty$ erhalten wir wieder das klassische Heisenberg–Modell mit der Nebenbedingung $\boldsymbol{\psi}_i^2 = 1$. Für $\alpha = 0$ erhält man das sogenannte Gaußsche Modell.

Wir können jetzt die Zustandssumme in der Form

$$Z = \prod_{i=1}^{N} (C \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\psi_i C) e^{-\mathcal{H}/T}$$

mit

$$\mathcal{H} = \frac{c}{2} \sum_{<i,j>} a^{d-2} (\boldsymbol{\psi}_i - \boldsymbol{\psi}_j)^2 + \sum_i \left[\alpha^2 T (\boldsymbol{\psi}_i^4 - 2\boldsymbol{\psi}_i^2 + 1) + T\boldsymbol{\psi}_i^2 - cz \sum_i \boldsymbol{\psi}_i^2 a^{d-2} \right] \tag{9.4}$$

schreiben. Sind die Differenzen zwischen die $\boldsymbol{\psi}_i$ auf benachbarten Gitterplätzen klein, können wir, ähnlich wie in der Elastizitätstheorie, zu einer Kontinuumsbe-

Phasen	**Systeme**	Ψ	h
gasförmig/flüssig	Flüssigkeiten/Gase	$\rho_{\text{fl}} - \rho_c\,,\ \rho_{\text{g}} - \rho_c$ (ρ_c Dichte an T_c, p_c)	μ
flüssig/flüssig	binäre Mischung	$C_A - C_C\,,\ C_B - C_C$ (C_C Konzentr. am krit. Punkt)	$\mu_A - \mu_B$
magnetisch geordnet	Ferro–,Ferri–, Antiferromagnetika	$\mathbf{m} = \langle \mathbf{S} \rangle$ $\mathbf{n} = \langle S_A \rangle - \langle S_B \rangle$, A, B Untergitter	$\mathbf{H}$ (“staggered” field)
strukturell geordnet	(Anti–)Ferroelektrika	Polarisation $\mathbf{P} = \sum_{\text{EZ}} e_i \langle \mathbf{u}_i \rangle$	$\mathbf{E}$
	Ferroelastika	Deformationstensor $\langle \mathbf{u}_{\alpha\beta} \rangle$	$\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta}$
	distortiv geordnete System $\vdots$ binäre Legierung	z.B. Drehwinkel $\langle \alpha \rangle$ $\vdots$ $\langle N_A^{(1)} \rangle - \langle N_A^{(2)} \rangle$	– $\vdots$ –
flüssig–nematisch	Flüssigkristalle ($\exists$ weitere Phasen: smectisch A, C cholesterinisch etc.)	$Q_{\alpha\beta} = \langle Q((n_\alpha n_\beta) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) \rangle$ $\mathbf{n}$: Frank–Direktor (Einheitsvektor $\parallel$ Orientierung des Molekuls)	
Gas/Kondensat	ideales Bosegas Suprafüssigkeit Supraleitung	$\eta = \left(\frac{\langle N_0 \rangle}{N} \right)^{1/2} e^{i\phi}$ Kondensat–wellenfunktion $\langle \hat{\Psi} \rangle$ Gapparameter Δ (komplex)	– – –

schreibung übergehen

$$\psi_i \to \psi(\mathbf{x})\,, \quad \sum_i \to \frac{1}{a^d}\int \mathrm{d}^d\mathbf{x}\,, \quad \frac{1}{a}(\boldsymbol{\psi}_i - \boldsymbol{\psi}_j) \to \partial_\alpha \boldsymbol{\psi}\,.$$

$\boldsymbol{\psi}(\mathbf{x})$ kann als räumlicher Mittelwert der $\boldsymbol{\psi}_i$ in einem Gebiet der linearen Ausdehnung δ betrachtet werden. Auf dieser Weise erhalten wir den Landau–Ginzburg Hamiltonian

$$\mathcal{H}_L = \int \mathrm{d}^d\mathbf{x} \Big\{ r(T)\boldsymbol{\psi}^2 + \frac{u}{2}(\boldsymbol{\psi}^2)^2 + c(\partial_\alpha\boldsymbol{\psi})^2 - \mathbf{h}(\mathbf{x})\boldsymbol{\psi}(\mathbf{x}) \Big\} \tag{9.5}$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{u}{2} &= \frac{1}{a^d}\alpha^2 T \\ r(T) &= \frac{1}{a^d}\left\{T(1-2\alpha^2) - a^{d-2}cz\right\} = r'(T-T_c)\,. \end{aligned}$$

Um die Notation einfach zu halten, werden wir im Folgenden meist den Fall einer Komponente ($n = 1$) betrachten und den Fall $n > 1$ nur dann erwähnen, wenn er zu veränderten Resultaten führt.

Landau (1937) hatte ursprünglich $\mathcal{H}_L$ als thermodynamisches Potential postuliert, welches noch vom unbekannten Parameter ψ abhängt. Aus der Minimumsbedingung für $\mathcal{H}_L$ (d.h. der Sattelpunktsgleichung) wird $\psi = \bar{\psi}(T,h)$ bestimmt. Das eigentliche thermodynamische Potential ergibt sich dann aus $G(T,h) = \mathcal{H}_L(T,h,\bar{\psi})$.

vFür $h \equiv 0$ ergibt sich aus der Sattelpunktsbedingung $\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\psi(\mathbf{x})} = 0$

$$\bar{\psi} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \left(\frac{-r}{u}\right)^{1/2} & T < T_c \end{cases}$$

d.h. wir finden einen Phasenübergang zwischen einer Phase mit $\psi = 0$ für $T > T_c$ und einer Phase mit $\psi^2 > 0$ für $T < T_c$. Aus einem Dimensionsvergleich ergibt sich eine charakteristische Korrelationslänge $\xi = \left(\frac{c}{|r|}\right)^{1/2}$ (siehe Statistik I). Im Allgemeinen kann man auch ψ^3, ψ^6–Terme u.s.w. in $\mathcal{H}_L$ aufnehmen und bekommt dann gegebenfalls diskontinuierliche Phasenübergänge wie beim $s \geq 3$ Zustands–Pottsmodell.

Es zeigt sich allerdings, daß die Vorhersagen, die sich mit der Sattelpunktsapproximation aus $\mathcal{H}_L$ ableiten lassen, in der Nähe von kontinuierlichen Phasenübergängen *nicht* mit den Experimenten übereinstimmen. Dies signalisiert das Versagen der Landauschen Theorie. Um über diese hinauszugehen, ohne wieder auf mikroskopische Modelle zurückzugreifen, die ja für die Beispiele aus unserer Tabelle ganz verschieden wären, haben Levanyuk (1959) und Ginzburg die Landau–Theorie konzeptuell erweitert und $\mathcal{H}_L(T, \{h(\mathbf{x})\}, \{\psi(\mathbf{x})\})$ als **effektiven Hamiltonoperator** betrachtet. Das thermodynamische Potential

$$G(T,\{h(\mathbf{x})\}) = -T\ln Z = -T\ln\int \mathcal{D}\psi(\mathbf{x})\, e^{-\mathcal{H}_L/T} \tag{9.6}$$

ergibt sich jetzt durch Summationen über alle Zustände $\{\psi(\mathbf{x})\}$, die wir, zunächst symbolisch, als $\int \mathcal{D}\psi(\mathbf{x})$ geschrieben haben. Benutzen wir die diskrete Darstellung (9.4), dann ist $\int \mathcal{D}\psi(\mathbf{x}) \equiv \prod\limits_{i=1}^{N}\int \mathrm{d}\psi_i$. Benutzen wir (9.5), dann ist es zweckmäßig, das Feld $\psi(\mathbf{x})$ über seine Fouriertransformation $\psi_{\mathbf{k}}$ darzustellen. Es gilt

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{L^d}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}\psi_{\mathbf{k}}\,.$$

L^d ist das angenommene Periodizitätsvolumen von $\psi(\mathbf{x})$, d.h. $\psi(\mathbf{x}+L\hat{e}_\alpha) = \psi(\mathbf{x}),\ \alpha = 1,\dots,d$, d.h. $k_\alpha = 2\pi n/L$ mit $n = 0,\pm1,\pm2,\dots$. Aufgrund der atomistischen Struktur aller von uns betrachteten Systeme bricht die Feldbeschreibung auf Skalen $\Delta r \approx \delta$ zusammen. Variationen auf diesen Skalen werden durch $\psi_{\mathbf{k}}$ mit $|\mathbf{k}| \geq \pi/\delta$ beschrieben, wir setzen deshalb diese $\psi_{\mathbf{k}} = 0$. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß $\psi^*_{\mathbf{k}} = \psi_{-\mathbf{k}}$ gilt, wie man aus der Umkehrtransformation

$$\psi_{\mathbf{k}} = \int \mathrm{d}^d x\, e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}\psi(\mathbf{x}) = a_{\mathbf{k}} + ib_{\mathbf{k}}$$

sieht, i.e. $a_{\mathbf{k}} = a_{-\mathbf{k}}$ und $b_{\mathbf{k}} = -b_{-\mathbf{k}}$. Damit folgt

$$\int \mathcal{D}\psi(\mathbf{x}) = {\prod_{\mathbf{k}}}'\int \mathrm{d}\psi_{\mathbf{k}} = {\prod_{\mathbf{k}}}'\mathrm{d}a_{\mathbf{k}}\,\mathrm{d}b_{\mathbf{k}}\,,$$

($a_{\mathbf{k}},\ b_{\mathbf{k}}$ reell), wobei der Strich an $\prod$ bedeutet, daß das Produkt nur über die Hälfte aller $\mathbf{k}$–Vektoren ("$\mathbf{k} > 0$") zu erstrecken ist. Wir setzen jetzt noch die Fouriertransformation in $\mathcal{H}_L$ ein und erhalten

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_L = \frac{1}{L^d}\sum_{\mathbf{k}}\Big(r(T)+c\mathbf{k}^2\Big)\psi_{\mathbf{k}}\psi_{-\mathbf{k}} \quad &+ \quad \frac{u}{2L^{3d}}\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3}\psi_{\mathbf{k}_1}\psi_{\mathbf{k}_2}\psi_{\mathbf{k}_3}\psi_{-\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3}\\ &+ \quad \frac{1}{L^d}\sum_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}h_{-\mathbf{k}}\,,\end{aligned}$$

wobei wir

$$\int \mathrm{d}^d x\, e^{i\mathbf{x}\mathbf{k}} = L^d\delta_{\mathbf{k},\mathbf{0}}$$

benutzt haben. Wenn nötig kann man noch zu reellen Größen übergehen, i.e. $\psi_{\mathbf{k}}\psi_{-\mathbf{k}} = a^2_{\mathbf{k}} + b^2_{\mathbf{k}}$. $2\pi n = k_\alpha L$ läuft über L/δ Werte und $\mathbf{k}$ hiermit über $N = (L/\delta)^d$ verschiedene $\mathbf{k}$–Vektoren. Im Limes $L \to \infty$ wird der Abstand $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ so klein, daß wir von der Summation zur Integration übergehen können

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{1}{(\Delta k)^d}\int \mathrm{d}^d\mathbf{k} = L^d\int\frac{\mathrm{d}^d k}{(2\pi)^d} \equiv L^d\int_{\mathbf{k}}\,.$$

Offenbar entspricht die ursprüngliche Landau–Theorie der Anwendung der Sattelpunktsapproximation auf (9.6). Wir wollen jetzt untersuchen, unter welchen Bedingungen die Sattelpunktsapproximation gültig ist. Hierfür ist es zweckmäßig, eine **Reskalierung** vorzunehmen: wir gehen mit Hilfe der Transformation

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi'(\mathbf{x}')(|r|/u)^{1/2}\,, \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}'\xi\,, \quad H(\mathbf{x}) = H'(\mathbf{x}')|r|^{3/2}/u^{1/2}$$

zu gestrichenen Größen über. Damit erhalten wir aus (**??**)

$$\frac{1}{T}\mathcal{H}_L = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{|\tau|^{4-d}}{2\mathrm{Gi}}\right)^{1/2}\int \mathrm{d}^d x' \left\{(\operatorname{sign} r)\psi'^{\,2} + \frac{1}{2}\psi'^{\,4} + (\partial'_\alpha\psi')^2 - H'\psi'\right\}.$$

Hier ist $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$ und $\mathrm{Gi} = \left(\frac{Tu}{4\pi\xi^d(0)|r(0)|^2}\right)^2 = \left(\frac{Tu}{4\pi c^{d/2}}(r'T_c)^{d-4/2}\right)^2$ ist die sogenannte **Ginzburg–Zahl**. Die Sattelpunktsgleichung $\delta\mathcal{H}_L/\delta\psi(\mathbf{x}) = 0$ hat die Form

$$(\operatorname{sign} r)\psi' + \psi'^{\,3} - \partial'^{\,2}_\alpha\psi' - H' = 0\,.$$

Für ein **homogenes Feld** und freie Randbedingungen folgt für die Sattelpunktslösung des Energieminimums $\overline{\psi'}(\mathbf{x}) \equiv \overline{\psi'}$ und ins besondere für $H' = 0$

$$\overline{\psi'} = \begin{cases} 0\,, & T > T_c \\ \pm 1\,, & T < T_c\,. \end{cases}$$

($\overline{\psi}(\mathbf{x})$ verschwindet kontinuierlich für $T \to T_c - 0$.) Es ist unmittelbar klar, daß für $|\tau|^{4-d} \gg \mathrm{Gi}$ alle Konfigurationen, die nicht dem Energieminimum entsprechen, auf Grund des großen Vorfaktors $(|\tau|^{4-d}/2\mathrm{Gi})^{1/2}$ einen kleinen Beitrag zur Zustandssumme beitragen.

9.3 Die Gaußsche Näherung

Wir entwickeln jetzt $\mathcal{H}_L\big(\{\psi(\mathbf{x}), h(\mathbf{x})\}\big)$ bis zu quadratischen Termen in $\phi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) - \bar\psi(\mathbf{x})$, wobei $\bar\psi(\mathbf{x})$ die Sattelpunktskonfiguration des Energieminimums darstellt:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_L &\approx \mathcal{H}_L(\bar\psi, h) + \mathcal{H}_0\big(\{\phi(\mathbf{x})\}\big) + O(\phi^3) \\ \mathcal{H}_0 &= \int \mathrm{d}^d\mathbf{x}\left\{|r|\kappa^2\phi^2 + c(\partial_\alpha\phi)^2\right\}, \end{aligned}$$

oder im Impulsraum

$$\mathcal{H}_0 = L^{-d}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{2}J(\mathbf{k})\,\phi_{\mathbf{k}}\phi_{-\mathbf{k}}$$

mit $(1/2)J(\mathbf{k}) = |r|\kappa^2 + c\mathbf{k}^2$ und $\kappa^2 \equiv (\mathrm{sign} r + 3\overline{\psi'}^2) = \begin{cases} 1\,, T > T_c \\ 2\,, T < T_c \end{cases}$. Für spätere Anwendungen wollen wir jetzt $\mathcal{H}_0/T$ noch um einen linearen **Quellen–Term**

$-\int \mathrm{d}^d x\, j(\mathbf{x})\, \phi(\mathbf{x})$ erweitern. Nach Fouriertransformation läßt sich die Zustandssumme Z_0 berechnen ($j_{\mathbf{k}} = \int \mathrm{d}^d x j(\mathbf{x}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x})$, $j^*_{\mathbf{k}} = j_{-\mathbf{k}} = \alpha_{\mathbf{k}} + i\beta_{\mathbf{k}}$):

$$\begin{aligned} Z_0\big(T, \{j(\mathbf{x})\}\big) &= \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{x})\, e^{-\frac{\mathcal{H}_0}{T} + \int \mathrm{d}^d x\, j(\mathbf{x})\, \phi(\mathbf{x})} \\ &= \prod_{\mathbf{k}>0} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}a_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}b_{\mathbf{k}}\, e^{-\frac{J(\mathbf{k})}{L^d T}\left[a_{\mathbf{k}}^2 + b_{\mathbf{k}}^2 - \frac{2T}{J(\mathbf{k})}(a_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}})\right]} \end{aligned}$$

(im Exponenten treten in der Summe über $\mathbf{k}$ tatsächlich **alle** $\mathbf{k}$ auf). Ferner gilt $j_{-\mathbf{k}}(a_{\mathbf{k}} + ib_{\mathbf{k}}) = \alpha_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} - b_{\mathbf{k}}\beta_{-\mathbf{k}} + ib_{\mathbf{k}}\alpha_{-\mathbf{k}} + i\beta_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}$, da der Exponent reell ist, fallen die imaginären Terme aus der Summe heraus. Jetzt können wir den Exponenten quadratisch ergänzen

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}}^2 - \frac{2T}{J(\mathbf{k})} a_{\mathbf{k}}\alpha_{\mathbf{k}} &= \left(a_{\mathbf{k}} - \frac{T\alpha_{\mathbf{k}}}{J(\mathbf{k})}\right)^2 - \left(\frac{\alpha_{\mathbf{k}} T}{J(\mathbf{k})}\right)^2 \\ b_{\mathbf{k}}^2 - \frac{2T}{J(\mathbf{k})} b_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}} &= \left(b_{\mathbf{k}} - \frac{T\beta_{\mathbf{k}}}{J(\mathbf{k})}\right)^2 - \left(\frac{\beta_{\mathbf{k}} T}{J(\mathbf{k})}\right)^2 . \end{aligned}$$

Damit wird

$$Z_0\big(T, \{j(\mathbf{x})\}\big) = \prod_{\mathbf{k}>0} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tilde{a}_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tilde{b}_{\mathbf{k}}\, e^{-\frac{J(\mathbf{k})}{L^d T}(\tilde{a}_{\mathbf{k}}^2 + \tilde{b}_{\mathbf{k}}^2) + j_{\mathbf{k}} j_{-\mathbf{k}} \frac{T}{J(\mathbf{k}) L^d}} .$$

Mit dem Gaußschen Integral $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \exp(-\alpha^2 x^2) = \sqrt{\pi}/\alpha$ erhält man

$$\begin{aligned} Z_0\big(T, \{j(\mathbf{x})\}\big) &= \prod_{\mathbf{k}>0} \left(\pi \frac{T L^d}{J(\mathbf{k})}\, e^{j_{\mathbf{k}} j_{-\mathbf{k}} T / L^d J(\mathbf{k})}\right) \\ &= Z_0(T, 0)\, e^{\frac{T}{2L^d} \sum_{\mathbf{k}} j_{\mathbf{k}} j_{-\mathbf{k}} J^{-1}(\mathbf{k})} . \end{aligned} \tag{9.7}$$

$Z_0\big(T, \{j(\mathbf{x})\}\big)$ ist ein **erzeugendes Funktional**, weil sich aus ihm durch Ableitung nach $j_{\mathbf{k}}$ (oder $j(\mathbf{x})$) **Korrelationsfunktionen** erzeugen lassen.

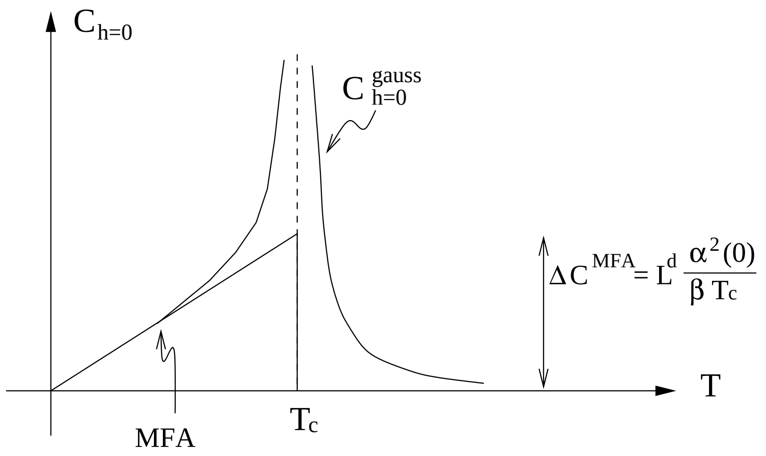
Zunächst setzen wir $j(\mathbf{x}) \equiv 0$ und berechnen die gaußschen Korrekturen zur Sattelpunktsnäherung. Aus (9.7) folgt

$$G(T, h) = \mathcal{H}_L(\bar{\psi}, h) - \frac{T}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln\left[\pi \frac{T L^d}{J(\mathbf{k})}\right] . \tag{9.8}$$

Wir wollen jetzt die **spezifische Wärme** in der Nähe von T_c ausrechnen. Aus der MFA ergab sich für $h = 0$

$$\mathcal{H}_L(\bar{\psi}, 0) \equiv G^{\mathrm{MFA}}(T, 0) = \begin{cases} 0 & , \quad T > T_c \\ -L^d \frac{r^2}{2u} = -L^d \frac{r'^2}{2u}(T - T_c)^2 , & T < T_c . \end{cases}$$

Dies impliziert für $C_h^{\mathrm{MFA}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_h = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_h = L^d \frac{r'^2}{u} T$ für $T < T_c$ und $C_h^{\mathrm{MFA}} = 0$ für $T > T_c$



Um die Fluktuationskorrekturen zu bekommen, differenzieren wir (9.8) nach T. Dies ergibt

$$C_{h=0}^{\text{gauss}} = \frac{N}{2} \mp \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\kappa^2 \, r'(T_c) \, T}{J(\mathbf{k})} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\kappa^2 \, r'(T_c) \, T}{J(\mathbf{k})} \right)^2 ,$$

wobei das obere Vorzeichen für $T > T_c$ und das untere für $T < T_c$ gilt.

Wir ersetzen jetzt $\sum\limits_{\mathbf{k}} = L^d \int \frac{\mathrm{d}^d k}{(2\pi)^d} = L^d K_d \int k^{d-1}\mathrm{d}k$, wobei wir formal **Kugelkoordinaten in** d**–Dimensionen** eingeführt haben. $K_d = S_d/(2\pi)^d = 2^{-d}\pi^{-d/2}[\Gamma(d/2)]^{-1}$, S_d ist die Oberfläche der d–dimensionalen Einheitskugel. Das erste Integral bleibt an T_c endlich da es von großen Impulsen dominiert wird und ergibt im Limes $T \to T_c$

$$\mp \frac{L^d}{2} K_d \kappa^2 r' \frac{T_c}{c} \int\limits_0^{\pi/\delta} \frac{k^{d-1}\mathrm{d}k}{k^2} = \mp 4 K_d \kappa^2 \pi^{d-1} \left(\frac{\xi(0)}{\delta}\right)^{d-2} \mathrm{Gi}^{1/2}\, \Delta C^{\mathrm{MFA}}\,.$$

$(\xi(0)/\delta)$ ist von der Ordnung $O(1)$. Der zweite Beitrag liefert jedoch im Limes $T \to T_c$ einen divergenten Beitrag in $d \leq 4$ Dimensionen. Für unsere Zwecke ist es ausreichend, den 2. Term wieder für $T \to T_c$ auszurechnen, dies ergibt

$$\frac{T_c^2}{2} L^d \kappa^4 r'^2 \int\limits_{\kappa\xi^{-1}} K_d \frac{k^{d-1}\mathrm{d}k}{k^4} \approx \frac{2\pi K_d}{4-d} \kappa^d \left(\frac{\mathrm{Gi}}{|\tau|^{4-d}}\right)^{1/2} \Delta C^{\mathrm{MFA}}\,.$$

Insgesamt läßt sich die spezifische Wärme also in gaußscher Näherung als

$$\boxed{C_{h=0}(T) \;= C_{h=0}^{\mathrm{MFA}} + \Delta C_{h=0}^{\mathrm{MFA}} \left(1 \mp c_1\sqrt{\mathrm{Gi}} + c_2 \sqrt{\frac{\mathrm{Gi}}{|\tau|^{4-d}}}\right)}$$

schreiben, wobei c_1 und c_2 Konstanten sind (c_1 hängt noch von $\xi(0)/\delta$ ab.). Man sieht, daß die Fluktuationskorrekturen für $T \to T_c$ divergieren. Es wird sich zeigen, daß höhere Korrekturen noch stärkere Divergenzen aufweisen.

Wir kommen jetzt zur Berechnung von Mittelwerten der Form $C_0^{(n)}(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_n) = \langle\phi(\mathbf{x}_1),\ldots,\phi(\mathbf{x}_n)\rangle_0$, die sich als **Funktionalableitung** von (siehe (9.7))

$$\tilde{Z}_0\big(T,\{j(\mathbf{x})\}\big) = \left\langle e^{\int \mathrm{d}x\, j(\mathbf{x})\,\phi(\mathbf{x})}\right\rangle_0 = e^{\frac{T}{2}\int\int \mathrm{d}^d x \mathrm{d}^d x'\, j(\mathbf{x}) J^{-1}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\, j(\mathbf{x}')}$$

schreiben lassen. Hier haben wir in (9.7)

$$J^{-1}(\mathbf{x}-\mathbf{x}') = L^{-d} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} \frac{1}{J(\mathbf{k})}$$

eingeführt ($j_{\mathbf{k}} = \int d^d x\, j(\mathbf{x}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x})$).
Wir betrachten Beispiele:

(i)

$$C_0^{(1)}(\mathbf{x}) = \langle\phi(\mathbf{x})\rangle_0 = \frac{\delta}{\delta j(\mathbf{x})} \tilde{Z}_0\big(T,\{j(\mathbf{x})\}\big)\Big|_{j\equiv 0} = 0\,.$$

(ii)

$$\begin{aligned} C_0^{(2)}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2) = \langle\phi(\mathbf{x}_1)\,\phi(\mathbf{x}_2)\rangle_0 \;&=\; \frac{\delta^2}{\delta j(\mathbf{x}_1)\,\delta j(\mathbf{x}_2)}\,\tilde{Z}_0\big(T,\{j(\mathbf{x})\}\big)\Big|_{j\equiv 0} \\ &=\; T\,J^{-1}(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_2)\,. \end{aligned}$$

(iii)

$$C_0^{(3)}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\mathbf{x}_3) = \langle\phi(\mathbf{x}_1),\phi(\mathbf{x}_2)\,\phi(\mathbf{x}_3)\rangle_0 = \frac{\delta^3}{\delta j(\mathbf{x}_1)\,\delta j(\mathbf{x}_2)\,\delta j(\mathbf{x}_3)}\,\tilde{Z}_0\big(T,\{j(\mathbf{x})\}\big)\Big|_{j\equiv 0} = 0\,.$$

(iv)

$$\begin{aligned}
C_0^{(4)}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\mathbf{x}_3,\mathbf{x}_4) &= \langle\phi(\mathbf{x}_1),\phi(\mathbf{x}_2)\,\phi(\mathbf{x}_3)\,\phi(\mathbf{x}_4)\rangle_0 \\
&= \frac{\delta^4}{\delta j(\mathbf{x}_1)\,\delta j(\mathbf{x}_2)\,\delta j(\mathbf{x}_3)\delta j(\mathbf{x}_4)}\,\tilde{Z}_0\big(T,\{j(\mathbf{x})\}\big)\Big|_{j\equiv 0} \\
&= T^2\Big[J^{-1}(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_2)\,J^{-1}(\mathbf{x}_3-\mathbf{x}_4) + J^{-1}(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_3)\,J^{-1}(\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_4) \\
&\qquad + J^{-1}(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_4)\,J^{-1}(\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_3)\Big] \\
&= C_0^{(2)}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2)\,C_0^{(2)}(\mathbf{x}_3,\mathbf{x}_4) + C_0^{(2)}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_3)\,C_0^{(2)}(\mathbf{x}_2,\mathbf{x}_4) + C_0^{(2)}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_4)\,C_0^{(2)}(\mathbf{x}_2,\mathbf{x}_3)\,.
\end{aligned}$$

Die Verallgemeinerung ist evident:

$$\begin{aligned}
\langle\phi(\mathbf{x}_1)\,\phi(\mathbf{x}_2)\ldots\phi(\mathbf{x}_n)\rangle_0 &= 0 \quad \text{falls } n \text{ ungerade ist} \\
\langle\phi(\mathbf{x}_1)\,\phi(\mathbf{x}_2)\ldots\phi(\mathbf{x}_n)\rangle_0 &= \langle\phi(\mathbf{x}_1)\,\phi(\mathbf{x}_2)\rangle_0\,\langle\phi(\mathbf{x}_3)\,\phi(\mathbf{x}_4)\rangle_0\ldots\langle\phi(\mathbf{x}_{n-1})\,\phi(\mathbf{x}_n)\rangle_0 + \big((n-1)!!-1\big) \\
&\quad \text{weitere Paarungen}\,.
\end{aligned}$$

Dies ist der Inhalt des **Wicktheorems**: Die n–Punkt–Korrelationsfunktion $C_0^{(n)}(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_n)$ zerfällt in $(n-1)!!$ Summanden von Produkten aus $n/2$ Paarkorrelationsfunktionen.

9.4 Kumulanten

Auch die mit dem **vollen Hamiltonoperator** berechneten **Korrelationsfunktionen**

$$C_A^{(n)}(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_n) = \langle A(\mathbf{x}_1)\ldots A(\mathbf{x}_n)\rangle = \frac{\int\mathcal{D}\psi\,\big(A(\mathbf{x}_1)\ldots A(\mathbf{x}_n)\,e^{-\mathcal{H}\{\psi\}/T}\big)}{\int\mathcal{D}\psi\,e^{-\mathcal{H}\{\psi\}/T}}$$

lassen sich als Funktionalableitung

$$C^{(n)}(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_n) = \frac{\delta^n}{\delta j(\mathbf{x}_1)\ldots\delta j(\mathbf{x}_n)}\,\tilde{Z}\big(\{j\}\big)\Big|_{\{j(\mathbf{x})\}\equiv 0}$$

schreiben, mit

$$\tilde{Z}\big(\{j(\mathbf{x})\}\big) = \Big\langle e^{\int \mathrm{d}^d x\, j(\mathbf{x})\,A(\mathbf{x})}\Big\rangle\,.$$

Die $A(\mathbf{x})$ sind beliebige "Operatoren", Beispiele für $A(\mathbf{x})$ sind $\phi(\mathbf{x})$, $\psi(\mathbf{x})$, $\psi^2(\mathbf{x})$ etc.. Neben den $C^{(n)}(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_n)$ existieren noch **irreduzible** Korrelationsfunktionen oder Kumulanten

$$K_A^{(n)}(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_n) = \langle\langle A(\mathbf{x}_1)\ldots A(\mathbf{x}_n)\rangle\rangle = \frac{\delta^n}{\delta j(\mathbf{x}_1)\ldots\delta j(\mathbf{x}_n)}\,\ln\tilde{Z}\big(\{j\}\big)\Big|_{j\equiv 0}\,.$$

So läßt sich die lokale Suszeptibilität $\chi(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$ als

$$\chi(\mathbf{x}-\mathbf{x}') = \partial \langle\psi(\mathbf{x})\rangle / \partial h(\mathbf{x}') = \frac{1}{T}\langle\langle\psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}')\rangle\rangle$$

schreiben. Der **singuläre Anteil** der spezifische Wärme folgt aus

$$C_h^{(\mathrm{sing})} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial(|r|\kappa^2)^2}\right)_h \left(\frac{\partial(|r|\kappa^2)}{\partial T}\right)^2 \approx \frac{\left(\kappa^2 r(0)\right)^2}{T^2}\int \mathrm{d}^d x\,\mathrm{d}^d x' \left\langle\left\langle\psi^2(\mathbf{x})\psi^2(\mathbf{x}')\right\rangle\right\rangle$$

u.s.w..

Wir vergleichen jetzt noch die Entwicklung von

$$\tilde{Z}\big(\{j(\mathbf{x})\}\big) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\int \mathrm{d}^d x_1 \ldots \mathrm{d}^d x_n\, j(\mathbf{x}_1)\ldots j(\mathbf{x}_n)\,\langle A(\mathbf{x}_1)\ldots A(\mathbf{x}_n)\rangle$$

mit der von $\ln\tilde{Z}$

$$\begin{aligned}\ln\tilde{Z}\big(\{j(\mathbf{x})\}\big) &= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\int d^d x_1 \ldots d^d x_n\, j(\mathbf{x}_1)\ldots j(\mathbf{x}_n)\,\langle\langle A(\mathbf{x}_1)\ldots A(\mathbf{x}_n)\rangle\rangle \\ &= \left\langle\left\langle e^{\int \mathrm{d}^d x j(\mathbf{x})\mathbf{A}(\mathbf{x})} - 1\right\rangle\right\rangle .\end{aligned}$$

Die $\langle\langle A(\mathbf{x}_1)\ldots A(\mathbf{x}_n)\rangle\rangle$ sind die sogenannten **Kumulanten**

$$\begin{aligned}\langle\langle A(\mathbf{x})\rangle\rangle &= \langle A(\mathbf{x})\rangle \\ \langle\langle A(\mathbf{x}_1)\,A(\mathbf{x}_2)\rangle\rangle &= \langle A(\mathbf{x}_1)\,A(\mathbf{x}_2)\rangle - \langle A(\mathbf{x}_1)\rangle\,\langle A(\mathbf{x}_2)\rangle \\ \langle\langle A(\mathbf{x}_1)\,A(\mathbf{x}_2)\,A(\mathbf{x}_3)\rangle\rangle &= \langle A(\mathbf{x}_1)\,A(\mathbf{x}_2)\,A(\mathbf{x}_3)\rangle - \langle A(\mathbf{x}_1)\rangle\,\langle A(\mathbf{x}_2)\,A(\mathbf{x}_3)\rangle \\ &- \langle A(\mathbf{x}_2)\rangle\,\langle A(\mathbf{x}_1)\,A(\mathbf{x}_3)\rangle - \langle A(\mathbf{x}_1)\,A(\mathbf{x}_2)\rangle\,\langle A(\mathbf{x}_3)\rangle + 2\,\langle A(\mathbf{x}_1)\rangle\,\langle A(\mathbf{x}_2)\rangle\,\langle A(\mathbf{x}_2)\rangle\end{aligned}$$

u.s.w.. Die Kumulante n-ter Ordnung ist eine Korrelationsfunktion, die nicht das Produkt unkorrelierter Momente niedriger Ordnung enthält. Wir kommen später auf diesen Punkt zurück.

9.5 Störungstheorie

Wir betrachten jetzt den vollen Landau–Hamiltonian für $T > T_c$, so daß $\langle\psi\rangle = 0$ gilt und stellen uns die Aufgabe $C(\mathbf{x}) = \langle\psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})\rangle$ zu berechnen ($h \equiv 0$).

$$C(\mathbf{x}) = \frac{\int \mathcal{D}\psi(\mathbf{x})\, e^{-(1/T)\mathcal{H}_L(\{\psi\})}\,\psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})}{\int \mathcal{D}\psi(\mathbf{x})\, e^{-(1/T)\mathcal{H}_L(\{\psi\})}} .$$

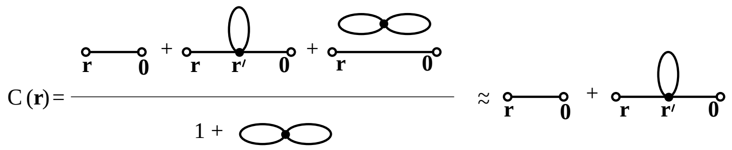
Dies ergibt nach Erweiterung mit Z_0 und Entwicklung nach u

$$C(\mathbf{x}) = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty}\left(-\frac{u}{2T}\right)^n \frac{1}{n!}\left\langle\left(\int \mathrm{d}^d x'\,\psi^4(\mathbf{x}')\right)^n \psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})\right\rangle_0}{\sum\limits_{n=0}^{\infty}\left(-\frac{u}{2T}\right)^n \frac{1}{n!}\left\langle\left(\int \mathrm{d}^d x\,\psi^4(\mathbf{x})\right)^n\right\rangle_0} .$$

Mit Hilfe des Wick–Theorems lassen sich alle auftretenden Mittelwerte behandeln. In erster Ordnung in u erhalten wir

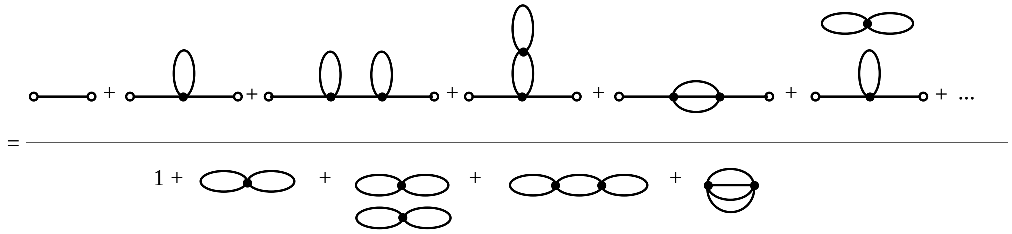
$$\begin{aligned}
C(\mathbf{x}) &= \frac{\langle\psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})\rangle_0 - (u/2T)\int \mathrm{d}^d x' \,\left\langle\psi^4(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})\right\rangle_0}{1-(u/2T)\int \mathrm{d}^d x' \,\langle\psi^4(\mathbf{x}')\rangle_0} \\
&= \frac{C_0(\mathbf{x}) - (u/2T)\int \mathrm{d}^d x' \left[3C_0(\mathbf{x})C_0^2(0) + 12C_0(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\; C_0(\mathbf{x}')C_0(0)\right]}{1-(u/2T)\int \mathrm{d}^d x' \, 3C_0^2(0)} \\
&\approx C_0(\mathbf{x}) - 6\frac{u}{T}\int \mathrm{d}^d x' \, C_0(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\, C_0(\mathbf{x}')\, C_0(0)\,.
\end{aligned}$$

Allen Ausdrücken läßt sich ein einprägsame diagrammatische Darstellung geben.

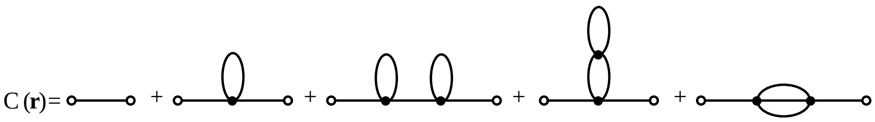


In der Ordnung u^2 erhält man analog

$$C(\mathbf{x}) = \frac{\langle\psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})\rangle_0 - \frac{u}{2T}\int \mathrm{d}^d x' \left\langle\psi^4(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})\right\rangle_0 + \frac{1}{2}\left(\frac{u}{2T}\right)^2 \int \mathrm{d}^d x' \mathrm{d}^d x'' \left\langle\psi^4(\mathbf{x}')\psi^4(\mathbf{x}'')\psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})\right\rangle_0}{1-\frac{u}{2T}\int \mathrm{d}^d x' \,\langle\psi^4(\mathbf{x}')\rangle_0 + \frac{1}{2}\left(\frac{u}{2T}\right)^2 \int \mathrm{d}^d x' \mathrm{d}^d x'' \,\langle\psi^4(\mathbf{x}')\psi^4(\mathbf{x}'')\rangle_0}$$



Es erscheinen unter der Vielzahl der Diagrammbeiträge **vollständig zusammenhängende** und **nicht–zusammenhängende**. Man überlegt sich leicht, daß **jedes** Diagramm im Nenner auch im Zähler mit **jedem** verbundenen Diagramm vorkommt, d.h. daß sich die Beiträge der unverbundenen Diagramme wegheben, so wie wir das schon in erster Ordnung der Störungstheorie gesehen haben.
Für $C(\mathbf{x})$ erhalten wir demnach in 2. Ordnung der Störungstheorie



Diagrammregeln für die Berechnung der Beiträge in der Ordnung u^n zu $C(\mathbf{x})$

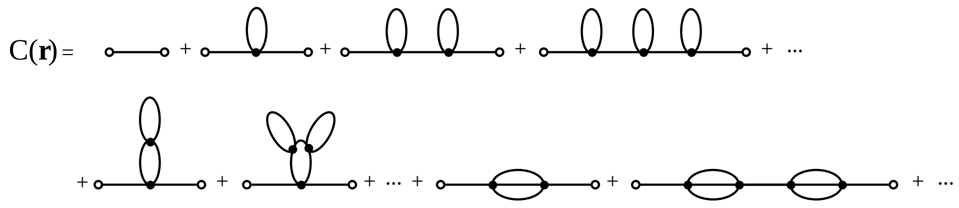
1. Zeichne alle zusammenhängenden Diagramme mit Vertices mit vier Linien und zwei äußeren Enden. Äquivalente Diagramme, die durch den Austausch von Vertices auseinander hervorgehen, müssen als identisch identifiziert werden.

2. Mit jedem Diagramm assoziieren wir einen Integranden, der das Produkt der C_0's ist, die den Linien im Diagramm entsprechen.

3. Integriere über alle Koordinaten der Vertices.

4. Das Resultat muß mit $(-u/2T)^n$ multiplizert werden, sowie mit einem Multiplikationsfaktor, der sich aus der Vielfachheit des gleichen Diagrammes ergibt.

Wir könen jetzt die vollständige Störungsreihe graphisch darstellen



Sogenannte **Einteilchen–reduzible Diagramme**, die sich durch Zerschneiden einer Linie in zwei Diagramme zerlegen lassen, treten in allen Ordnungen auf und haben in der Impulsdarstellung eine einfache **Produktstruktur**.
Wir betrachten jetzt die Fouriertransformation der Diagramme. Die Korrelationsfunktion in Gaußscher Näherung war ($T > T_c$)

$$C_0(\mathbf{x}) = \langle \psi(\mathbf{x})\psi(\mathbf{0})\rangle_0 = TJ^{-1}(\mathbf{x}) = \frac{1}{L^d}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{kx}}\frac{T}{J(\mathbf{k})} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{L^{2d}}\tilde{C}_0(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{kx}}\,.$$

Nebenrechnung

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\mathbf{k}_1}\psi_{\mathbf{k}_2}\rangle_0 &= \int \mathrm{d}^d x_1 \mathrm{d}^d x_2\, \langle \psi(\mathbf{x}_1)\,\psi(\mathbf{x}_2)\rangle_0\, e^{-i\mathbf{k}_1\mathbf{x}_1 - i\mathbf{k}_2\mathbf{x}_2} \\
&= \frac{1}{L^d}\int \mathrm{d}^d x_1 \mathrm{d}^d x_2 \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{x}_1(\mathbf{k}+\mathbf{k}_1)+i\mathbf{x}_2(\mathbf{k}-\mathbf{k}_2)}\frac{T}{J(\mathbf{k})} \\
&= L^d \sum_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}_1}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2}\frac{T}{J(\mathbf{k})}\,.
\end{aligned}$$

Damit folgt

$$\boxed{\langle \psi_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}'}\rangle_0 = L^d\frac{T}{J(\mathbf{k})}\delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'} = \tilde{C}_0(\mathbf{k})\delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'}\,.}$$

Für die Entwicklung von $\tilde{C}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{\mathbf{k}}\psi_{-\mathbf{k}}\rangle$ können wir den ersten nicht–trivialen Diagrammbeitrag in der Form

$$\begin{aligned}
&-\frac{u}{2T}12\int \mathrm{d}^d x'\, C_0(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\,C_0(-\mathbf{x}')\,C_0(\mathbf{0}) = \\
&\quad = -\frac{6u}{T}\int \mathrm{d}^d x' \sum_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}_1}\sum_{\mathbf{k}_2}\frac{1}{L^{6d}}\,e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')+i\mathbf{k}_1\mathbf{x}'}\,\tilde{C}_0(\mathbf{k})\,\tilde{C}_0(\mathbf{k}_1)\,\tilde{C}_0(\mathbf{k}_2) \\
&\quad = -\frac{6u}{T}\frac{1}{L^{5d}}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}_1}\tilde{C}_0(\mathbf{k})\,\tilde{C}_0(-\mathbf{k})\,\tilde{C}_0(\mathbf{k}_1)\,e^{-i\mathbf{kx}}\,,
\end{aligned}$$

d.h. die Reihe für $\tilde{C}(\mathbf{k})$ beginnt mit den Termen ($\tilde{C}_0(\mathbf{k}) = \tilde{C}_0(-\mathbf{k})$)

$$\tilde{C}_0(\mathbf{k}) - \tilde{C}_0(\mathbf{k})\frac{6u}{T}\frac{1}{L^{3d}}\sum_{\mathbf{q}}\tilde{C}_0(\mathbf{q})\,\tilde{C}_0(\mathbf{k})\,.$$

Man überlegt sich leicht, daß die Terme höherer Ordnung eine analoge Produktstruktur haben und sich daher in der Form einer geometrischen Reihe aufsummieren lassen:

$$\tilde{C}(\mathbf{k}) = \tilde{C}_0(\mathbf{k}) + \tilde{C}_0(\mathbf{k})\Sigma(\mathbf{k})\,\tilde{C}_0(\mathbf{k}) + \tilde{C}_0(\mathbf{k})\Sigma(\mathbf{k})\,\tilde{C}_0(\mathbf{k})\Sigma(\mathbf{k})\tilde{C}_0(\mathbf{k}) + \cdots$$

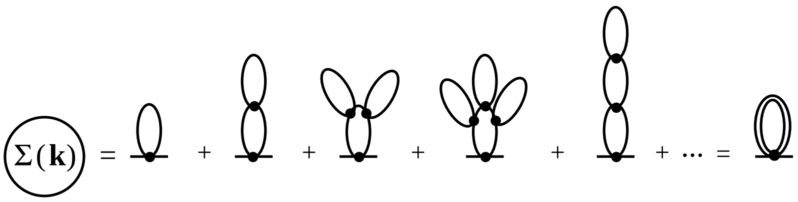
und damit

$$\tilde{C}(\mathbf{k}) = \frac{\tilde{C}_0(\mathbf{k})}{1 - \Sigma(\mathbf{k})\tilde{C}_0(\mathbf{k})}$$

oder

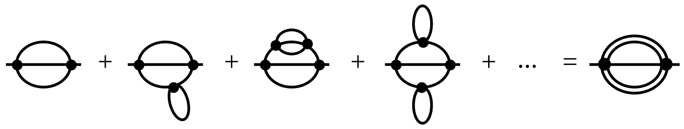
$$\boxed{\tilde{C}^{-1}(\mathbf{k}) = \tilde{C}_0(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k})\,.}$$

Die ist die sogenannte **Dyson–Gleichung**. $\Sigma(\mathbf{k})$ umfaßt alle **Einteilchen–irreduziblen Diagramme**, deren äußeren Linien “amputiert” worden sind.
Innerhalb dieser Diagramme können wir jetzt wieder partielle Summationen ausführen und zu einem einzigen Diagramm zusammenfassen, z.B.



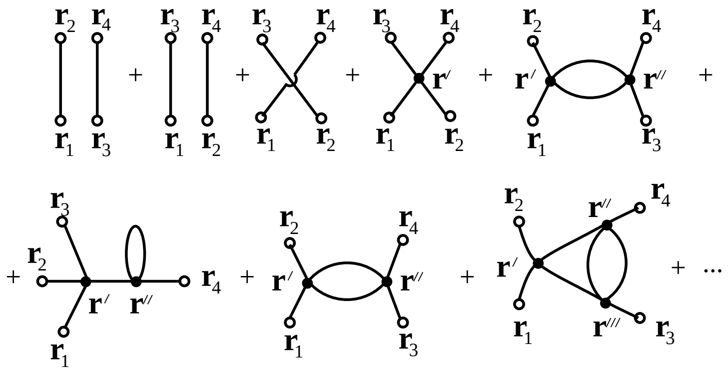
wobei die Doppellinie das $\tilde{C}(\mathbf{k})$ der Dyson–Gleichung (statt $\tilde{C}_0(\mathbf{k})$) bedeutet, und $\Sigma(\mathbf{k})$ kein weiteres Diagramm außer diesem umfaßt.

Analog kann man Diagramme der Form

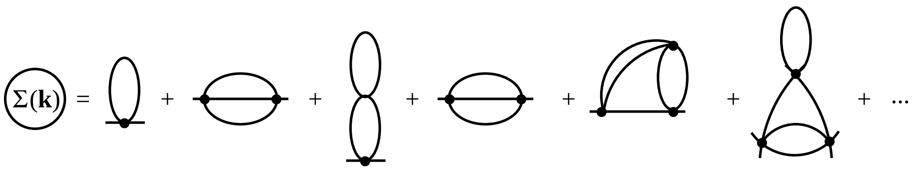


aufsummieren, etc.

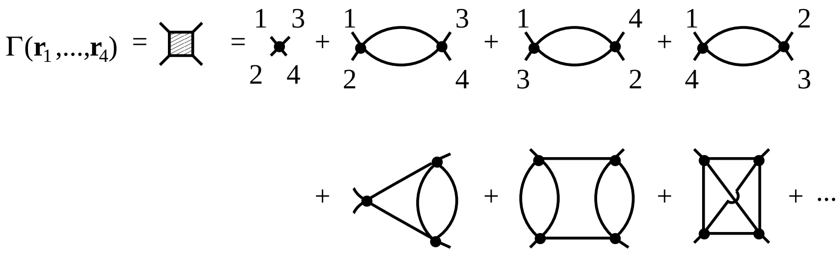
Neben den Korrelationsfunktion $C^{(2)}(\mathbf{x})$ kann man auch die Diagramm–Entwicklung für $C^{(n)}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n)$ betrachten. Z.B. für $C^4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4)$ entstehen folgende zusammenhängende Diagramme



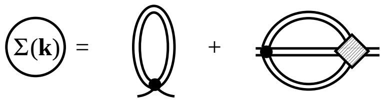
Analog kann man innerhalb der Störungsreihe für $\Sigma(\mathbf{k})$



in den Diagrammen Subdiagramme identifizieren, die Korrekturen zu u darstellen, und deren Gesamtsumme wir mit $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4)$ bezeichnen.



Damit läßt sich der **vollständige** Selbstenergieteil $\Sigma(\mathbf{k})$ in der Form

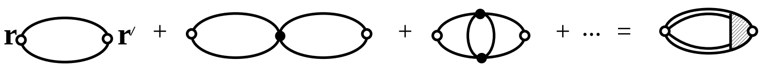


darstellen. Natürlich wird jetzt das Problem auf die Berechnung von $\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4)$ verschoben.

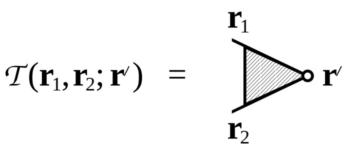
Die Korrelationsfunktion $\tilde{C}(\mathbf{k})$ hängt eng mit der **globalen Suszeptibilität** zusammen ($T > T_c$)

$$\begin{aligned} \chi = \partial \langle \psi \rangle / \partial h(\mathbf{x}) = \frac{1}{T} \int \mathrm{d}^d x' \, \langle\langle \psi(\mathbf{x}) \, \psi(\mathbf{x}') \rangle\rangle &= \frac{1}{TL^d} \langle\langle \psi_{\mathbf{k}=0} \psi_{\mathbf{k}\neq 0} \rangle\rangle \\ &= \frac{1}{TL^d} \tilde{C}(\mathbf{k}=0) \,. \end{aligned}$$

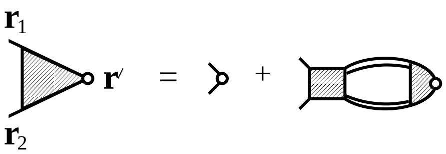
Zur Berechnung der spezifischen Wärme müssen wir $\left\langle\left\langle \psi^2(\mathbf{x}) \psi^2(\mathbf{x}') \right\rangle\right\rangle$ berechnen. Die entsprechenden Diagramme sind



wobei



die Gleichung



erfüllt.

9.6 Die Hartree–Fock Näherung

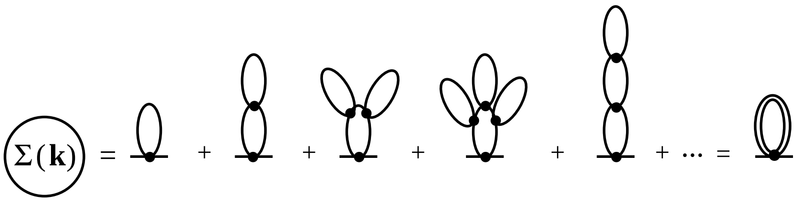
Wie wir gesehen haben, ist die "volle" Korrelationsfunktion $\tilde{C}(\mathbf{k})$ über die Dyson–Gleichung mit der "nackten" Korrelationsfunktion $\tilde{C}_0(\mathbf{k})$ und dem "Selbstenergie"–Teil $\Sigma(\mathbf{k})$ verbunden

$$\tilde{C}^{-1}(\mathbf{k}) = \tilde{C}_0^{-1}(\mathbf{k}) - \tilde{\Sigma}(\mathbf{k})$$

wobei wir früher schon $\tilde{C}_0(\mathbf{k})$ berechnet hatten:

$$\tilde{C}_0(\mathbf{k}) = L^d \frac{T}{2(r + c\mathbf{k}^2)} \,.$$

Wir wollen jetzt $\tilde{\Sigma}(\mathbf{k})$ in Hartree–Fock–Näherung berechnen, die darin besteht, nur Diagramme der Form



aufzusummieren. Aus der Störungsreihe von ... können wir den Hartree–Fock–Beitrag zu $\Sigma(\mathbf{k})$ direkt ablesen

$$\tilde{\Sigma}_{\mathrm{HF}}(\mathbf{k}) = -\frac{6u}{TL^{3d}} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{C}(\mathbf{q}) \,.$$

Auf Grund der Diagrammstruktur ist klar, daß $\tilde{\Sigma}(\mathbf{k})$ in dieser Näherung nicht von $\mathbf{k}$ abhängt. $\tilde{\Sigma}_{\mathrm{HF}}(\mathbf{k})$ wird also nur einen Beitrag zu r geben. Bezeichnen wir $2r - \tilde{\Sigma}(\mathbf{0})TL^d = 2m^2$, dann erhält man folgende **selbstkonsistente Gleichung** für m^2 (siehe Nebenrechnung auf S.185)

$$m^2 = r + 3u\frac{T}{L^d}\sum_q \frac{1}{J(q)} = r + \frac{6uT}{2\cdot 2}\int K_d q^{d-1}\mathrm{d}q \frac{1}{m^2 + cq^2} \,.$$

Genauer betrachtet enthält die Summe zwei Beiträge:
Ein Beitrag gibt eine Verschiebung von T_c, diese folgt aus der Bedingung $m^2 = 0$

$$\begin{aligned} 0 &= r'(T - T_c) + \frac{3}{2}uTK_d\frac{1}{c}\int_0^{\pi/\delta} q^{d-3}\mathrm{d}q \\ &= r'(T - T_c) + \underbrace{\frac{3}{2}\frac{uTK_d}{c(d-2)}\left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{d-2}}_{Tr_1'} = T(r' + r_1') - r'T_c \,, \end{aligned}$$

d.h. die **wahre Phasenübergangstemperatur**

$$\tilde{T}_c = \frac{r'T_c}{r' + r_1'}$$

ist in der Hartree–Fock Näherung gegenüber dem T_c der Landau–Theorie um den Faktor $r'/(r'+r'_1)$ **reduziert**.

Der zweite Beitrag verändert das kritische Verhalten. Hierzu schreiben wir m^2 in der Form:

$$\begin{aligned} m^2 &= r'(T-T_c) + \frac{3}{2}uTK_d \int_0^{\pi/\delta} q^{d-1}\mathrm{d}q \left\{ \frac{1}{m^2+cq^2} - \frac{1}{cq^2} + \frac{1}{cq^2} \right\} \\ &= \underbrace{(r'+r'_1)}_{\tilde{r}'}(T-\tilde{T}_c) + \frac{3}{2}uTK_d \int_0^{\pi/\delta} \frac{-m^2 q^{d-1}\,\mathrm{d}q}{(m^2+cq^2)cq^2} \,. \end{aligned}$$

In d Dimension läßt sich das Integral angenähert auswerten, dabei benutzen wir die beiden Identitäten

$$(\mathrm{AB})^{-1} = \int_0^1 \mathrm{d}\lambda \left(\lambda \mathrm{A} + (1-\lambda)\mathrm{B}\right)^{-2}$$

und

$$\frac{1}{\mathrm{A}^n} = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \mathrm{d}\lambda\, \lambda^{n-1} e^{-\lambda \mathrm{A}}\,, \qquad (n>0)\,.$$

Dies ergibt für

$$I = K_d \int_0^{\pi/\delta} \frac{q^{d-1}\mathrm{d}q}{(m^2+cq^2)cq^2} = K_d \int_0^1 \mathrm{d}\lambda_1 \int_0^\infty \mathrm{d}\lambda_2 \frac{\lambda_2}{\Gamma(2)} \int_0^{\pi/\delta} e^{-\lambda_2(\lambda_1 m^2 + cq^2)} q^{d-1}\,\mathrm{d}q\,.$$

Da das Integral sich für große q wie q^{d-4} verhält (und damit für $d<4$ konvergent ist) berechnen wir I im Limes $\pi/\delta \to \infty$:

$$\begin{aligned} I &= K_d \int_0^1 \mathrm{d}\lambda_1 \int_0^\infty \mathrm{d}\lambda_2\, \lambda_2 e^{-\lambda_2\lambda_1 m^2}\, \frac{1}{2}\,\Gamma(\frac{d}{2})\,(\lambda_2 c)^{-d/2} \\ &= \frac{1}{2} K_d\,\Gamma(\frac{d}{2})\, c^{-d/2} \int_0^1 \mathrm{d}\lambda_1\, \Gamma(2-\frac{d}{2})\,(\lambda_1 m^2)^{-(4-d)/2} \\ I &= 2^{-(d+1)}\pi^{-d/2}\,\Gamma(\frac{4-d}{2})\, m^{-(4-d)} \frac{c^{-d/2}}{d-2}\,. \end{aligned}$$

Dies ergibt als selbstkonsistente Gleichung für m^2

$$m^2 = \tilde{r}'(T-\tilde{T}_c) - C(d)c^{-d/2}uTm^{-(2-d)} \tag{9.9}$$

mit $C(d) = 3\cdot 2^{-(d+2)}\pi^{-d/2}(d-2)^{-1}\Gamma(\frac{4-d}{2})$. Man kann (9.9) unter Verwendung der Ginzburg–Zahl Gi, der reduzierten Temperatur $\tilde{\tau} = (T-\tilde{T}_c)/T_c$ mit $M^2 = m^2/[\tilde{r}'(T-\tilde{T}_c)]$ in der Form

$$\boxed{1 = M^2 \left\{ 1 + 4\pi\, C(d) \left(\frac{r'}{\tilde{r}'}\right)^{(4-d)/2} \left(\frac{\mathrm{Gi}}{\tilde{\tau}^{4-d}}\right)^{1/2} M^{d-4} \right\}} \tag{9.10}$$

schreiben. Diese Gleichung muß man im allgemeinen Fall numerisch (oder graphisch) lösen. Für

(i) $\mathrm{Gi} \ll |\tilde{\tau}|^{4-d}$ ist der Beitrag der Hartree–Fock–Korrektur klein und man erhält das MFA–Resultat $M^2 = 1$, d.h. $m^2 = \tilde{r}'(T - \tilde{T}_c)$.

(ii) $\mathrm{Gi} \gg \tilde{\tau}^{4-d}$ ist hingegen der 2.Term in der Klammer dominant und man erhält

$$m^2 = \tilde{r}' T_c \left(4\pi\, C(d) \left(\frac{r'}{\tilde{r}} \right)^{(4-d)/2} \mathrm{Gi}^{1/2} \right)^{-2/(d-2)} \cdot \tilde{\tau}^{2/(d-2)} \,.$$

Dies impliziert (s.u.) die kritischen Exponenten $\gamma = 2/(d-2)$ und $\nu = 1/(d-2)$. Da in der Hartree–Fock–Näherung c keine Korrektur erhält ist $\eta = 0$ (definiert durch $c = c(\mathbf{k}) \sim k^{-\eta}$) lassen sich aus den (bisher nicht bewiesenen) Skalenrelationen

$$\nu d = 2 - \alpha$$
$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

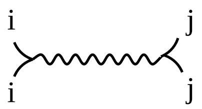
herleiten. Dies ergibt $\alpha = -\frac{4-d}{d-2}$ und $\beta = 1/2$.

Wir wollen jetzt noch einen Fall betrachten, der sich exakt behandeln läßt. Dazu erweitern wir das Feld von einen Skalar zu einem Vektor $\boldsymbol{\psi} = \{\psi_i,\ i = 1 \ldots n\}$

$$\mathcal{H}_L = \int \mathrm{d}^d x \big\{ r\boldsymbol{\psi}^2(\mathbf{x}) + (\partial_\alpha \boldsymbol{\psi})^2 + \frac{u}{2n} (\boldsymbol{\psi}^2)^2 - h\boldsymbol{\psi} \big\} \,.$$

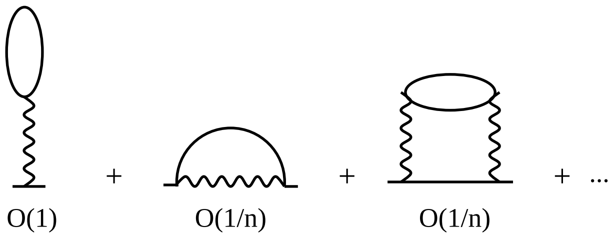
Wir haben hier $u/2$ durch $u/2n$ ersetzt, weil wir insbesondere den Limes $n \to \infty$ betrachten wollen. Den Wechselwirkungsvortex

ersetzen wir durch



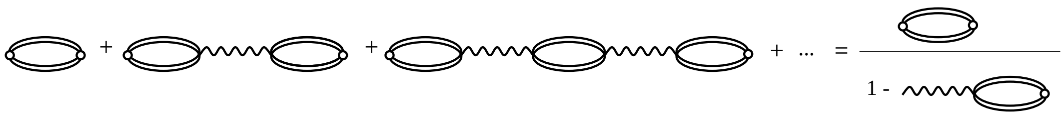
$$(\boldsymbol{\psi}^2)^2 = \sum_i \psi_i^2(\mathbf{x}) \sum_j \psi_j^2(\mathbf{x}) \,.$$

Die Diagramme für $\sum$ haben die Form



Im Limes $n \to \infty$ bleibt also nur das Diagramm

übrig, die selbstkonsistente Rechnung ergibt also $\gamma = 2/(d-2),\ \nu = 1/(d-2)$. Um die spezifische Wärme zu berechnen, summieren wir Diagramme der Form



Dies ergibt $\nu d = 2 - \alpha,\ \alpha = 2 - \nu d = 2 - d/(d-2) = (d-4)/(d-2)$.

9.7 Die Skalenhypothese

Die Existenz von Beziehungen zwischen den kritischen Exponenten haben wir schon früher erwähnt. Wir wollen diese jetzt aus einigen allgemeinen Annahmen für **räumlich homogene** Systeme herleiten. Dazu nehmen wir an, daß der am Phasenübergang singuläre Anteil der freien Enthalpie, d.h. der Anteil, der das kritische Verhalten am Phasenübergang beeinflußt, eine **verallgemeinerte homogene Funktion** ihrer Argumente h und $\tau = (T - T_c)/T_c$ ist (Widom 1965):

$$G_{\text{sing}}(\tau, h) = b^{-d}\, G_{\text{sing}}(\tau b^{\Delta_\tau}, h b^{\Delta_h})\,. \tag{9.11}$$

Hier ist b ein beliebiger Faktor, Δ_h und Δ_τ sind (noch unbestimmte) Exponenten. Im Weiteren werden wir den Index "sing" der Kürze halber weglassen und statt G die Enthalpiedichte $g(\tau, h) = G(\tau, h)/V$ betrachten. Zunächst ist klar, dass mit G auch die freie Energie $F(\tau, \psi) = V f(\tau, \psi)$ eine ähnliche Homogenitätsregel erfüllt. Im Sinne der Thermodynamik ersetzen wir hier $\langle\psi\rangle$ durch ψ. Tatsächlich erhält man aus der Legendre–Transformation

$$f(\tau, \psi) = \psi h + g(\tau, h) = b^{-d}\Big\{ \left(b^{d-\Delta_h}\psi\right)\left(h b^{\Delta_h}\right) + g\left(\tau b^{\Delta_\tau}, h b^{\Delta_h}\right) \Big\}\,.$$

Daraus folgt

$$f(\tau,\psi) = b^{-d}\, f(\tau b^{\Delta_\tau}, \psi b^{\Delta_\psi})\,, \qquad \Delta_\psi = d - \Delta_h\,. \tag{9.12}$$

(9.11) bzw. (9.12) können als simultane Transformation von τ, h bzw. ψ sowie des Längenmaßstabs verstanden werden:

$$\mathbf{x} \to \mathbf{x}/b = \mathbf{x}'\,, \quad \tau \to \tau b^{\Delta_\tau} = \tau'\,, \quad h \to h b^{\Delta_h} = h'\,, \quad \psi \to \psi b^{\Delta_\psi} = \psi'\,. \tag{9.13}$$

Als Beispiel betrachten wir die freie Energie der Landau–Theorie im Limes $c \to \infty$. In diesem Fall ist ψ immer räumlich konstant und $\nabla\psi$ verschwindet ($r = \tau T_c r'$) :

$$\begin{aligned} F_L(\tau,\psi) = \int_0^L \mathrm{d}^d x \left\{ r\psi^2 + \frac{u}{2}\psi^4 \right\} &= \int_0^{L/b} \mathrm{d}^d x' b^d \left\{ r' b^{-d/2} \big(\psi' b^{-d/4}\big)^2 + \frac{u}{2}\big(\psi' b^{-d/4}\big)^4 \right\} \\ &= b^{-d} F(\tau b^{d/2}, \psi b^{d/4}) = b^{-d} F(\tau', \psi')\,. \end{aligned}$$

Entsprechend unserer Annahme räumlicher Homogenität haben wir Gradienten–Terme vernachlässigt. Wir erhalten also $\Delta_\tau = d/2$, $\Delta_\psi = d/4$, $\Delta_h = (3/4)d$ und damit $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\alpha = 0$, $\delta = 3$. Formal erhalten wir hier auch $\nu = 2/d$ und $\eta = (4-d)/2$, aber diese Exponenten beschreiben räumlich inhomogenes Verhalten, das für $c \to \infty$ unterdrückt wird. Tatsächlich zerstört der Gradiententerm die Homogenität von F als Funktion von τ und ψ:

$$\int_0^L \mathrm{d}^d x\, c(\nabla\psi)^2 = \int_0^{L/b} \mathrm{d}^d x' b^d c\big(b^{-1}\nabla'\psi b^{-d/4}\big)^2 = \int_0^L \mathrm{d}^d x c'(\nabla'\psi')^2\,.$$

mit $c' = c b^{(d-4)/2}$.

Ein konsistentes Bild liefert die Ornstein–Zernicke Theorie für $T > T_c$, in der nur die quadratischen Terme in ψ in F mitgenommen werden (mathematisch ist das die Gaußsche Näherung von 9.3):

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{OZ}}(\tau,\psi) &= \int_0^L \mathrm{d}^d x \left\{ r\psi^2 + c(\nabla\psi)^2 \right\} \\ &= \int_O^{L/b} \mathrm{d}^d x' b^d \left\{ r' b^{-2}\big(b^{-(d-2)/2}\psi'\big) + c\big(b^{-1}\nabla' \cdot \psi b^{-(d-2)/2}\big)^2 \right\} \\ &= b^{-d} F_{\mathrm{OZ}}\big(\tau b^2, \psi b^{(d-2)/2}\big)\,, \end{aligned}$$

i.e. $\Delta_\tau = 2$, $\Delta_\psi = (d-2)/2$, $\Delta_h = (d+2)/2$, woraus $\nu = 1/2$, $\eta = 0$, $\gamma = 1, \alpha = (4-d)/2$ folgt. Formal erhalten wir weiter $\beta = (d-2)/4$ und $\delta = (d+2)/(d-2)$, aber diese Exponenten haben im Rahmen dieser linearen Theorie keine Bedeutung. Als nächstes stellen wir den Zusammenhang zwischen den Exponenten Δ_ψ und Δ_τ und den kritischen Exponenten her. Aus

$$\frac{\partial g}{\partial h} = -\psi$$

folgt:

$$\psi(\tau,h) = -b^{-d+\Delta_h} g'_{(2)}(\tau b^{\Delta_\tau}, h b^{\Delta_h}) \, .$$

$g'_{(2)}$ bedeutet die erste Ableitung der Funktion g nach dem zweiten Argument etc.. Mit der Wahl $|\tau| b^{\tau\Delta} = 1$ erhält man

$$\psi(\tau,h) = -|\tau|^{\beta} g'_{(2)}(\operatorname{sign}\tau, h|\tau|^{-\Delta_h/\Delta_\tau}) \, , \quad \beta = \Delta_\psi/\Delta_\tau \, . \tag{9.14}$$

Umgekehrt folgt mit $hb^{\Delta_h} = 1$

$$\psi(\tau,h) = -h^{1/\delta} g'_{(2)}(\tau h^{-\Delta_\tau/\Delta_h}, 1) \, , \quad \delta = \Delta_h/\Delta_\psi \, . \tag{9.15}$$

Einfache Potenzgesetze erhält man aus (9.14) bzw. (9.15) im Limes $h = 0$ bzw. $\tau = 0$.

Als nächstes betrachten wir die zweite Ableitung nach τ bzw. h. Die Suszeptibilität folgt aus

$$\chi(\tau,h) = \frac{\partial\psi}{\partial h} = -b^{-d+2\Delta_h} g''_{(2)}(\tau b^{\Delta_\tau}, h b^{\Delta_h}) \, ,$$

i.e.

$$\chi(\tau,h) = -|\tau|^{-\gamma} g''_{(2)}(\operatorname{sign}\tau, h|\tau|^{-\Delta_h/\Delta_\tau}) \, , \quad \gamma = \frac{\Delta_h - \Delta_\psi}{\Delta_\tau} \, . \tag{9.16}$$

Für die spezifische Wärme erhält man analog

$$c(\tau,h) = -T \left(\frac{\partial\tau}{\partial T}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial\tau^2} g(\tau,h) \approx -\frac{1}{T} b^{-d+2\Delta_\tau} g''_{(1)}\big(\tau b^{\Delta_\tau}, h b^{\Delta_h}\big)$$

und damit

$$c(\tau,h) = -\frac{1}{T_c} |\tau|^{-\alpha} g''_{(1)}\big(\operatorname{sign}\tau, h|\tau|^{-\Delta_h/\Delta_\tau}\big) \, , \quad \alpha = \frac{2\Delta_\tau - d}{\Delta_\tau} = 2 - \frac{d}{\Delta_\tau} \, .$$

Die **Skalenfunktionen** $g^{(n)}$ sind u.a. für $\tau \lessgtr 0$ verschieden, d.h. hängen von Vorzeichen von τ ab.

Experimentell sind die Resultate der Skalenhypothese gut bestätigt, wie man am Scalingverhalten von $CrBr_3$ (Magnetikum) sieht.

Wir wollen schließlich noch den Zusammenhang mit der **Korrelationsfunktion** $K(\mathbf{x}) = \langle\langle \psi(\mathbf{x})\, \psi(\mathbf{0}) \rangle\rangle$ herstellen, für die wir eine analoge Skalenhypothese postulieren

$$K(\mathbf{x};\tau,h) = |\mathbf{x}|^{-(d-2+\eta)} \, \rho_1\big(|\mathbf{x}|/\xi(\tau,h)\big) \tag{9.17}$$

mit der Korrelationslänge $\xi(\tau,h)$ und

$$\rho_1(x) \sim \begin{cases} \rho_1(0) & , \quad x \to 0 \\ e^{-x} & , \quad x \to \infty \, . \end{cases}$$

Tatsächlich war unser MFA–Resultat für $K(\mathbf{x})$ von der Form (9.17) mit $\eta \equiv 0$.

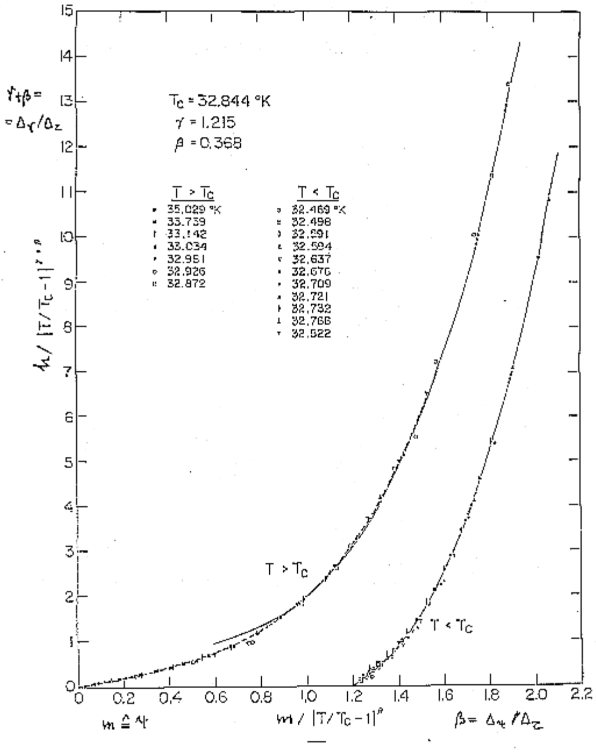


Abbildung 9-3: Scalingverhalten von $CrBr_3$ im äußeren Feld

Wir stellen nun den Zusammenhang mit den thermodynamischen Größen her. Dazu benutzen wir die Relation

$$\chi = \partial \langle \psi \rangle / \partial h = \frac{1}{T} \int \mathrm{d}^d x' \, \langle\langle \psi(\mathbf{0}) \, \psi(\mathbf{x}') \rangle\rangle = \frac{1}{T} \int \mathrm{d}^d x' \, K(\mathbf{x}') \, ,$$

wobei wir wieder die räumliche Homogenität des Systems voraussetzen. Mit obiger Skalenhypothese folgt

$$\begin{aligned} \chi(\tau, h) = \frac{1}{T} \int \mathrm{d}^d x' \, \frac{1}{|r'|^{d-2+\eta}} f(|\mathbf{x}|/\xi) \quad &= \quad \frac{K_d}{T} \int_0^\infty r^{1-\eta} \rho_1(r/\xi) \, \mathrm{d}r \\ &\approx \quad \frac{K_d}{T} \, \rho_1(0) \, \xi^{2-\eta} \, . \end{aligned}$$

Durch Vergleich mit (9.16) folgt

$$\xi(\tau, h) \sim |\tau|^{-\nu} g''_{(2)}(1, h|\tau|^{-\Delta_h/\Delta_\tau}) \, , \quad \nu = \frac{\gamma}{2 - \eta} \, .$$

Am kritischen Punkt $\xi^{-1} = 0$ gilt

$$K(\mathbf{x}; 0, 0) = r^{-(d-2+\eta)} \rho_1(0) = \langle\langle \psi(\mathbf{x}') \, \psi(\mathbf{x} + \mathbf{x}') \rangle\rangle \, .$$

Wenn wir jetzt die Transformation (9.13) einsetzen, erhalten wir mit $b\mathbf{x}' = \mathbf{x}$, $\psi(\mathbf{x}) = b^{-\Delta_\psi} \psi'(\mathbf{x}')$

$$K(b\mathbf{x}'; 0, 0) = b^{-(d-2+\eta)} \rho_1(0) |\mathbf{x}'|^{-d+2-\eta} = b^{-2\Delta_\psi} << \psi'(\mathbf{x}'') \, \psi'(\mathbf{x}' + \mathbf{x}'') >> \, ,$$

woraus wir $\Delta_\psi = (d-2+\eta)/2$ schließen. Die Ornstein–Zernicke oder Gaußsche Nächerung gab $\Delta_\psi = (d-2)/2$, d.h. $\eta = 0$. $\Delta_\psi,\ \Delta_h$ etc. werden als die **Dimensionen der Felder** bezeichnet. Eine Zusammenstellung der Beziehungen zwischen $\Delta_\tau,\ \Delta_\psi$ und den kritischen Exponenten sowie die bisher berechneten Werte von $\Delta_\tau,\ \Delta_\psi$ in verschiedenen Modellen findet man in folgenden Tabellen:

Tabelle der kritischen Exponenten

$$\alpha = 2 - d\nu = 2 - \frac{d}{\Delta_\tau} = 2 - \nu d \qquad \text{(Hyperscaling)}$$
$$\beta = \Delta_\psi/\Delta_\tau = (2-\alpha)/(\delta+1) = (2-\gamma-\alpha)/2$$
$$\gamma = (\Delta_h - \Delta_\psi)/\Delta_\tau = (d - 2\Delta_\psi)/\Delta_\tau = \nu(2-\eta)$$
$$\delta = \Delta_h/\Delta_\psi = \frac{d}{\Delta_\psi} - 1 = 1 + \frac{\gamma}{\beta}$$
$$\eta = 2 + 2\Delta_\psi - d$$
$$\nu = 1/\Delta_\tau$$

Tabelle der Skalendimensionen

		Δ_τ	Δ_ψ	$\Delta_h = d - \Delta_\psi$
MFA	Landau ($c \to \infty$)	$d/2$	$d/4$	$3d/4$
MFA	Ornstein-Zernicke ($\beta = 0$)	2	$(d-2)/2$	$(d+2)/2$
	Hartree–Fock	$d-2$	$(d-2)/2$	$(d+2)/2$
	Migdal–Kadanoff in $d = 1+\epsilon$	$d-1$		
	$d = 2$ Ising	1	1/8	15/8

Im nächsten Kapitel werden wir einen systematischen Zugang zur Berechnung der $\Delta_\psi,\ \Delta_\tau, \ldots$ kennenlernen: die **Renormierungsgruppen–Methode**.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß obige Gleichungen zwischen den kritischen Exponenten sich als Grenzfälle von Ungleichungen ansehen lassen, die sich aus den in 5.3 betrachteten Ungleichungen für thermodynamische Größen herleiten lassen:

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$$
$$\alpha + \beta(\delta+1) \geq 2$$
$$\gamma \geq \beta(\delta - 1)$$
$$(2-\eta)\nu \geq \gamma$$
$$d\nu \geq 2 - \alpha$$

R. Griffith stellte 1970 die sogenannte **Universalitätshypothese** auf, nach der die (statischen) kritischen Exponenten universell sind und nur von der

(i) Dimension des Systems,

(ii) Symmetrie der ordnenden Wechselwirkung (Ww) (insbesondere der Komponentenzahl n),

(iii) Reichweite der Ww (kurzreichweitig $< r^{-(d+2)}$, langreichweitig $\geq r^{-(d+2)}$)

abhängen.

9.8 Die Renormierungsgruppen (RG)–Methode

Die folgende Darstellung folgt weitgehend M. E. Fisher, Rev. Mod. Phys **46**, 597 (1974).

Unser Problem besteht ganz generell in der Berechnung der Zustandssumme Z_N eines wechselwirkenden Systems mit einer großen Anzahl N von Freiheitsgraden (FG). Im Fall des Landau–Ginzburg–Hamiltonians ist $N = (L/\delta)^d$

$$Z_N = \mathrm{Sp}_N\, e^{\bar{\mathcal{H}}}\,, \qquad \bar{\mathcal{H}} = -\frac{1}{T}\mathcal{H}\,,$$

z.B. $\mathcal{H} = \mathcal{H}_L(\{\psi(\mathbf{x})\}, h)$, $\mathrm{Sp}_N = \int \mathcal{D}\psi(\mathbf{x})$.

Aus Z_N folgt

$$\bar{g}[\bar{\mathcal{H}}] = -g(T,h)/T = \lim_{L\to\infty} \frac{1}{L^d}\ln Z_N[\bar{\mathcal{H}}]\,.$$

Die Grundidee der RG haben wir in Kapitel 7.3 kennengelernt. Sie besteht in der sukzessiven Elimination von FG aus dem System und enthält folgende Elemente:

(i) $\bar{\mathcal{H}}$ wird in einen neuen Hamiltonian $\bar{\mathcal{H}}'$ transformiert

$$\bar{\mathcal{H}} \to \bar{\mathcal{H}}' = \hat{R}[\bar{\mathcal{H}}]\,.$$

$\hat{R}$ ist der sogennante RG–Operator, der im Raum der Hamiltonians wirkt.

(ii) $\hat{R}$ reduziert die Zahl der FG von N zu $N' = N/b^d$. Häufig wird $\hat{R}$ als **Partialspur** über $(N - N')$ der N FG verstanden:

$$e^{\bar{\mathcal{H}}'} = \mathrm{Sp}'_{N-N'}\, e^{\bar{\mathcal{H}}}\,.$$

Wesentliche Bedingung an $\hat{R}$ ist, daß die Zustandssumme erhalten bleiben muß

$$Z_{N'}[\bar{\mathcal{H}}'] = Z_N[\bar{\mathcal{H}}]\,.$$

(iii) Um die räumliche Dichte der FG zu erhalten, werden alle räumlichen Vektoren mit einem Faktor b reskaliert

$$\mathbf{x} \to \mathbf{x}' = \mathbf{x}/b\,.$$

Für Impulse gilt entsprechend

$$\mathbf{q} \to \mathbf{q}' = \mathbf{q}b\,.$$

(iv) Um die ursprüngliche Fluktuationsstärke zu erhalten, werden die Variablen reskaliert. Insbesondere gilt $\psi(\mathbf{x})$

$$\psi(\mathbf{x}) \to \psi'(\mathbf{x}') = \psi(\mathbf{x})/\zeta\,, \quad \zeta = \zeta[\bar{\mathcal{H}}]\,,$$

i.a. muß diese Transformation nicht–linear sein (s.u.). Damit hängt $\hat{R}$ von b und ζ ab. Es gilt mit $L' = L/b$

$$\bar{g}[\mathcal{H}'] \equiv \frac{1}{L'^d} \ln Z_{N'}[\bar{\mathcal{H}}'] = \frac{1}{L'^d} \ln Z_N[\bar{\mathcal{H}}] = b^d\,\bar{g}[\bar{\mathcal{H}}]\,, \tag{9.18}$$

$$K(\mathbf{x}) = \langle\langle \psi(\mathbf{x})\,\psi(\mathbf{0})\rangle\rangle \equiv K(\mathbf{x},\bar{\mathcal{H}}) = \zeta^2\,K[\frac{\mathbf{x}}{b},\bar{\mathcal{H}}']\,. \tag{9.19}$$

Letztere Beziehung definiert $\zeta = \zeta[\bar{\mathcal{H}}]$.

I.a. ist die Bestimmung von $\hat{R}$ schwierig und kann nur näherungsweise erfolgen. Ist $\hat{R}$ bestimmt, verfährt man wie folgt

(v) Die Transformation wird wiederholt

$$\bar{\mathcal{H}}'' = \hat{R}[\bar{\mathcal{H}}'] = \hat{R}[\hat{R}[\bar{\mathcal{H}}]]\,, \quad \bar{\mathcal{H}}''' = \hat{R}[\bar{\mathcal{H}}''] \quad \text{etc.}\,.$$

(vi) Man versucht jetzt durch Variation der Parameter im Ausgangshamiltonian $\bar{\mathcal{H}}$, z.B. T oder h, einen **Fixpunkt** $\bar{\mathcal{H}}^*$ der Transformation $\hat{R}$ zu finden, so daß

$$\hat{R}[\bar{\mathcal{H}}^*] = \bar{\mathcal{H}}^*$$

gilt. Man nennt solch einen Ausgangshamiltonian **kritisch**. Dann gilt auch

$$K[\mathbf{x},\bar{\mathcal{H}}^*] = (\zeta^*)^2\,K[\mathbf{x}/b,\bar{\mathcal{H}}^*]$$

mit $\zeta^* = \zeta[\bar{\mathcal{H}}^*]$. Am Fixpunkt gilt (wegen der Transformation der Korrelationslänge $\xi[\bar{\mathcal{H}}] = b\xi[\bar{\mathcal{H}}']$ beim Übergang von $\bar{\mathcal{H}}$ zu $\bar{\mathcal{H}}'$)

$$\xi[\bar{\mathcal{H}}^*] = b\,\xi[\bar{\mathcal{H}}^*]\,,$$

diese Gleichung hat nur die Lösungen $\xi = 0$ und $\xi = \infty$. Für $\xi = \infty$, d.h. am kritischen Punkt, gilt daher

$$K[\mathbf{x},\bar{\mathcal{H}}^*] \sim r^{-2\Delta_\psi}\,, \text{ d.h.} \quad \zeta^* = b^{-\Delta_\psi}\,.$$

(vii) Um die Annäherung an den kritischen Punkt zu beschreiben, **linearisieren** wir $\hat{R}$ um $\bar{\mathcal{H}}^*$ ($\bar{\mathcal{H}} = \bar{\mathcal{H}}^* + \sigma Q,\ \sigma \ll 1$)

$$\bar{\mathcal{H}}' = \hat{R}[\bar{\mathcal{H}}] = \hat{R}[\bar{\mathcal{H}}^* + \sigma Q] = \bar{\mathcal{H}}^* + \sigma \hat{L} Q + O(\sigma^2)\,.$$

$\hat{L}$ ist ein **linearer Operator** mit **Eigenoperatoren** Q_j und **Eigenwerten** Λ_j,

$$\hat{L} Q_j = \Lambda_j Q_j\,.$$

$\hat{L}$ und damit Λ_j hängen von b ab. Durch aufeinanderfolgende Anwendung des Operators $\hat{L}$ mit $b = b_1, b_2$ sowie $b_1 \cdot b_2$ erhält man

$$\Lambda_j(b_1)\,\Lambda_j(b_2) = \Lambda_j(b_1 b_2)\,,\ \text{d.h.}\quad \Lambda_j(b) = b^{\lambda_j}\,.$$

Die λ_j sind unabhängig von b! Unter den Eigenoperatoren Q_j lassen sich ganz allgemein der Ordnungsparameter ψ sowie die Energiedichte ψ^2 finden, die entsprechenden Eigenwertexponenten λ_j sind positiv. Ein konstanter Term Q_0 in $\mathcal{H}$ entspricht den Eigenwert b^d, d.h. $\lambda_0 = d$.

(viii) Wir entwickeln jetzt $\sigma Q = \sum_j \sigma_j Q_j$ (streng genommen müßten wir hier die Vollständigkeit dieser Entwicklung zeigen, die wir hier als gegeben annehmen wollen). Wir können dann $\bar{g}[\bar{\mathcal{H}}]$ als **Funktion der Koeffizienten** σ_j ansehen, die die sogenannten (linearen) **Skalenfelder** darstellen: $\bar{g}[\bar{\mathcal{H}}] = \bar{g}(\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \ldots)$. Aus (9.18) erhalten wir

$$\bar{g}[\bar{\mathcal{H}}'] \approx \bar{g}[\bar{\mathcal{H}}^* + \sum_j \sigma_j b^{\lambda_j} Q_j] = b^d\, \bar{g}[\bar{\mathcal{H}}]$$

und damit

$$\boxed{\bar{g}(\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \ldots) = b^{-d}\, \bar{g}(b^{\lambda_0}\sigma_0, b^{\lambda_1}\sigma_1, b^{\lambda_2}\sigma_2, \ldots)\,.} \tag{9.20}$$

Identifizieren wir σ_1 mit τ, σ_2 mit h, dann sieht man, daß (9.20) der Skalenhypothese (9.11) von Widom entspricht, wenn wir die Eigenwertexponenten mit den Dimensionen der Felder identifizieren $\lambda_1 = \Delta_\tau,\ \lambda_2 = \Delta_h$, etc.. Wir haben damit formal die Gültigkeit der Skalenhypothese von Widom für $\bar{g}$ gezeigt.

Analog folgt aus (9.19) in der Nähe des Fixpunktes für die Korrelationsfunktion:

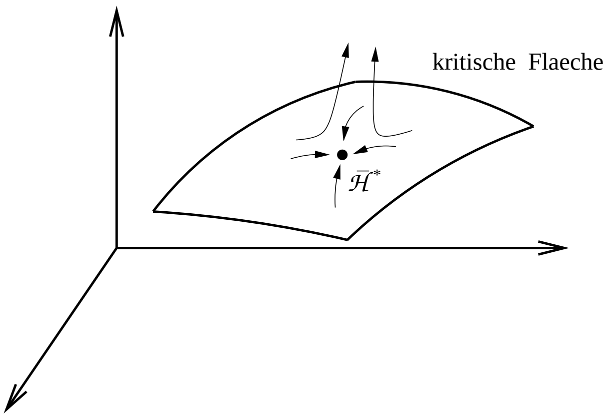
$$K(\mathbf{x}, \bar{\mathcal{H}} + \sum_j \sigma_j Q_j) = b^{-2\Delta_\psi}\, K(\frac{\mathbf{x}}{b}, \bar{\mathcal{H}}') \approx b^{-2\Delta_\psi}\, K(\frac{\mathbf{x}}{b}, \bar{\mathcal{H}}^* + \sum_j \sigma_j b^{\lambda_j} Q_j)$$

und damit

$$\boxed{K(\mathbf{x}, \sigma_0, \sigma_1, \ldots) = b^{-2\Delta_\psi}\left(\frac{\mathbf{x}}{b}, \sigma_0 b^{\lambda_0}, \sigma_1 b^{\lambda_1}, \sigma_2 b^{\lambda_2}, \ldots\right).}$$

Im Spezialfall $\sigma_1 = \tau,\ \sigma_2 = h$ entspricht diese Relation unserer Skalenhypothese für K.

(ix) Die **Universalität** des kritischen Verhaltens ganz verschiedener Systeme (z.B. von XY–Magnetika und suprafluidem He) läßt sich aus der Existenz einer i.a. großen Zahl von **irrelevanten Eigenoperatoren** Q_j erklären, für die $\lambda_j < 0$ gilt. Im Raum der den Hamiltonian charakterisierenden Parameter $\sigma_0, \ldots, \sigma_{\mathcal{N}}$ exisitiert eine **kritische (Hyper–) fläche**, die durch $\sigma_j = 0\,\forall j$ mit $\lambda_j > 0$ (die relevanten Skalenfelder) gebildet wird. Seien diese die ersten n σ_j $(j = 1, \ldots, n)$. Alle Hamiltonians, die auf dieser Fläche liegen, und sich durch die Werte ihrer $\sigma_{j>n}$ (mit $\lambda_j < 0$) unterscheiden, haben den gleichen Fixpunkt $\bar{\mathcal{H}}^*$ und das gleiche (asymptotische) kritische Verhalten.



(x) Addiert man eine Störung zu $\mathcal{H}$, dann kann diese an einem bestimmten Fixpunkt relevant oder irrelevant sein, abhängig vom Eigenwertexponenten der Störung. Irrelevante Operatoren beschreiben Korrekturen zum “Scaling”.

In der Regel wird der mikroskopische **Ausgangshamiltonian quantenmechanischer Natur** sein. Andererseits haben wir bereits den (klassischen) Landau–Ginzburg–Hamiltonian eingeführt, von dem wir erwarten, daß er das kritische Verhalten (in der Nähe von T_c) korrekt beschreibt. In diesem Fall muß ein hinreichend allgemeines Argument existieren, das uns erlaubt Quanteneffekte zu vernachlässigen.

Wir beginnen mit der Heisenbergschen Unschärferelation für die quantenmechanische Unschärfe $\Delta f = \left\langle \hat{f}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{f} \right\rangle^2$, $\Delta g = \left\langle \hat{g}^2 \right\rangle - \left\langle \hat{g} \right\rangle^2$ zweier Observablen f, g, deren Operatoren der Vertauschungsregel $[\hat{f}, \hat{g}] = -i\hbar\hat{c}$ genügen. In Analogie zu unserer früheren Herleitung (vergleiche Skript Quantenmechanik, Kapitel 2.6) erhält man

$$\Delta f \cdot \Delta g \geq \frac{\hbar}{2} \left| \langle \hat{c} \rangle \right| . \tag{9.21}$$

Wir identifizieren jetzt $\hat{f}$ mit $\hat{\mathcal{H}}$ und $\hat{g}$ mit den Ordnungsparameter–Operator $\hat{\psi}$ (z.B. einer Komponente des Spin–Operators). Außerdem nehmen wir an, daß $\hat{\psi}$ selbst nicht explizit von der Zeit abhängt. Die Zeitabhängigkeit von $\left\langle \hat{\psi} \right\rangle$ wird dann durch den Operator $\left\langle \dot{\hat{\psi}} \right\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle \hat{\psi} \right\rangle$ gegeben, wobei $\dot{\hat{\psi}} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\psi}] \equiv \frac{i}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\psi}]$ gilt. Zusammen mit (9.21) erhalten wir hieraus

$$\Delta E \cdot \Delta\psi \geq \frac{\hbar}{2}\left| \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle \hat{\psi} \right\rangle \right| . \tag{9.22}$$

Wir wollen jetzt weiter annehmen, daß sich die zeitliche Änderung von $\left\langle \hat{\psi} \right\rangle$ durch eine charakteristische Zeit ω_c^{-1} (zumindest größenordnungsmäßig) beschreiben läßt. In diesem Fall ergibt (9.22)

$$\Delta E \cdot \Delta\psi \geq \frac{\hbar}{2}\,\omega_c \left| \left\langle \hat{\psi} \right\rangle \right| , \tag{9.23}$$

wobei sowohl ein einfaches Relaxionsverhalten $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle \hat{\psi} \right\rangle = \omega_c^{-1}\left\langle \hat{\psi} \right\rangle$ als auch oszillatorisches Verhalten $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\langle \hat{\psi} \right\rangle = i\omega_c^{-1}\left\langle \hat{\psi} \right\rangle$ möglich ist. Damit eine klassische Beschreibung möglich ist, muß $\Delta\psi \ll \left|\left\langle \hat{\psi} \right\rangle\right|$ gelten, so daß aus (9.23)

$$\Delta E \gg \hbar\omega_c$$

folgt. Zur Anwendbarkeit der klassischen Statistik muß ferner die quantenmechanische Energieunschärfe ΔE klein gegenüber $k_B T$ sein. Dies ergibt die gesuchte Bedingung für die Anwendbarkeit der klassischen Beschreibung in der Nähe eines kritischen Punktes ($k_B = 1$ in unseren Einheiten)

$$\boxed{T \gg \hbar\omega_c} \tag{9.24}$$

In der Nähe eines Phasenübergangs verlangsamen sich auf Grund der korrelierten Bewegung von Gebieten der Größe $\xi \sim |\tau|^{-\nu} \to \infty$ die charakteristischen Zeiten wie

$$\omega_c^{-1} \sim \xi^z \qquad (z > 0)\,,$$

wobei z der **dynamische kritische Exponent** ist. Dies impliziert, daß Quanteneffekte, abgesehen vom Fall sehr tiefer Temperaturen, **nicht wichtig** sind. Das obige Argument ist heuristisch, es gibt aber viele konkrete Beispiele, in denen man explizit sehen kann, wie die Quanteneffekte aus der Rechnung herausfallen.

Als Beispiel betrachten wir ein **System wechselwirkender Gitterschwingungen** (opt. Phononen) mit dem Hamiltonian für die Gitterauslenkungen ψ_i

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \left\{ \frac{1}{2Ma^d}\hat{P}_i^2 + a^d\left[r\hat{\psi}_i^2 + \frac{\beta}{2}\hat{\psi}_i^4 \right] \right\} + a^{d-2}\sum_{<ij>}(\hat{\psi}_i - \hat{\psi}_j)^2$$

$$[\hat{P}_i, \hat{\psi}_j] = \frac{\hbar}{i}\,\delta_{ij}\,, \quad [\hat{P}_{\mathbf{k}}, \hat{\psi}_{\mathbf{q}}] = a^d L^d\,\frac{\hbar}{i}\,\delta_{\mathbf{k},-\mathbf{q}}\,.$$

Nach der Fouriertransformation kann man die sogenannte **thermodynamische** (oder **Matsubara**–) **Greensche Funktion** einführen:

$$G(\mathbf{k},\omega_n) = \frac{T}{\hbar}\int\limits_0^{\hbar/T} e^{i\omega_n\tau}\left\langle T_\tau\,\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(\tau)\,\hat{\psi}_{-\mathbf{k}}(0)\right\rangle \mathrm{d}\tau$$

$$\omega_n = 2\pi nT/\hbar\,,\quad \hat{\psi}_{\mathbf{k}}(\tau) = e^{\hat{\mathcal{H}}\tau/\hbar}\,\hat{\psi}_{\mathbf{k}}\,e^{-\hat{\mathcal{H}}\tau/\hbar}\,.$$

T_τ ist der Zeitordnungsoperator für imaginäre Zeiten $it=\tau,\ n=0,\pm1,\pm2,\ldots$. Im klassischen Limes kommutiert $\hat{\mathcal{H}}$ mit $\hat{\psi}$, i.e. $\psi_{\mathbf{k}}(\tau)=\psi_{\mathbf{k}}(0)$, so daß

$$G(\mathbf{k},\omega_n) \Rightarrow \tilde{C}(\mathbf{k})\,\delta_{\omega_n,0}\,.$$

Quantenmechanisch erhält man in ungestörten Fall ($\beta=0$)

$$G_0(\mathbf{k},\omega_n) = L^d\,\frac{T}{M\big(\omega_n^2+\omega_c^2(\mathbf{k})\big)}\,.$$

$J(\mathbf{k})/M=\omega_c^2(\mathbf{k})$ ist die Schwingungsfrequenz der freien Phononen. Unter der Bedingung (9.24), d.h. für $\omega_n = 2\pi nT/\hbar \gg \omega_c(\mathbf{k})$ geht $G_0(\mathbf{k},\omega_n)$ in $\tilde{C}_0(\mathbf{k})$ über. $\omega_c(\mathbf{k})=(J(\mathbf{k})/M)^{1/2}=\sqrt{\frac{2}{M}}\,(r+c\mathbf{k}^2)^{1/2}$ verschwindet im langwelligen Limes $\mathbf{k}\to 0$ tatsächlich am Phasenübergang wie

$$\omega_c(0)\sim r^{1/2}\sim\xi^{-1}\,,\quad z=1\,.$$

In der **Diagrammtechnik für thermodynamische Greensche Funktionen**, die in der Impuls–Frequenzdarstellung ganz analog der Diagrammtechnik im klassischen Fall abhängt, kommt zur Summation über die Impulse noch eine Summation über die Frequenzen ω_n hinzu. In der Nähe eines kritischen Punktes ($r\to 0$) ergeben sich Divergenzen (und damit Korrekturen zum kritischen Verhalten) nur vom klassischen Summanden $\omega_n=0$. Dies ändert sich nur im Limes $T\to 0$, wo aus der Summe über ω_n eine Integration wird

$$\sum_{\omega_n} = \frac{\hbar}{2\pi T}\int \mathrm{d}\omega$$

und

$$G_0(\mathbf{k},\omega) = \frac{TL^d}{2r+2c\mathbf{k}^2+M\omega^2}$$

wie das $\tilde{G}_0(\mathbf{k})$ eines $(d+1)$–dimensionalen Systems mit $k_{d+1}^2 = M\omega^2/2c$ aussieht.

9.9 Die Anwendung der RG auf den Landau–Ginzburg–Hamiltonian

Wir beginnen mit einigen trivialen Beobachtungen:

Im **Gaußschen Limes** ($\beta \equiv 0$) haben wir $\Delta_\tau = 2$ und $\Delta_\psi = (d-2)/2$ gefunden. Da in diesem Fall der Hamiltonian in den unabhängiger Moden zerfällt, besteht $\hat{R}$, abgesehen von der Generierung einer Konstanten, in einer bloßen Reskalierung:

$$\hat{R}\big[\bar{\mathcal{H}}_0(\tau, h)\big] = \ln Z_{0,>} + \bar{\mathcal{H}}_0(\tau b^{\Delta_\tau}, h b^{\Delta_h})\,.$$

Setzt man diese Transformation jetzt in den vollen $\mathcal{H}_L$ ein, so folgt

$$\hat{R}_{\mathrm{OZ}}[\bar{\mathcal{H}}_L] = -\frac{1}{T}\int d^dx'\,\left\{r'T_c\tau'\psi'^2 + c(\boldsymbol{\nabla}'\psi')^2 - h'\psi' + \frac{u'}{2}\,\psi'^4\right\}\,,$$

mit $\tau' = \tau b^2$, $\psi' = b^{\Delta_\psi}\psi$, $h' = h\psi^{\Delta_h}$ und $u' = ub^{d-4\Delta_\psi} = ub^{4-d}$, d.h. der Operator $\int d^dx\psi^4(r)$ ist für $d < 4$ eine **relevante** Störung mit Eigenwertexponenten $\lambda_u = (4-d)$, die unter der (hier trivialen) RG Transformation anwächst. Für spätere Anwendungen notieren wir noch, daß eine Störung $\int d^dx\,\psi^{2n}(\mathbf{r})$ einen Eigenwertexponenten

$$\lambda_n = d - 2n\Delta_\psi = d - n(d-2) = \big(2n - d(n-1)\big)$$

hat. D.h. am Gaußschen Fixpunkt wird diese Störung für $d < 2n/(n-1)$ relevant. Insbesondere gilt für $n = 3$, daß diese Störung nur in $d < 3$ Dimensionen relevant ist.

Umgekehrt (das wird selten gesagt) kann man mit dem Skalenverhalten der ursprunglichen Landau–Theorie (beschrieben durch F_L) starten ($\Delta_\tau = d/2,\ \Delta_\psi = d/4,\ \Delta_h = 3d/4$). Auch in diesem Fall ist $\hat{R}$ eine einfache Reskalierung und man erhält für den vollen $\mathcal{H}_L$

$$\hat{R}_L[\bar{\mathcal{H}}_L] = -\frac{1}{T}\int d^dx'\,\left\{r'T_c\tau'\psi'^2 + c'(\boldsymbol{\nabla}'\psi')^2 - h'\psi' + \frac{u}{2}\psi'^4\right\}$$

mit $\tau' = cb^{d-2-2\Delta_\psi} = cb^{(d-4)/2}$. Um die Skalendimensionen der Landau–Theorie zu erhalten, dürfte nur die homogene Konfiguration vorkommen, was für $c \to \infty$ erreicht wird. Man sieht nun hier, daß für endliche c, $c' < c$ für $d < 4$ gilt, d.h. für $d < 4$ entfernt man sich vom Skalenverhalten der Landau–Theorie.

Wir kommen nun zur systematischen Behandlung des ψ^4–Terme als relevante Störung für das Gaußsche Modell. Wir betrachten $\tau > 0$ (d.h. $T > T_c$) $h = 0$ und zerlegen $\psi(\mathbf{x}) = \psi_>(\mathbf{x}) + \psi_<(\mathbf{x})$

$$\begin{aligned}\psi_>(\mathbf{x}) &= L^{-d}\sum_{|\mathbf{k}|>\lambda/b}^{\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}\psi_{\mathbf{k}}\\ \psi_<(\mathbf{x}) &= L^{-d}\sum_{|\mathbf{k}|>0}^{\lambda/b} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}\psi_{\mathbf{k}}\,.\end{aligned}$$

Hier ist $\lambda = \delta/\pi$ der maximal auftretende Impuls. Damit wird

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{H}}_L &= -\frac{1}{T}\int \mathrm{d}^d x \Big\{ r(\psi_>^2 + \psi_<^2) + c(\nabla\psi_>)^2 + c(\nabla\psi_<)^2 + \\ &\qquad + \frac{u}{2}\big[\psi_>^4 + 4\psi_>^3\psi_< + 6\psi_>^2\psi_<^2 + 4b\psi_<^3\psi_> + \psi_<^4\big]\Big\} \\ &= \bar{\mathcal{H}}_0^< + \bar{\mathcal{H}}_0^> + \mathcal{H}_1^< + \mathcal{H}_1^> + \mathcal{H}_1^m(\psi_<, \psi_>)\,,\end{aligned}$$

wobei wir die Tatsache benutzt haben, daß der quadratische Teil $\bar{\mathcal{H}}_0$ von $\bar{\mathcal{H}}_L$ bezüglich der $\psi_{\mathbf{k}}$ diagonal ist ($\mathcal{H}_i^>$, $\mathcal{H}_i^<$ enthalten jeweils nur $\psi^>$ bzw. $\psi^<$). Wir wollen nun die partielle Spur über die Freiheitsgrade $\psi^>$ ausführen.

$$Z = \int \mathcal{D}\psi_< \,\mathcal{D}\psi_> \, e^{\bar{\mathcal{H}}_L(\psi_>, \psi_<)} = \int \mathcal{D}\psi_< \, e^{\bar{\mathcal{H}}_L^<(\psi_<)}\,.$$

Um $\bar{\mathcal{H}}_L^<$ zu berechnen schreiben wir

$$\begin{aligned}e^{\bar{\mathcal{H}}_L^<} &= e^{\bar{\mathcal{H}}_0^< + \mathcal{H}_1^<} \left\langle e^{\bar{\mathcal{H}}_1^m\{\psi_>, \psi_<\} + \bar{\mathcal{H}}_1^>}\right\rangle_{0,>} Z_{0,>} \\ &= e^{\bar{\mathcal{H}}_0^< + \bar{H}_1^<} Z_{0,>} e^{\left\langle\left\langle e^{\bar{\mathcal{H}}_1^m\{\psi_<, \psi_>\} + \bar{\mathcal{H}}_1^>} - 1\right\rangle\right\rangle_{0,>}}\,.\end{aligned}$$

Hier haben wir $Z_{0,>} = \int \mathcal{D}\psi_> \, e^{\bar{\mathcal{H}}_0\{\psi_>\}}$ und den Kumulantenmittelwert von S.182 benutzt ($\int d^d x j(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) \equiv \bar{\mathcal{H}}_1$). $\langle\langle\quad\rangle\rangle_{0,>}$ wird mit $\bar{\mathcal{H}}_0^>$ berechnet. Aus der letzten Zeile erhalten wir dann

$$\bar{\mathcal{H}}_L^< = \ln Z_{0,>} + \bar{\mathcal{H}}_0^< + \bar{\mathcal{H}}_1^< + \left\langle\left\langle e^{\bar{\mathcal{H}}_1^m\{\psi_<, \psi_>\} + \bar{\mathcal{H}}_1^>} - 1\right\rangle\right\rangle_{0,>}\,.$$

Den Kumulantenmittelwert berechnen wir jetzt in einer Störungsreihe nach u

$$\langle\langle\ldots\rangle\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} k_n (u/2)^n\,,$$

$k_1 = \int \mathrm{d}^3 r \,\left\langle\left\langle\psi_>^4 + 4\psi_>^3\psi_< + 6\psi_>^2\psi_<^2 + 4\psi_>\psi_<^3\right\rangle\right\rangle_{0,>}$. Aus dem Wick–Theorem wissen wir, daß der Mittelwert in ein Produkt aus Paarmittelwerten zerfällt, die diagonal in den Impulsen sind. Aus diesem Grund verschwinden Mittelwerte mit einer ungeraden Anzahl von $\psi_<$, z.B.

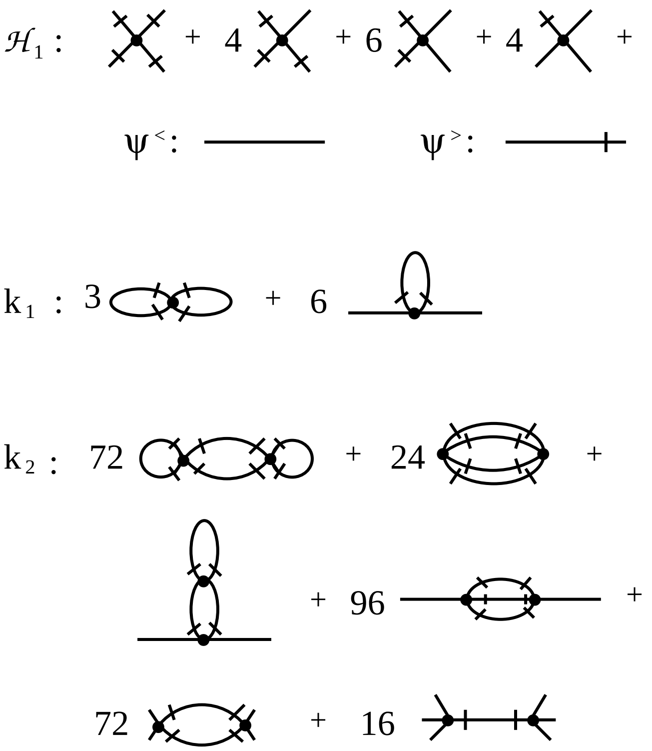
$$\left\langle\left\langle\psi_>^3\psi_<\right\rangle\right\rangle_{0,>} = \left\langle\left\langle\psi_<^3\psi_>\right\rangle\right\rangle_{0,>} = 0\,.$$

Wir erhalten also:

$$k_1 = \int \mathrm{d}^3 x \left\{ 3\Big(\left\langle\psi_>\right\rangle_{0,>}\Big)^2 + 6\left\langle\psi_>^2\right\rangle_{0,>}\psi^{<2}\right\}\,.$$

Analog folgt für die Kumulante k_2

$$\begin{aligned}k_2 &= -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^d x \,\mathrm{d}^d x' \,\Big\langle\Big\langle \big\{\psi_>^4 + 4\psi_>^3\psi_< + 6\psi_>^2\psi_<^2 + 4\psi_>\psi_<^3\big\}_{\mathbf{x}} \times \\ &\qquad \times \big\{\psi_>^4 + 4\psi_>^3\psi_< + 6\psi_>^2\psi_<^2 + 4\psi_>\psi_<^3\big\}_{\mathbf{x}'}\Big\rangle\Big\rangle \\ &= -\int \mathrm{d}^d x\,\mathrm{d}^d x' \,\frac{1}{2}\big\{4\cdot 3\cdot 4\cdot 3\left\langle\psi_>^2(\mathbf{x})\right\rangle_{0,>}\left\langle\psi_>^2(\mathbf{x})\right\rangle_{0,>}\left\langle\psi_>(\mathbf{x})\psi_>(\mathbf{x}')\right\rangle_{0,>}^2 + \ldots\big\}\end{aligned}$$



Aus den Diagrammen ist klar, daß neben Termen, die von ihrer Struktur her schon in $\mathcal{H}_L$ vorhanden sind, auch neue Terme erzeugt werden. Dies sind sowohl konstante Beiträge (ohne äußere Enden) als auch $(\psi^<)^6$–Beiträge. Der Eigenwertexponent konstanter Beiträge ist bekannt: $\lambda_0 = d$. Es wird sich ferner herausstellen, daß für $d = 4 - \epsilon,\ \epsilon \ll 1$ der Wert der Kopplungskonstanten u am Fixpunkt klein (von der Ordnung ϵ) ist. Es genügt daher, die Korrekturen zu $r,\ c$ und u in linearer Ordnung in u zu berechnen, in **dieser Ordnung** gibt es aber nur Beiträge zu r und u, **keinen** Beitrag zu c. Dies impliziert unmittelbar $\eta = 0$ und damit $\Delta_\psi = (d-2)/2$ auch am neuen Fixpunkt (siehe Scaling im Gaußschen Modell!). Dies impliziert weiter die Irrelevanz des ψ^6–Terms mit $\lambda_6 = 2(3-d)$ in $d = 4 - \epsilon$.

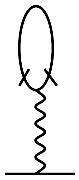
Den Beitrag zu r haben wir schon im Rahmen der Hartree–Fock–Näherung ausgerechnet (vergleiche 9.6, p.188). Wir erhalten

$$\delta\mathcal{H}_0^< = \delta r \int \mathrm{d}^d x\, \psi_<^2(\mathbf{x})\,, \quad \delta r = 3uTA_1(r,b)\,, \quad A_1(r,b) = K_d \int\limits_{\lambda/b}^{\lambda} \frac{q^{d-1}\mathrm{d}q}{2(r+cq^2)}\,.$$

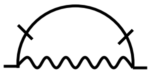
Um die volle RG–Gleichung für r zu bekommen, müssen wir noch reskalieren (in dieser Ordnung wie am Gaußschen Fixpunkt). Dies ergibt mit $\psi' = \psi^</\zeta,\ \zeta^* = b^{-\Delta_\psi}$ in der Nähe des Fixpunktes für den Koeffizienten von ψ^2 in $\bar{\mathcal{H}}'$:

$$(r)' = b^2\big(r + 3uTA_1(r,b)\big)\,.$$

Dieser Ausdruck läßt sich leicht von ein– auf n–komponentige Felder erweitern ($\psi^2 \to \boldsymbol{\psi}^2,\ \psi^4 \to (\boldsymbol{\psi}^2)^2$). In diesem Fall ergibt das Hartree–Diagramm



einen Faktor n, das Fock–Diagramm



einen Faktor 2. Man erhält also in n–**komponentigen Systemen** [1]

$$(r)' = b^2\big[r + (n+2)uT\,A_1(r,b)\big]\,.$$

Zusätzlich müssen wir die Korrektur zu u berechnen. Hierzu trägt nur das vorletzte Diagramm in k_2 bei. Dies ergibt

$$\delta u = -\frac{2}{8}u^2 72T\,A_2(r,b)$$
$$A_2(r,b) = K_d \int\limits_{\lambda/b}^{\lambda} \frac{q^{d-1}\mathrm{d}q}{4(r+cq^2)^2} = -\frac{1}{2}\frac{\partial A_1}{\partial r}\,.$$

Nach Reskalierung erhalten wir

$$u' = b^{4-d}u\big(1 - 18uT\,A_2(r,b)\big)\,.$$

Auch dieser Ausdruck läßt sich auf ein n–komponentiges Feld durch Berechnung der kombinatorischen Faktoren für die einzelnen Diagramme erweitern:
Damit erhalten wir für die RG–Transformation von $\bar{\mathcal{H}}$ zu $\bar{\mathcal{H}}'$

$$\boxed{\begin{aligned} (r)' &= b^2\big[r + (n+2)uT\,A_1(r,b)\big] \\ u' &= b^{4-d}u\big[1 - 2(n+8)uT\,A_2(r,b)\big] \\ c' &= c\,. \end{aligned}} \tag{9.25}$$

[1] Um den n–komponentigen Fall zu behandeln ersetzen wir ψ^2 durch $\boldsymbol{\psi}^2 = \psi_\alpha\psi_\beta\delta_{\alpha\beta}$ und ψ^4 durch $\frac{1}{3}\psi_\alpha\psi_\beta\psi_\gamma\psi_\delta I_{\alpha\beta\gamma\delta}/4$ wobei

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta} = \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}$$

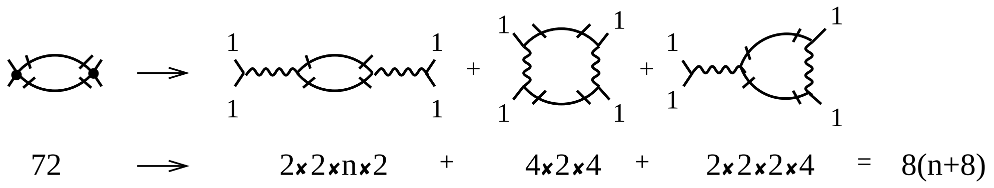
ist und über doppelt auftretende Indices summiert wird. Der kombinatorische Faktor 3 zum Hartree–Fock–Diagramm wird jetzt durch

$$I_{11\gamma\delta}\delta_{\gamma\delta} = n + 2\delta_{1\gamma}\delta_{1\delta}\delta_{\gamma\delta} = n + 2$$

ersetzt. Der Faktor $72 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$ (die Faktoren $1/2 \cdot 1/2$ stammen von der Kumulantenentwicklung bzw. vom Vorfaktor von n), der in der Korrektur zu n erscheint wird durch

$$2I_{11\gamma\delta}I_{11\gamma\delta} = 2(\delta_{\gamma\delta} + 2\delta_{1\gamma}\delta_{1\delta})(\delta_{\gamma\delta} + 2\delta_{1\gamma}\delta_{1\delta}) = 2(n+4+4) = 2(n+8)$$

ersetzt.



Im weiteren werden wir c als festen Parameter betrachten. Zusätzlich werden noch konstante Beiträge in $\bar{\mathcal{H}}'$ erzeugt, die von den Diagrammen ohne äußere Enden herrühren, die für das kritische Verhalten aber nicht von belang sind.
Wir müssen jetzt die Fixpunkte von (9.25) suchen. Zwei Fixpunkte existieren:

(i) Der **Gaußsche** oder **triviale Fixpunkt**

$$r^* = u^* = 0\,.$$

Linearisierung um diesen Fixpunkt, $r = r^* + \delta r,\ u = u^* + \delta u$, ergibt

$$\begin{aligned}\delta r' &= b^2\left[\delta r + (n+2)\,\delta u\,T\,A_1(0,b)\right]\\ \delta u' &= b^{4-d}\,\delta u\,.\end{aligned}$$

Diese Transformation hat die Eigenwerte $\Lambda_r = b^2,\ \Lambda_u = b^{4-d}$ und damit die Eigenwertexponenten $\lambda_r = 2,\ \lambda_u = 4-d$. Für $d > 4$ ist $\lambda_u < 0$ und der Gaußsche Fixpunkt ist stabil. Dies ergibt die Exponenten der Ornstein–Zernicke Theorie ($\lambda_r \equiv \Delta_\tau$), d.h. $r = 0,\ u = \nu = 1/2,\ \gamma = 1,\ \delta = 3$, das Hyperscaling ist verletzt! Unterhalb $d = 4$ ist der Gaußsche Fixpunkt instabil. Es ist ferner interessant zu bemerken, daß für $n = -2$ der RG–Fluß von r von dem von u entkoppelt ist.

(ii) Der **nicht–triviale Fixpunkt**

$$u^* = \frac{1}{2(n+8)}\frac{(b^\epsilon - 1)}{TA_2(r^*,b)b^\epsilon}\,, \quad r^* = -(n+2)u^*TA_1(r^*,b)/(1-b^{-2})\,.$$

Für $r^* \ll c\lambda^2$ erhalten wir in erster Ordnung in $\epsilon = 4-d$

$$A_2(r^*,b) \approx \frac{K_d}{4c^2\epsilon}\lambda^{-\epsilon}\left[b^\epsilon\left(1+\frac{r^*b^2}{c\lambda^2}\right)^{-\epsilon/2} - 1\right]\,.$$

Wir nehmen zunächst $r^*\frac{b^2}{c\lambda^2} \ll 1$ an und zeigen dies dann nachträglich. In diesem Fall erhält man für u^* ($x^\epsilon = \exp(\epsilon\ln x) \approx 1 + \epsilon\ln x + \cdots$)

$$u^* = \frac{\epsilon}{n+8}\cdot\frac{2}{K_d}\cdot\frac{c^2}{T}\left(\frac{\lambda}{b}\right)^\epsilon \approx \frac{\epsilon}{n+8}\frac{2}{K_d}\frac{c^2}{T} + O(\epsilon^2)\,.$$

Analog folgt

$$A_1(r^*,b) \approx \frac{K_d\lambda^{d-2}}{2c(d-2)}(1-b^{2-d})$$

und damit

$$r^* \approx -\frac{\epsilon}{2}\frac{n+2}{n+8}\,c\lambda^2\,.$$

Die Fixpunktwerte hängen in der Näherung $O(\epsilon)$ nicht von b und den Startwerten r und u ab! Der von uns in A_2 vernachlässigte Term $\frac{r^* b^2}{c\lambda^2} = -\frac{\epsilon}{2}\frac{n+2}{n+8}b^2$ ist für b von $O(1)$ tatsächlich viel kleiner als 1.

Als nächstes müssen wir die **Stabilität des neuen Fixpunktes** untersuchen. Aus (9.25) folgt nach Linearisierung ($\hat{L}$ hat hier Matrixdarstellung $\binom{\delta r'}{\delta u'} = \underline{\underline{L}}\binom{\delta r}{\delta u}$)

$$\begin{aligned}
(\delta r)' &= b^2\left[\delta r + 1(n+2)\,\delta u\,T\,A_1(r^*,b) + 1(n+2)u^* T\frac{\partial A_1}{\partial r}\Big|_{r=r^*}\delta r\right] \\
(\delta u)' &= b^{4-d}\left[\delta u - 2(n+8)2u^*\,\delta u\,T\,A_2(r^*,b) - 2(n+8)u^{*2}T\frac{\partial A_2}{\partial r}\Big|_{r=r^*}\delta r\right]\,.
\end{aligned}$$

Hierbei müssen wir rechts nur Terme der Ordnung ϵ berücksichtigen! Mit $\frac{\partial A_1}{\partial r} = -2A_2$ und $u^* T\frac{\partial A_1}{\partial r} = -\frac{b^\epsilon - 1}{(n+8)b^\epsilon} \approx -\frac{\epsilon \ln b}{(n+8)}$:

$$\begin{aligned}
(\delta r)' &= \delta r\left[b^2 - \frac{n+2}{n+8}\epsilon\ln b\right] + \delta u\big[(n+2)Tb^2\,A_1(r^*,b)\big] \\
\delta u' &= \delta r\big[O(\epsilon^2)\big] + \delta u[1 + \epsilon\ln b - 2\epsilon\ln b]\,.
\end{aligned}$$

Die Eigenwerte des linearen Operators, der die Transformation bewirkt, sind

$$\begin{aligned}
\Lambda_r &= b^2 - \frac{n+2}{n+8}\,\epsilon\ln b \approx b^{2-\epsilon\left((n+2)/(n+8)\right)} &\qquad \lambda_r &= 2 - \epsilon\frac{n+2}{n+8} \\
\Lambda_u &= 1 - \epsilon\ln b \approx b^{-\epsilon} & \lambda_u &= -\epsilon\,,
\end{aligned}$$

d.h. wir finden einen relevanten und ein irrelevanten Operator. Nach unseren allgemeinen Überlegungen müssen wir λ_r und ν^{-1} identifizieren

$$\Delta_\tau = \nu^{-1} = 2 - \epsilon\,\frac{n+2}{n+8}\,.$$

Für $\epsilon = 0$ erhalten wir den OZ–Exponenten $\nu = 1/2$, für $n \to \infty$ folgt das Hartree–Fock–Resultat $\nu^{-1} = 2 - \epsilon = d - 2$.

Wir wollen jetzt die Skalenfelder σ_j, die den Eigenwerten b^{λ_j} entsprechen, berechnen und beginnen mit der Flußgleichung für die naiven Skalenfelder des Hamiltonians $\{\tilde{\sigma}_i\} = \{\delta r, \delta u, h, c, \ldots\}$, die die Abweichungen von Fixpunkt beschreiben, aber noch nicht entkoppelt sind. Wir suchen also eine Transformation $\tilde{\sigma} = T_{ij}\sigma_j$ so daß aus $\tilde{\sigma}'_i = L_{ij}\tilde{\sigma}_j$, $\sigma'_i = b^{\lambda_i}\sigma_i$ folgt

$$\tilde{\sigma}'_i = T_{ik}\sigma'_k = L_{ij}T_{jl}\sigma_l \;\;\to\;\; (T^{-1})_{ki}L_{ij}T_{jl} = \delta_{kl}b^{\lambda_k}\,,$$

oder in Matrixform

$$\underline{\underline{T}}^{-1}\underline{\underline{L}}\,\underline{\underline{T}} = \underline{\underline{\Lambda}}\,.$$

$\underline{\underline{\Lambda}}$ ist eine Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen $\Lambda_j = b^{\lambda_j}$. Seien $\tilde{\Lambda}_j$ die Eigenwerte von $\underline{\underline{L}}$

$$\left|\underline{\underline{L}} - \tilde{\Lambda}_j \underline{\underline{E}}\right| = 0\,,$$

dann folgt ($|\underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{B}}| = |\underline{\underline{A}}| \cdot |\underline{\underline{B}}|$)

$$\begin{aligned} 0 = \left|\underline{\underline{\Lambda}} - \Lambda_j \underline{\underline{E}}\right| = \left|\underline{\underline{T}}^{-1}\underline{\underline{L}}\,\underline{\underline{T}} - \underline{\underline{T}}^{-1}\Lambda_j \underline{\underline{E}}\,\underline{\underline{T}}\right| &= \left|\underline{\underline{T}}^{-1}\right| \left|\underline{\underline{L}} - \Lambda_j \underline{\underline{E}}\right| \left|\underline{\underline{T}}\right| \\ &= \left|\underline{\underline{L}} - \Lambda_j \underline{\underline{E}}\right|\,, \end{aligned}$$

d.h. $\Lambda_j = \tilde{\Lambda}_j$. Wir betrachten jetzt die Eigenvektoren $\mathbf{e}_j$ zum Eigenwert Λ_j

$$\begin{aligned} (\Lambda_j \underline{\underline{E}} - \underline{\underline{L}})\mathbf{e}_j &= 0 \\ \sum_k (\Lambda_j \delta_{ik} - L_{ik}) e_{kj} &= 0\,. \end{aligned}$$

$\underline{\underline{T}}$ hat dann die Gestalt

$$\underline{\underline{T}} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \ldots, \mathbf{e}_j) = (e_{ij})\,.$$

In unserem Spezialfall haben wir $\tilde{\sigma}_r = \delta r,\ \tilde{\sigma}_u = \delta u$. Zum Eigenwert Λ_r erhalten wir

$$\begin{aligned} &Oe_{1r} + L_{ru} e_{2r} = 0 \\ &Oe_{1r} + (b^{\lambda_u} - b^{\lambda_r}) e_{2r} = 0 \end{aligned} \qquad \rightarrow\ \mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

und zu Λ_u

$$\begin{aligned} (b^{\lambda_r} - b^{\lambda_u}) e_{1u} + L_{ru} e_{2u} &= 0 \\ Oe_{1u} + Oe_{2u} &= 0\,. \end{aligned}$$

Wählen wir $e_{2u} = 1$, dann folgt $e_{1u} = L_{ru}/(b^{\lambda_u} - b^{\lambda_r})$

$$\frac{L_{ru}}{b^{\lambda_r} - b^{\lambda_u}} \approx -(n+2)\,\frac{K_d}{4}\,\frac{\lambda^2 T}{c} \qquad \rightarrow\ \mathbf{e}_u = \begin{pmatrix} -\frac{n+2}{4} K_d \frac{\lambda^2}{c} T \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Wir erhalten daher

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{n+2}{4} K_d \frac{\lambda^2}{c} T \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Man kann jetzt neue Skalenfelder σ_r und σ_u einführen, in denen die linearisierte RG–Transformation linear ist:

$$\delta r = T_{rr}\sigma_r + T_{ru}\sigma_u = \sigma_r - \frac{n+2}{4}\,K_d\,\frac{\lambda^2 T}{c}\,\tilde{\sigma}_u\,, \quad \delta u = \sigma_u\,.$$

Damit erhalten wir für neuen Skalenfelder $\sigma_r = \delta r + \frac{n+2}{4} K_d \frac{\lambda}{c} \delta u$ und $\sigma_u = \delta u$. Die kritische Fläche ist durch $\sigma_r = 0$, d.h. $\delta r = -\frac{n+2}{4} K_d \frac{\lambda}{c} \delta u$ gegeben. Dies entspricht der Verschiebung von T_c, die wir bereits in der Hartree–Fock–Näherung berechnet haben (Kapitel 9.6, p.188).

9.10 Die Gell–Mann–Low Funktion, Null–Ladung und Alles das

In diesem Abschnitt wollen wir den Ausgangscut–off $\pi/\delta = \lambda_0$ nennen, $\lambda_0/b^n = \lambda$ ist dann der cut–off nach dem n–ten Renormierungsgruppenschnitt. Die **Kopplungskonstante** unserer Theorie ist u. Wir können, analog zum Vorgehen bei der Migdal–Kadanoff–Renormierung, $b = 1+\delta b$ mit $\delta b \ll 1$ wählen. Wir erhalten dann nach dem n–ten Renormierungsgruppenschritt beim Übergang vom alten cut–off λ zum neuen cut–off $\lambda(1-\delta b) = \lambda - \delta\lambda$

$$u\Big(\lambda(1-\delta b)\Big) = (1+\epsilon\,\delta b)u(\lambda)\left[1 - 2(n+8)\,u(\lambda)\,\frac{K_d T}{4c^2\epsilon}\left(\frac{1+\delta b\epsilon - 1}{\lambda_0^\epsilon}\right)\right]$$

$$\lambda\frac{u\big(\lambda(1-\delta b)\big) - u(\lambda)}{\lambda\,\delta b} = \epsilon\,u(\lambda) - (n+8)u^2\frac{K_d T}{2c^2\lambda_0^\epsilon}$$

$$\boxed{\lambda\frac{\partial u(\lambda)}{\partial\lambda} = -\epsilon\,u(\lambda)\left(1-\frac{u(\lambda)}{u^*}\right)} = -\beta(u)\,.$$

Die rechte Seite ist die sogenannte **Gell–Mann–Low–Funktion** $\beta(u)$. $u^* = 2\epsilon c^2\lambda_0^\epsilon/(K_d T(n+8))$. Analog erhalten wir aus der Gleichung für r':

$$\lambda\frac{\partial r(\lambda)}{\partial\lambda} = -2r - \epsilon\frac{n+2}{n+8}c\lambda_0^2\frac{u(\lambda)}{u^*} \tag{9.26}$$

Wir können die Reskalierung – den 2. Schritt der RG – auch weglassen. Wir erhalten dann die **effektiven Parameter** $r_{\text{eff}}(\lambda) = r(\lambda)\cdot(\lambda/\lambda_0)^2$ und $u_{\text{eff}} = u(\lambda)\cdot(\lambda/\lambda_0)^{4-d}$ in denen die kurzwelligen Fluktuationen bereits ausintegriert sind. **Dies sind die Parameter, die man in einem Experiment messen würde.** Befindet man sich direkt am kritischen Punkt, dann gilt der RG–Fluß für alle λ

$$\frac{\partial u_{\text{eff}}}{\partial\ln\lambda} = \epsilon\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^\epsilon u_{\text{eff}}^2/u^*$$

$$\boxed{u_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{u(\lambda_0)}{1+\frac{u(\lambda_0)}{u^*}\Big((\frac{\lambda_0}{\lambda})^\epsilon - 1\Big)} \;\rightarrow\; u^*\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^\epsilon \text{ für } \lambda\to 0} \tag{9.27}$$

Folgende Anmerkungen sind zu machen:

(i) Die effektive (physikalische) Kopplungskonstante $u_{\text{eff}}(\lambda)$ verschwindet für $\lambda \to 0$, d.h für große Längenskalen.

(ii) Ist man nicht direkt am kritischen Punkt, so werden die Integrale bei $\lambda = \xi^{-1}$ effektiv abgeschnitten, d.h. λ ist durch ξ^{-1} zu ersetzen (ξ ist Korrelationslänge). Andererseits geht für $\lambda \to \lambda_0$ $u_{\text{eff}}(\lambda)$ in $u_{\text{eff}}(\lambda_0) = u$, d.h. die "nackte" Kopplungskonstante über.

(iii) Korrekturen zu u werden merklich, wenn $\frac{u(\lambda_0)}{u^*}\Big((\lambda_0/\lambda)^\epsilon - 1\Big)$ von $O(1)$ ist. Ersetzt man $\lambda = \xi^{-1}$, so entspricht dies dem Ginzburg–Kriterium.

(iv) Für $T = 0$ verschwinden alle Korrekture.

(v) In $d = 4$ Dimensionen geht $\frac{u(\lambda_0)}{u^*}\Big((\lambda_0/\lambda)^\epsilon - 1\Big)$ in $\frac{K_d T(n+8)}{2c^2}\, u(\lambda_0)\, \ln\frac{\lambda_0}{\lambda}$ über, d.h. $u_{\text{eff}}(\lambda) \to \frac{2c^2}{K_d T(n+8)}(\ln\frac{\lambda_0}{\lambda})^{-1}$.

Der Vollständigkeit halber betrachten wir jetzt noch das entsprechende Resultat für $r_{\text{eff}}(\lambda)$. In diesem Fall muss man die r–Abhängigkeit von A_1 berücksichtigen. Zunächst erhält man analog zu u_{eff} für $\lambda_c^2 > r_{\text{eff}}$

$$\lambda\frac{\partial r_{\text{eff}}}{\partial\lambda} = -\epsilon\frac{n+2}{n+8}\,\frac{u_{\text{eff}}}{u^*}\lambda^2 c\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^\epsilon .$$

Für kleinere λ muß rechts $\lambda^2 c$ durch $-r_{\text{eff}}$ ersetzt werden (man sieht dies leichter, wenn man die Gleichung für r'_{eff} betrachtet). Dies ergibt

$$\lambda\frac{\partial \ln r_{\text{eff}}}{\partial\lambda} = \epsilon\,\frac{n+2}{n+8}\,\frac{u_{\text{eff}}}{u^*}\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^\epsilon$$

oder integriert ($r_{\text{eff}}(\lambda_0) = r$)

$$c\xi^{-2} = r_{\text{eff}}(\xi^{-1}) = r\left[1 + \frac{u}{u^*}\Big((\lambda_0\xi)^\epsilon - 1\Big)\right]^{-\frac{n+2}{n+8}} .$$

Die Lösung dieser selbstkonsistenten Gleichung ergibt wieder den bekannten kritischen Exponenten ν für ξ.

Die erhaltenen Koeffizienten $r_{\text{eff}}(\xi^{-1})$ und $u_{\text{eff}}(\xi^{-1})$ sind die effektiven Parameter einer Landau–Theorie, die die Fluktuationskorrekturen bereits enthält. Auf skalen $\Delta r > \xi$ hat der effektive Hamiltonian die Gestalt

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \int d^d x\left\{r_{\text{eff}}(\xi)\,\psi^2 + c(\partial_\alpha\psi)^2 + \frac{1}{2}u_{\text{eff}}(\xi)\,\psi^4\right\} .$$

Im asymptotischen Gebiet gilt $\tilde{r}_{\text{eff}}(\xi) \sim \xi^{-2} \sim \tau^{2\nu}$, $\tilde{u}_{\text{eff}} \sim \xi^{-\epsilon} \sim \tau^{\epsilon\nu}$, die Transformation $\tau = \tau' b^{-1/\nu}$, $\psi = \psi' b^{-\Delta_\psi}$, $\mathbf{x} = \mathbf{x}'b$ läßt nun den Hamiltonian invariant. Das Ginzburg Kriterium, formuliert in den effektiven Größen, ist nun auch im asymptotischen Gebiet erfüllt (wie man leicht selbst nachprüft). Dies bedeutet, daß wir **auf $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ die Sattelpunktsapproximation anwenden dürfen**, um z.B. die Zustandsgleichung herzuleiten. Es gilt dann für ein homogenes äußeres Feld

$$\Big(2r_{\text{eff}}(\xi) + 2u_{\text{eff}}(\xi)\,\psi^2\Big)\psi = h\,.$$

Man kann dieses Resultat benutzen um z.B. den Ordnungsparameter für $T < T_c$ auszurechnen

$$\langle\psi\rangle^2 = \psi^2 = \frac{r'}{u}|\tau|\left[1 + \frac{u}{u^*}\Big((\lambda_0\xi)^\epsilon - 1\Big)\right]^{6/(n+8)} ,$$

d.h. $\beta = \frac{1}{2} - \frac{3}{2(n+8)}\epsilon$.

Im Weiteren wollen wir den **Zusammenhang zwischen** den Resultaten für die ψ^4–**Theorie** und der **Quantenelektrodynamik** (QED) herstellen.

Für elementare Ladungen e gilt nach der nicht–relativistischen Theorie für deren Wechselwirkungsenergie im Vakuum das Coulombsche Gesetz $V(r) = e^2/r$. Dies ist ein **Fernwirkungsgesetz**. Alle grundlegenden Wechselwirkungen sind aber tatsächlich **lokal**. Wir müssen uns daher die Coulomb–Wechselwirkung als Austausch von **virtuellen Photonen** vorstellen. Virtuelle Teilchen spielen in der Quantenfeldtheorie eine ähnliche Rolle wie die Zwischenzustände in der quantenmechanischen Störungstheorie zweiter Ordnung. Diese intermediären Zustände können nur unter Verletzung des Energiesatzes erreicht werden. Bei den virtuellen Teilchen (die in der Diagrammtechnik bestimmten inneren Diagrammlinien (Propagatoren) zugeordnet sind) wird der Viererimpuls $(\mathbf{p}, \frac{iE}{c})$ zwar erhalten, aber der Zusammenhang zwischen Energie und Impuls realer Teilchen $E^2 = m^2c^4 + c^2p^2$ wird verletzt.

Zwischen Ortsunschärfe Δq und Impuls p der Photonen besteht die Relation $\Delta q \sim \hbar/p$. Je kleiner der Abstand $r \approx \Delta q$ der Ladungen wird, umso größer wird p und damit die Energie $\hbar\omega = cp \approx \frac{c\hbar}{r}$ der Photonen. Falls diese größer als $2m_ec^2$ wird, d.h. für $r < \frac{\hbar}{m_ec} = \lambda_{\text{compton}} \approx 3,8.10^{-11}$cm können virtuelle Elektron–Positron–Paare erzeugt werden. Diese schirmen die Ausgangsladungen wie Dipole ab und wir erhalten für die effektive Wechselwirkung der beiden Ladungen

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{e^2}{\varepsilon(r) \cdot r}\,,$$

wobei $\varepsilon(r)$ die dimensionslose Dielektrizitätskonstante des (jetzt) polarisierbaren Vakuums ist. Wir nehmen nun an, daß wir $V_{\text{eff}}(r)$ auf Skalen $r \ll \lambda_{\text{compton}}$ untersuchen wollen. In diesem ultrarelativistischen Fall spielt die Ruheenergie c^2m_e der Elekronen keine Rolle mehr. In die Theorie gehen als Parameter dann nur noch e, $\hbar$ und c ein. $\varepsilon(r)$ kann als dimensionslose Größe selbst nur von dimensionslosen Größen abhängen. Die Kopplungskonstante e^2 der Elektrodynamik kann daher in $\varepsilon(r)$ nur in Form der dimensionslosen Kombination $e^2/(\hbar c) = \bar{e}^2$ auftretten.

Wollten wir $\varepsilon(r)$ direkt im Rahmen einer Störungstheorie in $e^2/(\hbar c)$ berechnen, würde man auf (im Limes kleiner Längen oder großer Impulse) divergierende Beiträge treffen. Es ist ferner zu beachten, daß die virtuellen Elektron–Positron–Paare durch analoge Prozesse ihrerseits wieder abgeschirmt werden. Wir wollen deshalb Gell–Mann und Low folgen und ein RG–artiges Verfahren anwenden. Wir nehmen an, wir hätten alle Abschirmprozesse von Skalen $r' < r_0$ bereits berücksichtigt, so daß wir die effektive Ladung $e^2_{\text{eff}}(r_0)$ auf der Skala r_0 kennen. Wir können dann die effektive Coulomb–Wechselwirkung auf Skalen $r > r_0$ in der Form

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{e^2_{\text{eff}}(r_0)}{r\,\varepsilon\big(e^2_{\text{eff}}(r_0)/\hbar c, r/r_0\big)} \equiv \frac{e^2_{\text{eff}}(r)}{r}$$

schreiben. Hierbei haben wir benutzt, daß ε als dimensionslose Größe wieder nur von dimensionslosen Größen abhängen kann. Dies ergibt

$$\bar{e}^2_{\text{eff}}(r) = \bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0)\,\varepsilon^{-1}(\bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0), r/r_0)\,, \quad \varepsilon(\bar{e}^2, 1) \equiv 1\,.$$

Wir wählen nun $r = r_0 + \delta r$ und erhalten für $\delta r \ll r_0$

$$\bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0+\delta r) - \bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0) \approx \bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0)\frac{\partial\varepsilon^{-1}\big(\bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0),\xi\big)}{\partial\xi}\Big|_{\xi=0}\frac{\delta r}{r_0}\,.$$

Im Limes $\delta r \to 0$ ergibt dies

$$r\,\frac{\partial\bar{e}^2_{\text{eff}}(r)}{\partial r} = \bar{e}^2_{\text{eff}}(r)\,\frac{\partial}{\partial\xi}\varepsilon^{-1}\big(\bar{e}^2_{\text{eff}}(r),\xi\big)\,.$$

Wir können diese Gleichung integrieren und erhalten

$$\int_{r_0}^{r}\frac{\mathrm{d}r'}{r'} = \ln\frac{r}{r_0} = \int_{\bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0)}^{\bar{e}^2_{\text{eff}}(r)}\frac{\mathrm{d}x}{x\,\varepsilon^{-1}_{\xi}(x,\xi)_{\xi=1}}\,.$$

Unter der später zu überprüfenden Voraussetzung, daß $x = \bar{e}^2_{\text{eff}}(r')$ im gesamten Integrationsintervall klein ist, kann man $\varepsilon(x,\xi)$ nach x entwickeln und erhält im Rahmen der Störungstheorie $\varepsilon^{-1}(x,\xi) = 1 - \frac{2}{3\pi}x\ln\xi$. Tatsächlich können Längen nur in logarithmischer Abhängigkeit auftreten, da sich aus den drei Parametern der Theorie $\hbar, c, e$ keine Kombination bilden läßt, die die Dimension einer Länge hat (vergleiche die Dimension von u in der ψ^4–Theorie, die L^{d-4} war). Dies ergibt

$$\ln\frac{r}{r_0} = -\int_{\bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0)}^{\bar{e}^2_{\text{eff}}(r)}\frac{\mathrm{d}x}{(2/3\pi)x^2} = -\frac{3\pi}{2}\left[\frac{1}{\bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0)} - \frac{1}{\bar{e}^2_{\text{eff}}(r)}\right]$$

oder

$$\boxed{\bar{e}^2_{\text{eff}}(r) = \frac{\bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0)}{1 + \dfrac{2}{3\pi}\bar{e}^2_{\text{eff}}(r_0)\ln\dfrac{r}{r_0}}} \tag{9.28}$$

Mit den Ersetzungen $\frac{2}{3\pi}\bar{e}^2_{\text{eff}}(r) \to u_{\text{eff}}(\lambda)/u^*$ und $r \to (2\pi)/\lambda$ entspricht dies völlig dem Resultat für die Kopplungskonstante der ψ^4–Theorie in $d = 4$ Dimensionen. Wir haben bei der Ableitung von (9.28) angenommen, daß $r \ll \lambda_{\text{compton}}$ ist. Nähert sich r λ_{compton}, dann werden die Paarbildungsprozesse wenig effektiv und $\ln(r/r_0)$ ist durch $\ln(\lambda_{\text{compton}}/r_0)$ in (9.28) zu ersetzen.

Nehmen wir, wie bei der ψ^4–Theorie an, daß die mikroskopische, nackte Kopplungskonstante, d.h. die "wahre" Elektronenladung durch $\bar{e}^2_{\text{eff}}(r \to 0) = \bar{e}^2 = e^2/\hbar c = r$ gegeben ist, dann verschwindet für endliche r nach (9.28) die effektive Ladung $\bar{e}^2_{\text{eff}}(r)$, d.h. wir würden niemals Ladungseffekte beobachten, weil alle Ladungen perfekt abgeschirmt wären. Diese Phänomen wird als **"Null–Ladung"** bezeichnet. Als alternative Interpretation bietet sich an, $\bar{e}^2_{\text{eff}}(\lambda_{\text{compton}}) = e^2/\hbar c$ mit der dimensionlosen Elektronenladung zu identifizieren. Man erhält dann auf Skalen $r < \lambda_{\text{compton}}$

$$\bar{e}^2_{\text{eff}}(r) = \frac{e^2/(\hbar c)}{1 - \frac{2}{3\pi}\frac{e^2}{\hbar c}\ln\left(\lambda_{\text{compton}}/r\right)}$$

mit dem unphysikalischen Ergebnis, daß $\bar{e}^2_{\text{eff}}(r)$ auf Skalen $r \leq \lambda_{\text{compton}} \exp\left(-\frac{3\pi}{2}\frac{\hbar c}{e^2}\right) \approx \lambda_{\text{compton}} \cdot 5,8 \cdot 10^{-281} \approx 2,2 \cdot 10^{-291}$cm divergiert. Allerdings ist diese Längenskala sehr viel kleiner als die Planck–Länge $\sim 10^{-33} cm$, bei der Effekte der Gravitation wichtig werden.

Die tiefere Ursache dafür, daß es immer zur Abschirmung und nicht zur Anti–Abschirmung kommt, liegt in der Abelschen Natur der Eichgruppe U(1).

In den sogenannten **Yang–Mills–Theorie** treten andere Symmetriegruppen auf, z.B. die SU(n), die nicht mehr Abelsch sind. Das Vektorpotential A_μ ist hier ersetzt durch $n^2 - 1$ Vektorfelder $A^i_\mu,\ \mu = 1, \ldots, N(= n^2 - 1)$, die nicht mehr alle kommutieren, wie im abelschen Fall. Die Theorie dieser Felder allein ist schon nicht–linear und wird durch eine Kopplungskonstante g beschrieben. Gross und Wilczek und Politzer zeigten 1973, daß für $r_0 < r$ folgende Skalenabhängigkeit gilt:

$$g^2_{\text{eff}}(r_0) = \frac{g^2_{\text{eff}}(r)}{1 + (\frac{11}{6\pi}n - \beta) g^2_{\text{eff}}(r) \ln\left(r/r_0\right)}\,, \quad r > r_0\,.$$

Für $\gamma = \frac{11}{6\pi}n - \beta > 0$ kann $g^2_{\text{eff}}(r_0)$ tatsächlich auch kleiner als $g^2_{\text{eff}}(r)$ sein. β hängt von der Natur der Teilchen ab, mit denen das Vektorfeld wechselwirkt. Für Dirac–Fermionen ist dies $\beta = 1/(3\pi)$. Bei ν Sorten von Dirac–Fermionen wird $\beta = \nu/(3\pi)$ und damit ist für $\nu < \frac{11}{2}n$ der Koeffizient im Nenner positiv. Für sehr kleine r_0 geht deshalb $g^2_{\text{eff}}(r_0)$, man nent dieses Verhalten **"asymptotische Freiheit"**

In der Natur ist dieser Mechanismus im Rahmen der **Quantenchromodynamik** realisiert (QCD). Die elementaren Fermionen sind die Quarks ($\nu = 6$: u, d, c, s, t, b, jedes davon erscheint in dre Farben "blau, gelb, rot"), die Symmetriegruppe des Eichfeldes (Gluonen) ist die SU(3), da nur die beiden leichten Quarks eine Rolle spielen, ist $\nu_{\text{eff}} = 2 < 33/2$. Man sieht andererseits, daß für große r $g^2_{\text{eff}}(r)$ unbeschränkt wächst, dies könnte die Unbeobachtbarkeit der Quarks erklären.

"Asymptotische Freiheit" läßt sich auch in der statistishen Physik beobachten. Wir betrachten die Flussgleichung der Kopplungskonstante $K = \frac{J}{T}$ des Isingmodells, die wir aus der Migdal–Kadanoff RG gewonnen haben. Mit $\tilde{a} = r$ erhalten wir für kleine $K^{-1} = \frac{T}{J}$,

$$\frac{\mathrm{d}K^{-1}(r)}{\mathrm{d}\ln r} = -(d-1)K^{-1} + \frac{1}{2}K^{-2}\,,$$

oder in integrierter Form

$$K^{-1}(r) = \frac{K^{-1}(r_0)}{1 - \frac{K^{-1}(r_0)}{K_c^{-1}}\left((\frac{r}{r_0})^{d-1} - 1\right)}\,, \quad K_c = \frac{1}{2(d-1)}\,.$$

Im Limes $d \to 1 + 0$ folgt

$$K^{-1}(r) = \frac{K^{-1}(r_0)}{1 - \frac{1}{2}K^{-1}(r_0)\ln(r/r_0)}$$

und

$$K^{-1}(r_0) = \frac{K^{-1}(r)}{1 + \frac{1}{2}K^{-1}(r)\ln(r/r_0)}\,,$$

d.h. die Kopplungskonstante $K^{-1}(r_0)$ verschwindet für $r_0 \to 0$. Im Gegensatz zur Quantenfeldtheorie eixistiert hier aber mit der Gitterkonstanten a eine kleinste Skala $r_0 = a$.

Kapitel 10

Pfadintegrale

10.1 Die Transfermatrix

Betrachte 1–dimensionales Modell (s. (**??**))

$$\mathcal{H} = \frac{J}{2a} \sum_i (\psi_{i+1} - \psi_i)^2 + a \sum_i V(\psi_i, i)\,, \tag{10.1}$$

a ist die Gitterkonstante. ψ_i kontinuierlich, wähle solche Annahmen für V, daß Zustandssumme wohl definiert ist. Wir berechnen jetzt die **eingeschränkte Zustandssumme** $Z(\psi_i, i)$, die durch ($K = J/T$)

$$Z(\psi_i, i) = \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{j=0}^{i-1} \left[e^{-\frac{K}{2a}(\psi_{j+1}-\psi_j)^2 - \frac{a}{T} V(\psi_{j+1}, j+1)} \frac{\mathrm{d}\psi_j}{\mathcal{N}} \right]$$

definiert ist. Diese erfüllt offenbar die Rekursionsbeziehung

$$\begin{aligned} Z(\psi_{i+1}, i+1) &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\psi_i \, \frac{1}{\mathcal{N}} \, e^{-\frac{K}{2a}(\psi_{i+1}-\psi_i)^2 - \frac{a}{T} V(\psi_{i+1}, i+1)} \, Z(\psi_i, i) \\ &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\psi_i \, A(\psi_{i+1}, \psi_i) \, Z(\psi_i, i) = \hat{T}_{i+1} Z(\psi_i, i)\,. \end{aligned} \tag{10.2}$$

$\hat{T}_i$ ist der sogenannte **Transfermatrixoperator**, der durch die letzte Zeile definiert ist, $\mathcal{N}$ eine Normierungskonstante, die wir später festlegen.

Wir beginnen mit dem **einfachsten Fall**, in dem $V(\psi_i, i)$ nicht mehr von i abhängt, damit wird auch $\hat{T}_i$ **unabhängig** vom i. Zunächst suchen wir die **Eigenwerte** λ_n und die **Eigenvektoren** ϕ_n von $\hat{T}$:

$$\boxed{\hat{T} \phi_n(\psi) = \lambda_n \phi_n(\psi)} \tag{10.3}$$

oder explizit

$$\frac{1}{\mathcal{N}} \int \mathrm{d}\psi' \, e^{-\frac{K}{2a}(\psi-\psi')^2 - \frac{a}{T} V(\psi)} \, \phi_n(\psi') \equiv \int \mathrm{d}\psi' \, A(\psi, \psi') \, \phi_n(\psi') = \lambda_n \phi(\psi)\,. \tag{10.4}$$

Unter der Annahme periodischer Randbedingungen $\psi_N = \psi_0$ können wir jetzt die volle Zustandssumme Z in der Form

$$\begin{aligned} Z &= \int \prod_{j=0}^{N-1} \mathrm{d}\psi_j \, A(\psi_{j+1}, \psi_j) \, \mathrm{d}\psi_N \, \delta(\psi_N - \psi_0) \\ &= \int \hat{T}^N \sum_n \phi_n^*(\psi_N) \, \phi_n(\psi_0) \, \mathrm{d}\psi_N = \sum_n \lambda_n^N \int \phi_n^*(\psi_N) \, \phi_n(\psi_N) \, \mathrm{d}\psi_N = \sum_n \lambda_n^N \end{aligned}$$

schreiben. Hier haben wir vorausgesetzt, daß die $\phi_n(\psi)$ ein **vollständiges orthonormales System** von **Eigenfunktionen** bilden, so daß
$\delta(\psi_N - \psi_0) = \sum_n \phi_n^*(\psi_N)\phi_n(\psi_0)$ gilt.
Im thermodynamischen Limes $N \to \infty$ folgt für die **freie Energie pro Freiheitsgrad** $(N = L/a)$

$$fa = \frac{F}{L} a = -\frac{1}{N} T \ln Z = -\frac{1}{N} T \ln \big(\sum_n \lambda_n^N\big) \, .$$

Ordnen wir die λ_n, so daß $\lambda_0 > \lambda_1 > \lambda_2$ etc. gilt, dann folgt

$$fa = -\frac{T}{N} \ln \left\{ \lambda_0^N \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\lambda_n}{\lambda_0} \right)^N \right) \right\} = -T \ln \lambda_0 + O\left(\frac{1}{N} \big(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\big)^N \right) , \qquad (10.5)$$

d.h. die **freie Energie** pro FG wird durch den **größten Eigenwert des Transfermatrixoperator** beschrieben.
Analog läßt sich die **Korrelationsfunktion** $C_{lm} = C\big((m-l)a\big) = \langle \psi_l \, \psi_m \rangle \; (l < m)$ in folgender Form darstellen (wir nehmen wieder periodische Randbedingungen an)

$$\begin{aligned} C_{lm} = \frac{1}{Z} \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} \!\!\cdots \int \phi_n(\psi_0) \left[\prod_{j=0}^{l-1} \mathrm{d}\psi_j \, A(\psi_{j+1}, \psi_j) \right] \left[\prod_{j=l}^{m-1} \mathrm{d}\psi'_j \, A(\psi'_{j+1}, \psi'_j) \right] \times \\ \times \left[\prod_{j=m}^{N-1} \mathrm{d}\psi_j \, A(\psi_{j+1}, \psi_j) \right] \psi_l \; \delta(\psi_l - \psi'_l) \, \mathrm{d}\psi_l \; \psi'_m \, \delta(\psi'_m - \psi_m) \, \mathrm{d}\psi'_m \, \phi_n^*(\psi_N) \, \mathrm{d}\psi_N \\ = Z^{-1} \sum_{n,q,p} \int_{-\infty}^{\infty} \!\!\cdots \int \mathrm{d}\psi_l \, \mathrm{d}\psi'_m \mathrm{d}\psi_N \, \psi_l \; \psi'_m \, \phi_n(\psi_l) \, \lambda_n^l \, \phi_q^*(\psi_l) \, \phi_q(\psi'_m) \, \lambda_q^{m-l} \times \\ \times \phi_p^*(\psi_m) \, \phi_p(\psi_N) \, \phi_n^*(\psi_N) \, \lambda_p^{N-m} \end{aligned}$$

$$C_{lm} = \left[\sum_n \lambda_n^N \right]^{-1} \sum_{n,q} \Big| \int \underbrace{\mathrm{d}\psi \, \phi_n(\psi) \, \psi \, \phi_q^*(\psi)}_{\langle n|\psi|q \rangle} \Big|^2 \lambda_n^N \left(\frac{\lambda_q}{\lambda_n} \right)^{m-l} .$$

Falls der Grundzustand nicht entartet ist, was wir hier voraussetzen, erhalten wir im Limes $N \to \infty$

$$C_{lm} = \sum_q \big| \, \langle 0|\psi|q \rangle \, \big|^2 \left(\frac{\lambda_q}{\lambda_0} \right)^{(m-l)} \approx \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^{m-l} \big| \, \langle 0|\psi|1 \rangle \, \big|^2 \sim e^{-\frac{(m-l)a}{\xi}} . \qquad (10.6)$$

Für große $(m-l) \gg 1$ trägt nur $q=1$ bei, das Matrixelement $\langle 0|\psi|0\rangle$ verschwindet. Die Korrelationslänge ξ ist also durch

$$\boxed{\xi = \frac{a}{\ln(\lambda_0/\lambda)}} \tag{10.7}$$

gegeben.

I.a. wird aber die Transfermatrix, insbesondere in ungeordneten Systemen, auch von i abhängen. Wir wollen nun den **Transfermatrixoperator im Limes verschwindender Gitterkonstante** a betrachten. Dazu gehen wir von (10.2) aus und entwickeln $Z(\psi_l, l)$ um ψ_{l+1} (!):

$$\begin{aligned} Z(\psi_{l+1}, l+1) = \frac{1}{\mathcal{N}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\psi_l \, e^{-\frac{K}{2a}(\psi_{l+1}-\psi_l)^2 - \frac{a}{T}V(\psi_{l+1},l+1)} \Big\{ Z(\psi_{l+1}, l) \\ + \frac{\partial Z(\psi,l)}{\partial \psi}\Big|_{\psi=\psi_{l+1}} (\psi_l - \psi_{l+1}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 Z}{\partial \psi^2}\Big|_{\psi=\psi_{l+1}} (\psi_l - \psi_{l+1})^2 \Big\} . \end{aligned} \tag{10.8}$$

Wir können jetzt die drei Gaußschen Integrale berechnen und erhalten

$$Z(\psi_{l+1}, l+1) = \frac{1}{\mathcal{N}} e^{-\frac{a}{T}V(\psi_{l+1},l+1)} \sqrt{\frac{2\pi a}{K}} \left\{ Z(\psi_{l+1}, l) + O + \frac{1}{2} Z_{\psi\psi}(\psi_{l+1}, l)\frac{a}{K} + O(a^2) \right\} .$$

Es ist jetzt zweckmäßig, $\mathcal{N} = \sqrt{\frac{2\pi a}{K}}$ zu wählen, wir erhalten dann

$$Z(\psi_{l+1}, l+1) - Z(\psi_{l+1}, l) = -\frac{aV(\psi_{l+1}, l+1)}{T} Z(\psi_{l+1}, l) + \frac{1}{2} Z_{\psi\psi}(\psi_{l+1}, l)\frac{a}{K} + O(a^2) .$$

Da wir den Limes $a \to 0$ ausführen wollen, betrachten wir im Weiteren $Z(\psi, l = \tau/a)$ als stetige und differenzierbare Funktion von τ. Wir erhalten dann für $a \to 0$ folgende partielle Differentialgleichung für die eingeschränkte Zustandssumme (da sich alle Rechenschritte auch für n–komponentige Vektorfelder $\boldsymbol{\psi}$ ganz analog durchführen lassen, geben wir die folgenden Formeln direkt für Vektorfelder an, $\mathcal{N} = \left(\frac{2\pi a}{K}\right)^{n/2}$)

$$\boxed{-T\frac{\partial Z(\boldsymbol{\psi}, \tau)}{\partial \tau} = \left[-\frac{T^2}{2J}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{\psi}^2} + V(\boldsymbol{\psi}, \tau) \right] Z(\boldsymbol{\psi}, \tau) .} \tag{10.9}$$

Hier ist $\boldsymbol{\psi}$ der festgehaltene Wert des Feldes am Ende der Kette $\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}(\tau)$.
Zur Lösung von (10.9) benötigen wir $Z(\boldsymbol{\psi}, \tau_0)$ für $\tau_0 < \tau$. Es ist zweckmäßig, hier $Z(\boldsymbol{\psi}, \tau_0) = \delta(\boldsymbol{\psi} - \boldsymbol{\psi}_0)$ zu wählen, weil sich dann durch Faltung mit einer Funktion

$z(\psi_0)$ jedes andere $Z(\boldsymbol{\psi}', \tau_0)$ realisieren läßt. Damit finden wir für $a \to 0,\ L = Na =$ const.:

$$Z(\psi, \tau) = \lim_{a\to 0} \prod_{j=0}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mathcal{N}} \mathrm{d}\psi'_j \, e^{-\frac{1}{T} a \sum_j \left\{ \frac{1}{2} J \left(\frac{\psi'_{j+1} - \psi'_j}{a} \right)^2 + V(\psi'_{j+1}, j+1) \right\}} \times$$
$$\times\, \delta(\psi'_N - \psi)\, \delta(\psi_0 - \psi'_0)$$

und damit

$$\boxed{Z(\boldsymbol{\psi}, \tau; \boldsymbol{\psi}_0, 0) \equiv \int_{\boldsymbol{\psi}(\tau_0) = \boldsymbol{\psi}_0}^{\boldsymbol{\psi}(\tau) = \boldsymbol{\psi}} \mathcal{D}\boldsymbol{\psi} \, e^{-\frac{1}{T} \int_{\tau_0}^{\tau} \mathrm{d}\tau' \left\{ \frac{1}{2} J \left(\frac{\partial}{\partial \tau'} \boldsymbol{\psi}(\tau') \right)^2 + V\left(\boldsymbol{\psi}(\tau'), \tau'\right) \right\}}} \qquad (10.10)$$

Es ist sofort klar, daß Z folgende wichtige Faltungseigenschaft hat ($\tau > \tau' > 0$)

$$\boxed{Z(\boldsymbol{\psi}, \tau; \boldsymbol{\psi}_0, 0) = \int \mathrm{d}\boldsymbol{\psi}' \, Z(\boldsymbol{\psi}, \tau; \boldsymbol{\psi}', \tau') Z(\boldsymbol{\psi}', \tau'; \boldsymbol{\psi}_0, 0)} \qquad (10.11)$$

Anmerkungen:

(i) Mit der (manchmal **Cole–Hopf–Transformation** genannten) Transformation $Z(\boldsymbol{\psi}, \tau) = \exp\left(-\frac{1}{T} F(\boldsymbol{\psi}, \tau) \right)$ erhält man eine Gleichung für die **freie Energie**

$$\boxed{\frac{\partial F(\boldsymbol{\psi}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{T}{2J} \frac{\partial^2 F}{\partial \boldsymbol{\psi}^2} - \frac{1}{2J} \left(\frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\psi}} \right)^2 + V(\boldsymbol{\psi}, \tau)} \qquad (10.12)$$

in der das Potential V nur noch als **additive Konstante** auftaucht.

(ii) Mit der Substitution

$$\tau \to t\,,\ \boldsymbol{\psi} \to \mathbf{x}\,,\ F(\boldsymbol{\psi}, \tau) \to -h(\mathbf{x}, t)\,,\ \frac{1}{J} \to \lambda\,,\ \frac{T}{2J} \to \gamma \qquad (10.13)$$

wird aus (10.12) die sogenannte **Kardar–Parisi–Zhang** (KPZ)–Gleichung, die das Höhenprofil $h(\mathbf{x}, t)$ einer stochastisch wachsenden Oberfläche im mitbewegten Bezugssystem beschreibt

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \gamma \boldsymbol{\nabla}^2 h(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} \lambda (\boldsymbol{\nabla} h)^2 - V(\mathbf{x}, t)\,. \qquad (10.14)$$

$-V(\mathbf{x}, t)$ beschreibt den *stochastisch* auf die Oberfläche einfallenden Teilchenstrom, von dem dessen Mittelwert bereits abgezogen worden ist, da wir uns im mitbewegten Bezugssystem befinden. Es gilt dann

$$\overline{V(\mathbf{x}, t)} = 0\,, \quad \overline{V(\mathbf{x}, t)\, V(\mathbf{x}', t')} = \Delta\, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\, \delta(t - t')\,, \qquad (10.15)$$

wobei der Querstrich die Mittelung über die verschiedenen Realisierungen von $V(\mathbf{x},t)$ mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P\big\{V(\mathbf{x},t)\big\} = \mathcal{N}\int \mathcal{D}\psi\, e^{-\frac{1}{2\Delta}\int \mathrm{d}^d x\, \mathrm{d}t\, V^2(\mathbf{x},t)}\,. \tag{10.16}$$

Für $\lambda = 0$ wird diese Gleichung **Edwards–Wilkinson–Gleichung** genannt. Interpretiert man t als eine **zusätzliche Raumsrichtung** und $V(\mathbf{x},t)$ als (nun zeitunabhängiges) Potential, dann ist $h(\mathbf{x},t)$ die freie Energie eines gerichteten polymers (oder einer elastischen Saite) mit der Elastizitätskonstante J in einem ungeordneten Potential.

(iii) Nach Differentiation von (10.14) nach $\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$ erhält man die **Burgers–Gleichung** für die **Geschwindigkeit** $\mathbf{v}(\mathbf{x},t) = -\boldsymbol{\nabla} h(\mathbf{x},t)$

$$\boxed{\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \gamma\boldsymbol{\nabla}^2\mathbf{v} - \frac{1}{2}\lambda\boldsymbol{\nabla}(\boldsymbol{\nabla}\mathbf{v})^2 + \boldsymbol{\nabla}V(\mathbf{x},t)\,.} \tag{10.17}$$

Diese folgt aus der **Navier–Stokes–Gleichung** für eine zähe Flüssigkeit (η und ζ sind die Zähigkeitskoeffizienten, p der Druck und ρ die Dichte)

$$\rho(\partial_t + \mathbf{v}\cdot\boldsymbol{\nabla})\mathbf{v} = -\boldsymbol{\nabla}p + \eta\,\Delta\mathbf{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3}\right)\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\nabla}\mathbf{v} \tag{10.18}$$

mit der zusätzlichen Beschränkung $\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{v} = 0$. Tatsächlich, mit der Identität $(\mathbf{v}\cdot\boldsymbol{\nabla})\mathbf{v} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}\mathbf{v}^2 - \mathbf{v}\times(\boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{v})$ und der Festsetzung $\lambda = 1,\ \gamma = \eta/\rho,\ \boldsymbol{\nabla}V = -(1/\rho)\boldsymbol{\nabla}p,\ \zeta = -\eta/3$ folgt aus (10.18)

$$\partial_t\mathbf{v} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\nabla}\mathbf{v}^2 - \frac{1}{\rho}\boldsymbol{\nabla}p + \frac{\eta}{\rho}\,\Delta\mathbf{v}\,.$$

(iv) Im einfachsten Fall $\lambda = V = 0$ wird aus (10.14) die Diffusionsgleichung

$$\boxed{\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma\boldsymbol{\nabla}^2 h} \tag{10.19}$$

wobei γ die Bedeutung eines Diffusionskoeffizienten für die Größe $h(\mathbf{x},t)$ hat. Diese Gleichung folgt auch für Z aus (10.9) für $V/T = 0$. Aus (10.10) können wir sofort die Lösung von (10.17) ablesen ($\frac{T}{2J}\to\gamma$)

$$h(\mathbf{x},t) = \int\limits_{\mathbf{x}(0)=0}^{\mathbf{x}(t)=\mathbf{x}} \mathcal{D}\mathbf{x}(t')\, e^{-\int_0^t \mathrm{d}t'\,[1/(4\gamma)]\dot{x}^2(t')}\,. \tag{10.20}$$

Oder im Detail ($\mathcal{N} = (4\pi\gamma a)^{d/2}$, bei der Ersetzung von $\boldsymbol{\psi}$ durch $\mathbf{x}$ wird d die Zahl der Komponenten von $\mathbf{x}$):

$$h(\mathbf{x},t) = \lim_{a\to 0}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\prod_{j=0}^{N}\Big(\mathrm{d}x_i\,(4\pi\gamma a)^{-d/2}\Big)e^{-\frac{a}{4\gamma}\sum_{j=0}^{N-1}[(\mathbf{x}_{j+1}-\mathbf{x}_j)/a]^2}\,\delta(\mathbf{x}_0)\,\delta(\mathbf{x}_N - \mathbf{x})\,.$$

Wir berechnen das erste auftretende Integral

$$\int \mathrm{d}^d x_1 (4\pi\gamma a)^{-d/2} e^{-\frac{1}{4\gamma a}\left[(\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1)+(\mathbf{x}_1-\mathbf{x}_0)^2\right]} = e^{-\frac{1}{8\gamma a}(\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_0)^2} 2^{-d/2}\,.$$

Auf diese Weise können wir jedes 2. auftretende Integral berechnen und erhalten damit den Ausgangsdruck zurück, wobei jedoch nur noch die geraden $\mathbf{x}_j$ im Integranden vorkommen sowie a durch $2a$ ersetzt wurde. Mit $N = 2^k$ bekommen wir nach k Schritten $(a \to 2a \to 4a \to \cdots 2^k a)$, $aN = t = \text{const.}$ den Propagator der Diffusionsgleichung

$$\boxed{h(\mathbf{x},t) = \frac{1}{(4\pi\gamma t)^{d/2}}\, e^{-\frac{1}{4\gamma t}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2}} \tag{10.21}$$

Für $t \to 0$ wird $h(\mathbf{x},t) = \delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)$. Beschreibt die Diffusionsgleichung die Diffusion von Teilchen, dann ist $h(\mathbf{x},t)$ die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen, das zur Zeit $t = 0$ am Ort $\mathbf{x}_0$ war, zum Zeitpunkt t am Ort $\mathbf{x}$ vorzufinden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen zu einem Zeitpunkt $t > 0$ wieder nach $\mathbf{x} = 0$ zurückkehrt, ist für $d < 2$ durch

$$P(t) = \int_0^t h(0,t')\,\mathrm{d}t' = \frac{1}{(4\pi\gamma)^{d/2}} \int_0^t \mathrm{d}t'\, t'^{-d/2} = \frac{1}{(4\pi\gamma)^{d/2}} \frac{2}{(2-d)} t^{(2-d)/2}$$

gegeben. D.h. in $d \le 2$ Dimension erreicht das Teilchen nach der Zeit t_1, $P(t_1) = 1$, mit Sicherheit wieder seine Ausgangsposition. In der Quantenmechanik kommt es in diesem Fall zu wichtigen Interferenzeffekten, die zur Lokalisierung des Teilchens führen können. Oberhalb von $d = 2$ ist die Gesamtrückkehrwahrscheinlichkeit $P(\infty)$ jedoch endlich, dies ändert auch die Physik.

10.2 Die Feynmansche Darstellung der Quantenmechanik

Durch die **Substitution**

$$\tau \to it\,,\ \boldsymbol{\psi} \to \mathbf{x}\,,\ T \to \hbar\,,\ J \to m\,,\ V(\boldsymbol{\psi},\tau) \to U(\mathbf{x},t)\,,\ Z(\boldsymbol{\psi},\tau) \to \phi(\mathbf{x},t)\,, \tag{10.22}$$

erhält man aus (10.9) die zeitabhängige **Schrödingergleichung** für die Wellenfunktion $\phi(\mathbf{x},t)$,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi = \hat{\mathcal{H}}\phi \quad \text{mit} \quad \hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} + U(\mathbf{x},t)\,.$$

Mit der Anfangsbedingung $\phi(\mathbf{x},t_0) = \delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)$ und der Substitution (10.22) ist (10.10) der Ausdruck für den **quantenmechanischen Propagator**

$$\begin{aligned} K(\mathbf{x},t;\mathbf{x}_0,t_0) &= \left\langle \mathbf{x}\middle| T_t e^{-\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_0}^{t} \mathcal{H}(t')\mathrm{d}t'} \middle|\mathbf{x}_0\right\rangle \\ &= \int\limits_{\mathbf{x}(t_0)=\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}(t)=\mathbf{x}} \mathcal{D}\mathbf{x}(t') = e^{\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \left\{ \frac{m}{2}\left(\dot{\mathbf{x}}(t')\right)^2 - U\left(\mathbf{x}(t'),t'\right)\right\}} \end{aligned} \tag{10.23}$$

d.h. der Propagator läßt sich in der Form

$$K(\mathbf{x},t;\mathbf{x}_0,t_0) = \int\limits_{\mathbf{x}(t_0)=\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}(t)=\mathbf{x}} \mathcal{D}\mathbf{x}'(t)\, e^{\frac{i}{\hbar}S\left(\mathbf{x}'(t),t,t_0\right)} \tag{10.24}$$

schreiben, wobei $S(\mathbf{x},t,t_0) = \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'\, L\big(\mathbf{x}(t),\dot{\mathbf{x}}(t),t\big)$ die Wirkung ist. Im Unterschied zur klassischen Mechanik, in der nur die Trajektorie minimaler Wirkung realisiert ist, tragen in der Quantenmechanik alle Trajektorien zur Propagation bei. Die Übergangswahrscheinlichkeit von Anfangs– zum Endzustand ist durch $\big|K(\mathbf{x},t;\mathbf{x}_0,t_0)\big|^2$ gegeben.

Für ein freies Teilchen erhalten wir aus (10.22) ($\gamma \to \frac{T}{2J} \to \frac{\hbar}{2m},\ t \to it$)

$$K(\mathbf{x},t;\mathbf{x}_0,t_0) = \left(\frac{m}{2\pi i(t-t_0)\hbar}\right)^{d/2} e^{\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2}{(t-t_0)}}\ . \tag{10.25}$$

Der Exponent $\frac{m}{2}\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2}{(t-t_0)}$ ist die klassische Wirkung. Nicht–klassische Beiträge sind durch den Vorfaktor berücksichtigt.

Wir können auch die **Einteilchenzustandssumme** der **Quantenstatistik** als Pfadintegral darstellen. Wir nehmen dazu an, daß das Potential zeitunabhängig ist. Dann gilt in Ortsdarstellung

$$Z_1 = \mathrm{Sp}\, e^{-\hat{\mathcal{H}}/T} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}^d\mathbf{x}\, \left\langle \mathbf{x}\middle| e^{-\hat{\mathcal{H}}/T} \middle|\mathbf{x}\right\rangle\ .$$

Der bisher betrachtete quantenmechanische Propagator

$$K(\mathbf{x},t;\mathbf{x}_0,t_0) = \left\langle \mathbf{x}\middle| e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}(t-t_0)} \middle|\mathbf{x}_0\right\rangle$$

geht mit der Substitution $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x},\ t_0 = 0,\ t = -i\frac{\hbar}{T}$ in $\left\langle \mathbf{x}\middle| e^{-\hat{\mathcal{H}}/T} \middle|\mathbf{x}\right\rangle$ über. Wir erhalten damit aus (10.23) als Pfadintegraldarstellung von Z_1 ($it = \tau$)

$$Z_1 = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}^d\mathbf{x} \int\limits_{\mathbf{x}(0)=\mathbf{x}}^{\mathbf{x}(\hbar/T)=\mathbf{x}} \mathcal{D}\mathbf{x}(\tau)\, e^{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_{0}^{\hbar/T}\left[\frac{m}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}\tau}\right)^2 + U\left(\mathbf{x}(\tau)\right)\right]\mathrm{d}\tau}\ .$$

Der Übergang zur klassischen Statistik erfolgt durch den Limes $T \to \infty$, in diesem Fall sind große Abweichungen der Trajektorie $\mathbf{x}(\tau)$ von $\mathbf{x} = \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}(\hbar/T)$ wegen

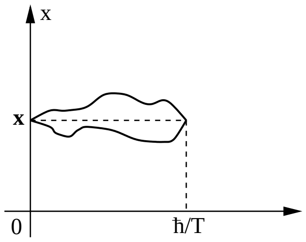


Abbildung 10-1:

der zu großen kinetischen Energie vernachlässigbar, d.h. wir können $U\big(\mathbf{x}(\tau)\big)$ durch $U(\mathbf{x})$ ersetzen. Wir erhalten dann mit (10.24) das klassische Ergebnis

$$Z_1 = \int \mathrm{d}^d x \, \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{d/2} \, e^{-\frac{1}{T}U(\mathbf{x})}$$

(siehe S.24).

Bisher haben wir ein einzelnes quantenmechanisches Teilchen betrachtet. Die Pfadintegraldarstellung läßt sich aber auf $N-$Teilchensysteme erweitern, wie wir später zeigen werden.

10.3 Die quasiklassische Näherung (WKB)

Teilchen in $1d$ (als Beispiel)

$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - U(x)\,.$$

$U(x)$ langsam veränderlich

$$\begin{aligned} K(x,t;x_0,t_0) &= \int\limits_{x(0)=x_0}^{x(t)=x} \mathcal{D}x(t')\, e^{\frac{i}{\hbar}S(x,t;x_0,t_0)} \\ S_{\mathrm{kl}}(x,t;x_0,t_0) &= \mathrm{Min}\int\limits_{t_0}^{t} L(x,\dot{x})\,\mathrm{d}t\,. \end{aligned}$$

$x_{\mathrm{kl}}(t)$ – klassische Trajektorie; $|S| \gg \hbar$ – schnell oszillierender Exponent. Nur kleine Oszillationen $x(t)$ nahe der klassischen Trajektorie tragen bei

$$x(t) = x_{\mathrm{kl}}(t) + \xi(t)$$

$$
\begin{aligned}
S(x,t;x_0,t_0) &= \int\limits_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \left[\frac{m}{2}\Big(\dot{x}_{\mathrm{kl}}(t') + \dot{\xi}(t')\Big)^2 - U(\dot{x}_{\mathrm{kl}} + \xi)\right] \\
&\approx S_{\mathrm{kl}}(x,x_0) + \int\limits_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \left[\frac{m}{2}\dot{\xi}^2(t') - U''\Big(\dot{x}_{\mathrm{kl}}(t)\Big)\frac{1}{2}\xi^2(t)\right] + O(\xi^3) \\
\mathcal{D}x(t') &= \mathcal{D}\xi(t') \\
K(x,t;x_0,t_0) &\simeq e^{\frac{i}{\hbar}S_{\mathrm{kl}}(x,t;x_0,t_0)} \int\limits_{\xi(t_0)=0}^{\xi(t)=0} \mathcal{D}\xi(t)\, e^{\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_0}^{t}\mathrm{d}t' \left[\frac{m}{2}\dot{\xi}^2(t') - U''\left(x_{\mathrm{kl}}(t)\right)\frac{\xi^2(t)}{2}\right]} .
\end{aligned}
$$

Dies ist die "WKB" (Wentzel, Kramers, Billouin)–Approximation

Exakt: falls $U^{(n)} = 0$ für $n > 2$; $U^{(2)} = \text{const.}$ In diesem Fall verschwindet die Abhängigkeit von $x_{\mathrm{kl}}(t)$ im Funktionalintegral. Dies ist realisiert bei

(a) freien Teilchen,

(b) Teilchen im homogenen Kraftfeld,

(c) dem harmonischen Oszillator.

Harmonischer Oszillator

$$
\begin{aligned}
L &= \frac{m}{2}(\dot{x}^2 - \omega^2 x^2) \\
x_{\mathrm{kl}}(t) &= c_1 \cos\omega t + c_2 \sin\omega t
\end{aligned}
$$

$c_{1,2}$ folgen aus $x_{\mathrm{kl}}(t_0) = x_0,\ x_{\mathrm{kl}}(t) = x$, damit folgt für die klassische Wirkung

$$
S_{\mathrm{kl}}(x,t;x_0,t_0) = \frac{m\omega}{2\sin\omega(t-t_0)}\Big[(x^2 + x_0^2)\cos\omega(t-t_0) - 2x_0 x\Big] .
$$

Die ξ–Integration liefert einen $(t-t_0)$–abhängigen Vorfaktor

$$
K(x,t;x_0,t_0) = F(t-t_0)\, e^{\frac{i}{\hbar}S_{\mathrm{kl}}(x,t;x_0,t_0)}
$$

$F(t)$ läßt sich der Faltungsrelation für K bestimmen (nur eine Integration). Es folgt

$$
F(t) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi i\hbar \sin\omega t}} = \sqrt{\frac{2m\omega}{h}}\, e^{-i\omega t/2}\, \frac{1}{(1-e^{-2i\omega t})^{1/2}} ,
$$

wobei wir $2i\sin\omega t = e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}$ benutzt haben.

$$
\begin{aligned}
K(x,t;x_0,t_0) &= \Big\langle x\Big|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}(t-t_0)}\Big|x_0\Big\rangle = \big\langle x\big|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}(t-t_0)} \sum_n \big|n\big\rangle \big\langle n\big|x_0\big\rangle \\
&= \sum_n \underbrace{\big\langle x\big|n\big\rangle \big\langle n\big|x_0\big\rangle}_{\psi_n(x)\psi_n^*(x_0)} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)} .
\end{aligned}
$$

Man kann jetzt die **Grundzustandswellenfunktion** bestimmen, indem man $t - t_0 = -i\tau$ setzt und τ reell wählt. Im Limes $\tau \to \infty$ bleibt nur der Grundzustand übrig

$$\cos\omega t = \frac{1}{2i}\left(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}\right) = \frac{1}{2i}\left[e^{\omega\tau} - e^{-\omega\tau}\right] \approx \frac{1}{2i}e^{\omega\tau}$$
$$\sin\omega t = \frac{1}{2}\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) = \frac{1}{2}\left[e^{\omega\tau} + e^{-\omega\tau}\right] \approx \frac{1}{2}e^{\omega\tau}$$

$$K(x,t;x_0,t_0) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{\omega\tau}{2} - \frac{m\omega}{2\hbar}(x^2+x_0^2)}\,.$$

Für $x = x_0$ folgt

$$\begin{aligned} K(x,t;x_0,t_0) &= \left|\psi_0(x)\right|^2 e^{-\omega\tau/2}\,,\\ E_0 &= \hbar\frac{\omega}{2}\,,\\ \psi_0(x) &= \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\,. \end{aligned}$$

Quantenstatistik: $t = -i\hbar/T = -i\tau$

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, K(x,-i\frac{\hbar}{T};x,0) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \left(\frac{m\omega}{(e^{\omega\hbar/T} - e^{-\omega\hbar/T})\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\left[m\omega x^2\Big/\left(\hbar(e^{\omega\hbar/T}-e^{-\omega\hbar/T})\right)\right][e^{\omega\hbar/T}+e^{\omega\hbar/T}-1]} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}y}{\sqrt{\pi}}\, e^{-y\left[e^{\hbar\omega/(2T)}-e^{-\hbar\omega/T}\right]^2} \end{aligned}$$

mit $y^2 = \frac{m\omega x^2}{\hbar(e^{\omega\hbar/T}-e^{-\omega\hbar/T})}$.

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{\left[e^{\hbar\omega/(2T)} - e^{-\hbar\omega/(2T)}\right]} = \frac{e^{\hbar\omega/(2T)}}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \\ F_1 &= -T\ln Z_1 = \frac{1}{2}\hbar\omega - T\ln\left(e^{\hbar\omega/T} - 1\right). \end{aligned}$$

10.4 Die Ginzburg–Landau–Theorie in einer Dimension

(Siehe: Scalapino, Sears and Ferrell, Phys. Rev. B **6**, 3409 (1972); Krumhansl and Schrieffer, Phys. Rev. B **11**, 3535 (1975))

Wir wollen jetzt ein etwas kompliziertes Beispiel für die Anwendung der Transfermatrix untersuchen. Dazu betrachten wir das Potential $V(\psi) = \frac{u}{4}\left(\psi^2 - \frac{1}{u}\right)^2 - \frac{1}{4u}$. Aus (10.4) erhalten wir analog zum Übergang von (10.8) nach (10.9)

$$\lambda_n\phi_n(\psi) = e^{-\frac{1}{T}aV(\psi)}\left(1 + \frac{aT}{2J}\frac{\partial^2}{\partial\psi^2}\right)\phi_n(\psi)\,. \tag{10.26}$$

Schreiben wir nun

$$\lambda_n = \exp\left(-(a/T)E_n\right),$$

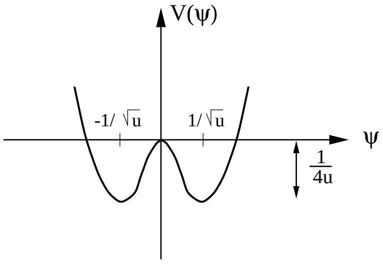


Abbildung 10-2:

dann finden wir nach Entwicklung bis zu linearen Termen in a das Eigenwertproblem

$$E_n\phi_n(\psi) = \left(-\frac{T^2}{2J}\frac{\partial^2}{\partial\psi^2} + V(\psi)\right)\phi_n(\psi)\,. \tag{10.27}$$

Im hier betrachteten Fall ist dies das Problem eines quantenmechanischen Teilchens in einem Doppelminimumpotential mit $T^2/J = \hbar^2/m$. Zunächst ist es zweckmäßig (10.27) die Variablentransformation $\psi\sqrt{u} = \zeta$ durchzuführen. Dies führt auf eine Schrödingergleichung der Form

$$uE_n\phi_n(\zeta) = \left[-\kappa^2\frac{\partial^2}{\partial\zeta^2} - \frac{1}{2}\zeta^2 + \frac{1}{4}\zeta^4\right]\phi_n(\zeta) \tag{10.28}$$

mit $\kappa = Tu/\sqrt{2J}$.

Wir wollen die Lösung zunächst qualitativ diskutieren: Für sehr tiefe Temperaturen ($\kappa \ll 1$) wird sich das Teilchen in einem der beiden Minima aufhalten. Da das Potential für kleine $\xi_\pm = (\zeta \mp 1)$ von der Form $-(1/4) + \xi_\pm^2$ ist, erhält man einen 2–fach entarteten Grundzustand mit der Energie ($\kappa\hat{=}\hbar$, $m\hat{=}1/2$, $\omega\hat{=}2$)

$$E_g = -\frac{1}{4u}(1-4\kappa) = -\frac{1}{4u} + \frac{T}{\sqrt{2J}}\,, \quad \kappa = \frac{Tu}{\sqrt{2J}}\,.$$

Die entsprechenden Wellenfunktionen sind (vergleiche 10.3 $m\omega = 1$)

$$\phi^\pm(\zeta) = \left(\frac{1}{\kappa\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2\kappa}(\zeta\mp 1)^2}$$

und bereits auf 1 normiert. Diese Funktionen sind jedoch **nicht** Eigenfunktionen des Paritätsoperators $\hat{P}$ obwohl $\hat{P}$ mit $\hat{\mathcal{H}}$ kommutiert, $[\hat{P},\hat{\mathcal{H}}] = 0$. Es gilt

$$\hat{P}\phi^\pm(\zeta) = \phi^\mp(\zeta)\,.$$

Grund– und 1. angeregter Zustand, ϕ_0, ϕ_1, sollten jedoch gerade bzw. ungerade Parität besitzen. Diese Symmetrie wird durch Tunnelvorgänge zwischen beiden Minima wiederhergestellt. Wir machen deshalb den Ansatz

$$\phi_{0,1} = \frac{1}{\mathcal{N}_{0/1}}\Big(\phi^+(\zeta) \pm \phi^-(\zeta)\Big)\,,$$

wobei sich die Normierung $\mathcal{N}_{0/1}$ aus $(i = 0, 1)$

$$\left\langle \phi_i \,|\phi_i \right\rangle = \frac{2}{\mathcal{N}_i^2}\Big(1 \pm \left\langle \phi_0^+|\phi_0^- \right\rangle\Big) = \frac{2}{\mathcal{N}^2 i}\left(1 \pm e^{-1/\kappa}\right) = 1$$

ergibt, d.h. $1/\mathcal{N}_{0/1}^2 \approx \frac{1}{2}\left(1 \mp e^{-1/\kappa}\right)$ für $\kappa \ll 1$. Die Energieaufspaltung zwischen den beiden Zuständen folgt dann aus der Relation

$$\begin{aligned}
E_1 - E_0 &\approx \Big\langle \phi_1|\hat{\mathcal{H}}|\phi_1\Big\rangle - \Big\langle \phi_0|\hat{\mathcal{H}}|\phi_0\Big\rangle \\
&= 2\Big\{\Big\langle \phi^+|\hat{\mathcal{H}}|\phi^+\Big\rangle\, e^{-1/\kappa} + \Big\langle \phi^+|\hat{\mathcal{H}}|\phi^-\Big\rangle + O(e^{-2/\kappa})\Big\} \\
\Big\langle \phi^+|\hat{\mathcal{H}}|\phi^+\Big\rangle &= -\frac{1}{4} + \kappa + O(\kappa^{3/2}) \\
\Big\langle \phi^+|\hat{\mathcal{H}}|\phi^-\Big\rangle &= \frac{1}{(\kappa\pi)^{1/2}} e^{-1/\kappa} \int \mathrm{d}\zeta\, e^{-\frac{1}{2\kappa}(\zeta^2+2\zeta)} \left(-\kappa^2 \frac{\partial}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{2}\zeta^2 + \zeta\frac{1}{4}\right) e^{-\frac{1}{2\kappa}(\zeta^2-2\zeta)} \\
&= -e^{-1/\kappa}\Big(1 + O(\kappa)\Big)\,.
\end{aligned}$$

Insgesamt erhält man also für die Aufspaltung zwischen Grund– und 1. angeregten Zustand

$$\boxed{E_1 - E_0 = 6\frac{E_B}{a} e^{-1/\kappa}\,, \quad \kappa = \frac{uT}{\sqrt{2J}} = \frac{aT}{2^{5/2} E_B \sqrt{J}}} \tag{10.29}$$

wobei $E_B = \frac{a}{4u}$ die Höhe der Potentialbarriere darstellt, d.h. die Tunnelaufspaltung ist nicht–analytisch in κ (d.h. u) und deshalb nicht über Störungstheorie nach *kappa* berechenbar.

Die **freie Energie** F der ψ^4–Kette pro Freiheitsgrad ist nach unseren allgemeinen Überlegungen aus Kapitel 10.1 dann durch

$$\boxed{\frac{F}{N} = -T \ln \lambda_0 = aE_0 = -E_B\left(1 - 4\kappa + 3e^{1/\kappa}\right)} \tag{10.30}$$

gegeben. Der erste Beitrag entspricht dem klassischen Grundzustand in einem der beiden Minima, der zweite beschreibt die harmonischen Fluktuationen um diese und der dritte die Übergänge ("Kinks") zwischen verschiedenen Minima.

Die **Korrelationslänge** folgt aus

$$\boxed{\xi = \frac{a}{ln(\lambda_0/\lambda_1)} = \frac{T}{E_1 - E_0} = \frac{a}{6}\frac{T}{E_B} \exp\Big(\frac{2^{5/2} E_B \sqrt{J}}{aT}\Big)} \tag{10.31}$$

und divergiert nur für $T \to 0$. D.h. bei allen endlichen Temperaturen ist die Korrelationslänge endlich, es tritt also keine Ordnung auf.

Wir betrachten die gleiche Aufgabe noch einmal im **Kontinuumslimes** und berechnen das Funktionalintegral. Die Zustandssumme ist jetzt durch (10.10) gegeben.

$$Z(\psi,\tau;\psi_0,\tau_0) = \int \mathcal{D}\psi(\tau)\, e^{-(1/T)\int\limits_{\tau_0}^{\tau} \mathrm{d}\tau' \left\{(1/2)J[\partial\psi(\tau')/\partial\tau']^2 + V[\psi(\tau')]\right\}}$$

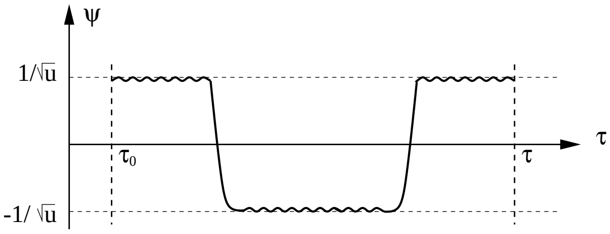


Abbildung 10-3: Typische Konfiguration einer Trajektorie, die zu Z beiträgt

Den Beitrag von Fluktuationen um einer der beiden Minima haben wir bereits in (10.3) untersucht. Tatsächlich, mit der inversen Substitution (10.22): $t \to -i\tau,\ m \to J,\ \hbar \to T,\ (1/2)m\omega^2 = 1$, d.h. $\omega = \sqrt{2/J}$ erhalten wir für periodische Randbedingungen $\psi = \psi_0$ und nach Integration über ψ_0 aus dem Propagator für den harmonischen Oszillator

$$Z(\tau) = e^{-\tau/\sqrt{2J}}$$

und damit $F/N = Ta/\sqrt{2J} = 4E_B\kappa$ wie gehabt (vergleiche (10.30)).

Die Wiederherstellung der Symmetrie erfolgt durch Trajektorien, die von einem Minimum in das andere überwechseln. Um deren Beitrag zu berechnen, bestimmen wir zunächst die Sattelpunktslösung, die beide Minima verbindet. Aus der **Sattelpunktsgleichung**

$$J\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}\psi(\tau) - V'(\psi) = J\frac{\partial^2}{\partial\tau^2}\psi - \psi + u\psi^3 = 0$$

folgt die **"Kink"–Lösung**

$$\psi_k(\tau) = \frac{1}{\sqrt{u}}\tanh\left(\frac{\tau-\tau_1}{\sqrt{2J}}\right),$$

wobei τ_1 die Position des Kinks ist: Setzt man $\psi_k(\tau)$ in dem Hamiltonian ein, so erhält man für dessen Energie

$$E_k = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{2J}}{u}\,.$$

Die Energie des Kinks ist offenbar endlich. **Lösungen der Feldgleichungen mit endlicher euklidischer Wirkung** nennt man **Instantonen**.

Die breite des Kinks ist von der Ordnung $\sqrt{2J}$, über größere Abstände wechselwirken die Kinks daher nicht. Wir können dann die Trajektorie, die N Kinks enthält, in der Form

$$\psi_{Nk}(\tau) \approx \frac{1}{\sqrt{u}} \prod_{j=1}^{N} \operatorname{sign}(\tau - \tau_j)$$

darstellen. Für $N \ll \tau/\sqrt{2J}$ hat diese die Energie $E_{Nk} \approx NE_k$. Die Zustandssumme der Kinks läßt sich dann in der Form

$$\begin{aligned} Z_{\text{kink}} = \sum_{N=0}^{\infty} \prod_{i=1}^{N} \left(\int_0^\tau \frac{\mathrm{d}\tau_i}{\sqrt{2J}} \right) e^{-NE_k/T} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N} \left(\frac{\tau}{\sqrt{2J}} \right)^N e^{-NE_k/T} \\ &= \exp\left(\frac{\tau}{\sqrt{2J}} e^{-E_k/T} \right) \end{aligned}$$

schreiben. Hierbei haben wir die kinetische Energie der Kinks, die sich im Prinzip auch berechnen läßt, vernachläßigt, da diese nur einen kleinen Beitrag zu Z_{kink} liefert. Die mittlere Zahl der Kinks ist

$$\langle N \rangle = Z_{\text{kink}}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \prod_{i=1}^{N} \int_0^\tau \frac{\mathrm{d}\tau_i}{\sqrt{2J}} N e^{-NE_k/T} = -\frac{\partial \ln Z_{\text{kink}}}{\partial (E_k/T)} = \frac{\tau}{\sqrt{2J}} e^{-E_k/T}$$

und damit ihr mittlerer Abstand $\tau/\langle N \rangle = \sqrt{2J} \exp(E_k/T) \gg a$, falls $T/E_k = (3/2)\kappa \ll 1$ gilt. In diesem Fall können wir tatsächlich die Kink–Wechselwirkung vernachlässigen und erhalten für die Kink–freie–Energie

$$F_{\text{kink}} = -T \frac{\tau}{\sqrt{2J}} e^{-2/(3\kappa)} \,.$$

Dies entspricht (mit Ausnahme des Vorfaktors 2/3 im Exponent) dem Resultat, das wir über den Bezug zur Quantenmechanik erhalten haben.

Verallgemeinernd stellen wir fest, daß wir 1–dimensionale klassische Probleme der statistischen Mechanik auf das Problem eines Quantenteilchens abbilden können, wir können aber auch die Umkehrung benutzen, um das Quantenproblem zu behandeln.

10.5 Verallgemeinerung auf N Teilchen

Wir interessieren uns jetzt für die Verallgemeinerung der Pfadintegraldarstellung der Zustandssumme auf N–Teilchensysteme $x \to \{\mathbf{x}_i,\ i = 1 \ldots N\}$

$$\left\langle \{\mathbf{x}_i\} \middle| e^{-(1/T)\hat{\mathcal{H}}} \middle| \{\mathbf{x}_{i,0}\} \right\rangle = \sum_n e^{-(1/T)E_n}\, \psi_n(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)\, \psi_n^*(\mathbf{x}_{1,0}, \ldots, \mathbf{x}_{N,0}) \,. \tag{10.32}$$

E_n, ψ_n sind die Eigenwerte und –funktionen des N–Teilchenproblems. Für die Zustandssumme folgt dann

$$Z = \int \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}^d \mathbf{x}_i \big\langle \{\mathbf{x}_i\} \big| e^{-\hat{\mathcal{H}}/T} \big| \{\mathbf{x}_i\} \big\rangle \,.$$

In der Summe (10.32) dürfen bei identischen Teilchen nur total symmetrische (Bosonen) oder total antisymmetrische (Fermionen) Funktionen ψ_n auftreten. Wir können dies durch Anwendung des Operators $\hat{J}_\pm = \frac{1}{N!}\sum_p (\pm 1)^{\chi(p)} \hat{P}$ erreichen, wobei $\hat{P}$ hier der Permutationsoperator ist, der auf die Teilchenkoordinaten wirkt. Beim Pfadintegral bedeuten identische Anfangs– und Endpunkte wegen der Ununterschiedbarkeit der Teilchen nicht mehr, daß sich die Trajektorien separat schließen und wir erhalten

$$Z = \int \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}^d x_i \, \frac{1}{N!} \sum_p (\pm 1)^{\chi(p)} \int\limits_{\mathbf{x}_i(0)=\mathbf{x}_i}^{\mathbf{x}_i(\hbar\beta)=\hat{P}\mathbf{x}_i} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\hbar/T} H(\tau)d\tau} \mathcal{D}\mathbf{x}_1(\tau) \ldots \mathcal{D}\mathbf{x}_N(\tau) \,.$$

Im Fall macht der Vorfaktor (-1) die Berechnung von Z problematisch, wir kommen später bei den Pfadintegralen für kohärente Zustände hierauf zurück.

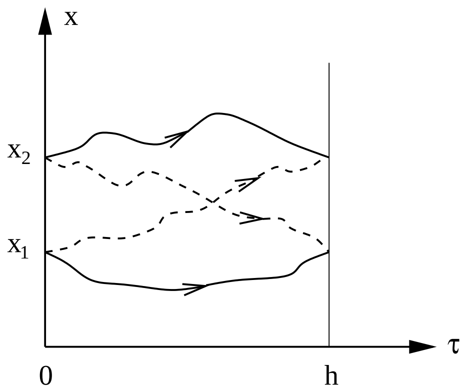


Abbildung 10-4: Beispiel $N = 2, d = 1$

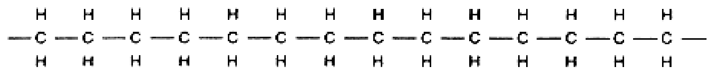
10.6 Polymere

In diesem Abschnitt diskutieren wir eine weitere wichtige Anwendung der Pfadintegrale – die in der Polymerphysik.

10.6.1 Das Gaußsche Polymer

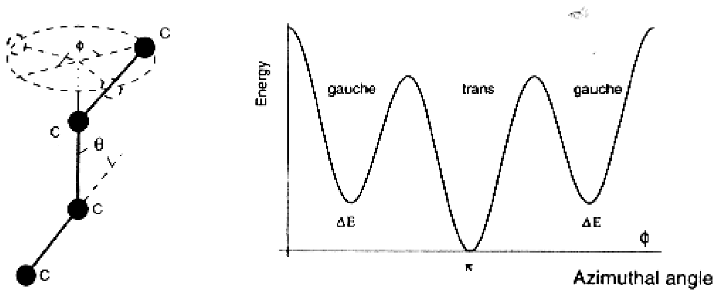
(Buchempfehlung: P.G. de Gennes: “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell UP)

Wir betrachten Polymere als lange flexible Ketten, die aus Monomeren zusammengesetzt sind, deren Details wir ignorieren. Ein einfaches Beispiel ist Polyäthylen.



Die Länge der Kette ist nicht fixiert, typische Kettenlängen sind von der Ordnung $N \gtrsim 10^5$ (später werden wir tatsächlich ein chemisches Potential μ einführen, das die mittlere Polymerlänge kontroliert).

Die von uns zu verwendenden statistischen Methoden werden im Limes $N \to \infty$ exakt. Auf der Skala der Monomere ergibt sich folgende Struktur



Bei Raumtemperatur (ca. 290K) werden neben der "trans"– auch die "Gauche"–Konfigurationen eingenommen, so daß auf Längenskalen $L > l$ (die sogenannte Kuhn– oder Persistenzlänge) die Korrelationen in der Orientierung der C–C–Bindungen verloren gehen. l hängt von mikroskopische Details, z.B. ΔE ab. Auf Skalen $L \gg l$ sollten die Eigenschaften des Polymers daher nicht mehr von mikroskopischen Details sondern im wesentlichen von Verhältnis N/l abhängen.

Als einfaches Modell für ein Polymer betrachten wir eine **ideale** Kette aus $N + 1$ punktförmigen Teilchen, die durch starre Bindungen der Länge a ($\gtrsim l$) verbunden sind, die relative Orientierung benachbarter Bindungen wird jetzt aber als beliebig angenommen, die Selbstwechselwirkung der Kette wird vernachlässigt. a spielt hier die Rolle der Persistenzlänge.

Sind $\mathbf{R}_i$ die Koordinaten der Punktteilchen und $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1} = \mathbf{r}_i$, $|\mathbf{r}_i| = a$, dann gilt also für die Orientierung der Bindungen

$$\langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle = a^2 \delta_{ij} , \tag{10.33}$$

d.h. die Bindungen sind unkorreliert (dieser Mittelwert ist als thermischer Mittelwert zu interpretieren, der diese einfache T–unabhängige Form hat, falls $T > \Delta E$ ist). Ein Charakteristikum für die Konfiguration der Kette ist ihr **End–zu–End–Abstand**

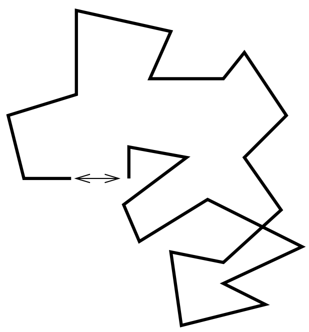


Abbildung 10-5: End-zu-End-Abstand

$$\overline{R_N^2} = \left\langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2 \right\rangle \tag{10.34}$$

und der sogenannte **Gyrationsradius**

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N} \left\langle (\mathbf{R}_i - \bar{\mathbf{R}})^2 \right\rangle \tag{10.35}$$

mit $\bar{\mathbf{R}} = \frac{1}{N+1} \sum\limits_{i=0}^{N} \mathbf{R}_i$ als Schwerpunkt des Polymers. Mit (10.33) folgt

$$\begin{aligned} \overline{R_N^2} &= \left\langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2 \right\rangle = \left\langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1} + \mathbf{R}_{N-1} - \mathbf{R}_{N-2} + \mathbf{R}_{N-2} - \cdots - \mathbf{R}_0)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle (\sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \mathbf{r}_i^2 \right\rangle + \sum_{i \neq j}^{N} \left\langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \right\rangle = N a^2 \,. \end{aligned} \tag{10.36}$$

Bis auf eine Konstante ist dies auch das Resultat für den Gyrationsradius.

Als nächstes interessieren wir uns für die Verteilungsfunktionen von $\mathbf{R}_N$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Bindungsvektoren $\{\mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_N\}$ ist wegen (10.33) als Produkt darstellbar:

$$w_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \left[\frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r}_i| - a) \right] \tag{10.37}$$

($\int \mathrm{d}^3 r_1 \ldots \mathrm{d}^3 r_N w = 1$). Damit erhalten wir für die Wahrscheinlichkeitsdichte $w_N(\mathbf{R})$ für den End–zu–End–Vektor $\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0 = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i$

$$\begin{aligned} w_N(\mathbf{R}) &= \prod_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3 \mathbf{r}_i \, \frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r}_i| - a) \, \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_N + \mathbf{R}_0) \\ &= \frac{1}{(4\pi a^2)^N} \prod_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3 \mathbf{r}_i \, \delta(|\mathbf{r}_i| - a) \, \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \ldots - \mathbf{r}_N) \,. \end{aligned}$$

Es ist hier (aber auch in anderen Zusammenhängen) nützlich, zunächst die Fouriertransformierte von $w(\mathbf{R})$ zu berechnen

$$\begin{aligned} \hat{w}_N(\mathbf{k}) &= \int \mathrm{d}^3 R \, w_N(\mathbf{R}) \, e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \\ &= \frac{1}{(4\pi a^2)^N} \prod_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3 r_i \, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \, \delta(|\mathbf{r}_i| - a) = \left(\frac{\sin ka}{ka} \right)^N \,. \end{aligned} \tag{10.38}$$

(Wir verwenden hier Kugelkoordinaten mit der z–Achse in $\mathbf{k}$–Richtung.)

$$\frac{1}{4\pi a^2}\int 2\pi r^2 \mathrm{d}r \sin\theta \mathrm{d}\theta\, e^{ikr\cos\theta}\delta(r-a) = \frac{1}{2}\int\limits_{-1}^{1} \mathrm{d}x\, e^{ikax} = \frac{\sin ka}{ka}\,.$$

Für $N \to \infty$ hat $\hat{w}(\mathbf{k})$ daher einen Peak bei $\mathbf{k} = 0$, so daß wir uns für $N \gg 1$ auf kleine $\mathbf{k}$ beschränken können:

$$\hat{w}_N(\mathbf{k}) = e^{N\ln(\sin ka/ka)} \approx e^{N\ln(1-\frac{1}{6}(ka)^2)} \approx e^{-N(ka)^2/6}\,.$$

Hieraus erhalten wir durch Fouriertransformationen

$$\begin{aligned} w_N(\mathbf{R}) &= \int \frac{\mathrm{d}^3k}{(2\pi)^3}\left(\frac{\sin ka}{ka}\right)^N e^{-i\mathbf{kR}} \\ &\approx \int \frac{\mathrm{d}^3k}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{kR}-N(ka)^2/6} = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{3/2} e^{(3/2)\frac{R^2}{Na^2}}\,, \end{aligned} \tag{10.39}$$

d.h. der End–zu–End–Abstand R ist **gaußverteilt**.

Betrachten wir ein Polymer mit dem End–zu–End–Abstand $\mathbf{R}$ als einen Makrozustand, die verschiedenen Polymerkonfigurationen, die durch verschiedene Sätze $\{\mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_N\}$ mit gleichem $\mathbf{R}$ gegeben sind, als verschiedene Mikrozustände, dann folgt aus der Einstein–Relation von Kapitel 2.4 für die Entropie des Polymers ($\bar{R}^2 = Na^2$)

$$S(R) = S(O) - \frac{3}{2}\frac{R^2}{\overline{\overline{R^2}}}\,, \tag{10.40}$$

die freie Energie ist durch

$$F(\mathbf{R}) = F(0) + \frac{3}{2}T\frac{R^2}{\overline{\overline{R^2}}} \tag{10.41}$$

gegeben. $\frac{3T}{2Na^2}$ ist die Federkonstante der hier betrachteten idealen Kette.

Bisher haben wir $w_1(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi a^2}\delta(|\mathbf{r}_i| - a)$ angenommen. Man erhält die gleiche Wahrscheinlichkeitsdichte $w(\mathbf{R})$ auch aus einem Modell mit **variablen Abstand** der Punktteilchen, wobei $w_1(\mathbf{r}_i)$ jetzt durch

$$w_1(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} e^{-3\mathbf{r}_i^2/(2a^2)} \tag{10.42}$$

gegeben ist. Dies ergibt für die mittlere Länge der Bindungen

$$\langle \mathbf{r}_i^2 \rangle = \int \mathrm{d}^3r\, \mathbf{r}_i^2 w_1(\mathbf{r}_i^2) = 4\pi\int\limits_0^\infty r^2 \mathrm{d}r \cdot r^2 \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} e^{-3r^2/(2a^2)} = a^2\,.$$

Auf diese Weise erhalten wir für die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Lokalisierung der $N+1$ Teilchen im Konfigurationsraum

$$w_{N+1}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{V}\prod_{i=1}^{N} w_1(\mathbf{r}_i) \equiv \frac{1}{Z}e^{-(1/T)\mathcal{H}_0}\,, \tag{10.43}$$

wobei das Volumen V zur korrekten Normierung benötigt wird. Auf der rechten Seite haben wir den **effektiven Hamiltonian** des Polymers

$$\mathcal{H}_0 = \frac{3}{2a^2} T \sum_{i=1}^{N} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2 \,, \tag{10.44}$$

sowie die Zustandssumme Z, die hier durch die Normierung $V(2\pi a^2/3)^{3N/2}$ gegeben ist, eingeführt.

Der Hamilton ist jener einer Kette bestehend aus Federn mit Federkonstante $3T/a^2$, diese ist entropischen Ursprungs und läßt sich auch bei vernetzten Polynomen, z.B. Gummi beobachten (starke Temperaturabhängigkeiten des elastischen Verhaltens, ein Gummiband zieht sich beim Erwärmen zusammen, im Gegensatz zu Festkörpern). Man kann sich jetzt wieder durch direkte Ausintegration der $\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_{N-1}$ überzeugen, daß $w(\mathbf{R})$ durch den früher berechneten Ausdruck gegeben ist (vergleiche die Pfadintegral–Lösung der Diffusionsgleichung (10.20), (10.21)!). Für weitere Anwendungen ist es zweckmäßig, zum **Kontinuumslimes** überzugehen. Dazu führen wir eine **Konturvariable** n ein:

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1} \quad &\Rightarrow \quad \frac{\partial R(n)}{\partial n} \\
\sum_{i=1}^{n} \quad &\rightarrow \quad \int_0^N \mathrm{d}n \\
\frac{1}{T}\mathcal{H}_0 \quad &= \quad \frac{3}{2a} \int_0^N \mathrm{d}n \left(\frac{\partial \mathbf{R}(n)}{\partial n} \right)^2 .
\end{aligned} \tag{10.45}$$

Die eingeschränkte Zustandssumme (Anfangs– und Endpunkt $\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_N$ liegen fest) haben wir bereits in (10.21) berechnet. Mit $\frac{3}{2a^2} \leftrightarrow \frac{1}{4\gamma}$, $n \leftrightarrow t'$ erhalten wir

$$Z(\mathbf{R}_N, N, \mathbf{R}_0, 0) = \left(\frac{3}{2a^2 \pi N} \right)^{d/2} e^{-\frac{3}{2a^2 N}(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2} = w_N(\mathbf{R}) \,,$$

wie gehabt.

In der Literatur wird oft zu einer Konturvariable s übergegangen, die tatsächlich die Dimension einer Länge hat

$$\begin{aligned}
na \quad &= \quad s \\
Na \quad &= \quad S \\
\frac{\mathcal{H}_0}{T} \quad &= \quad \frac{3a}{2} \int_0^S \mathrm{d}s \left(\frac{\partial R}{\partial s} \right)^2 .
\end{aligned}$$

Wir bemerken an dieser Stelle, daß die Laplace–Transformation der Fouriertransformierten $\hat{w}_N(\mathbf{k})$

$$\int_0^N e^{-(1/2)\alpha N}\hat{w}_N(\mathbf{k})\,\mathrm{d}N \approx \frac{2}{\alpha+(a^2k^2/3)} = \frac{2}{\alpha+c\mathbf{k}^2}\,, \quad c=\frac{a^2}{3}$$

dem freien Propagator der ϕ^4–Theorie entspricht. Wir kommen hierauf später zurück.

10.6.2 Polymere mit repulsiver Selbstwechselwirkung

Bisher haben wir angenommen, daß das Polymer bei festem Anfangs– und Endpunkt eine beliebige Konfiguration einnehmen kann. Wir wollen jetzt die Kollision verschiedener Monomere durch eine höhere Energie energetisch benachteiligen, und schreiben (die δ–Funktion muß man sich als ausgeschmiert vorstellen, d.h. es existiert ein cut–off, der Singularitäten auf kleinen Skalen abschneidet, da diese unphysikalisch sind!)

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = \frac{1}{2}c^{-1}\int_0^N \mathrm{d}n\,\left(\frac{\partial\mathbf{R}(n)}{\partial n}\right)^2 + \frac{1}{2}v\int_0^N \mathrm{d}n_1\int_0^N \mathrm{d}n_2\,\delta^{(d)}\Big(\mathbf{R}(n_1)-\mathbf{R}(n_2)\Big) \tag{10.46}$$

mit $c \simeq a^2/3,\ w>0$ dies wird das Polymer etwas aufschwellen lassen. Um dies genauer zu sehen benutzen wir hier ein einfaches Skalenargument, das ein nicht–triviales Resultat liefert. Mit der Reskalierung

$$\begin{aligned} n &= bn' \\ \mathbf{R}(n) &= b^\nu \mathbf{R}'(n') \end{aligned} \tag{10.47}$$

folgt

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = \frac{1}{2}Kb^{2\nu-1}\int_0^{N/b} \mathrm{d}\tilde{n}\,\left(\frac{\partial\mathbf{R}(\tilde{n})}{\partial\tilde{n}}\right)^2 + \frac{1}{2}vb^{2-d\nu}\int_0^{N/b}\mathrm{d}\tilde{n}\int_0^{N/b}\mathrm{d}\tilde{n}'\,\delta^d\Big(R(\tilde{n})-R(\tilde{n}')\Big)\,.$$

(Ein ähnliches Argument benutzt die Abschätzung $\frac{E}{T} \approx K\frac{R^2}{Na^2}+v\frac{N^2}{R^d}$ und sucht dann das Minimum der Energie.)

Bei der speziallen Wahl $b=N$ werden die oberen Integralgrenzen zu 1 und damit unabhängig von N. N/R^d hat die Bedeutung der Monomerkonzentration. Der erste Term ist skalen–invariant für $\nu=1/2$, der zweite für $\nu=2/d$, dies waren die Werte für ν, die wir bereits aus der Ornstein–Zernicke (Gaußsche Näherung) bzw. Landau–Theorie gefunden hatten.

Man kann jetzt wie folgt argumentieren: für $v=0$ existiert nur der erste Term, für den wir bereits $\left\langle \mathbf{R}^2\right\rangle \sim N$, d.h. $\nu=1/2$ gefunden haben. In diesem Fall wird es aber zu vielen Selbstwechselwirkungen kommen (vergleiche die Diffussion in $d=2$, man kann das Polymer ja als den Pfad eines Brownschen Teilchens betrachten, der in $d = 2$ bei hinreichender Länge immer zum Ausgangspunkt zurückkehrt). Der zweite Term wird daher zu einer Streckung des Polymers führen. Wird diese zu groß, erhöht sich aber wieder der entropische Anteil der freien Energie (das Polymer verliert Entropie: $S(\mathbf{R}) = S(0) - 3R^2/(2\overline{R^2})$). Das Minimum der freien Energie wird also erreicht sein, wenn beide Terme für $N \to \infty$ von gleicher Größenordnung sind. Dies erfordert

$$2\nu - 1 = 2 - \nu d \quad \text{d.h} \quad \boxed{\nu = 3/(d+2)}\,. \tag{10.48}$$

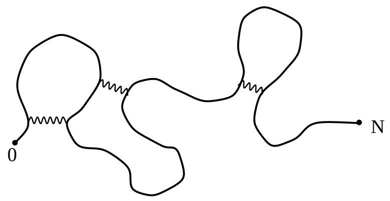
Dieses Resultat wurde zuerst von Florry gefunden und ist (fast) das exakte Ergebnis für den Exponenten. Setzt man dieses ν in (10.47) ein, dann folgt

$$\left\langle \mathbf{R}^2 \right\rangle \approx N^\nu\,.$$

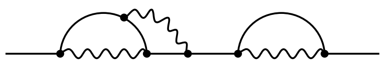
Im Vergleich zu den kritischen Erscheinung spielt N^{-1} die Rolle von $(T - T_c)$ und $\left\langle \mathbf{R}^2 \right\rangle^{1/2}$ die Rolle der Korrelationslänge.
Bezeichnet man mit $\mathcal{N}_N$ die Zahl der sich selbst vermeidenden Polymerkonfigurationen auf einem Gitter (damit macht man die Konfigurationen abzählbar) dann ist $\mathcal{N}_N \sim N^{\gamma - 1}$, womitein zweiter Exponent γ eigeführt worden ist.

Mit Wechselwirkung ist die direkte Berechnung von $\left\langle \mathbf{R}^2 \right\rangle$ natürlich auch möglich. Eine typische Polymerkonfiguration sieht dann wie folgt aus, wobei wir mit

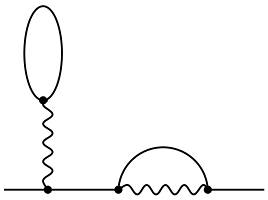
die Wechselwirkung zwischen zwei Polymersegmenten darstellen.



Dieses Bild ähnelt sehr den eines Diagramms für den Propagator des n–**Vektormodels**, das wir in 9.6 behandelt haben, dieses Diagramm hätte in konventioneller Form die Darstellung



(man stelle sich hier alles im Ortsraum aufgeschrieben vor!). Im Prinzip entspricht jedem der Diagramme des n–Vektormodells eine Polymerkonfiguration, allerdings müssen dabei Diagramme, die geschlossene Schleifen enthalten, ausgenommen werden, z.B.



da diesen separate Ringpolymeren entsprechen würden. Solche Schleifen produzieren aber Faktoren n, wie wir in 9.6 bereits gesehen haben, sie können deshalb durch den Limes $n \to 0$ ausgeschlossen werden (wir setzen jetzt den Vorfaktor des ψ^4–Terms als n–unabhängig an). Eine weitere Komplikation besteht darin, daß die Diagramme eine beliebige Länge haben (entsprechend der Ordnung der Störungstheorie), während die Konturlänge N der Polymere fest ist. Es ist deshalb zweckmäßig, zu einer großkanonischen Darstellung mit variabler Konturlänge überzugehen und

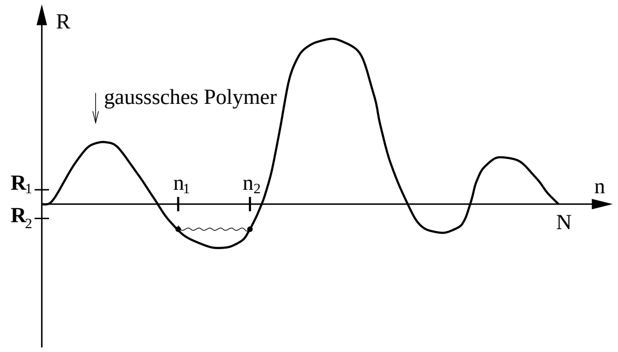
$$Z(\mathbf{R},\alpha) = \int_0^\infty \mathrm{d}N\, e^{-(\alpha/2)N}\, Z(\mathbf{R}_N, N; \mathbf{R}_0, 0) = C(\mathbf{R}, n \to 0)\,. \tag{10.49}$$

zu betrachten. Auf der rechten Seite steht die Paarkorrelationsfunktion der ϕ^4–Theorie im Limes $n \to 0$. $-\alpha/2$ hat die Bedeutung eines chemischen Potentials μ/T, das die mittlere Polymerlänge festlegt. Der ursprungliche Beweis dieser Relation stammt von de Gennes (Phys. Lett. **38**A, 339 (1972)), siehe auch B. Duplantier (C. R. Acad. Sc. Paris, **290**B, 199 (1980)) und Monographien zur Polymerphysik. Wir wollen hier nicht den allgemeinen Beweis für die Relation (10.48) führen, sondern das Resultat nur plausibel machen. Dazu betrachten wir die Störungstheorie für $Z(\mathbf{R},\alpha)$

$$\begin{aligned} Z(\mathbf{R},\alpha) &= \int_0^N \mathrm{d}N\, e^{-(\alpha/2)N} Z(\mathbf{R}, N, \mathbf{0}, 0) \\ &= \int_0^N \mathrm{d}N\, e^{-(\alpha/2)N} \int_0^{\mathbf{R}} \mathcal{D}R(n)\, e^{-(1/2)K\int_0^N \mathrm{d}n (\partial\mathbf{R}/\partial n)^2} \times \\ &\times \sum_{m=0}^\infty \frac{(-1)^m}{m!} \left(\frac{1}{2} \int_0^N \mathrm{d}n_1 \int_0^N \mathrm{d}n_2\, v\delta\Big(\mathbf{R}(n_1) - \mathbf{R}(n_2)\Big) \right)^m . \end{aligned}$$

In erster Ordnung der Störungstheorie erhalten wir folgendes Bild:

Wir benutzen jetzt die fundamentale Eigenschaft (10.11) des Funktionalintegrals.



Der Beitrag dieses Diagramms ist (wir gehen zur Fouriertransformation über)

$$\int \mathrm{d}^d\mathbf{R}_1 \int_0^\infty \mathrm{d}N\, e^{-(\alpha/2)N} \left(\frac{-1}{4}\right) v \int_0^N \mathrm{d}n_1 \int^N \mathrm{d}n_2 \int_{\mathbf{k}_1} e^{-i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_1} e^{-(n_1/2)c\mathbf{k}_1^2} \times$$
$$\times \int_{\mathbf{k}_2} e^{-(n_2-n_1)(c/2)\mathbf{k}_2^2} \int_{\mathbf{k}_3} e^{-i\mathbf{k}_3(\mathbf{R}-\mathbf{R}_1)} e^{-(N-n_2)(c/2)\mathbf{k}_2^2}\,.$$

1.) $\int \mathrm{d}^d\mathbf{R}_1$ ergibt $(2\pi)^d\delta(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_3)$, $\int_{\mathbf{k}_3}$ ergibt $\mathbf{k}_3=\mathbf{k}_1$.

2.) Die Integration über N, n_1, n_2 schreiben wir in eine über $n_1, n_2-n_1=n_{21}, N-n_2=n_{32}$ um. Dies ergibt

$$\begin{aligned} &-\frac{v}{4}\int_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int_0^\infty \mathrm{d}n_1 e^{-(1/2)n_1(\alpha+c\mathbf{k}^2)} \int_{\mathbf{k}_2}\int_0^\infty \mathrm{d}n_{21} e^{-(1/2)n_{21}(\alpha+c\mathbf{k}_2^2)} \int_0^\infty \mathrm{d}n_{32} e^{-(1/2)n_{32}(\alpha+c\mathbf{k}^2)} \\ = \quad &-\frac{v}{4}\int_{\mathbf{k}} e^{-\mathbf{k}\mathbf{R}} \left(\frac{2}{\alpha+c\mathbf{k}^2}\right)^2 \int_{\mathbf{k}_2} \frac{2}{\alpha+c\mathbf{k}_2^2}\,, \end{aligned}$$

die ist genau der Beitrag des Diagramms

der ϕ^4–Theorie.

Wir betrachten jetzt noch die Folgerungen aus der Relation (10.47)

$$C(\mathbf{R},\alpha)\Big|_{n=0} = \int_0^\infty \mathrm{d}N\, e^{-\alpha N} Z_N(\mathbf{R})\,.$$

Wir hatten früher gezeigt, daß $C(\mathbf{R},\alpha)$ die Skalenrelation

$$C(\mathbf{R},\alpha) = |\mathbf{R}|^{-d+2-\eta} f(R/\xi)\,, \quad \xi \sim \alpha^{-1/\nu}$$

erfüllte. Es ist daher möglich, eine ähnliche Relation für $Z_N(\mathbf{R})$ zu erhalten. Durch Umkehrung der Laplace–Transformation folgt:

$$Z_N(R) = \frac{1}{2\pi i}\int_{s+ir}^{s+ir} \mathrm{d}\alpha\, e^{\alpha N} R^{-d+2-\eta} f(R/\alpha^{-\nu})\,, \quad r\to\infty\,.$$

Mit der Substitution $\alpha N = y$ können wir das α–Integral umformen:

$$\begin{aligned}
Z_N(R) &= \int \mathrm{d}y\, e^y R^{-d+2-\eta} N^{-1}\, f\Big(\frac{R}{N^\nu} y^\nu\Big) \\
&= \int \mathrm{d}y\, e^y\, f\Big(\frac{R}{N^\nu} y^\nu\Big) \left(\frac{R}{N^\nu}\right)^{-d+2-\eta} N^{\nu(-d+2-\eta)-1} \\
&= N^{\nu(-d+2-\eta)-1}\, g\Big(\frac{R}{N^\nu}\Big) = N^{-1-\nu d+\gamma}\, g\Big(\frac{R}{N^\nu}\Big)
\end{aligned}$$

mit

$$g(x) \begin{cases} \sim & e^{-x} \qquad x \gg 1 \\ & x^{-d+2-\eta} \quad x \ll 1\,. \end{cases}$$

Die volle Zustandssumme Z_N folgt aus $Z_N(\mathbf{R})$ durch Integration über $\mathbf{R}$:

$$Z_N = \int \mathrm{d}^d R\, Z_N(R) = \int \mathrm{d}^d R\, N^{-\nu d}\, g(R/N^\nu)\, N^{\gamma-1} \sim N^{\gamma-1}\,.$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Endpunkt $\mathbf{R}$ ist dann durch

$$w_N(\mathbf{R}) = \frac{Z_N(\mathbf{R})}{Z_N} \sim N^{-\nu d}\, g(R/N^\nu) \sim R^{-d}\, g_1(R/N^\nu)$$

gegeben, wobei die Normierung $\int \mathrm{d}^d R w_N(\mathbf{R}) = 1$ gilt.

Kapitel 11

Kohärente Zustände

11.1 Zweite Quantisierung (Besetzungszahldarstellung)

Wir errinern zunächst an die Quantenmechanik eines Systems von N Teilchen:

(i) Der Zustand sei zunächst beschrieben durch einen (reinen) Zustandsvektor $|u\rangle$ im Hilbertraum (dies ist ein linearer Vektorraum, siehe Anhang). Die Zeitentwicklung von $|u\rangle$ wird durch die Schrödinger–Gleichung bestimmt:

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,|u\rangle = \hat{\mathcal{H}}\,|u\rangle\ . \tag{11.1}$$

Jedem "ket"–Vektor $|u\rangle$ ist ein adjungierter "bra"–Vektor $|u\rangle^\dagger = \langle u|$ zugeordnet. Eigenvektoren $|u_\Lambda\rangle$ des Operators $\hat{\Lambda}$ bilden die Basis der Λ–Darstellung:

$$\hat{\Lambda}\,|u_\Lambda\rangle = \Lambda\,|u_\Lambda\rangle$$

Beispiele:

$$\begin{aligned}
\hat{x}\,|u_x\rangle &= x\,|u_x\rangle && \text{Ortsdarstellung}\\
\hat{p}\,|u_p\rangle &= p\,|u_p\rangle && \text{Impulsdarstellung}\\
\hat{\mathcal{H}}\,|u_E\rangle &= E\,|u_E\rangle && \text{Energiedarstellung}\,.
\end{aligned}$$

Der Einfachheit halber werden wir oft $|u_x\rangle \equiv |x\rangle$, $|u_p\rangle \equiv |p\rangle$ etc. schreiben.

Als Beispiel geben wir noch die Wellenfunktion in Ortsdarstellung an:

$$\psi_u(q,t) = \big\langle q\big|u(t)\big\rangle\,,\ q = (\mathbf{q}_1\ldots\mathbf{q}_N), \quad \text{z.B. } (\mathbf{q}_i) = (\mathbf{r}_i, s_i)\,.$$

(ii) Der allgemeinere Fall liegt vor, wenn der Zustand durch die **Dichtematrix** $\hat{\rho}$ beschrieben wird:

$$\hat{\rho} = \sum_\nu \frac{n_\nu}{\mathcal{N}}\,|u_\nu\rangle\,\langle u_\nu|\ . \tag{11.2}$$

Hier ist $|u_\nu\rangle$ ein reiner Zustand, es gilt $\sum_\nu n_\nu = \mathcal{N}$. $n_\nu/\mathcal{N}$ ist die Wahrscheinlichkeit, das System im reinen Zustand $|u_\nu\rangle$ zu finden. Die Zeitentwicklung von $\hat{\rho}$ ist durch die von–Neumann–Gleichung gegeben:

$$\frac{\mathrm{d}\hat{\rho}}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}, \rho]\,. \tag{11.3}$$

Bei **identischen Teilchen** muß die Wellenfunktion $\psi_x(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_{3N}, t)$ von Bosonen (Fermionen) symmetrisch (antisymmetrisch) gegenüber Vertauschung aller Teilchenkoordinaten sein.

Insbesondere lassen sich für **wechselwirkungsfreie** Teilchen $i = 1, \ldots, N$, bei denen

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_{i=1}^{N} \hat{h}^{(i)} \\ \hat{h}^{(i)}\,|u_\alpha\rangle_i &= \varepsilon_\alpha\,|u_\alpha\rangle_i \end{aligned} \tag{11.4}$$

gilt, **normierte Zustandsvektoren** angeben, die vollständig durch die Besetzungszahlen n_α der Einteilchenzustände $|u_\alpha\rangle$ gegeben sind:

$$|n_\alpha, n_\beta, \ldots, n_\omega\rangle_{\mathrm{B}} = |U\rangle_{\mathrm{Bose}} = (N! n_\alpha! \ldots n_\omega!)^{-1/2} \sum_P \hat{P}\,|u_\alpha\rangle_1\,|u_\beta\rangle_2 \ldots |u_\omega\rangle_N \tag{11.5}$$

$$|n_\alpha, n_\beta, \ldots, n_\omega\rangle_{\mathrm{F}} = |U\rangle_{\mathrm{Fermi}} = (N!)^{-1/2} \sum_P \delta_P \hat{P}\,|u_\alpha\rangle_1\,|u_\beta\rangle_2 \ldots |u_\omega\rangle_N\;. \tag{11.6}$$

Der Operator $\hat{P}$ bewirkt eine Permutation der Koordinaten der Teilchen $1, \ldots, N$, der Vorfaktor δ_P ist $\delta_P = 1\ (-1)$ falls P eine gerade (ungerade) Permutation der Zahlen $1, \ldots, N$ ist.

Im obigen Ausdruck für die Wellenfunktion $|U\rangle_{\mathrm{Bose}}$ können rechts verschiedene Teilchen im allgemeinen im gleichen Zustand sein. n_ν ist die Zahl der Teilchen im Zustand $|\nu\rangle$, $\sum_\nu n_\nu = N!$. Bei Fermionen läßt sich $|U\rangle_{\mathrm{Fermi}}$ in Form einer Slaterdeterminante schreiben:

$$|U\rangle_{\mathrm{Fermi}} = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} |\alpha\rangle_1 & \ldots & |\alpha\rangle_N \\ |\beta\rangle_1 & \ldots & |\beta\rangle_N \\ \vdots & & \vdots \\ |\omega\rangle_1 & \ldots & |\omega\rangle_N \end{vmatrix}\,, \tag{11.7}$$

zur Vereinfachung haben wir $|u_\alpha\rangle \equiv |\alpha\rangle$ gesetzt. Bei den Fermionen muß die Anordnung der Zustände in der Slaterdeterminate festgelegt werden, z.B. $\alpha < \beta < \ldots < \omega$.

Wir beginnen mit einer Wiederholung zu Eigenschaften linearer Vektorräume.

Produkte und Summen linearer Räume

Betrachte wechselwirkungsfreies System, z.B. aus zwei (unterschiedbaren) Teilchen:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2\,,\\
\hat{h}_1 \left|\alpha\right\rangle_1 &= \varepsilon_\alpha^{(1)} \left|\alpha\right\rangle_1\,,\\
\hat{h}_2 \left|\beta\right\rangle_2 &= \varepsilon_\beta^{(2)} \left|\beta\right\rangle_2\,,\\
E_{\alpha,\beta} &= \varepsilon_\alpha^{(1)} + \varepsilon_\beta^{(2)}\,.
\end{aligned}$$

$E_{\alpha,\beta}$ ist die Gesamtenergie, $\left|\alpha\right\rangle_1$, $\left|\beta\right\rangle_2$ sind Zustandsvektoren in den Hilberträumen U_1 und U_2.

Betrachte **Menge** M **aller Produkte**:

$$\mathrm{M} = \left\{\, |u\rangle \,\right\} = \left\{\, \left|\alpha\right\rangle_1 \left|\beta\right\rangle_2 = \left|\beta\right\rangle_2 \left|\alpha\right\rangle_1 : \left|\alpha\right\rangle_1 \in \mathrm{U}_1,\ \left|\beta\right\rangle_2 \in \mathrm{U}_2 \right\}$$

und die **lineare Hülle**

$$\mathrm{L} = \left\{\, |v\rangle = \sum_{\nu=1}^{n} c_\nu \left|u_\nu\right\rangle : \left|u_\nu\right\rangle \in \mathrm{M}, c_\nu \text{ komplex}, n \text{ belibig} \right\}$$

mit

$$c\,|u\rangle = \big(c\left|\alpha\right\rangle_1\big)\left|\beta\right\rangle_2 = \left|\alpha\right\rangle_1 \big(c\left|\beta\right\rangle_2\big)\,. \tag{11.8}$$

L ist linearer Raum mit dem Nullelement $|\varnothing\rangle$

$$\mathrm{L} \ni |\varnothing\rangle = \left|\varnothing\right\rangle_1 \left|\beta\right\rangle_2 = \left|\alpha\right\rangle_1 \left|\varnothing\right\rangle_2 = O\,|u\rangle \qquad \left|\varnothing\right\rangle_1 \in \mathrm{U}_1,\ \left|\varnothing\right\rangle_2 \in \mathrm{U}_2\,.$$

L wird zum **unitären Vektorraum** U durch Einführung eines **unitären Skalarprodukts**

$$\left\langle u_1 \middle| u_2 \right\rangle = {}_1\!\langle\alpha_1|\,{}_2\!\langle\beta_1|\,\beta_2\rangle_2|\alpha_2\rangle_1 = \left\langle \alpha_1 \middle| \alpha_2 \right\rangle_1 \left\langle \beta_1 \middle| \beta_2 \right\rangle_2$$

und

$$\left\langle v_1 \middle| v_2 \right\rangle = \sum_{\nu,\nu'} c_{1,\nu}^* c_{2,\nu'} \left\langle u_\nu \middle| u_{\nu'} \right\rangle$$

$\mathrm{U} = \mathrm{U}_1 \times \mathrm{U}_2 = \mathrm{U}_2 \times \mathrm{U}_1 = \mathrm{U}_1 \otimes \mathrm{U}_2$ isr der **Produktraum**.

Erweiterung auf mehr Unterräume $\mathrm{U} = \mathrm{U}_1 \times (\mathrm{U}_2 \times \mathrm{U}_3) = \mathrm{U}_1 \times \mathrm{U}_2 \times \mathrm{U}_3$. Alternativ zu (11.1)

$$c\left|\alpha\right\rangle_1 \left|\beta\right\rangle_2 = (c\left|\alpha\right\rangle_1)\,(c\left|\beta\right\rangle_2) \tag{11.9}$$

und die Summe in M: $\left|\alpha\right\rangle_1 \left|\beta\right\rangle_2 + \left|\gamma\right\rangle_1 \left|\delta\right\rangle_2 = (\left|\alpha\right\rangle_1 + \left|\gamma\right\rangle_1)(\left|\beta\right\rangle_2 + \left|\delta\right\rangle_2)$. M selbst ist ein linearer Raum mit Nullelement:

$$\mathrm{M} \ni |\varnothing\rangle = \left|\varnothing\right\rangle_1 \left|\varnothing\right\rangle_2 \qquad \left|\varnothing\right\rangle_1 \in \mathrm{U}_1\,,\ \left|\varnothing\right\rangle_2 \in \mathrm{U}_2$$

Durch Einführung vom **Skalarprodukt**

$${}_1\!\langle\alpha|\,{}_2\!\langle\beta|\,|\delta\rangle_2\,|\gamma\rangle_1 = \left\langle \alpha \middle| \gamma \right\rangle_1 + \left\langle \beta \middle| \delta \right\rangle_2$$

wird M ein unitärer Raum U′, die **direkte Summe von** U_1 **und** U_2

$$\mathrm{U}' = \mathrm{U}_1 \oplus \mathrm{U}_2\,.$$

Eine orthonormale Basis vin U′ ist aus vollständigen Orthonormalsystemen $\{|\alpha_\nu\rangle_1\}$ und $\{|\beta_{\nu'}\rangle_2\}$ in U_1 bzw. U_2 zu konstruieren: $\{|\alpha_\nu\rangle_1 |\varnothing\rangle_2\,,\ |\varnothing\rangle_1 |\beta_{\nu'}\rangle_2\}$ von denen es $\mathrm{d}(\mathrm{U}_1) + \mathrm{d}(\mathrm{U}_2)$ gibt.

$$\begin{aligned}
|u\rangle_{B,N} &= (N! n_\alpha! \dots n_\omega!)^{-1/2} \sum_P \hat{P}\, |\alpha\rangle_1 |\beta\rangle_2 \dots |\omega\rangle_N \\
&= |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle_{B,N}\ , \quad \sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu = N \\
{}_N\big\langle \dots n_3', n_2', n_1' \big| n_1, n_2, n_3, \dots \big\rangle_N &= \prod_{\nu=1}^{\infty} \delta_{n_\nu', n_\nu}
\end{aligned}$$

Nützlich bei variabler Teilchenzahl ${}_{N'}\big\langle \dots n_3', n_2', n_1' \big| n_1, n_2, n_3, \dots \big\rangle_N = 0$, wenn $N \neq N'$.
Skalarprodukt zwischen Vektoren in verschiedenen Hilberträumen?
Bilde direkte Summe $\mathrm{H}_N \bigoplus \mathrm{H}_{N'} = \mathrm{H}$

$$\begin{aligned}
|u\rangle_N &\in \mathrm{H}_N \qquad & |u\rangle_N |\varnothing\rangle_{N'} &\in \mathrm{H}' \\
|v\rangle_{N'} &\in \mathrm{H}_{N'} \qquad & |\varnothing\rangle_N |v\rangle_{N'} &\in \mathrm{H}'
\end{aligned}$$

Skalarprodukt: ${}_N\langle\varnothing|\, {}_N\big\langle u \big| \varnothing \big\rangle_N |v\rangle_{N'} = {}_N\big\langle \varnothing \big| v \big\rangle_{N'} + {}_N\big\langle u \big| \varnothing \big\rangle_N = 0$

Bisher haben wir die Gesamtteilchenzahl N als fest betrachtet. In der Statistische Mechanik ist es jedoch häufig zweckmäßig zur großkanonischen Beschreibung durch Vorgabe des chemischen Potentials μ überzugehen. In relativistischen Quantenfeldtheorien ist es wegen der Masse–Energie–Äquivalenz gar nicht möglich, mit einer festen Teilchenzahl zu rechnen, da diese nicht mehr erhalten ist, ein Beispiel sind Photonen, deren mittlere Teilchenzahl durch das chemische Potential $\mu = 0$ festgelegt sind.
Wir wollen im Weiteren deshalb die quantenmechanischen Beschreibung auf Systeme mit variabler Teilchenzahl erweitern. Hierzu führen wir den **Fockraum** ein.
Bisher Beschreibung im N–Teilchen Hilbertraum H_N, der von den $|X\rangle$ aufgespannt wird. Betrachte jetzt direkte Summe aller N–Teilchen–Zustandsräume

$$F = H_0 \oplus H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \oplus \dots = \sum_{N=0}^{\infty} \oplus H_N\,, \tag{11.10}$$

d.h. die H_N sind Unterräume von F.

Erzeugungs– und Vernichtungsoperatoren

(i) **Bose–Systeme**

Bei identischen, nicht wechselwirkenden Teilchen ist Zustand durch Angabe der Besetzungszahlen **aller** Einteilchenzustände gegeben

$$\big|n_\alpha, n_\beta, \ldots n_\omega\big\rangle_B \Rightarrow \big|n_1, n_2, \ldots n_\alpha, \ldots n_\omega, \ldots\big\rangle_B .$$

$n_1, n_2, \ldots$ waren im obigen Beispiel 0. Definiere lineare Abbildung

$$\boxed{\begin{aligned} b_\alpha^\dagger\big|n_1, \ldots, n_\alpha, \ldots\big\rangle_B &\equiv (n_\alpha + 1)^{1/2}\big|n_1, \ldots, n_\alpha + 1, \ldots\big\rangle_B \\ b_\alpha\big|n_1, \ldots, n_\alpha, \ldots\big\rangle_B &\equiv (n_\alpha)^{1/2}\big|n_1, \ldots, n_\alpha - 1, \ldots\big\rangle_B \end{aligned}} \qquad (11.11)$$

$b^\dagger(b)$ erhöht (vermindert) die Besetzungszahl des Zustands α um 1. Daher werden die als **Erzeugungs**– (bzw. **Vernichtungs**) **Operatoren** betrachtet. Insbesondere gilt:

$$b_\alpha\big|n_1, \ldots, n_\alpha = 0, \ldots\big\rangle = 0 \qquad (11.12)$$

Nullvektor oder Vakuumzustand $\big|0, 0, \ldots, 0, \ldots\big\rangle$

Matrix–Elemente von $\hat{b}_\alpha^\dagger, \hat{b}_\alpha$:

$$\begin{aligned} {}_B\big\langle n_1, \ldots, n_\alpha, \ldots\big|\hat{b}_\alpha^\dagger\big|n_1, \ldots, n_\alpha - 1, \ldots\big\rangle_B &= n_\alpha^{1/2} \\ {}_B\big\langle n_1, \ldots, n_\alpha - 1, \ldots\big|\hat{b}_\alpha\big|n_1, \ldots, n_\alpha, \ldots\big\rangle_B &= n_\alpha^{1/2} \end{aligned} \qquad (11.13)$$

alle anderen Matrixelemente von $\hat{b}_\alpha^\dagger(\hat{b})$ verschwinden

$$(b_\alpha^\dagger)_{n_\alpha, n_\alpha - 1} = (b_\alpha)_{n_\alpha, n_\alpha - 1} = n_\alpha^{1/2} \qquad (11.14)$$

$$\begin{aligned} (b_\alpha^\dagger b_\alpha)_{n_\alpha, n_\alpha} &= n_\alpha \qquad \text{Diagonalmatrix} \\ (b_\alpha b_\alpha^\dagger)_{n_\alpha, n_\alpha} &= n_\alpha + 1 \qquad \text{Diagonalmatrix} \end{aligned} \qquad (11.15)$$

Es folgt $\hat{b}_\alpha\hat{b}_\alpha^\dagger - \hat{b}_\alpha^\dagger\hat{b}_\alpha = 1$. Analog

$$\boxed{\begin{aligned} &[\hat{b}_\alpha, \hat{b}_\beta]_- = 0\,, \quad [b_\alpha^\dagger, b_\beta^\dagger]_- = 0 \\ &[\hat{b}_\alpha, \hat{b}_\beta^\dagger]_- = \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}} \qquad (11.16)$$

Jeder Zustand läßt sich aus dem Vakuumzustand durch wiederholte Anwendung Erzeugungsoperatoren aufbauen

$$\big|n_1, n_2, \ldots\big\rangle_B = \prod_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{(n_\nu!)^{1/2}} (\hat{b}_\nu^\dagger)^{n_\nu}\big|0, 0, \ldots\big\rangle_B \qquad (11.17)$$

Besetzungsoperator: $\hat{n}_\nu \equiv b_\nu^\dagger b_\nu$, Eigenwerte: n_ν.

Gesamtteilchenzahloperator: $\hat{N} = \sum_\nu \hat{n}_\nu$.

(ii) **Fermi–Systeme**

Erzeugungs– und Vernichtungsoperatoren: $\hat{a}^\dagger_\alpha, \hat{a}_\alpha$, wie in (11.11) definiert. Da $|u\rangle_{\text{Fermi}}$ aber das Vorzeichen bei Vertauschung zweier Zeilen wechselt, muß man eine Verabredung treffen, wo man die neu besetzten Zustände in (**??**) eunfügt

$$\hat{a}^\dagger_\alpha|0,\dots\rangle \triangleq |\alpha\rangle$$

$\hat{a}^\dagger_\alpha|n_1,\dots,n_\alpha,\dots\rangle \triangleq$ Slater–Determinante mit Zustand α in der ersten Reihe. Da $|x\rangle_{\text{Fermi}}$ antisymmetrisch ist, folgt unmittelbar

$$\boxed{[\hat{a}^\dagger_\alpha, \hat{a}^\dagger_\beta]_+ = 0} \tag{11.18}$$

$$\begin{aligned} a_\alpha|\dots n_\alpha = 0\dots\rangle &= 0 \\ a_\alpha a^\dagger_\alpha|\dots n_\alpha = 0\dots\rangle &= |\dots n_\alpha = 0\dots\rangle \end{aligned}$$

Es folgt $a_\alpha a^\dagger_\alpha + a^\dagger_\alpha a_\alpha = 1 = [a_\alpha, a^\dagger_\alpha]_+$.

$$\boxed{\begin{aligned} [a_\alpha, a^\dagger_\beta]_+ &= \delta_{\alpha\beta} & (11.19) \\ [a_\alpha, a_\beta]_+ &= 0 & (11.20) \end{aligned}}$$

$a^\dagger_\alpha, a_\alpha$ sind hermitesch konjugierte (adjungierte) Operatoren: $A = (\hat{a}^\dagger_\alpha u, v)$ $B = (u, \hat{a}_\alpha v)$. A, B verschwinden, es sei denn α ist in v besetzt und u unbesetzt. In diesem Fall $v = \pm a^\dagger_\alpha w$, u und w sind unbesetzt in α und entweder identisch oder orthogonal

$$A = \pm\delta_{u,w}\,, \quad B = \pm(u, a_\alpha a^\dagger_\alpha w) = \pm\delta_{u,w}$$

$$|n_1, n_2, \dots\rangle_F = \prod_{\nu=1} (a^\dagger_\nu)^{n_\nu}|0\dots0\rangle_F \tag{11.21}$$

Darstellung von Operatoren in Fock–Raum

(i) **Einteilchenoperatoren** $\hat{F}^{(1)} = \sum_i \hat{f}_i$.

$\hat{f}_i$ wirkt auf die Koordinaten des i–ten Teilchen nur!

Ziel: Suche Operator im Fock–Raum, der äquivalent zu Operator im Hilbertraum ist. Wir zeigen diese Äquivalenz durch die Äquivalenz der Matrixelemente

$$\hat{f}_i|\alpha\rangle_i = \sum_\beta \underbrace{{}_i\langle\beta|\hat{f}_i|\alpha\rangle_i}_{f_{\beta\alpha}} |\beta\rangle_i$$

$f_{\beta\alpha}$ hängt nicht mehr von Teilchenkoordinate ab.

$$\begin{aligned}
[\hat{F}^{(1)}, \hat{P}]_- &= 0 \\
\hat{F}^{(1)}\big|u\big\rangle_B &= (N!n_\alpha!\dots n_\omega!)^{-1/2} \sum_i \sum_P \hat{P}\big|\alpha\big\rangle_1 \dots \hat{f}_i\big|\nu\big\rangle_i \dots \big|\omega\big\rangle_N \\
&= (N!n_\alpha!\dots n_\omega!)^{-1/2} \sum_i \sum_P \hat{P} \sum_{\nu'} \big\langle\nu'\big|\hat{f}_i\big|\nu\big\rangle_i \big|\alpha\big\rangle_1 \dots \big|\nu'\big\rangle_i \dots \big|\omega\big\rangle_N \\
&= (N!n_\alpha!\dots n_\omega!)^{-1/2} \sum_{\nu'} f_{\nu',\nu} \sum_i \sum_P \big|\alpha\big\rangle_1 \dots \big|\nu'\big\rangle_i \dots \big|\omega\big\rangle_N \quad (11.22)
\end{aligned}$$

d.h. auf der rechten Seite sitzt ein Teilchen i.a. in einem anderen Zustand ν', alle anderen Teilchen bleiben im gleichen Zustand, dies wird durch Vernichtung eines Teilchen im Zustand ν und Erzeugung eines Teilchen im Zustand ν' erreicht.

$$\begin{aligned}
\big|u\big\rangle_{\text{Bose}} &\Rightarrow \big|n_1, n_2, \dots\big\rangle_B \\
\hat{F}^{(1)}\big|u\big\rangle_B &\Rightarrow \sum_{\nu'} f_{\nu',\nu} b^\dagger_{\nu'} b_\nu \big|n_1, n_2, \dots\big\rangle_B\,, \quad (11.23)
\end{aligned}$$

d.h.

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{\nu',\nu} f_{\nu',\nu} b^\dagger_{\nu'} b_\nu \quad (11.24)$$

gleiches gilt für Fermionen. (Vergleiche Matrixelemente ${}_B\big\langle u'\big|\hat{F}^{(1)}\big|u\big\rangle_B$ und $\big\langle n_1 \dots \big|\hat{F}^{(1)}\big|n_1 \dots\big\rangle_B$ in Hilbert– und Fockraum. $\big\langle u'\big|\hat{F}^{(1)}\big|u\big\rangle \neq 0$ nur für Teilchenzahl um 1.

$$\begin{aligned}
F^{(1)}_{n_{\nu'}, n_\nu - 1; n_{\nu'} - 1, n_\nu} &= f_{\nu'\nu}(n_{\nu'} n_\nu)^{1/2} \\
f_{\nu'\nu} &= \big\langle\nu'\big|\hat{f}\big|\nu\big\rangle
\end{aligned}$$

vergleiche dies mit Matrixelemente von $\hat{F}^{(1)} = \sum\limits_{\mu'\mu} f_{\mu'\mu} b^\dagger_{\mu'} b_\mu$

$$\big\langle n_{\nu'}, n_\nu - 1\big| \sum_{\mu'\mu} f_{\mu'\mu} b^\dagger_{\mu'} b_\mu \big|n_{\nu'-1} n_\nu\big\rangle$$

$\mu = \nu$, $m' = \nu'$ mit (11.13) identisch.)

Analog kann man für Zweiteilchenoperatoren

$$\begin{aligned}
\hat{F}^{(2)} &= \sum_{i>j} \hat{f}_{ij} \quad (11.25) \\
\hat{F}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\nu'\mu',\nu\mu} \hat{f}_{\nu'\mu',\nu\mu} b^\dagger_{\mu'} b^\dagger_{\nu'} b_\nu b_\mu\,. \quad (11.26)
\end{aligned}$$

Reihenfolge der Operatoren bei Fermionen ist wichtig!

$$\begin{aligned}
\hat{f}_{ij}\big|\nu\big\rangle_i\big|\mu\big\rangle_j &= \sum_{\nu'} \sum_{\mu'} \big|\nu'\big\rangle_i \; {}_i\big\langle\nu'\big|\,\big|\mu'\big\rangle_j \; {}_j\big\langle\mu'\big|\hat{f}_{ij}\big|\nu\big\rangle_i\big|\mu\big\rangle_j \\
&= \sum_{\nu'\mu'} {}_i\big\langle\nu'\big| \; {}_j\big\langle\mu'\big|f_{ij}\big|\nu\big\rangle_i\big|\mu\big\rangle_j \big|\nu'\big\rangle_i\big|\mu'\big\rangle_j \\
&= \sum_{\nu'\mu'} f_{\nu'\mu'\nu\mu}\big|\nu'\big\rangle_i\big|\mu'\big\rangle_j
\end{aligned}$$

Determinante mit $|\nu\rangle$ ersetzt durch $|\nu'\rangle$; $|\mu\rangle$ ersetzt durch $|\mu'\rangle$.

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{\nu'\mu',\nu\mu} \hat{f}_{\nu'\mu',\nu\mu} a^\dagger_{\mu'} a^\dagger_{\nu'} a_\nu a_\mu \,.$$

Beispiel 1.: Freie Elektronen mit Zweiteilchen–Wechselwirkung

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\hat{p}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j} U(|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|) \,.$$

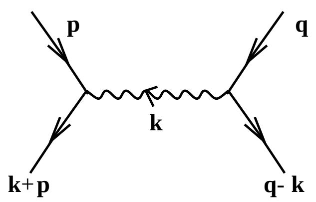
(Dieses ist nicht die allgemeinste Form, siehe Elektron–Phonon–Wechselwirkung in BCS–Theorie!) Geeignete Basis sind die Eigenzustände des Impulsoperators: Impulsdarstellung.

$$\hat{\mathbf{p}}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle \quad \langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{pr}}$$
$$\int \mathrm{d}^3 r \langle\mathbf{p}'|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \int_V \mathrm{d}^3 r \frac{1}{V} e^{i\mathbf{r}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')} = \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$$

$\mathbf{p}$ ist diskret.

$$\begin{aligned}
f_{\nu'\nu} &\Rightarrow \langle\mathbf{p}'|\frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^2|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{2}\mathbf{p}^2\delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \\
f_{\nu'\mu',\nu\mu} &\Rightarrow {}_i\langle\mathbf{p}'|\ {}_j\langle\mathbf{q}'|U(|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|)|\mathbf{p}\rangle_i|\mathbf{q}\rangle_j \\
&= \int \mathrm{d}^3 r_i \mathrm{d}^3 r_j \, \frac{1}{V^2}\, e^{-i(\mathbf{p}'-\mathbf{p})\mathbf{r}_i - i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\mathbf{r}_j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \\
&= \int \mathrm{d}^3 r_j \, \frac{1}{V}\, e^{-i\mathbf{r}_j(\mathbf{q}'-\mathbf{q}+\mathbf{p}'-\mathbf{p})} \int \mathrm{d}^3 r_{ij}\, e^{-i(\mathbf{p}'-\mathbf{p})\mathbf{r}_{ij}} U(|\mathbf{r}_{ij}|)\frac{1}{V} \\
&= \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}+\mathbf{p}'-\mathbf{p},0} U_{\mathbf{p}'-\mathbf{p}} \,.
\end{aligned}$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{p}} \mathbf{p}^2 a^\dagger_p a_p + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{p},\mathbf{q}} U_{\mathbf{k}} a^\dagger_{\mathbf{k}+\mathbf{p}} a^\dagger_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{p}}$$



$$\begin{aligned}
U_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{V}\int \mathrm{d}^3 e^{-i\mathbf{kr}} U(\mathbf{r}) \\
U(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}\, e^{i\mathbf{kr}} = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3\mathbf{k}\, \phi_{\mathbf{k}}
\end{aligned}$$

Beispiel 2.: Stromdichte von S.210

Literaturverzeichnis

[1] R. Becker: “Theorie der Wärme”, Springer Verlag (1966).

[2] B. Bergersen, M. Plischke: “Equilibrium Statistical Mechanics”.

[3] W. Brenig: “Statistische Theorie der Wärme”, Springer Verlag (1989).

[4] S. G. Brush: “Kinetische Theorie”, Bd. II, WTB, Akademie–Verlag, (Originaltexte Boltzmann, Maxwell, Thomson, Poincaré, Zermelo) (1970).

[5] Collen: “Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics”.

[6] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker: “Thermodynamik und Statistische Physik”, Harri Deutsch (1979).

[7] K. H. Huang: “Statistical Mechanics”, John Willey (1987).

[8] A. Isikara: “Statistical Physics”, Academic Press.

[9] A. Katz: “Principles of Statistical Mechanics”, Freeman (1967).

[10] M. Toda, R. Kubo, N. Saito: “Statistical Physics I+II”, Springer Verlag (1983).

[11] Landau and Lifshitz: “Lehrbuch der Theoretischen Physik”, Bd. V, IX, Akademie–Verlag.

[12] S. K. Ma: “Statistical Mechanics”, World Scientific Press (1985).

[13] R. K. Pathria: “Statistical Mechanics”, Pergamon Press (1972, repr. 1993).

[14] O. Penrose: “Foundations of Statistical Mechanics”, Pergamon Press (1970).

[15] M. Planck: “Vorlesungen über Thermodynamik”.

[16] Reichl: “A Course in Modern Statistical Physics”.

[17] F. Reif: “Statistical and Thermal Physics”, McGraw–Hill (1985).

[18] D. Ruelle: “Zufall und Chaos”.

[19] E. Schrödinger: "Statistische Thermodynamik", Barth (1952).

[20] C. E. Uhlenbeck, G. W. Ford: "Lectures in Statistical Physics", Amerikan Math. Society (1963).

[21] G. H. Wannier: "Statistical Physics", John Wiley Press (1966).