

# Statistische Mechanik

Hartmann Römer, Thomas Filk

(Letzte Änderung: 25. Juli 2012)

## Errata im Buch

Einige der Fehler im Buch wurden verbessert. Allgemein wurde versucht, die Rechtschreibung den neuen Regeln anzupassen. Verbesserungen in der Rechtschreibung sind nicht immer vermerkt. Die folgende Liste ist möglicherweise nicht vollständig, da viele Änderungen nicht protokolliert wurden.

S.3 (Z.15) Lavoisier → Lavoisier

S.28 (Formel 2.7.9) Vorzeichen

S.29 Die Konstanten wurden aktualisiert.

S.34 (Formel 2.9.2) Faktor  $\frac{1}{2}$  anders geklammert

S.39 (Formel 2.9.25) Nenner ergänzt ( $V$  verschoben)

S.47 (Box d, rechts)  $U(t) = \exp((i/\hbar)\dots) \rightarrow U(t) = \exp(-(i/\hbar)\dots)$

S.49 (Formel 3.1.3)  $U(t) \rightarrow U^+(t)$  und  $U^+(t) \rightarrow U(t)$

S.52 (Satz vor (P1)–(P3)) Klammer „)“ nach „Wahrscheinlichkeitsmaß“

S.54 (2. Formel)  $\frac{1}{\nabla f(x)} w(x) \rightarrow w(x)$

S.55 Die 1. Formel wurde neu ausgerichtet.

S.59 (letzte Formel)  $\prod_{k=1}^N \rightarrow \prod_{i=1}^N$

S.61 (unnummerierte Formel, nach „folgt“)  $\varphi(E) = 0$  oder  $\varphi(\Omega - E) = 0 \rightarrow w(E) = 0$  oder  $w(\Omega - E) = 0$

S.65 (Formel (4.1.2))  $\hat{\delta}_\Delta(\hat{H} - E) \rightarrow \hat{\delta}_\Delta(E - \hat{H})$

S.68 (Formel 4.1.16) Faktor  $\frac{1}{V^N}$

S.69 (Formel 4.1.22)  $\frac{1}{Z} \rightarrow \frac{1}{Z_K}$

S.73 (Erste Zeile nach Formel 4.1.38)  $(2(\pi)^{3N/2}\dots \rightarrow 2(\pi)^{3N/2}$

S.76 (2. Formel)  $\delta_\Delta(H - E) \rightarrow \delta_\Delta(E - H)$

S.83 Überall  $w_{i|j}^{(2)} \rightarrow w_{j|i}^{(2)}$ . Diese Notation stimmt mit der Notation aus Abschnitt 3.2.2 überein.

S.85 Formel (4.3.9)  $\hat{\delta}_\Delta(\hat{H} - E) \rightarrow \hat{\delta}_\Delta(E - \hat{H})$

S.93 (Formel 4.4.5)  $\sum_i w_i \sum_\alpha \xi_\alpha dX_\alpha \rightarrow \sum_\alpha \xi_\alpha dX_\alpha$

- S.105 Formel (4.7.1) und (4.7.2) Vorzeichen von  $\alpha_N$  geändert.  
 Formel (4.7.1)  $\dots + \sum_i \alpha_i dX_i \rightarrow - \sum_i \alpha_i dX_i$  sowie in  
 Formel (4.7.2)  $\dots - \sum_i \alpha_i dX_i \rightarrow + \sum_i \alpha_i dX_i$  (2-mal). Diese Vorzeichen stimmen mit der Notation in Abschnitt 2.4 überein.
- S.109 (3. Zeile in Abschnitt 5.1) „könne , wie...“  $\rightarrow$  „können, wie...“
- S.110 (letzte Formel) Vorzeichen
- S.114 (2. Formel)  $h^{6N} \rightarrow h^{3N}$
- S.125 (letzte Zeile vor 1. Formel)  $\exp((i/\hbar)\dots) \rightarrow \exp(-(i/\hbar)\dots)$
- S.127 (Formel 5.4.10.)  $\frac{\beta^2}{6m}(\nabla W)^2 \rightarrow \frac{\beta^3}{6m}(\nabla W)^2$
- S.135 (3. und 5. Formel)  $\epsilon(p) \rightarrow \epsilon$
- S.142 (2. Formel) Im Nenner Vorzeichen in  $\epsilon(p) \pm \tilde{B}$  vertauscht.
- S.143 (1. Gleichung in Abschnitt 6.5.2)  $(P + \frac{e}{c}A)^2 \rightarrow (P - \frac{e}{c}A)^2$
- S.143 und S.144: das Vektorpotenzial zu einem konstanten Magnetfeld ist  $\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{Q})$ . Dementsprechend drehen sich in den letzten Formeln auf S.143 sowie Formel (6.5.8) einige Vorzeichen um, ohne jedoch das Ergebnis zu verändern.
- S.145 In der Formel für  $N = \ln Z_G$  wurde  $\omega$  durch  $\omega_c$  ersetzt. Ebenso in der Abb.6.4.
- S.145 Letzte Formel:  $\langle \dots \rangle \rightarrow \langle \dots \rangle$
- S.150 (1. Formel) Vorzeichen im Exponenten  
 (6. Zeile von unten) Gebeit  $\rightarrow$  Gebiet
- S.154 (letzte Formel) Vorzeichen hinter dem ersten Gleichheitszeichen,  
 und  $Q \rightarrow Q/N$
- S.155 (1. Satz nach den ersten beiden Formeln) Im Gebiet  $K \rightarrow$  Im Gebiet  $\neg K$
- S.157 (Formel 6.8.3)  $\frac{4}{3} \frac{\sigma}{k} T^3 \rightarrow \frac{4}{3} \frac{\sigma}{k} VT^3$
- S.161 (1. Formel)  $\frac{\pi}{15} \rightarrow \frac{\pi}{5}$
- S.162 (3. Formel von unten)  $\tilde{K} \rightarrow \tilde{K}(\kappa)$
- S.166 (3. Formel)  $\frac{4\pi V}{h^2 \lambda} \rightarrow \frac{4\pi V p_0^2}{h^2 \lambda}$
- S.201 (Formel 7.5.17)  $n_1(x) = e\dots \rightarrow n_1(x) = \text{const. } e\dots$

S.206 (Satz vor 1. Formel) einmal „ist“ gestrichen

S.207 (Absatz vor 7.6.17) Klammer „)“ nach „Ladungsträger“

S.208 (mittlere Formel  $\Phi\{N_\alpha\} = \dots$ )  $1 - \beta\tilde{\mu} \rightarrow 1 + \beta\tilde{\mu}$

(letzte Formel)  $\beta\tilde{\mu} \rightarrow -\beta\tilde{\mu}$  und  $+\frac{1}{1 - v_0 n(x)} \rightarrow -\frac{1}{1 - v_0 n(x)}$

S.210 (vorletzte Gleichung)  $\int_{-\infty}^{+\infty} dz \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} n'(z)n''(z)dz$

S.227 (Formel 8.5.4, unter der Wurzel)  $2 \sinh \beta\kappa \rightarrow 2 \sinh 2\beta\kappa$

S.236 (Formel 8.6.13)  $F_\infty(\beta) = \ln \dots \rightarrow F_\infty(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln \dots$

S.254 (Formel 9.2.1)  $\alpha, \alpha' \rightarrow -\alpha, -\alpha'$

(Formel 9.2.3)  $\gamma, \gamma' \rightarrow -\gamma, -\gamma'$

In den Formeln (9.2.2), (9.2.3) und (9.2.4) wurden teilweise die Vorzeichen sowie die Faktoren  $1/\beta$  geändert.

In Formel (9.2.1) wurde die Ableitung nach  $\beta$  durch eine Ableitung nach  $T$  ersetzt, außerdem  $c$  durch  $C_B$  (die spezifische Wärme bei konstantem Magnetfeld).

S. 255 Nach (9.2.5): Bei  $T = T_c$  ist  $\xi(T_c) = \infty$  (nicht 0). In Formel (9.2.6), Vorzeichen des Exponenten  $\nu$ .

S.256 (letzte Formel)  $c_V = \frac{3}{2}kT \rightarrow c_V = \frac{3}{2}k$

S.257 Erste Formel in Absatz 9.4. Es wurde das Vorzeichen umgedreht. Ist der Spin parallel zum Magnetfeld, soll die Energie kleiner sein.

S.268 In der Formel vor (9.8.2): Vorzeichen im Exponenten für  $\alpha$ .

S.271 (Mitte) Also finden wir für  $L = 2, \tau = 0 \rightarrow$  Also finden wir für  $L = r, \tau = 0$ .

S.276 (5. Zeile von unten)  $e^{-beta\hat{H}} \rightarrow e^{-\beta\hat{H}}$

# Vorwort

Dieses Buch ist aus einer Vorlesung über statistische Mechanik hervorgegangen, die die Autoren mehrmals an der Universität Freiburg gehalten haben.

Das Gebiet der statistischen Mechanik lässt sich wegen seines gewaltigen Umfangs, seiner vielfältigen Anwendungen auf die Beschreibung und Erklärung der verschiedensten Eigenschaften der kondensierten Materie, vor allem aber wegen seiner methodischen Vielfalt und Unabgeschlossenheit nur schwer, wenn überhaupt, in die Form einer einheitlichen Darstellung bringen.

Wenn man sich auf das zu beschränken hat, was in ungefähr einem Semester von Dozenten und Studenten zu bewältigen ist und dessen Beherrschung realistisch von einem nicht spezialisierten Physiker erwartet werden darf, dann ist man in der statistischen Mechanik zu einer besonders strikten Auswahl des Stoffes gezwungen.

Wir haben uns für eine Konzentration auf die statistische Mechanik von Systemen im globalen und lokalen Gleichgewicht entschieden und, wenn auch mit Bedauern, eine Behandlung des interessanten und forschungsintensiven Gebietes der Kinetik und Transporttheorie ausgeblendet. Sie könnten Inhalt einer weiteren Vorlesung und eines anderen Buches sein.

Aus Gründen der Ökonomie und der Übersichtlichkeit ist unsere Darstellung nicht so sehr an den mannigfaltigen Anwendungen der statistischen Mechanik, sondern eher am Ziel einer Bereitstellung ihrer Grundlagen und wichtigsten Methoden orientiert. Diese Zielsetzung entspricht auch der Leitvorstellung der Reihe „Konzepte der Theoretischen Physik“, in der unser Buch erscheint.

Andererseits wird, wie ein kurzer Blick auf das Inhaltsverzeichnis lehrt, jede Gelegenheit wahrgenommen, zur Klarstellung, inhaltlichen Anreicherung und Vertiefung auf die wichtigen Anwendungen der statistischen Mechanik des Gleichgewichts mit einiger Vollständigkeit einzugehen oder wenigstens hinzuweisen.

Die Eigenart dieses Buches liegt in der sicherlich auch subjektiv bestimmten Auswahl einiger Teilgebiete und Fragen, die wir als besonders wichtig erachtet und mit Vorrang behandelt haben:

- Viel Mühe haben wir auf die statistisch-mechanische Begründung der Thermodynamik und ihrer Hauptsätze verwendet. Insbesondere wird der ganz zentrale Begriff der Entropie von verschiedenen Seiten beleuchtet. Die hierzu benötigten Elemente der Wahrscheinlichkeits- und Informationstheorie werden bereitgestellt, die Bedeutung der Legendre-Transformation zur Klärung

der Beziehungen zwischen den verschiedenen Gleichgewichtsgesamtheiten wird herausgearbeitet.

- Ein Schwerpunkt liegt auf einer Darstellung der Gittermodelle mit Einschluss der Monte Carlo Verfahren zur Berechnung thermodynamischer Mittelwerte als erste Einführung in ein heute besonders aktuelles Gebiet intensiver Forschung.
- Kritische Phänomene, Skalengesetze und Renormierungsgruppe werden mit der Ausführlichkeit behandelt, die sie unter anderem wegen ihrer methodischen Bedeutung verdienen.
- Zur Darstellung kommt auch der operatoralgebraische Zugang zur statistischen Mechanik mit einem Hinweis auf die besondere Bedeutung der KMS-Bedingung.

Wir hoffen, durch Stoffauswahl und Darstellungsweise den Leser mit den wichtigsten Begriffsbildungen und Verfahren der statistischen Mechanik des Gleichgewichts vertraut zu machen und so ein solides Fundament zu legen, auf dem er bei Bedarf weiterbauen kann.

Im einzelnen ist der Aufbau dieses Bandes der folgende:

In einem einführenden Kapitel gehen wir kurz auf Aufgaben, Ziele und Geschichte der Thermodynamik und der statistischen Mechanik ein.

Kapitel 2 enthält eine konzentrierte, knapp gefasste Darstellung des Aufbaus der phänomenologischen Thermodynamik. Im Mittelpunkt stehen die Begriffe der Gibbs-Funktion und der Gibbs'schen Fundamentalform. Eine Aufgabe der statistischen Mechanik des Gleichgewichts ist es ja, die Hauptsätze der Thermodynamik aus den mikroskopischen Eigenschaften der Materie zu begründen und für konkrete Systeme die thermodynamischen Potentiale auszurechnen.

Dieses Kapitel ist von den folgenden weitgehend unabhängig und kann von Lesern, denen die Grundlagen der Thermodynamik wohlvertraut sind, übergangen werden.

Kapitel 3 behandelt die für das folgende benötigten mathematischen Grundlagen zur Beschreibung von Zuständen und Observablen klassischer und quantenmechanischer Systeme, zur Wahrscheinlichkeitstheorie und zur Ergodenhypothese.

Im zentralen Kapitel 4 wird die „Herleitung“ der Thermodynamik mit Hilfe der Anwendung von Wahrscheinlichkeitstheorien auf die mikroskopische Beschreibung von Systemen mit vielen Freiheitsgraden von verschiedenen Seiten beleuchtet. Ausführlich gehen wir auf die mannigfachen Aspekte des Begriffs der Entropie ein. Einen abgekürzten Weg von den Gleichgewichtsgesamtheiten zur Gibbsschen Fundamentalform der Thermodynamik kann man gehen, wenn man von Kapitel 4.1.1 sofort zu den Abschnitten 4.2 bis 4.5 springt und die Abschnitte 4.6 und 4.7 auslässt.

Mit oder ohne diese Abkürzung gelangt man zu Kapitel 5 mit ersten Folgerungen aus der Gestalt der Gleichgewichtszustände statistisch-mechanischer Systeme.

In Kapitel 6 stehen das Konzept der Quasiteilchen und die Eigenschaften von Fermion- und Bosonsystemen ohne Wechselwirkung im Mittelpunkt.

Kapitel 7 ist den wichtigsten Näherungsverfahren der statistischen Mechanik gewidmet: Störungstheorie, Virialentwicklung für Zustandssumme und Korrelationsfunktionen und Molekularfeldnäherung. Hingewiesen wird auch auf die Bedeutung von Funktionalintegralen.

Kapitel 8 beschäftigt sich mit Gittermodellen, besonders mit dem Ising-Modell, dem Transfermatrixformalismus und dem Monte Carlo Verfahren, während Kapitel 9 den Phasenübergängen und der Skaleninvarianz an kritischen Punkten gewidmet ist. Wichtige Stichworte sind hier Ordnungsparameter, Symmetriebrechung, kritische Exponenten, Landau-Theorie, Widom- und Kadanoff-Scaling und Renormierungsgruppe.

Im abschließenden Kapitel 10 gehen wir in einer elementaren Einführung auf die operatoralgebraische Beschreibung thermodynamischer Systeme und auf die Bedeutung der KMS-Bedingung ein, in der Erwartung, dass dieser Zugang gerade für die Grundlagen der statistischen Mechanik weiter an Bedeutung gewinnen wird.

Sehr herzlich sei allen gedankt, die bei der Entstehung dieses Buches Hilfe geleistet haben: Kollegen, Hörer der Vorlesungen, Übungsgruppenleiter, Diplomanden und Doktoranden der Freiburger Theoriegruppen.

Besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern der VCH-Verlagsgesellschaft, allen voran Herrn Dipl. Phys. G. Jerke und Herrn Dipl. Phys. R. Wengenmayr für die jederzeit angenehme und vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Freiburg, im August 1994

Hartmann Römer  
Thomas Filk



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Aufgaben und Ziele der statistischen Mechanik . . . . .	1
1.2 Historischer Abriß der Thermodynamik und der statistischen Me- chanik . . . . .	2
<b>2 Thermodynamik</b>	<b>9</b>
2.1 Vorbemerkungen . . . . .	9
2.2 Grundbegriffe . . . . .	10
2.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik . . . . .	11
2.4 Die Gibbs'sche Fundamentalform und thermodynamische Potentiale	18
2.5 Wärmereservoirire und Wärmemaschinen . . . . .	20
2.6 Die Carnot-Maschine . . . . .	24
2.7 Thermische und kalorische Zustandsgleichungen . . . . .	26
2.8 Relationen zwischen Zustandsgrößen . . . . .	29
2.8.1 Materialgrößen . . . . .	30
2.8.2 Berechnung von $C_V$ . . . . .	31
2.8.3 Berechnung von $C_p$ . . . . .	32
2.8.4 Berechnung von $\kappa_S$ . . . . .	32
2.8.5 Berechnung der Entropie . . . . .	33
2.9 Gleichgewicht und Stabilität . . . . .	34
2.9.1 Maximalität der Entropie im stabilen Gleichgewicht . . . . .	34
2.9.2 Die Bedeutung der Potentiale $F$ , $G$ und $H$ . . . . .	36
2.10 Gleichgewicht bei veränderlichen Teilchenzahlen . . . . .	39
2.10.1 Chemische Reaktionen in homogener Phase . . . . .	40
2.10.2 Die Gibbs'sche Phasenregel . . . . .	41
2.10.3 Gleichgewicht von zwei Phasen einer Substanz . . . . .	42
<b>3 Mathematische Grundlagen</b>	<b>45</b>
3.1 Zustände in klassischen und quantenmechanischen Systemen . . . . .	45
3.2 Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung . . . . .	51

3.2.1	Wahrscheinlichkeiten und Erwartungswerte . . . . .	51
3.2.2	Bedingte Wahrscheinlichkeit und Korrelationen . . . . .	55
3.2.3	Das Gesetz der großen Zahlen und der zentrale Grenzwertsatz	57
3.2.4	Wahrscheinlichkeit und relative Häufigkeit . . . . .	59
3.3	Die Ergodenhypothese . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Allgemeiner Formalismus der statistischen Mechanik</b>	<b>65</b>
4.1	Mikrokanonische, kanonische und großkanonische Gesamtheit . . .	65
4.1.1	Quantenmechanische Gesamtheiten . . . . .	65
4.1.2	Klassischer Grenzfall der Quantenstatistik . . . . .	69
4.1.3	Die Spektraldichte der Energieeigenwerte . . . . .	73
4.1.4	Der Boltzmann-Faktor . . . . .	75
4.2	Allgemeine Eigenschaften und Äquivalenz der Gesamtheiten . . . .	76
4.2.1	Die kanonische Gesamtheit . . . . .	76
4.2.2	Mikrokanonische und großkanonische Gesamtheit . . . . .	78
4.2.3	Vergleich der verschiedenen Gesamtheiten . . . . .	79
4.3	Information und Entropie . . . . .	81
4.3.1	Shannon'sche Information . . . . .	81
4.3.2	Information und Korrelation . . . . .	84
4.3.3	Extremaleigenschaften der Gleichgewichtsverteilungen . . .	86
4.3.4	Entropie für Systeme im globalen und im lokalen Gleichgewichtszustand . . . . .	89
4.3.5	Entropie in der klassischen statistischen Mechanik . . . . .	91
4.4	Vergleich von thermodynamischem, statistischem und informationstheoretischem Entropiebegriff . . . . .	94
4.5	Bemerkungen zur statistischen Deutung des zweiten Hauptsatzes .	96
4.6	Allgemeiner Formalismus statistischer Gesamtheiten . . . . .	98
4.6.1	Laplace-Transformation und Legendre-Transformation . .	99
4.6.2	Übergang zwischen Gesamtheiten durch Laplace-Transformationen . . . . .	100
4.6.3	Vergleich der verschiedenen Gesamtheiten in der Näherung durch einen stationären Punkt . . . . .	103
4.6.4	Rechtfertigung der Näherung durch den stationären Punkt	104
4.7	Die thermodynamischen Potentiale eines $(E, V, N)$ -Systems . . . .	106
4.7.1	Definition der thermodynamischen Größen . . . . .	106
4.7.2	Mikrokanonische Gesamtheit — die Energie . . . . .	107
4.7.3	Mikrokanonische harmonische Gesamtheit — die Enthalpie	108
4.7.4	Kanonische Gesamtheit — die freie Energie . . . . .	108
4.7.5	Kanonische harmonische Gesamtheit — die freie Enthalpie	109
4.7.6	Großkanonische Gesamtheit — das Gibbs-Potential . . . .	110
4.7.7	Allgemeine großkanonische Gesamtheit — das allgemeine großkanonische Potential . . . . .	110

<b>5</b>	<b>Erste Anwendungen</b>	<b>111</b>
5.1	Einige Anwendungen der klassischen kanonischen Gesamtheit . . .	111
5.1.1	Die klassische kanonische Zustandssumme und das ideale Gas . . . . .	111
5.1.2	Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	114
5.1.3	Barometrische Höhenformel . . . . .	115
5.1.4	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	116
5.1.5	Thermodynamische Freiheitsgrade in Quantensystemen . .	117
5.1.6	Klassische statistische Systeme im Magnetfeld . . . . .	119
5.2	Einstein'sche Fluktuationstheorie . . . . .	121
5.3	Der Virialsatz und die Paarverteilungsfunktion . . . . .	123
5.3.1	Der Virialsatz für klassische und quantenmechanische Systeme . . . . .	123
5.3.2	Die Paarverteilungsfunktion . . . . .	125
5.3.3	Messung der Paarverteilungsfunktion durch Streuung . . .	126
5.4	Entwicklung nach Potenzen von $\hbar$ . . . . .	128
 <b>6</b>	 <b>Systeme von Teilchen ohne Wechselwirkung</b>	 <b>131</b>
6.1	Freie Teilchen und Quasiteilchen . . . . .	131
6.2	Besetzungszahlen . . . . .	133
6.3	Kontinuumsliches und klassischer Grenzfall . . . . .	135
6.4	Entartetes Fermi-Gas . . . . .	138
6.5	Magnetische Eigenschaften idealer Fermi-Gase . . . . .	144
6.5.1	Paramagnetismus von idealen Fermi-Gasen . . . . .	144
6.5.2	Diamagnetismus eines idealen Fermi-Gases . . . . .	146
6.6	Der Quanten-Hall-Effekt . . . . .	150
6.7	Das ideale Bose-Gas . . . . .	152
6.7.1	Der thermodynamische Limes für Bosonen . . . . .	152
6.7.2	Zustandsgleichungen des idealen Bose-Gases — Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	153
6.8	Das Planck'sche Strahlungsgesetz . . . . .	159
6.9	Phononen und spezifische Wärme von Festkörpern . . . . .	162
6.9.1	Ansätze für die Verteilungsfunktion $g(\omega)$ in Festkörpern . .	163
6.9.2	Berechnung von $g(\omega)$ für Kristalle . . . . .	164
6.10	Suprafluides ${}^4\text{He}$ . . . . .	166
6.11	Ideale Gase mit zusätzlichen inneren Freiheitsgraden . . . . .	170
 <b>7</b>	 <b>Näherungsverfahren</b>	 <b>173</b>
7.1	Störungstheorie . . . . .	173
7.1.1	Klassische Störungstheorie . . . . .	174
7.1.2	Quantenmechanische Störungstheorie . . . . .	174
7.1.3	Konvergenz der Störungsreihe — Asymptotische Entwicklungen . . . . .	177

7.2	Die Virialentwicklung . . . . .	180
7.2.1	Die Virialentwicklung bis zur zweiten Ordnung . . . . .	180
7.2.2	Kombinatorik der Virialentwicklung in beliebiger Ordnung . . . . .	183
7.2.3	Kombinatorik der klassischen Virialentwicklung . . . . .	185
7.2.4	Die Virialkoeffizienten . . . . .	188
7.3	Das van der Waals—System . . . . .	189
7.3.1	Die van der Waals'sche Zustandsgleichung . . . . .	189
7.3.2	Die Maxwell—Konstruktion . . . . .	191
7.3.3	Universalität von Zustandsgleichungen . . . . .	193
7.4	Die Sätze von Lee und Yang und der Gültigkeitsbereich der Virialentwicklung . . . . .	194
7.5	Zeitunabhängige klassische Korrelationsfunktionen im Gleichgewicht . . . . .	198
7.5.1	Das erzeugende Funktional . . . . .	198
7.5.2	Die Virialentwicklung der Korrelationsfunktionen . . . . .	201
7.5.3	Die Born—Green—Gleichungen . . . . .	202
7.6	Die Molekularfeldnäherung für die Verteilungsfunktionen . . . . .	203
7.6.1	Zum Gültigkeitsbereich der Molekularfeldnäherung . . . . .	204
7.6.2	Die Molekularfeldnäherung für die Zweiteilchenkorrelationsfunktion . . . . .	205
7.6.3	Die Molekularfeldnäherung für ein Gas gleichartig geladener Teilchen . . . . .	206
7.6.4	Die Molekularfeldnäherung für ein Coulomb-Gas . . . . .	208
7.7	Die Funktionalintegraldarstellung der Zustandssumme . . . . .	210
<b>8</b>	<b>Gittermodelle</b> . . . . .	<b>215</b>
8.1	Der Phasenübergang im Ferromagneten — Beispiel einer Symmetriebrechung . . . . .	216
8.2	Allgemeine Definitionen zu Gittermodellen . . . . .	217
8.3	Beispiele für Gittermodelle . . . . .	218
8.3.1	Das Ising—Modell . . . . .	218
8.3.2	Weitere Modelle mit Freiheitsgraden an den Gitterpunkten . . . . .	219
8.3.3	Gittereichtheorien . . . . .	222
8.3.4	Vertex—Modelle . . . . .	223
8.4	Der Transfermatrixformalismus . . . . .	225
8.4.1	Der Operatorformalismus zu einer Gittertheorie . . . . .	225
8.4.2	Die Transfermatrix . . . . .	227
8.4.3	Die freie Energie im Transfermatrixformalismus . . . . .	228
8.4.4	Korrelationsfunktionen im Transfermatrixformalismus . . . . .	230
8.5	Das 1—dimensionale Ising—Modell . . . . .	231
8.5.1	Lösung im Transfermatrixformalismus . . . . .	231
8.5.2	Lösung durch Summation über Wege . . . . .	231
8.5.3	Der 1—dimensionale Anti—Ferromagnet . . . . .	233
8.6	Das 2—dimensionale Ising—Modell . . . . .	233

8.6.1	Die Hoch- und Tieftemperaturentwicklung . . . . .	233
8.6.2	Beweis für die Existenz eines Phasenübergangs . . . . .	236
8.6.3	Die Selbstdualität des 2-dimensionalen Ising-Modells . . . . .	239
8.6.4	Die freie Energie des 2-dimensionalen Ising-Modells . . . . .	240
8.7	Das Monte Carlo Verfahren . . . . .	245
8.7.1	Das Monte Carlo Verfahren als Markov-Prozess . . . . .	246
8.7.2	Realisationen des Monte-Carlo Markov-Prozesses . . . . .	248
<b>9</b>	<b>Systeme am Phasenübergang</b>	<b>251</b>
9.1	Ordnungsparameter und Symmetriebrechung . . . . .	251
9.1.1	Qualitative Beschreibung der Symmetriebrechung . . . . .	252
9.1.2	Mathematische Formulierung der Symmetriebrechung . . . . .	253
9.1.3	Ordnung eines Phasenübergangs . . . . .	255
9.2	Kritische Exponenten . . . . .	257
9.3	Die kritischen Exponenten der van der Waals'schen Gleichung . . . . .	260
9.4	Die Weiss'sche Theorie . . . . .	261
9.5	Die Molekularfeldnäherung der Hamiltonfunktion . . . . .	263
9.6	Die Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell . . . . .	265
9.6.1	Minimierung der Weiss'schen freien Energie . . . . .	266
9.6.2	Die Korrelationsfunktion in der Molekularfeldnäherung . . . . .	267
9.7	Landau-Theorie für Phasenübergänge und kritische Phänomene . . . . .	270
9.8	Widom-Scaling . . . . .	272
9.9	Kadanoff-Scaling . . . . .	273
9.9.1	Renormierungsgruppentransformationen . . . . .	273
9.9.2	Skalengesetze . . . . .	275
<b>10</b>	<b>Algebraische Formulierung der statistischen Mechanik</b>	<b>277</b>
10.1	Zustände und Observable . . . . .	277
10.2	Lokale Observable und der thermodynamische Limes . . . . .	280
10.3	KMS-Zustände . . . . .	281
10.4	Symmetriebrechung . . . . .	283
	<b>Ausgewählte Literatur</b>	<b>285</b>
	<b>Register</b>	<b>288</b>

# 1 Einführung

## 1.1 Aufgaben und Ziele der statistischen Mechanik

„Die Aufgabe der statistischen Mechanik ist die Ableitung der Makrogesetze für makroskopische Systeme mit Hilfe statistischer Methoden, angewandt auf die Dynamik der Mikrosysteme.“ Dieser Versuch einer knappen Begriffsbestimmung soll zunächst kurz erläutert werden.

Die Systeme, welche Gegenstand der „statistischen Mechanik“ sind, setzen sich typischerweise zusammen aus sehr vielen ( $\approx 10^{23}$ ) gleichartigen Teilsystemen, welche miteinander in Wechselwirkung stehen. Auch wenn manchmal mehrere Arten von Teilsystemen zu unterscheiden sind (z.B. bei chemischen Reaktionen, wo die miteinander reagierenden Substanzen verschiedenartige Teilsysteme darstellen), so ist die Gesamtanzahl der Teilsysteme sehr groß im Vergleich zur Anzahl der zu unterscheidenden Komponenten. Diese Teilsysteme müssen nicht notwendigerweise räumlich voneinander getrennt vorliegen. So ist z.B. bei einem Photonengas (welches wir zur Ableitung der Strahlungsformeln benutzen werden) jedes einzelne Photon über das gesamte zugängliche Volumen verteilt anzusehen. Ähnlich ist es bei dem statistischen System der Schwingungsmoden von Kristallen (Phonongas).

Auch wenn aus theoretischem Ehrgeiz eine vollständige Beschreibung physikalischer Systeme angestrebt wird, so ist gerade bei den Systemen der statistischen Mechanik eine detaillierte Kenntnis der einzelnen Freiheitsgrade sowie deren zeitliche Entwicklung meist weder möglich noch wünschenswert. „Unmöglich“ wird eine solche Kenntnis aus mehreren Gründen: zum einen würde allein das Speichern einer Datenmenge, welche die genauen Positionen und Geschwindigkeiten von  $10^{23}$  Teilchen enthält, jeden erdenkbaren Datenträger in unserem Universum überfordern. Wegen des oft chaotischen Verhaltens der Systeme müsste die Genauigkeit dieser Daten außerdem exponentiell mit der Zeitspanne anwachsen, für welche eine genaue Vorhersage erwünscht wird. Berücksichtigt man quantenmechanische Effekte, so scheint sich die Situation zwar zunächst dadurch zu verbessern, dass die Zustände diskret werden, allerdings ist die Energiedifferenz benachbarter Zustände in ma-

makroskopischen Systemen so klein, dass wegen der Unschärferelationen ungeheure Messzeiten notwendig werden. (Eine Ausnahme bilden Systeme bei sehr geringen Temperaturen, wo wegen quantenmechanischer Effekte die meisten Freiheitsgrade als „eingefroren“ angesehen werden können.) Schließlich ist ein makroskopisches System nie völlig abgeschlossen, sondern immer einem kleinen unerfassbaren Einfluss seiner Umgebung ausgesetzt, der den Mikrozustand in unkontrollierbarer Weise ändert.

Aber selbst wenn eine exakte Kenntnis des Mikrozustandes und seiner zeitlichen Entwicklung möglich wäre, so wäre diese Information von geringem Interesse. Die Gesetze, nach denen makroskopische Maschinen funktionieren, hängen nicht von der momentanen Geschwindigkeit oder Position eines ganz bestimmten Moleküls ab. Es bliebe also trotz der genauen Kenntnis des Systems die Aufgabe, das Verhalten der makroskopisch wichtigen Freiheitsgrade zu bestimmen.

Die statistische Mechanik hat die Aufgabe, die makroskopischen Gesetze eines Makrosystems auf die (als fundamentaler angenommenen) mikroskopischen Gesetze seiner mikroskopischen Bestandteile zurückzuführen. Insbesondere sollte das charakteristische „irreversible“ Verhalten makroskopischer Systeme, wie es sich in der Thermodynamik durch den zweiten Hauptsatz von der Zunahme der Entropie darstellt, mikroskopisch zu verstehen sein. Die Erklärung für die Auszeichnung eines sogenannten *thermodynamischen Zeitpfeils*, d.h. einer bevorzugten Zeitrichtung, trotz der Zeitumkehrinvarianz der zugrunde liegenden mikroskopischen Gesetze, ist z.B. eine Aufgabe der statistischen Mechanik, die in dieser Allgemeinheit noch nicht gelöst ist. (Wir gehen davon aus, dass die *CP*-Verletzung der schwachen Wechselwirkung nicht für diese Auszeichnung einer Zeitrichtung verantwortlich ist.) Die mikroskopische Beschreibung von Gleichgewichtszuständen – und damit die Ableitung der Thermodynamik – ist sicherlich am befriedigendsten gelöst; die Beschreibung des Übergangs ins Gleichgewicht ist Gegenstand fortgeschrittener Teilgebiete der statistischen Mechanik und der aktuellen Forschung.

Zu ein und demselben Makrozustand gehören gewöhnlich sehr viele Mikrozustände. Der Grundgedanke der statistischen Mechanik ist es, *Wahrscheinlichkeitsaussagen* über die Mikrozustände bei gegebenem Makrozustand zu machen. Auch wenn manchmal Quantensysteme eine verallgemeinerte algebraische Formulierung verlangen, so kann man doch die Wahrscheinlichkeitstheorie als die „Sprache“ der statistischen Mechanik ansehen, mit deren Hilfe Gesetzmäßigkeiten formuliert werden. Das quasi-deterministische Verhalten von Makrozuständen sollte dann eine Folge des Gesetzes der großen Zahlen sein.

## 1.2 Historischer Abriss der Thermodynamik und der statistischen Mechanik

Obwohl die Geschichte der Thermodynamik und der statistischen Mechanik eng miteinander verbunden sind, wollen wir doch für jedes der beiden Gebiete einzeln kurz die historische Herausbildung der Vorstellungen beschreiben.

Bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts waren im Vergleich zu anderen Gebieten der Physik die Fortschritte im Verständnis der thermischen Erscheinungen recht

langsam.

Quantitative Aussagen wurden erst möglich, als mit dem Barometer und dem Thermometer zuverlässige Messinstrumente für Druck und Temperatur zur Verfügung standen.

Erfolgreiche Bemühungen um Temperatur sind seit dem 16. Jahrhundert zu verzeichnen. Besonders hat sich Galileo Galilei [1564–1642] um 1600 Verdienste um die Konstruktion von Thermometern erworben. Reproduzierbare Temperaturskalen wurden vorgeschlagen

- seit 1709, endgültig 1714/15 von Gabriel Daniel Fahrenheit [1686–1736],
- im Jahre 1730 von René Antoine Réaumur [1683–1757] und
- 1742 von Anders Celsius [1701–1744].

Das erste zuverlässige Barometer baute Evangelista Torricelli [1608–1647] im Jahre 1644.

Ein großes Hindernis für die Entwicklung der Wärmelehre war gefallen, als Antoine Laurent Lavoisier [1743–1794] mit seiner 1774 veröffentlichten Theorie der Verbrennung die bis dahin vorherrschende Phlogistentheorie beiseiteschob und den Weg zu einer begrifflichen Trennung von Wärme- und Verbrennungserscheinungen bahnte.

Eine wichtige Entwicklungslinie führte bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts zur thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases. Zu erwähnen sind hier das Gesetz von Boyle–Mariotte:  $pV = \text{const.}$  bei konstanter Temperatur, zu dem Sir Robert Boyle [1627–1691], Richard Townley [17. Jahrh.] und Edmé Mariotte [1620–1684] zwischen 1661 und 1676 in mehreren Schritten gelangten, und das Gay–Lussac’sche Gesetz der Wärmeausdehnung  $V = \text{const.} \cdot T$  bei konstantem Druck, veröffentlicht 1801 von John Dalton [1766–1844] und 1802 von Joseph Louis Gay–Lussac [1778–1850].

Eine Fülle von Daten über Wärmekapazitäten und spezifische Wärmen brachte die Kalorimetrie, deren Grundlagen um 1760 von Joseph Black [1728–1799] und später von John Dalton gelegt wurden. Ausgangspunkt der Kalorimetrie war eine klare Unterscheidung zwischen den Begriffen der Temperatur und der Wärmemenge. Andererseits legte gerade die Kalorimetrie, zusammen mit dem Phänomen der latenten Wärme bei Phasenübergängen die Vorstellung eines unzerstörbaren Wärmestoffes nahe, der, wie auch Elektrizität und Magnetismus, dem Kreis der „Fluida“ und „Imponderabilien“ zugeordnet wurde.

Einen entscheidenden Anstoß für die weitere Entwicklung gab im Jahre 1824 die Schrift von Sadi Carnot [1796–1832] „Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance“ über die Theorie der Wärmekraftmaschinen. Hierin gibt Carnot die richtige Obergrenze für den Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen an. Da Carnot von der Existenz eines weder erzeugbaren noch zerstörbaren Wärmestoffes ausging, enthält seine Herleitung jedoch Fehler und Widersprüche. Erst in seinen nachgelassenen Papieren findet sich – ohne Begründung – die richtige Vorstellung von der Wärme als Bewegungsenergie.

Emile Clapeyron [1799–1864] verfolgte die Gedankengänge Carnots weiter. Der Weg zu einer endgültigen Klärung der Verhältnisse war allerdings so gewunden und mühsam, dass C. Truesdell wohl mit Recht von der „tragikomischen Geschichte der Thermodynamik“ spricht.

Ein wesentlicher Schritt zur Lösung war die allgemeine Formulierung und klare Fassung des Energiesatzes unter Einbeziehung von thermischen Erscheinungen durch Julius Robert Mayer [1814–1878], James Prescott Joule [1818–1889] und Hermann von Helmholtz [1824–1907] in den Jahren zwischen 1842 und 1847.

Aufbauend auf dem Energiesatz konnte William Thomson (Lord Kelvin) [1824–1907] schon 1850 mit Hilfe der Carnot–Maschine eine absolute, substanzunabhängige Definition der Temperatur geben. In demselben Jahr formulierte der geniale Rudolf Clausius [1822–1888] den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre, wobei er vom Prinzip der Unmöglichkeit des (später von Max Planck so genannten) Perpetuum mobile zweiter Art ausging. William Thomson gelangte unabhängig 1852 zu demselben Resultat. Clausius führte 1865 für die in seiner Theorie auftretende, zunächst „Äquivalentwert“ genannte Größe den Namen Entropie ein, und bewies, dass die Entropie eines abgeschlossenen Systems niemals abnehmen kann.

Walter Nernst [1864–1941] trat 1906 mit der Veröffentlichung des dritten Hauptsatzes der Wärmelehre hervor.

Auch die Ursprünge der statistischen Mechanik lagen in dem Streben, die Natur der Wärme grundlegender zu verstehen. Philosophische Ansätze, die Eigenschaften von Materie auf das Verhalten kleinster Bestandteile zurückzuführen, gab es schon bei den Griechen. Erste wissenschaftliche Formulierungen finden sich bei Daniel Bernoulli [1700–1782] in seiner „Hydrodynamica“ 1738, der z.B. aus der Hypothese von kleinsten Teilchen, die sich in ständiger Bewegung befinden, das von Boyle formulierte ideale Gasgesetz ableitete. Bernoulli kann somit als Begründer der „kinetischen Gastheorie“ gelten.

Knapp 50 Jahre später entdeckte Thomson (Sir Benjamin Thomson, Graf von Rumford [1753–1814]) bei seinen Versuchen, Kanonenrohre zu bohren, wie sich durch Reibung Wärme erzeugen lässt. Dies führte ihn dazu, die damals gängige Theorie, welche „Wärme“ als eine eigenständige Substanz sah, aufzugeben und durch die Annahme zu ersetzen, dass es sich bei Wärme um Bewegung von Materieteilchen handle.

In der Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelten Clausius sowie Lord Kelvin mechanische Modelle für die Theorie der Wärme. Auch wenn der Schwerpunkt ihrer Arbeiten mehr auf dem Gebiet der Thermodynamik liegt, so hat insbesondere Clausius wesentliche Fortschritte in der Anwendung der „kinetischen Gastheorie“ erzielt. Er untersuchte unter anderem Probleme der „mittleren freien Weglänge“ und der „Molekülradien“ bei Gasen.

Als Beginn der statistischen Mechanik kann man jedoch das Jahr 1860 ansehen, in welchem James Clerk Maxwell [1831–1879] zum ersten Male Methoden der Wahrscheinlichkeitslehre, wie sie von Laplace entwickelt wurden, auf die kinetische Gastheorie anwandte, und die nach ihm benannte Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in einem idealen Gas ableitete. Neben Maxwell kann auch Ludwig Boltzmann [1844–1906] als Mitbegründer der statistischen Mechanik betrachtet werden. Durch die Annahmen der kinetischen Gastheorie gelang es Boltzmann, Transportgleichungen für das Verhalten von Gasen aufzustellen, und aus diesen z.B. die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung abzuleiten. Außerdem definierte er eine Größe  $H$ , die wir heute als negative Entropie interpretieren würden, für

die er die Abnahme unter zeitlicher Entwicklung beweisen konnte (das sogenannte  $H$ -Theorem).

Boltzmanns eigentliches Bestreben war Zeit seines Lebens ein Verständnis des 2. Hauptsatzes – die Zunahme der Entropie – aus mechanischen Betrachtungen. So erschien schon 1866 sein Artikel „Über die mechanische Bedeutung des 2. Hauptsatzes der Wärmetheorie“. Um 1877 knüpfte Boltzmann die grundlegende Verbindung zwischen Thermodynamik und statistischer Mechanik, als er den Zusammenhang zwischen der Entropie  $S$  eines Systems und der Anzahl  $W$  der möglichen Mikrozustände dieses Systems fand:  $S = k \ln W$ . Diese Formel ziert heute seinen Grabstein. Nach den Überlegungen von Boltzmann muss die Entropie eines Systems nicht zwingend zunehmen, sondern nur mit einer überwältigenden Wahrscheinlichkeit. Maxwell griff diese Ideen in Gedankenexperimenten auf, die heute unter dem Namen „Maxwell’scher Dämon“ bekannt sind. Dieser Dämon wäre z.B. in der Lage, durch geschickte Selektion von schnellen Teilchen in einem Gas, die Entropie zu verringern. Zur Zeit Boltzmanns wurde jedoch die kinetische Gastheorie insbesondere von den Phänomenologen (Mach) und den sogenannten „Energetikern“ (Helm, Oswald) noch sehr stark angefochten, teilweise auch mit unwissenschaftlichen Methoden, sodass Boltzmann gegen Ende seines Lebens in tiefe Depressionen verfiel.

Ein entscheidender Hinweis für die Richtigkeit der kinetischen Gastheorie (bzw. der Atom- und Molekültheorie überhaupt) kam 1905 durch die Dissertation von Albert Einstein [1879–1955], in welcher er die Brownsche-Bewegung erklärte. Obwohl diese ungeordnete „Zitterbewegung“ von kleinen Partikeln in Flüssigkeiten schon lange bekannt war (Brown, 1827), konnte erst Einstein durch eine genaue Abschätzung der Größenordnung der Bewegung – hervorgerufen durch die statistischen Schwankungen der Stöße von Flüssigkeitsmolekülen auf das Partikel – der Atomtheorie zum endgültigen Durchbruch verhelfen. In der Brown’schen Bewegung werden die Schwankungen, die bei einer statistischen Beschreibung der thermodynamischen Gesetze notwendigerweise vorhanden sein müssen, direkt sichtbar.

Als einer der Mitbegründer der statistischen Mechanik muss auch Josiah Willard Gibbs [1839–1903] angesehen werden. Nicht nur in seinen Arbeiten über thermodynamische Potentiale, sondern insbesondere auch in seinem zukunftsweisenden Buch „Elementary Principles in Statistical Mechanics“ aus dem Jahre 1902, werden sowohl die physikalischen als auch die mathematischen Grundlagen in ihrer heutigen Form formuliert. Begriffe wie „mikrokanonische, kanonische, großkanonische Gesamtheit“ und nicht zuletzt „statistische Mechanik“ wurden von Gibbs geprägt.

Einige wichtige Namen und Daten zur Geschichte der Thermodynamik und der statistischen Mechanik sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Bei neueren Entwicklungen, die im Buch behandelt werden, haben wir an entsprechender Stelle einige kurze historische Bemerkungen eingefügt.

Galileo Galilei (1564–1642)	um 1600	Thermometer
Robert Boyle (1627 – 1691)		
Richard Townley (17. Jahrh.)	1661–76	Gesetz von Boyle–Mariotte
Edmé Mariotte (1620–1684)		
Gabriel Daniel Fahrenheit (1686–1736)	1714/15	Temperaturskala
René Antoine Réaumur (1683–1787)	1730	Temperaturskala
Anders Celsius (1701–1744)	1742	Temperaturskala
Daniel Bernoulli (1700–1782)	1738	„Hydrodynamica“: Kinetische Gastheorie
Joseph Black (1728–1799)	1760 1762	Kalorimetrie Entdeckung der latenten Wärme
Benjamin Thomson (Graf von Rumford) (1753–1814)	1798	Kanonenrohrversuche
John Dalton (1766–1844)	1801 1808–27	Dalton'sches Partialdruckgesetz Entwicklung der chemischen Atomtheorie
Joseph Louis Gay–Lussac (1778–1850)	1802	Gesetz von Gay–Lussac
Pierre Louis Dulong (1785–1838)		
Alexis Thérèse Petit (1791–1820)	um 1819	Dulong–Petit'sches Gesetz
Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796–1832)	1824	Theorie der Wärmekraftmaschinen
Benoît Pierre Émile Clapeyron (1799–1864)	1834	Wärmekraftmaschinen, Verdampfungswärme
Robert Brown (1773–1858)	1828	Entdeckung der Brown'schen Bewegung

Julius Robert Mayer (1814–1878) James Prescott Joule (1818–1889) Hermann von Helmholtz (1821–1894)	um 1850	Energiesatz
Rudolf Clausius (1822–1888)	um 1850 1865	Zweiter Hauptsatz, Beiträge zur kinetischen Wärmelehre Einführung des Entropiebegriffs
William Thomson (Lord Kelvin of Largs) (1824–1907)	1850 1852	Definition der absoluten Temperatur Zweiter Hauptsatz
Walter Nernst (1864–1941)	1906	Dritter Hauptsatz
James Clarke Maxwell (1831–1879)	1860	Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung
Ludwig Boltzmann (1844–1906)	1877	$S = k \ln W$
Josef Stefan (1835–1893)	1879	Stefan–Boltzmann–Gesetz
Wilhelm Karl Werner Wien (1864–1928)	1893/94 1896	Wien'sches Verschiebungsgesetz Wien'sches Strahlungsgesetz
Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858–1947)	1900	Planck'sches Strahlungsgesetz
Josiah Willard Gibbs (1839–1903)	1870 1902	Gibbs'sche Phasenregel „Elementary Principles in Statistical Mechanis“
Albert Einstein (1879–1955)	1905	Erklärung der Brown'schen Molekularbewegung
Peter Josephus Wilhelmus Debye (1884–1966)	1912	Theorie zur spezifischen Wärme fester Körper



## 2 Thermodynamik

Eines der Ziele der statistischen Mechanik ist die Ableitung beziehungsweise Begründung der makroskopischen Gesetze thermodynamischer Systeme. Historisch stehen die Gesetze der Thermodynamik, d.h. der Theorie der Wärme, am Anfang. In der statistischen Mechanik finden viele Begriffe, wie z.B. Temperatur, Druck, freie Energie, Entropie etc., erst ihre Rechtfertigung im Vergleich mit den phänomenologischen Gesetzen der Thermodynamik.

Aus diesem Grund soll das erste Kapitel dieses Buches einen Abriss der klassischen Thermodynamik darstellen, also der Theorie, deren Gesetze durch die statistische Mechanik später ihre Erklärung finden sollen. Der Leser, dem die phänomenologische Thermodynamik vertraut ist, oder der ausschließlich Interesse an dem Formalismus und der Anwendung der statistischen Mechanik hat, kann dieses Kapitel überspringen, bzw. sich auf die ersten beiden Abschnitte einschränken, in denen die Grundbegriffe der Thermodynamik sowie die Hauptsätze erläutert werden.

### 2.1 Vorbemerkungen

Bei sehr großen physikalischen Systemen ( $\sim 10^{23}$  Teilchen) ist die genaue Beschreibung und Verfolgung ihres Mikrozustandes — gegeben etwa durch Lage und Geschwindigkeit aller Teilchen — weder möglich noch wünschenswert. Unter Verzicht auf unzugängliche oder unwesentliche Information beschränkt man sich bei Makrosystemen auf die Verfolgung ihres *Makrozustandes*, der durch die Messwerte eines genügend großen Satzes von *Makrozustandsvariablen* (Volumen, Druck, Gesamtenergie usw.) gegeben ist. Die Thermodynamik ist eine allgemeine Theorie von Makrosystemen, der Beschreibung ihrer Makrozustände, der gegenseitigen Abhängigkeit ihrer Makrozustandsvariablen und der möglichen Zustandsänderungen. Im Rahmen der Thermodynamik soll „Zustand“ stets „Makrozustand“ und „Zustandsvariable“ stets „Makrozustandsvariable“ bedeuten. Statt „Zustandsvariable“ sagt man oft auch „Zustandsfunktion“ oder einfach „Variable“.

## 2.2 Grundbegriffe

*System* heißt ein identifizierbarer, gedanklich und im Prinzip auch operativ abtrennbarer Teil der physikalischen Welt, dessen Zustand unter anderem durch Vorgabe gewisser *Randbedingungen* bzw. *Rahmenbedingungen* (z.B. sein Volumen) gegeben ist. Was auf das System einwirken kann, muss sorgfältig registriert werden und wird zur *Umwelt* des Systems gerechnet.

Mehrere Systeme können zu einem *Gesamtsystem* vereinigt werden. Der Zustand eines solchen Systems ist durch die Werte aller seiner Zustandsvariablen (oder eines vollständigen Satzes unabhängiger Zustandsvariabler) gegeben. Die Identifizierung der relevanten Variablen setzt einen Abstraktionsprozess voraus, die irrelevanten Variablen werden außer Betracht gelassen, und man kann ein System geradezu mit der Gesamtheit der möglichen Werte seiner (relevanten) Zustandsvariablen identifizieren.

Beispiel: Zwei Behälter gefüllt mit Helium, das für Zimmertemperatur die Eigenschaften eines idealen Gases hat. Ein vollständiger Satz von Zustandsvariablen sind: Temperaturen, Volumina, Teilchenzahlen  $V_{1,2}, T_{1,2}, N_{1,2}$ . Im Allgemeinen irrelevant sind die Bauart, Form und Lage der Behälter.

Ein System heißt

- *geschlossen*, wenn es mit seiner Umwelt keine Materie austauscht,
- *abgeschlossen*, wenn es mit seiner Umwelt weder Energie noch Materie austauscht, und
- *offen* sonst.

Nicht abgeschlossene Systeme können gewöhnlich durch Hinzunahme von Teilen ihrer Umwelt zu abgeschlossenen Systemen erweitert werden.

Eine Zustandsgröße eines Systems heißt *extensiv* (=additiv, mengenartig), wenn sich ihre Werte bei Verdopplung des Systems (Zusammenfassung zweier Kopien zu einem System) verdoppeln und *intensiv*, wenn sie sich nicht ändern.

Extensive Größen sind z.B. Volumen, Energie, Teilchenzahl. Intensive Größen sind Druck, Temperatur, Dichte usw. Es zeigt sich, dass die in der Thermodynamik wichtigen Größen im Allgemeinen entweder extensiv oder intensiv sind.

Genau genommen, ist die Energie nur dann eine extensive Größe im soeben definierten Sinne, wenn eine Festlegung des Energienullpunktes möglich ist. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, wollen wir auch solche Zustandsgrößen extensiv nennen, bei denen sich lediglich ihre Differenzen additiv unter der Zusammensetzung von Systemen verhalten.

Die Erfahrung zeigt, dass ein abgeschlossenes Makrosystem nach Ablauf einer gewissen Zeitspanne, der *Relaxationszeit*, in einen *Gleichgewichtszustand* übergeht, der durch die Angabe der Randbedingungen eindeutig festgelegt ist und sich spontan nicht mehr ändert. Ein Gleichgewichtszustand kann durch eine geringe Zahl unabhängiger Zustandsvariabler beschrieben werden, während zur Festlegung von Nichtgleichgewichtszuständen eine weit größere Anzahl von Variablen erforderlich sein kann.

Im Gleichgewicht sind Systeme oft stückweise räumlich homogen. Die homogenen Bereiche heißen *Phasen*. Jedes Teilsystem eines Systems im Gleichgewichtszustand ist ebenfalls im Gleichgewicht. Die Gleichungen, welche die Zustandsvariablen

eines Systems im Gleichgewicht durch einen Satz von unabhängigen Zustandsvariablen ausdrücken, heißen *Zustandsgleichungen*. Eine Zustandsänderung eines Systems  $S$  heißt *Prozess* in  $S$ . Ein Prozess in  $S$  ist durch Anfangs- und Endzustand gegeben. Eine *Realisierung eines Prozesses* (oft auch einfach Prozess genannt) gibt an, wie die Zustandsänderung bewerkstelligt wird, hierzu ist die Angabe aller Zwischenzustände des abgeschlossenen Systems ( $S$ +Umwelt) erforderlich, was einer Kurve im Zustandsraum von ( $S$ +Umwelt) entspricht. Eine Realisierung eines Prozesses heißt *reversibel*, wenn es möglich ist, ohne irgendeine Änderung zum Ausgangszustand des Systems ( $S$ +Umwelt) zurückzukehren, und *irreversibel* sonst. Insbesondere ist der Übergang eines abgeschlossenen Systems von einem Nichtgleichgewichtszustand in den Gleichgewichtszustand stets die irreversible Realisierung eines Prozesses, der keine reversible Realisierung hat. Bei reversibler Realisierung eines Prozesses von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen (mit veränderten Randbedingungen) können nur Gleichgewichtszustände durchlaufen werden. Das ist nur im Idealfall unendlich langsamen Verlaufes möglich.

Die Relaxationszeit eines Systems vergrößert sich rasch mit seinen Ausmaßen. In fast allen praktischen Fällen ist es möglich, ein System im Nichtgleichgewichtszustand in kleine aber immer noch makroskopische Teilsysteme zu zerlegen, die sich in sehr guter Näherung im Gleichgewicht befinden, d.h. ihren Zustand nicht mehr ändern würden, wenn sie vom Rest des Systems isoliert würden. Ein solcher Nichtgleichgewichtszustand heißt *lokaler Gleichgewichtszustand*. Selbstverständlich ist auch ein Gleichgewichtszustand erst recht ein lokaler Gleichgewichtszustand. Im Falle des lokalen Gleichgewichts können die kleinen Teilchensysteme durch dieselben Zustandsvariablen wie Gleichgewichtssysteme beschrieben werden, und die Zustandsgleichungen sind für sie gültig. Es können sich lediglich die Werte dieser Variablen für verschiedene gleichartige kleine Teilsysteme unterscheiden.

Der Zustand eines Systems, das sich nicht einmal im lokalen Gleichgewicht befindet, ist durch makroskopische Variable kaum beschreibbar; hier stößt man auf die Grenzen des Anwendungsbereiches der Thermodynamik, die man allgemein als die Lehre von Systemen im lokalen Gleichgewicht definieren könnte.

## 2.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Die Grundaussagen über thermodynamische Systeme, also Systeme im lokalen Gleichgewicht, werden gewöhnlich in drei (oder vier) sehr allgemeine Hauptsätze zusammengefasst, aus denen dann eine Fülle von Folgerungen abgeleitet werden kann. Wegen seiner Allgemeinheit ist das Begriffs- und Deduktionssystem der Thermodynamik auf eine Vielzahl physikalischer Systeme anwendbar, unabhängig von irgendwelchen Annahmen über ihren mikroskopischen Aufbau.

Der *erste Hauptsatz* ist hierbei einfach der Energiesatz, formuliert für ein thermodynamisches System, die übrigen fassen den irreversiblen Charakter von Übergängen ins Gleichgewicht in schärferer Form.

*Erster Hauptsatz der Thermodynamik:*

*Für jedes System ist die Gesamtenergie  $E$  eine extensive Zustandsgröße. In einem abgeschlossenen System ändert sich der Wert von  $E$  nicht mit der Zeit.*

Allgemein lassen extensive Zustandsgrößen  $X$  eine Bilanzierung zu:

$$dX = \delta_e X + \delta_i X \quad , \quad (2.3.1)$$

d.h. die Änderung  $dX$  von  $X$  setzt sich zusammen aus einer Änderung  $\delta_e X$  durch Zustrom von außen und aus einer Änderung  $\delta_i X$  durch Produktion im Innern. Der erste Hauptsatz besagt dann:  $dE = \delta_e E$ ,  $\delta_i E = 0$ .

Die Zufuhr von Energie in ein System kann auf mannigfaltige Weise durch Änderung von Zustandsgrößen erfolgen. Wir geben nun für einige Änderungen von Zustandsgrößen  $X$  die zugehörigen Energiezufuhren  $\delta_X E$  an. Hierbei können wir uns auf homogene Systeme im Gleichgewicht beschränken, da sich wegen der Extensivität der Energie die Energiezufuhr für inhomogene oder im lokalen Gleichgewicht befindliche Systeme einfach durch Addition der Zufuhren für homogene Gleichgewichtssysteme ergibt.

- Volumenänderung:

$$\delta_V E = -p dV \quad . \quad (2.3.2)$$

Der *Druck*  $p$  ist somit definiert durch den Energieaustausch mit einer Umgebung durch Änderung des Volumens. Dies bezeichnet man auch als eigentliche *mechanische Arbeit*: durch die Ausdehnung des Systems gegen eine äußere Kraft  $\mathbf{F}$ , die z.B. einen Kolben um  $d\mathbf{r}$  verschiebt, wird eine Arbeit

$$\delta E = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \frac{|\mathbf{F}|}{\sigma} dV = p dV \quad (2.3.3)$$

geleistet, wobei  $\sigma$  die Fläche orthogonal zur Verschiebung  $d\mathbf{r}$  ist. „Kraft pro Fläche“ ist in der klassischen Mechanik der Druck. Das negative Vorzeichen in (2.3.2) bedeutet, dass bei einer Volumenvergrößerung gegen einen äußeren Druck dem System Energie entzogen wird.

- Impulsänderung:

$$\delta_p E = \mathbf{v} \cdot d\mathbf{p} \quad . \quad (2.3.4)$$

$\mathbf{v}$  ist die Geschwindigkeit des Schwerpunktes, eine intensive Zustandsgröße. Der Gesamtimpuls  $\mathbf{p}$  ist hingegen extensiv.

- Drehimpulsänderung:

$$\delta_L E = \boldsymbol{\omega} \cdot d\mathbf{L} \quad . \quad (2.3.5)$$

Wiederum ist die Winkelgeschwindigkeit  $\boldsymbol{\omega}$  eine intensive Zustandsgröße.

- Änderung der Magnetisierung:

$$\delta_M E = \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M} \quad . \quad (2.3.6)$$

$\mathbf{B}$  ist ein äußeres Magnetfeld, in welchem sich das System befindet.

- Ladungsänderung in einem elektrostatischen Potential  $\Phi$ :

$$\delta_Q E = \Phi dQ \quad . \quad (2.3.7)$$

- Änderung der elektrischen Polarisierung in einem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$ :

$$\delta_{\mathbf{q}}E = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{q} \quad . \quad (2.3.8)$$

- Änderung der Lage gegen eine äußere Kraft  $\mathbf{K}$ :

$$\delta_{\mathbf{x}}E = -\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x} \quad . \quad (2.3.9)$$

- Änderung der Teilchenzahl:

$$\delta_N E = \mu dN \quad . \quad (2.3.10)$$

Dies definiert  $\mu$  als das *chemische Potential* .

- Änderung der Anzahlen mehrerer Teilchensorten:

$$\delta_{\{N\}}E = \sum_i \mu_i dN_i \quad . \quad (2.3.11)$$

In diesem Fall ist jeder Teilchensorte ein eigenes chemisches Potential  $\mu_i$  zuzuordnen.

Die gesamte Änderung der Energie durch diese und andere Mechanismen ist dann immer von der Form:

$$\delta_{\{X\}}E = \sum_i \xi_i dX_i \quad . \quad (2.3.12)$$

In den angegebenen Beispielen ist  $X_i$  im Allgemeinen eine extensive und  $\xi_i$  eine intensive Größe. Außerdem ist  $X$  gewöhnlich eine Größe, die für das System selber definiert ist, während  $\xi$  eine Eigenschaft der Umgebung darstellt. (Bei der Geschwindigkeit des Schwerpunktes handelt es sich um die „aufgezwungene“ Schwerpunktschwindigkeit der Systemberandung.) Die (extensive) Größe  $X_i$  und die (intensive) Größe  $\xi_i$  heißen zueinander *energiekonjugiert*.

Es ist wichtig zu sehen, dass es zu den einzelnen Möglichkeiten der Energiezufuhr im Allgemeinen keine energieartigen Zustandsgrößen gibt. So gibt es beispielsweise keine Zustandsgröße „Volumenenergie“  $E_V$ , da man leicht Beispiele für Zustandsänderungen angeben kann, für die die gesamte Zufuhr von Energie durch Volumenänderung so erfolgt, dass sich das System stets im Gleichgewichtszustand befindet, sodass die Energiezufuhr durch Volumenänderung berechenbar ist:

$$\int_1^2 \delta_V E = - \int_{\tau_1}^{\tau_2} p \frac{dV}{d\tau} d\tau \quad ,$$

bei denen aber die so zugeführte Energie vom gewählten Weg zwischen den Zuständen 1 und 2 abhängt. Andererseits kann der Wert einer Zustandsgröße definitionsgemäß nur vom Zustand abhängen, nicht aber von der Art seiner Herstellung.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Ebensowenig gibt es in einem konservativen Kraftfeld  $\mathbf{K} = -\nabla V$  Zustandsgrößen  $V_x, V_y, V_z$ , da im Allgemeinen  $\oint K_x dx \neq 0$  längs eines geschlossenen Weges und nur  $\oint (K_x dx + K_y dy + K_z dz) = 0$  gilt.

In einem typischen thermodynamischen System ist Energiezufuhr noch auf eine weitere durchaus charakteristische Weise möglich: Als Zufuhr von *Wärme*. Statt  $\delta_Q E$  schreibt man meist  $\delta Q$ . Es gilt dann:

$$dE = \delta Q + \sum_i \xi_i dX_i := \delta Q + \delta A \quad . \quad (2.3.13)$$

$\delta A := \delta_{\{X\}} E = \sum_i \xi_i dX_i$  heißt hierbei oft zugeführte Arbeit (besser „Nichtwärme“, da auch chemische Energiezufuhr inbegriffen ist). Es gilt stets

$$\oint dE = 0 \quad ,$$

aber im Allgemeinen

$$\oint \delta Q = - \oint \delta A = - \oint \xi_i dX_i \neq 0 \quad ,$$

es gibt also keine Zustandsgrößen „Wärme“ und „Nichtwärme“.

Die Möglichkeit einer weiteren Form der Energieübertragung als „Nichtarbeit“ zeigt sich besonders deutlich bei der Einstellung von *thermischem Gleichgewicht*. Zwei Systeme, die in keiner Weise miteinander Energie in Form von „Arbeit“ austauschen können, sind im Allgemeinen noch nicht miteinander im Gleichgewicht und streben, wenn sie in thermischen Kontakt gebracht werden, einem neuen Gleichgewichtszustand zu, dem thermischen Gleichgewicht. So werden etwa zwei Behälter mit Gasen, die in thermischen Kontakt gebracht werden, sich ins Gleichgewicht setzen, was man z.B. daran merkt, dass sich die Druckwerte der Gase während einer Relaxationszeit ändern. Die Relaxationszeiten für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts sind oft recht lang. Die Eigenschaft „zwei Systeme  $A$  und  $B$  in den Zuständen  $a$  und  $b$  sind im thermischen Gleichgewicht“ definiert eine Äquivalenzrelation. Intuitiv erweisen sich die Systeme bei Bestehen der Äquivalenzrelation als gleich warm, und bei der Einstellung des Gleichgewichts fließt Energie vom wärmeren zum kälteren System. Man formuliert diese Tatsache oft als eigenständigen Hauptsatz in der Thermodynamik.

*Nullter Hauptsatz der Thermodynamik:*

*Es gibt eine intensive Zustandsfunktion  $\vartheta$ , empirische Temperatur genannt, für jedes thermodynamische System, sodass Systeme sich genau dann miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden, wenn sie in Zuständen zu gleichem Wert von  $\vartheta$  sind. Größere Werte von  $\vartheta$  entsprechen wärmeren Zuständen.*

Mit  $\vartheta$  ist offenbar auch jede monoton steigende Funktion  $f(\vartheta)$  eine empirische Temperatur. Zur Messung einer empirischen Temperatur kann man irgendein festes System wählen, bei dem die Werte aller unabhängigen Variablen bis auf eine festgehalten werden, und beobachten, welchen Wert die noch veränderliche unabhängige Variable annimmt, wenn dieses System mit einem anderen ins thermische Gleichgewicht gebracht wird. Wenn dieser Wert monoton von der Temperatur abhängt, ist das System zur Messung einer empirischen Temperatur geeignet. Beispiele sind

das Gasthermometer  $\vartheta = pV_0$ , bei welchem die Temperaturänderung durch die Druckänderung gemessen wird, oder das Quecksilberthermometer, bei dem die Volumenänderung des Quecksilbers als Maß für die Temperatur benutzt wird.

Es zeigt sich, dass zu der Energieübertragungsform „Wärme“ wie auch zu den anderen Energieübertragungsformen ein Paar von konjugierten Variablen  $S$  und  $T$  gehört, sodass  $\delta Q = T dS$ . Dies präzisiert der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

*Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik:*

*Es gibt eine intensive Variable  $T$  (absolute Temperatur) und eine extensive Variable  $S$  (Entropie), sodass für ein homogenes System im Gleichgewichtszustand gilt:*

$$\delta Q = T dS \quad \text{bzw.} \quad dE = T dS + \sum_i \xi_i dX_i \quad . \quad (2.3.14)$$

*Die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt niemals ab und erreicht im Gleichgewichtszustand ein Maximum (das durch die vorgegebenen Randbedingungen bestimmt ist).*

Zur Deutung des zweiten Hauptsatzes in dieser Formulierung bemerken wir:

- $T$  und  $S$  sind durch diese Eigenschaften im Wesentlichen eindeutig bestimmt. Es seien nämlich  $\hat{T}$  und  $\hat{S}$  anders definierte Größen, sodass  $\hat{T}$  intensiv,  $\hat{S}$  extensiv und  $\hat{T} d\hat{S} = T dS$ . Dann ist  $d\hat{S}/dS = T/\hat{T}$  und  $\hat{S} = g(S)$  mit  $g'(S) = T/\hat{T}$ .

Wegen der Extensivität von  $\hat{S}$  und  $S$  muss  $g$  linear sein:  $\hat{S} = \alpha S + \beta$  also  $\hat{T} = \frac{1}{\alpha} T$ , mit gewissen Konstanten  $\alpha, \beta$ . Da die Änderungen  $\Delta S$  und  $\Delta \hat{S}$  gleiches Vorzeichen haben müssen, ist zudem  $\alpha > 0$ . Nullpunkt und Vorzeichen der absoluten Temperatur haben also absolute Bedeutung unabhängig von der Maßeinheit für  $T$ . Die Definition der Temperaturskala erfolgt durch konventionelle Festlegung des Wertes von  $T$  für irgendein System in einem reproduzierbaren Gleichgewichtszustand. Man definiert: Wasser hat am Tripelpunkt (Koexistenzpunkt von Flüssigkeit, Dampf und Eis) eine Temperatur von 273,16 K (Kelvin). Die Einheit für die Entropie ist dann Joule/K.

- Wir werden später zeigen, dass „normale Systeme“ stets positive Temperatur  $T > 0$  haben. Einstweilen wollen wir immer  $T \geq 0$  voraussetzen.
- Wenn ein Verfahren zur Messung von  $T$  bekannt ist, können Entropiedifferenzen durch Energiemessung bestimmt werden. Bei festgehaltenen Werten der extensiven Variablen  $X_i$  ist nämlich  $dE = T dS$ , also

$$dS = \frac{dE}{T} \quad \text{bzw.} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dE}{T} \quad .$$

- Gewöhnliche mechanische Systeme können als spezielle thermodynamische Systeme aufgefasst werden, bei denen keinerlei Entropieaustausch und -erzeugung möglich ist.

Einige unmittelbare Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz sind:

- Wie bei jeder extensiven Größe ist  $dS = \delta_e S + \delta_i S$ , wobei  $\delta_e S$  die Änderung durch Zufuhr und  $\delta_i S$  die Änderung durch Produktion ist. Der zweite Hauptsatz besagt dann  $\delta_i S \geq 0$ .
- Für einen reversibel realisierten Prozess bleibt die Gesamtentropie des Systems und seiner Umwelt unverändert (da sie sonst beim Rückwärtsprozess abnehmen müsste).
- Ein System heißt *adiabatisch abgeschlossen*, wenn  $\delta_e S = 0$ , also kein Entropieaustausch mit der Umwelt stattfindet (thermische Isolierung von der Umwelt). Für adiabatisch abgeschlossene Systeme gilt  $dS \geq 0$  (Gleichheitszeichen bei Reversibilität).
- $T$  hat die Eigenschaften einer empirischen Temperatur. Wir betrachten zwei Systeme, die zusammen von der Umwelt abgeschlossen sind und, nachdem sie in thermischen Kontakt gebracht worden sind, Energie untereinander nur als Wärme austauschen können. Dann ist

$$S = S_1 + S_2 \quad \text{und} \quad dS = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{dE_2}{T_2} \quad .$$

Wegen der Abgeschlossenheit ist  $dE_1 = -dE_2$ , also

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 \geq 0 \quad .$$

Wenn thermisches Gleichgewicht vorliegt, kann die Entropie durch Energieaustausch nicht mehr erhöht werden, und es gilt  $dS = 0$ , also  $T_1 = T_2$ . Sonst ist  $dS > 0$  und für  $dE_1 > 0$  muss gelten  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$ , d.h. (für  $T_1, T_2 > 0$ ) folgt  $T_1 < T_2$ . Somit strömt Energie vom wärmeren zum kälteren System.

In ähnlicher Form werden wir später auch andere Gleichgewichtsbedingungen aus dem zweiten Hauptsatz ableiten.

Der durch den zweiten Hauptsatz noch unbestimmte Nullpunkt der Entropie ist durch den dritten Hauptsatz festgelegt.

*Dritter Hauptsatz der Thermodynamik:*

*Beim absoluten Nullpunkt  $T = 0$  nähert sich die Entropie eines Systems im Gleichgewicht einem von Volumen, Druck, Aggregatzustand etc. unabhängigen, kleinstmöglichen Wert  $S(T = 0) = 0$ .*

(Man kann also in derselben Weise von der Entropie eines Systems sprechen, wie von seinem Volumen). Eine direkte Konsequenz des dritten Hauptsatzes ist das Verschwinden aller spezifischer Wärmen am absoluten Nullpunkt.

Als Beispiel betrachten wir ein System mit unabhängigen Variablen  $T$  und  $X$ . Der dritte Hauptsatz besagt dann

$$\lim_{T \rightarrow 0_+} S(T, X) = 0 \quad , \quad \lim_{T \rightarrow 0_+} S(T, \xi) = 0 \quad .$$

Hierbei ist  $\xi$  die zu  $X$  energiekonjugierte Variable. Es folgt

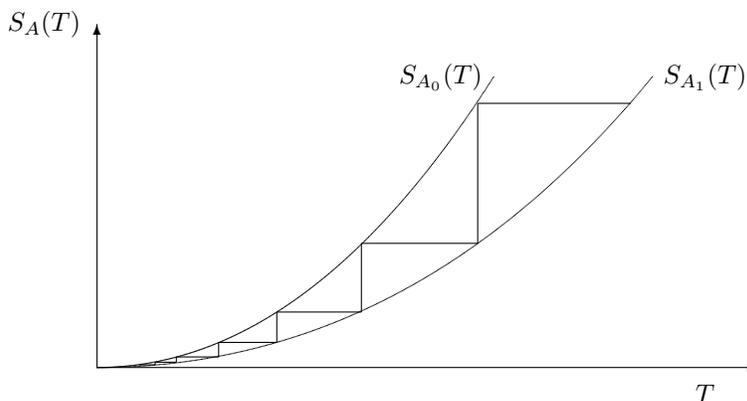
$$\lim_{T \rightarrow 0^+} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0 \quad , \quad \lim_{T \rightarrow 0^+} \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_T = 0 \quad .$$

Ferner gilt für die spezifische Wärme  $C_X$ :

$$C_X = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \quad , \quad \text{also} \quad S = \int_0^T \frac{C_X dT'}{T'} + f(X) \quad .$$

Wegen des dritten Hauptsatzes ist  $f(X) \equiv \text{const.}$  und, da das Integral existieren muss,

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} C_X = 0 \quad , \quad \text{analog} \quad \lim_{T \rightarrow 0^+} C_\xi = 0 \quad .$$



**Abb. 2.1:** Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. Durch abwechselnde isotherme und adiabatische Übergänge zwischen den Kurven  $S_{A_0}(T)$  und  $S_{A_1}(T)$  lässt sich  $T = 0$  nicht in endlich vielen Schritten erreichen.

Eine weitere Folgerung aus dem dritten Hauptsatz ist die sogenannte *Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes*. Wegen des dritten Hauptsatzes laufen nämlich die Kurven  $S_A(T) = S(T, A)$  für alle Werte der extensiven Variablen  $A$  durch den Punkt  $(S_0, T_0) = (0, 0)$ . Wie aus der Abbildung 2.1 ersichtlich, ist es unmöglich durch abwechselnde isotherme und adiabatische Übergänge zwischen den Werten  $A_1$  und  $A_0$  von  $A$  in endlich vielen Schritten den absoluten Nullpunkt zu erreichen.

Wir beschließen diesen Abschnitt mit einer klärenden Bemerkung zur Bedeutung der in der Thermodynamik üblichen Bezeichnungen  $dX$  und  $\delta X$ , die bei vielen Physikern und den meisten Mathematikern Verwirrung stiften:

Zustandsvariable  $X$  sind als Funktionen auf der Mannigfaltigkeit  $M$  der (lokalen) Gleichgewichtszustände des betrachteten thermodynamischen Systems aufzufassen. Ausdrücke wie  $\delta X$ ,  $\delta_Q X$  und  $dX$  sind in mathematischer Sprechweise Differentialformen, und zwar 1-Formen auf  $M$ , die, längs eines Weges  $\gamma$  in  $M$  integriert, die zugehörige Änderung  $\int_\gamma \delta X$  bzw.  $\int_\gamma dX$  angeben.  $\delta Q$  ist nur eine abkürzende Schreibweise für  $\delta_Q E^\gamma$ .

Die Differentialform  $dX$  ist die äußere Ableitung der Funktion  $X$  und damit eine exakte 1-Form; das Wegintegral  $\int_\gamma dX$  hängt dann nur vom Anfangs- und Endpunkt des Weges  $\gamma$  ab. Das Symbol  $\delta X$  bezeichnet eine nicht notwendig exakte oder auch nur geschlossene Differentialform, sodass  $\int_\gamma \delta X$  im Allgemeinen vom Wege  $\gamma$  abhängen wird.

Wenn wir  $dX \geq 0$  oder  $\delta X \geq 0$  schreiben, dann haben  $d$  und  $\delta$  eine andere Bedeutung: In diesem Zusammenhang ist mit  $dX$  und  $\delta X$  nur eine (kleine) Änderung des Wertes von  $X$  gemeint. Eine Verwechslung der beiden möglichen Bedeutungen unserer Symbole dürfte in allen Fällen durch den Kontext ausgeschlossen sein.

## 2.4 Die Gibbs'sche Fundamentalform und thermodynamische Potentiale

Die in unserer Formulierung des zweiten Hauptsatzes auftretende Form

$$dE = T dS + \sum_i \xi_i dX_i \quad (2.4.1)$$

heißt *Gibbs'sche Fundamentalform*. Sie beschreibt alle Gleichgewichtseigenschaften eines homogenen thermodynamischen Systems. Die Funktion  $E(S, X)$ , aus der durch Ableitung die Gibbs'sche Fundamentalform entsteht, bezeichnet man in diesem Zusammenhang als *Gibbs-Funktion* oder *thermodynamisches Potential*. Aus der Gibbs-Funktion  $E(S, T)$  gewinnt man durch Differentiation die Koeffizienten

$$T(S, X) = \frac{\partial E(S, X)}{\partial S} \quad (2.4.2)$$

$$\text{und} \quad \xi_i(S, X) = \frac{\partial E(S, X)}{\partial X_i} \quad (2.4.3)$$

der Gibbs'schen Fundamentalform, und umgekehrt erhält man aus der Gibbs'schen Fundamentalform durch Integration längs eines beliebigen Weges die Gibbs-Funktion  $E(S, X)$  zurück.

Wegen der Symmetrie der zweiten Ableitungen bestehen zwischen den Größen  $T(S, X)$  und  $\xi_i(S, X)$  die sogenannten *Maxwell'schen Relationen*:

$$\frac{\partial^2 E(S, X)}{\partial S \partial X_i} = \frac{\partial T(S, X)}{\partial X_i} = \frac{\partial \xi_i(S, X)}{\partial S} \quad (2.4.4)$$

$$\text{und} \quad \frac{\partial^2 E(S, X)}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\partial \xi_i(S, X)}{\partial X_j} = \frac{\partial \xi_j(S, X)}{\partial X_i} . \quad (2.4.5)$$

Da die Entropie  $S$  im Gegensatz zur Temperatur  $T$  schwer messbar ist, wäre es wünschenswert, eine Gibbs-Funktion  $F(T, X)$  zu finden, die das System ebenfalls vollständig bestimmt und als thermodynamisches Potential in den Variablen  $T$  und  $X$  fungiert. Gesucht ist eine Funktion, deren Ableitung

$$\frac{\partial F(T, X)}{\partial T} = -S(T, X) \quad (2.4.6)$$

die Auflösung von  $T(S, X) = \partial E / \partial S$  nach  $S$  darstellt. Dies ist für

$$F(T, X) = E(S(T, X), X) - T S(T, X) \quad (2.4.7)$$

der Fall:

$$\frac{\partial}{\partial T} F(T, X) = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - S(T, X) - T \frac{\partial S}{\partial T} = -S(T, X) ,$$

was auch in der Fundamentalform für  $F$  offensichtlich wird:

$$\begin{aligned} dF &= dE - d(TS) = T dS + \sum_i \xi_i dX_i - T dS - S dT \\ &= -S dT + \sum_i \xi_i dX_i . \end{aligned}$$

$F(T, X)$  heißt *freie Energie*. Der Übergang von der Gibbs-Funktion  $E(S, X)$  zu der Gibbs-Funktion  $F(T, X)$  erfolgt also durch eine sogenannte *Legendre-Transformation* in dem Variablenpaar  $S$  und  $T = \frac{\partial E(S, X)}{\partial S}$ . Legendre-Transformationen werden uns später noch ausgiebig beschäftigen (vgl. Abschnitt 4.6).

Die Legendre-Transformation ist durchführbar, wenn  $\frac{\partial E(S, X)}{\partial S}$  als Funktion von  $S$  monoton ist. Wir werden sehen, dass dies durch die Stabilität von Gleichgewichtszuständen gewährleistet ist. Für ein System mit den unabhängigen Variablen  $T$  und  $V$  ist die freie Energie  $F$  gegeben durch

$$F(T, V) = E - TS , \quad (2.4.8)$$

und die zugehörige Gibbs'sche Fundamentalform lautet

$$dF = -S dT - p dV , \quad (2.4.9)$$

woraus die Maxwell'sche Relation

$$\frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \quad (2.4.10)$$

folgt.

Durch Legendre-Transformation bezüglich des Variablenpaares  $V, p$  erhält man aus  $E(S, V)$  eine weitere Gibbs-Funktion, die *Enthalpie*:

$$H(S, p) = E + pV , \quad (2.4.11)$$

mit

$$\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} = T \quad \text{und} \quad \frac{\partial H(S, p)}{\partial p} = V \quad (2.4.12)$$

und der Maxwell-Relation:

$$\frac{\partial T(S, p)}{\partial p} = \frac{\partial V(S, p)}{\partial S} . \quad (2.4.13)$$

Schließlich kann man auch zugleich in den Paaren  $S, T$  und  $V, p$  eine Legendre-Transformation durchführen; die so konstruierte Gibbs-Funktion

$$G(T, p) = E - TS + pV \quad (2.4.14)$$

heißt *freie Enthalpie*. Es gilt

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.4.15)$$

und

$$\frac{\partial S(T, p)}{\partial p} = - \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} . \quad (2.4.16)$$

Die physikalische Bedeutung der Gibbs-Funktionen  $F$ ,  $H$  und  $G$  wird in Abschnitt 2.9 deutlich werden.

Der allgemeine Formalismus der Thermodynamik erlaubt es nicht, die konkrete Gestalt der thermodynamischen Potentiale zu bestimmen. Wenn man sie nicht der Messung entnehmen will, so muss man sie entweder durch plausible Modellannahmen ermitteln oder mit der Methode der statistischen Mechanik aus den mikroskopischen Eigenschaften der Systeme zu berechnen versuchen. Hierbei genügt es, eine einzige Gibbs-Funktion zu bestimmen.

## 2.5 Wärmereservoir und Wärmemaschinen

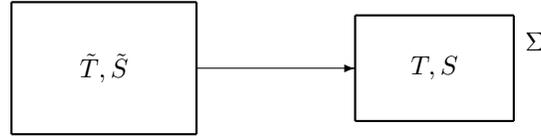
Thermodynamik wird, wie schon ihr Name andeutet, traditionell als die Theorie der Wärme und der Wärmekraftmaschinen betrachtet. Dies ist der Gesichtspunkt, dem wir uns in diesem Abschnitt zuwenden werden.

Fundamental ist hier der Begriff des Wärmereservoirs. Ein Wärmereservoir zur Temperatur  $\tilde{T}$  ist ein idealisiertes System, das Energie nur in der Form von Wärme austauschen kann, das also durch die besonders einfache Gibbs'sche Fundamentalform

$$d\tilde{E} = \tilde{T} d\tilde{S} \quad (2.5.1)$$

gekennzeichnet ist.

Wärmereservoirs sind in guter Näherung etwa Mischungen von Wasser und Eis oder genügend große Systeme (hoher Wärmekapazität). Die von einem Wärmereservoir der Temperatur  $\tilde{T}$  auf ein anderes System  $\Sigma$  übertragene Energie ist  $-d\tilde{E} = \delta\tilde{Q} = -\tilde{T}d\tilde{S}$ .



**Abb. 2.2:** Wärmereservoir, gekoppelt an ein System  $\Sigma$ .

Wegen  $d\tilde{S} + dS \geq 0$  ist  $-d\tilde{S} \leq dS$ , also  $\delta\tilde{Q} \leq \tilde{T}dS$  (Gleichheitszeichen bei Reversibilität). Bei stets reversibler Wärmeübertragung gilt also

$$S_{(2)} - S_{(1)} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta\tilde{Q}}{\tilde{T}} \quad .$$

Allgemein ist bei nicht notwendig reversibler Realisierung

$$S_{(2)} - S_{(1)} \geq \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta\tilde{Q}}{\tilde{T}}$$

und

$$\oint \frac{\delta\tilde{Q}}{\tilde{T}} \leq 0 \quad . \quad (2.5.2)$$

Ganz allgemein gilt die *Clausius'sche Aussage*: Es ist nicht möglich, Energie von einem Wärmereservoir der Temperatur  $T_2$  auf ein Wärmereservoir der Temperatur  $T_1$  mit  $0 < T_2 < T_1$  zu übertragen, ohne sonstige Veränderungen der Umwelt hervorzurufen.

Zum Beweis zeigen wir, dass ein solcher Prozess mit einer Abnahme der Gesamtentropie der beiden Reservoirs verbunden wäre:

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta E_1}{T} + \frac{\Delta E_2}{T} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E_1 < 0$$

für  $\Delta E_1 > 0$  und  $0 < T_2 < T_1$  .

Die Unmöglichkeit eines *Perpetuum mobile zweiter Art*<sup>2</sup> ist der Inhalt der *Kelvin'schen Aussage*: Es ist nicht möglich, mit einer periodisch arbeitenden Maschine Energie einem Wärmereservoir der Temperatur  $T > 0$  zu entnehmen und als Arbeit irgendeinem anderen System  $Z$  zuzuführen ohne sonstige Veränderungen hervorzurufen.

Hierbei bedeutet „Maschine“ ein Hilffsystem, das diesen Energieübergang bewerkstelligt, und „periodisch arbeitend“ heißt eine Maschine, die nach jedem „Umlauf“ immer wieder in ihren Ausgangszustand zurückkehrt. Wenn man einen Umlauf betrachtet, so bedeutet die Kelvin'sche Aussage: Es ist nicht möglich, Energie aus einem Wärmereservoir der Temperatur  $\tilde{T} > 0$  als Arbeit auf ein anderes System  $Z$  zu übertragen, ohne sonstige Veränderungen der Umwelt zu verursachen.

<sup>2</sup>Unter einem Perpetuum mobile erster Art versteht man eine Maschine, die dauernd Arbeit verrichtet, ohne dass ihr von außen Energie zugeführt wird. Ein Perpetuum mobile zweiter Art ist eine Maschine, die Wärme in Arbeit umwandeln kann, ohne sonstige Veränderungen hervorzurufen.

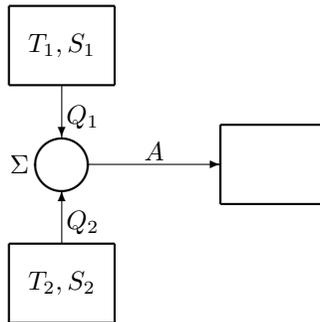


**Abb. 2.3:** Entnahme von Energie in Form von Arbeit aus einem Wärmereservoir.

Wir zeigen wieder, dass ein solcher Prozess mit Entropieverminderung in einem abgeschlossenen System verbunden wäre.

Die Änderung der Gesamtentropie ist  $\Delta S_{\text{ges}} = \Delta \tilde{S} + \Delta S_Z$ . Nun ist  $\Delta \tilde{S} = \frac{\Delta \tilde{E}}{\tilde{T}}$  und  $\Delta S_Z = 0$ , da  $Z$  nur Energie in Form von Arbeit aufnimmt. Also  $\Delta S_{\text{ges}} < 0$  für  $\Delta \tilde{E} < 0$ .

Mit Hilfe der bald zu besprechenden Carnot-Maschine kann man zeigen, dass die Clausius'sche und die Kelvin'sche Aussage äquivalent sind, und dass zusammen mit dem ersten Hauptsatz jede von beiden mit unserer Formulierung des zweiten Hauptsatzes gleichwertig ist. Wir betrachten nun eine Maschine  $\Sigma$ , die mit zwei Wärmereservoirien der Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  mit  $0 < T_2 < T_1$  im Wärmeaustausch steht und Arbeit an ein System  $Z$  abgeben kann. Die Maschine soll periodisch arbeiten, also soll der Zustand von  $\Sigma$  nach einem Umlauf wieder mit dem Ausgangszustand übereinstimmen.



**Abb. 2.4:** Eine Maschine, die zwischen zwei Wärmereservoirien arbeitet.

Nach einem Umlauf lauten die Bilanzen wie folgt:

- Gesamtenergie:  $\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_\Sigma + \Delta E_Z = 0$ ,
- also wegen  $\Delta E_1 = -Q_1$ ,  $\Delta E_2 = -Q_2$ ,  $\Delta E_\Sigma = 0$ ,  $\Delta E_Z = A$ :

$$Q_1 + Q_2 = A \quad , \quad (2.5.3)$$

- Gesamtentropie:  $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_\Sigma + \Delta S_Z \geq 0$ ,

also wegen  $\Delta S_1 = -Q_1/T_1$ ,  $\Delta S_2 = -Q_2/T_2$ ,  $\Delta S_\Sigma = \Delta S_Z = 0$ :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad , \quad (2.5.4)$$

somit

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_2} + \frac{Q_1}{T_2} + \frac{Q_2}{T_2} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) Q_1 + \frac{A}{T_2} \leq 0 \quad .$$

Wir erhalten also

$$A \leq Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad . \quad (2.5.5)$$

Zwei Fälle sind bei der Diskussion dieser Ungleichung zu unterscheiden.

1. *Wärmekraftmaschine*  $A > 0$ : Durch Umwandlung von Wärme wird Arbeit gewonnen.

Dann ist  $Q_1 > 0$  (wegen (2.5.5)) und  $Q_2 < 0$  (wegen (2.5.4)).

Der Wirkungsgrad  $\eta = A/Q_1$  (abgegebene Energie/dem Reservoir  $T_1$  entnommene Wärme) genügt der Ungleichung

$$\eta \leq \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad .$$

Es gilt stets  $\eta < 1$  in Übereinstimmung mit der Kelvin'schen Aussage, und der maximale Wirkungsgrad wird bei reversibler Funktion erreicht.  $\eta$  ist umso größer, je kleiner  $T_2$  und je größer  $T_1$  ist.

2. *Wärmepumpe*  $A < 0$ : Durch Aufwand von Arbeit wird einem Wärmereservoir höherer Temperatur Energie zugeführt.

Nun ist  $|A| = -A$  und der Wirkungsgrad der Wärmepumpe  $\hat{\eta} = -Q_1/|A|$  (ins Reservoir  $T_1$  hineintransportierte Wärme/aufgewendete Arbeit) erfüllt

$$\hat{\eta} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (\text{Gleichheitszeichen bei Reversibilität}) \quad .$$

Es ist stets  $0 < T_2 < T_1$ ,  $\hat{\eta}_{\max} > 1$ , sodass wirklich mehr Wärme ins Reservoir  $T_1$  gebracht wird als Arbeit aufgewendet wird.  $\hat{\eta}_{\max}$  kann beliebig große Werte annehmen, wenn die Temperaturdifferenz klein ist. (Eine Wärmepumpe wirkt am besten, wenn die Notwendigkeit zum Heizen am geringsten ist.)

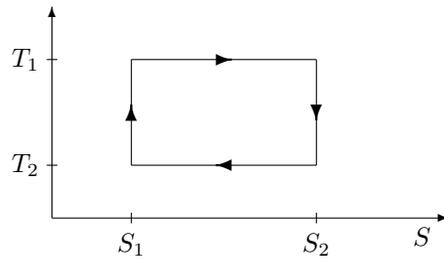
Ein Zahlenbeispiel mag die Verhältnisse bei der Heizung eines Hauses illustrieren:  $T_1 = 293 \text{ K}$  (Zimmertemperatur),  $T_2 = 263 \text{ K}$  ( $= -10^\circ\text{C}$ ),  $\hat{\eta}_{\max} = 293/(293 - 263) \approx 10$  .

## 2.6 Die Carnot-Maschine

Für die im vorangegangenen Abschnitt betrachtete Maschine  $\Sigma$  lässt sich die abgegebene Arbeit besonders leicht berechnen, wenn sich die Maschine immer annähernd im Gleichgewicht befindet. Aus der Gibbs'schen Fundamentalform des Systems  $\Sigma$  erhält man:

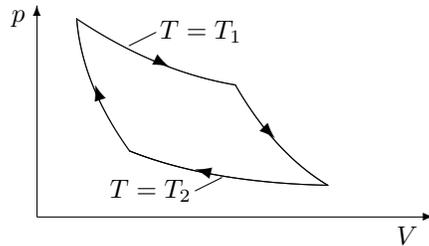
$$A = - \sum_i \oint \xi_i^\Sigma dX_i^\Sigma = \oint T_\Sigma dS_\Sigma$$

$$\text{(wegen } \oint dE_\Sigma = \oint T_\Sigma dS_\Sigma + \sum_i \oint \xi_i^\Sigma dX_i^\Sigma = 0 \text{) .}$$



**Abb. 2.5:** Carnot-Maschine in der  $S$ - $T$ -Ebene.

Bei einer *Carnot-Maschine* wird in der  $T$ - $S$ -Ebene des Systems  $\Sigma$  eine Kurve durchlaufen, wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Die Wegstücke 1 und 3 sind also *Isothermen* ( $T = \text{const.}$ ) und die Wegstücke 2 und 4 sind *Adiabaten* ( $S = \text{const.}$ ).



**Abb. 2.6:** Carnot-Maschine in der  $V$ - $p$ -Ebene.

Für ein Gas als Arbeitssubstanz ist  $A = \oint p dV$ , und in der  $p$ - $V$ -Ebene ergibt sich ein Diagramm wie in Abbildung 2.6. Wieder sind die Stücke 1 und 2 Iso-

thermen zu den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  und die Stücke 2 und 4 Adiabaten. Die eingeschlossenen Flächen in der  $p$ - $V$  und in der  $T$ - $S$ -Ebene sind beide gleich  $A$ .

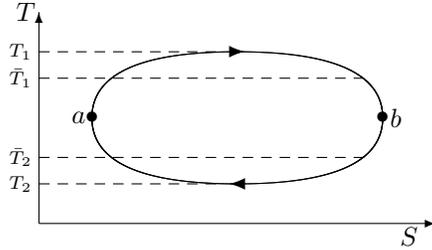


Abb. 2.7: Beliebige Wärmekraftmaschine in der  $S$ - $T$ -Ebene.

Für eine beliebige periodische Maschine  $\Sigma$ , die reversibel mit beliebig vielen Reservoirs arbeitet, ergibt sich in der  $T$ - $S$ -Ebene ein Diagramm wie in Abbildung 2.7. Es gilt folgender Satz:

*Der Wirkungsgrad einer periodischen Wärmemaschine, die mit Wärmereservoirs der maximalen Temperatur  $T_1$  und der minimalen Temperatur  $T_2$  arbeitet, ist nicht größer als der Wirkungsgrad einer reversibel arbeitenden Carnot-Maschine zwischen den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ .*

Beweis: Die Maschine nimmt zwischen  $a$  und  $b$  die Wärmemenge  $Q_1$  auf und gibt zwischen  $b$  und  $a$  die Wärmemenge  $-Q_2$  ab. Es ist nach dem Mittelwertsatz

$$Q_1 = \int_a^b T dS = (S_2 - S_1) \bar{T}_1$$

$$Q_2 = \int_b^a T dS = (S_1 - S_2) \bar{T}_2 .$$

Also

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \left(1 - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_1}\right) \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) , \quad (2.6.1)$$

wegen  $T_2 \leq \bar{T}_2 \leq \bar{T}_1 \leq T_1$ . Bei irreversibler Arbeitsweise verschlechtert sich der Wirkungsgrad weiter.

Eine Wärmemaschine, die zwischen zwei Reservoirs der Temperaturen  $T_1, T_2$  arbeitet, bietet auch eine direkte Möglichkeit zur Messung der absoluten Temperatur. Da bei reversibler Realisierung  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$  gilt, ist  $T_1 = -T_2 \frac{Q_1}{Q_2}$ . Bei bekannter Temperatur  $T_2$  eines Vergleichsreservoirs kann also die Temperatur  $T_1$  eines jeden anderen Reservoirs durch Messung von Energiedifferenzen bestimmt werden.

## 2.7 Thermische und kalorische Zustandsgleichungen

*Zustandsgleichungen* heißen die Relationen, die im Gleichgewicht zwischen den thermodynamischen Variablen eines Systems bestehen. Wir wenden uns der Frage nach der Art und Anzahl der Zustandsgleichungen zu, die das Verhalten eines thermodynamischen Systems charakterisieren.

Wir betrachten der Einfachheit halber zunächst ein Gas. Die Gibbs'sche Fundamentalform lautet dann  $dE = TdS - pdV$ . Wenn die Gibbs-Funktion  $E(S, V)$  bekannt ist, lassen sich, wie schon in Abschnitt 2.4 erwähnt, auch die Funktionen

$$T(S, V) = \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} =: \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad (2.7.1)$$

und

$$p(S, V) = - \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} =: - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (2.7.2)$$

bestimmen. Hier haben wir uns der in der Thermodynamik üblichen Schreibweise angeschlossen, die bei der Differentiation festgehaltenen Variable als Index an eine Klammer zu setzen. Es bedeutet also

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right) .$$

Ebenso lässt sich aus den Funktionen  $T(S, V)$  und  $p(S, V)$  durch Integration längs eines beliebigen Weges die Gibbs-Funktion  $E(S, V)$  (bis auf eine unwesentliche Konstante) zurückgewinnen. Die Funktionen  $p(S, V)$  und  $T(S, V)$  sind nicht völlig unabhängig, vielmehr gilt die Maxwellsche Relation

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(S, V)}{\partial S \partial V} &= \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} \right) = - \frac{\partial}{\partial S} p(S, V) \\ &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial V} T(S, V) \end{aligned}$$

also

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V . \quad (2.7.3)$$

Die Funktionen  $E(S, V)$  oder  $T(S, V)$  und  $p(S, V)$  sind für Messungen nicht so leicht zugänglich. Besser messbar sind die folgenden Funktionen:

$$\begin{aligned} p &= p(T, V) && \textit{Thermische Zustandsgleichung} \\ E &= E(T, V) && \textit{Kalorische Zustandsgleichung} \end{aligned}$$

Diese Funktionen lassen sich, wie alle Eigenschaften des Systems, aus der Gibbs-Funktion  $E(S, V)$  oder, äquivalent, aus  $p(S, V)$  und  $T(S, V)$  berechnen: Aus  $T(S, V)$  erhält man nämlich durch Auflösen nach  $S$  die Funktion  $S(T, V)$

und damit aus  $E(S, V)$  und  $p(S, V)$  die Funktion  $p(T, V) = p(S(T, V), V)$  und  $E(T, V) = E(S(T, V), V)$ .

Umgekehrt bestimmen thermische und kalorische Zustandsgleichungen zusammen die Gibbs-Funktion  $E(S, V)$  und damit alle Eigenschaften des Systems:

Zunächst gilt nämlich

$$\begin{aligned} S(T, V) &= \int_{T_0, V_0}^{T, V} \frac{dE + p dV}{T} \\ &= \int_{T_0, V_0}^{T, V} \frac{\frac{\partial E(T, V)}{\partial T} dT + \left( \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} + p(T, V) \right) dV}{T}, \end{aligned}$$

also ist  $S(T, V)$  durch die thermische und kalorische Zustandsgleichung bestimmt. Durch Auflösen nach  $T$  ergibt sich  $T(S, V)$  und aus der kalorischen Zustandsgleichung  $E(T, V)$  berechnet man die Gibbs-Funktion  $E(T(S, V), V)$ . Thermische und kalorische Zustandsgleichungen sind ebensowenig unabhängig wie die Funktionen  $T(S, V)$  und  $p(S, V)$ . Es gilt nämlich

$$dS = \frac{dE + p dV}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} + p(T, V) \right) dV$$

also

$$\frac{\partial S(T, V)}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial E(T, V)}{\partial T}$$

und

$$\frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} + p(T, V) \right)$$

somit

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} + p(T, V) \right) \right)$$

d.h.

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial E(T, V)}{\partial V} + p(T, V) \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial p(T, V)}{\partial T},$$

also

$$\frac{\partial E(T, V)}{\partial V} + p(T, V) = T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T}. \quad (2.7.4)$$

Die  $V$ -Abhängigkeit von  $E(T, V)$  ist also durch die thermische Zustandsgleichung bestimmt. Für mehrere Variablen bestimmt jeder der folgenden Sätze (1), (2), (3), (4), (5) das thermodynamische System vollständig.

1. Die Gibbs-Funktion  $E(S, X)$
2. Die Gibbs-Funktion  $S(E, X)$

## 3. Die Funktionen

$$T(S, X) = \frac{\partial E(S, X)}{\partial S} \quad , \quad \xi_i(S, X) = \frac{\partial E(S, X)}{\partial X_i} \quad (2.7.5)$$

mit den Einschränkungen (Maxwell'sche Relationen)

$$\frac{\partial T(S, X)}{\partial X_i} = \frac{\partial \xi_i(S, X)}{\partial S} \quad , \quad \frac{\partial \xi_i(S, X)}{\partial X_j} = \frac{\partial \xi_j(S, X)}{\partial X_i} \quad . \quad (2.7.6)$$

4. Die Funktionen  $E(T, X)$  (kalorische Zustandsgleichung) und  $\xi_i(T, X)$  (thermische Zustandsgleichungen) mit den Einschränkungen (Maxwell'sche Relationen)

$$\xi_i(T, X) - \frac{\partial E(T, X)}{\partial X_i} = T \frac{\partial \xi_i(T, X)}{\partial T} \quad (2.7.7)$$

und

$$\frac{\partial \xi_i(T, X)}{\partial X_j} = \frac{\partial \xi_j(T, X)}{\partial X_i} \quad . \quad (2.7.8)$$

5. Die freie Energie  $F(T, X) = E - TS$ .

Wegen

$$S = - \frac{\partial F(T, X)}{\partial T}$$

gewinnt man aus  $F$  sofort die kalorische Zustandsgleichung

$$E(T, X) = F(T, X) - T \frac{\partial F(T, X)}{\partial T} \quad , \quad (2.7.9)$$

während sich die thermischen Zustandsgleichungen direkt aus

$$\xi_i = \frac{\partial F(T, X)}{\partial X_i} \quad (2.7.10)$$

ergeben. Mit Hilfe der Maxwell'schen Relation

$$\frac{\partial \xi_i(T, X)}{\partial T} = - \frac{\partial S(T, X)}{\partial X_i} \quad (2.7.11)$$

erhält man erneut die Relation (2.7.7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(T, X)}{\partial X_i} &= T \frac{\partial S(T, X)}{\partial X_i} + \xi_i(T, X) \\ &= -T \frac{\partial \xi_i(T, X)}{\partial T} + \xi_i(T, X) \end{aligned}$$

Für genügend hohe Temperaturen und/oder genügend geringe Dichten verhält sich Materie wie ein *ideales Gas* (d.h. wie ein Schwarm freier, nicht wechselwirkender Teilchen). Für ein ideales Gas findet man  $pV = \text{const.}$  für konstante Temperatur, also ist  $pV$  eine empirische Temperatur, und muss eine Funktion der absoluten Temperatur sein:

$$pV = f(T) \quad . \quad (2.7.12)$$

Ferner findet man, wie nach dem Modell eines Schwarms freier Teilchen zu erwarten, dass die Energie eines idealen Gases nicht vom Volumen abhängt (Versuch von Gay-Lussac):

$$E = E(T) \quad . \quad (2.7.13)$$

Die Funktion  $f(T)$  ist durch die Relation (2.7.4) weitgehend festgelegt:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{Tf'(T)}{V} - \frac{f(T)}{V}$$

also

$$\frac{f'(T)}{f(T)} = \frac{1}{T}$$

und somit

$$f(T) = \text{const.} \cdot T \quad .$$

Die mit einem idealen Gas gemessene empirische Temperatur ist also der absoluten Temperatur proportional. Da offenbar  $f(T)$  der Teilchenzahl  $N$  proportional sein muss, so gilt  $f(T) = NkT$ , und die Konstante  $k$  kann experimentell bestimmt werden. Es ergibt sich (unabhängig von der Art der Teilchen)

$$k = 1,3806504(24) \cdot 10^{-23} \text{ Joule/K} \quad \text{Boltzmann-Konstante}$$

oder  $Lk := R = 8,314472(15) \text{ Joule/K} \quad .$

$L \approx 6,02214179(30) \cdot 10^{23}$  ist hierbei die *Loschmidt'sche Zahl*. Die Funktion  $E(T)$  ist durch die thermische Zustandsgleichung  $pV = NkT$  nicht festgelegt. Man findet eine lineare Abhängigkeit der Energie von der absoluten Temperatur, sodass thermische und kalorische Zustandsgleichungen eines idealen Gases gegeben sind durch

$$pV = NkT \quad (2.7.14)$$

$$E = \frac{s}{2} NkT \quad , \quad (2.7.15)$$

wobei beispielsweise

$$\begin{aligned} s &= 3 && \text{für ein einatomiges ideales Gas und} \\ s &= 5 && \text{für ein zweiatomiges ideales Gas} \quad . \end{aligned}$$

## 2.8 Relationen zwischen Zustandsgrößen

Wir haben gesehen, dass die ersten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach den natürlichen Variablen, von denen sie abhängen, nur die zugehörigen energiekonjugierten Variablen ergeben. Zweite und höhere Ableitungen sind als *Suszeptibilitäten* zu deuten, d.h. als Materialkonstanten, die ein Maß für die Empfindlichkeit einer Variablen gegen die Änderung einer anderen sind.

### 2.8.1 Materialgrößen

Wir geben einige wichtige Zustandsgrößen dieser Art an, wobei wir uns am Beispiel eines Gases orientieren:

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p && \text{isobarer Ausdehnungskoeffizient} \\
 \beta &= \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V && \text{isochorer Spannungskoeffizient} \\
 \kappa &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T && \text{isotherme Kompressibilität} \\
 C_V &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V && \text{spezifische Wärme bei konstantem Volumen} \\
 C_p &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p && \text{spezifische Wärme bei konstantem Druck} \\
 \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S && \text{adiabatische Kompressibilität}
 \end{aligned}$$

Zur Bestimmung von  $\alpha, \beta$  und  $\kappa$  genügt offenbar die thermische Zustandsgleichung,  $C_V$  ist durch die kalorische Zustandsgleichung bestimmt und  $C_p$  und  $\kappa_S$  hängen von der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung ab.

Die spezifischen Wärmen  $C_p$  und  $C_V$  sind einfach die aufgenommenen Wärmen pro Grad Temperaturänderung, wobei einmal der Druck und das andere Mal das Volumen festgehalten wird. Für andere Prozesse können weitere spezifische Wärmen definiert werden. (Besser würde man von spezifischen Entropien sprechen.)

Zwischen den höheren Ableitungen der thermodynamischen Potentiale bestehen mannigfache Relationen. Als ein erstes Beispiel betrachten wir die Größen  $\alpha, \beta$  und  $\kappa$ , die durch die thermische Zustandsgleichung bestimmt sind. Es ist:

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV ,$$

die Änderungen  $dp, dT, dV$  von  $p, T, V$  sind also korreliert. Für  $dp = 0$  ergibt sich dann

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} , \quad (2.8.1)$$

also gilt stets

$$\alpha = p\beta\kappa .$$

Die Relation (2.8.1) lautet allgemeiner

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad . \quad (2.8.2)$$

Eine andere viel benutzte Relation ist

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \quad . \quad (2.8.3)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \frac{dx(y, w(y, z))}{dy} = \frac{\partial x(y, w(y, z))}{\partial y} + \frac{\partial x(y, w)}{\partial w} \Big|_{w=w(y, z)} \frac{\partial w(y, z)}{\partial y} \\ &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z \quad . \end{aligned}$$

Zusammen mit den Maxwell'schen Relationen bilden die Gleichungen vom Typ (2.8.2) und (2.8.3) die Basis für die Herleitung aller thermodynamischen Identitäten.

Für ein ideales Gas erhält man sofort:

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad , \quad \beta = \frac{1}{T} \quad , \quad \kappa = \frac{1}{p} \quad .$$

Wir berechnen nun einige weitere Materialgrößen.

## 2.8.2 Berechnung von $C_V$

Wegen  $TdS = dE + p dV$  ist

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad . \quad (2.8.4)$$

Also  $C_V = \frac{5}{2} Nk$  für ein ideales Gas.

Für die Volumenabhängigkeit von  $C_V$  finden wir

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 E(T, V)}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E(T, V)}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} - p\right)$$

wegen (2.7.4), also

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad .$$

Somit sind alle Eigenschaften eines Gases bekannt, wenn die thermische Zustandsgleichung und die Funktion  $C_V(T, V_0)$  für ein festes  $V_0$  bekannt sind.

### 2.8.3 Berechnung von $C_p$

$$\begin{aligned} C_p &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial T} (E + pV) \right]_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (2.8.5)$$

oder auch

$$C_p = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + \left( \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.8.6)$$

(wegen (2.8.3)), also mit der Maxwell'schen Relation (2.7.4) und wegen (2.8.4)

$$\begin{aligned} C_p &= C_V + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= C_V - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

(wegen (2.8.1)).

Die Differenz  $C_p - C_V$  ist also durch die thermische Zustandsgleichung allein bestimmt, und es ist  $C_p \geq C_V$  solange  $\kappa \geq 0$ . Für ein ideales Gas findet man sofort

$$C_p - C_V = Nk \quad .$$

### 2.8.4 Berechnung von $\kappa_S$

Die Adiabategleichungen in der  $T$ - $V$ -Ebene und in der  $p$ - $V$ -Ebene sind durch die Kurvenscharen  $S(T, V) = \text{const.}$  bzw.  $S(p, V) = \text{const.}$  gegeben. Nun ist  $TdS = dE + pdV$ , also in der  $T$ - $V$ -Ebene für die Adiabaten

$$\begin{aligned} TdS = 0 &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right) dV \\ &= C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad . \end{aligned}$$

Die Gleichung für die Adiabaten in der  $T, V$ -Ebene ist also z.B. für ein ideales Gas gegeben durch

$$C_V dT + \frac{NkT}{V} dV$$

d.h.

$$C_V \ln T + (C_p - C_V) \ln V = \text{const.}$$

oder

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (2.8.7)$$

mit  $\gamma = C_p/C_V$ .

Mit  $pV = NkT$  ist schließlich

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (2.8.8)$$

Für ein beliebiges Gas schließlich ergibt sich die Adiabategleichung in der  $p$ - $V$ -Ebene wie folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \\ &= C_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left\{ C_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right\} dV \end{aligned}$$

d.h.

$$\begin{aligned} 0 &= C_V dp + \left\{ C_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \right\} dV \\ &= C_V dp + \left\{ -C_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - (C_p - C_V) \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right\} dV \end{aligned}$$

Also

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{C_p}{C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (2.8.9)$$

oder

$$\kappa_S = \frac{1}{\gamma} \kappa \quad (2.8.10)$$

### 2.8.5 Berechnung der Entropie

Aus  $TdS = C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$  ergibt sich durch Integration

$$S(T, V) = \int \frac{C_V}{T'} dT' + \int \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad ,$$

also für ein einatomiges ideales Gas

$$S(T, V) = Nk \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0(N) \right\} \quad .$$

Wegen der Additivität von  $S$  ist  $S_0(N)$  unabhängig von  $N$ .

Diese Gleichung widerspricht offenbar dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik, sodass die Zustandsgleichung eines idealen Gases für niedrige Temperaturen und hohe Dichten ihre Gültigkeit verlieren musste. Im Gültigkeitsbereich muss  $S_0(N)$  bestimmt sein und ist in der Tat mit den Methoden der statistischen Mechanik berechenbar.

Man findet, wie wir später zeigen werden,

$$S(T, V) = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right\} \quad (2.8.11)$$

mit

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} ,$$

wobei  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $m$  die Teilchenmasse sind. Für He bei Normaltemperatur ist  $S/Nk \approx 15$ .

## 2.9 Gleichgewicht und Stabilität

### 2.9.1 Maximalität der Entropie im stabilen Gleichgewicht

Wir betrachten ein abgeschlossenes System, das aus zwei Teilsystemen besteht, die miteinander Energie austauschen können. Die Teilsysteme sind somit in thermischem Kontakt. Es gilt dann

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{dE_2}{T_2} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 \geq 0 \quad , \quad (2.9.1)$$

im Gleichgewichtsfall also  $T_1 = T_2$ . Wenn dieses Gleichgewicht stabil ist, muss die Gesamtentropie ein Maximum haben. Entwickelt man die Entropie bis zur zweiten Ordnung in  $dE_1 = -dE_2$ :

$$dS = \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{X_1} dE_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{X_2} dE_2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right)_{X_1} dE_1^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right)_{X_2} dE_2^2$$

so folgt als Gleichgewichtsbedingung:

$$\left( \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right)_{X_1} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right)_{X_2} \right) dE_1^2 \leq 0 \quad . \quad (2.9.2)$$

Nun können die Eigenschaften der beiden Teilsysteme unabhängig voneinander variiert werden, insbesondere können beide Teilsysteme gleich sein, sodass im stabilen Gleichgewicht  $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_X \leq 0$ . Dies ist die Bedingung für die Stabilität eines Gleichgewichts bei zugelassenem Energieaustausch. Wegen  $\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_X = \frac{1}{T}$  bedeutet dies

$\left( \frac{\partial T}{\partial E} \right)_X \geq 0$  oder  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_X \geq 0$ , also muss  $E$  mit  $T$  zunehmen.

Wenn außer Energie auch noch Volumen ausgetauscht werden kann — also z.B. eine bewegliche, wärmeleitende Wand vorhanden ist —, dann lauten die Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 = 0 \quad (2.9.3)$$

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,X} dE^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right)_X dE dV + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{E,X} dV^2 \leq 0 \quad . \quad (2.9.4)$$

Im stabilen Gleichgewicht bei möglichem Volumen- und Energieaustausch ist also

$$T_1 = T_2 \quad , \quad p_1 = p_2 \quad \text{und} \quad (2.9.5)$$

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,X} \leq 0 \quad , \quad \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{E,X} \leq 0 \quad (2.9.6)$$

$$\det \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,X} & \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right)_X \\ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right)_X & \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{E,X} \end{pmatrix} \geq 0 \quad . \quad (2.9.7)$$

Die zweite Stabilitätsbedingung bedeutet insbesondere

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V T} \right)_{E,X} \leq 0 \quad . \quad (2.9.8)$$

Man prüft sofort nach, dass für ein ideales Gas alle genannten Stabilitätsbedingungen erfüllt sind.

Wenn, etwa durch Reibung, auch noch Impuls ausgetauscht werden kann, dann kommt wegen

$$dS_\alpha = \frac{1}{T_\alpha} (dE_\alpha + p_\alpha dV_\alpha - \mathbf{v}_\alpha \cdot d\mathbf{p}_\alpha) \quad (\alpha = 1, 2) \quad (2.9.9)$$

noch die Gleichgewichtsbedingung

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 \quad (2.9.10)$$

hinzu: Beide Teilsysteme müssen im Gleichgewicht dieselbe Geschwindigkeit haben. Die zugehörige Stabilitätsbedingung lautet

$$-\frac{\partial}{\partial p_i} \left( \frac{v_i}{T} \right) \leq 0$$

oder, wegen  $p_i = Mv_i$ :

$$MT \geq 0 \quad . \quad (2.9.11)$$

Man sieht also, dass für Systeme, die Impuls und kinetische Energie aufnehmen können, negative Temperaturen unmöglich sind.

Noch direkter kann man die Positivität der Temperatur wie folgt einsehen: Da die Entropie eines Systems vom Bezugssystem unabhängig ist, lässt sie sich auch im Ruhesystem berechnen, in dem  $\mathbf{p} = \mathbf{0}$  gilt. Also ist  $S(E, \mathbf{p}, X)$  von der Form

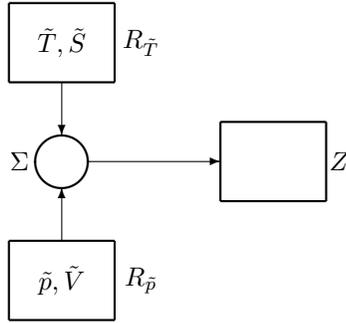
$$S(E, \mathbf{p}, X) = S(E - (\mathbf{p}^2/2M), \mathbf{0}, X) \quad , \quad (2.9.12)$$

und hängt somit nur von der inneren Energie  $U = E - \frac{\mathbf{p}^2}{2M}$  ab. Wenn nun  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} < 0$  wäre, dann könnte das System seine Entropie durch „Zerplatzen“ erhöhen indem es innere Energie in kinetische Energie umwandelte. Ein solches System wäre sicher instabil.

### 2.9.2 Die Bedeutung der Potentiale $F$ , $G$ und $H$

Wir haben bei den Überlegungen des vorigen Abschnitts die Tatsache ausgenutzt, dass ein abgeschlossenes System bei gegebener Energie  $E$  im stabilen Gleichgewicht die größtmögliche Entropie haben muss. Wichtig ist jedoch auch eine äquivalente andere Fassung der Gleichgewichtsbedingung: Ein abgeschlossenes System hat im Gleichgewicht bei gegebener Entropie die kleinstmögliche Energie.

Als Spezialfall, aus dem sich die physikalische Bedeutung der thermodynamischen Potentiale  $F$ ,  $G$  und  $H$  erweisen wird, betrachten wir folgende Situation: Ein System  $\Sigma$  stehe in Entropieaustausch mit einem Wärmereservoir  $R_{\tilde{T}}$  der Temperatur  $\tilde{T}$  und in Volumenaustausch mit einem „Volumenreservoir“  $R_{\tilde{p}}$  mit dem Druck  $\tilde{p}$ .



**Abb. 2.8:** Ein System  $\Sigma$  im Kontakt mit einem Wärmereservoir  $R_{\tilde{T}}$ , einem Volumenreservoir  $R_{\tilde{p}}$  und einem mechanischen System  $Z$ .

Ein Volumenreservoir ist ein System mit der Gibbsform  $d\tilde{E} = -\tilde{p}d\tilde{V}$ , das also Energie nur in der Form von Volumenenergie bei konstantem Druck  $\tilde{p}$  austauschen kann. Ein Volumenreservoir ist beispielsweise realisiert durch einen verschiebbaren Stempel, der für konstanten Druck  $\tilde{p}$  sorgt. In vielen konkreten Fällen wirkt die Atmosphäre als Wärme- und Volumenreservoir.

Das System  $(R_{\tilde{T}}, R_{\tilde{p}}, \Sigma)$  möge Energie in Form von Arbeit auf ein System  $Z$  übertragen.  $Z$  und  $R_{\tilde{p}}$  haben also feste Entropie. Die Energiebilanz lautet bei irgendeiner Veränderung mit festgehaltenem  $\tilde{T}$  und  $\tilde{p}$ :

$$\Delta E + \Delta E_{R_{\tilde{T}}} + \Delta E_{R_{\tilde{p}}} + \Delta E_Z = 0$$

also

$$\Delta E + \tilde{T}\Delta\tilde{S} - \tilde{p}\Delta\tilde{V} + A = 0 \quad . \quad (2.9.13)$$

Die Entropiebilanz ist  $\Delta S + \Delta\tilde{S} \geq 0$ , also gilt, wenn man  $\Delta\tilde{V} = -\Delta V$  berücksichtigt,

$$\Delta E - \tilde{T}\Delta S + \tilde{p}\Delta V = \Delta(E - \tilde{T}S + \tilde{p}V) \leq -A \quad . \quad (2.9.14)$$

Die maximal geleistete Arbeit ist durch die Änderung der Größe  $E - \tilde{T}S + \tilde{p}V$  bestimmt und wird bei reversiblen Verlauf abgegeben. Wenn insbesondere das

System  $Z$  abgekoppelt wird, wenn also  $A = 0$ , so ist  $\Delta(E - \tilde{T}S + \tilde{p}V) \leq 0$ . Folgende Sonderfälle sind wichtig:

1.  $\Delta S = 0$  ,  $\Delta V = 0$

Die in  $\Sigma$  produzierte Entropie wird an  $R_{\tilde{T}}$  abgeführt und  $R_{\tilde{p}}$  ist abgekoppelt. Dann ist  $\Delta E \leq -A$ , bzw. wenn  $Z$  abgekoppelt ist, gilt

$$\Delta E \leq 0 \quad . \quad (2.9.15)$$

Die Energie nimmt also nicht spontan zu und ist im stabilen Gleichgewicht minimal.

2.  $\Delta S = 0$  ,  $p = \tilde{p} = \text{const.}$

In  $\Sigma$  herrscht ein einheitlicher Druck, der mit  $\tilde{p}$  übereinstimmt. Dann ist

$$\Delta(E + pv) = \Delta H \leq -A \quad . \quad (2.9.16)$$

Bei konstanter Entropie und konstantem Druck von  $\Sigma$  ist die abgegebene Arbeit kleiner als die Enthalpieänderung. Ist  $\Sigma$  wiederum von  $Z$  entkoppelt, so folgt

$$\Delta H \leq 0 \quad , \quad (2.9.17)$$

die Enthalpie nimmt bei konstanter Entropie und konstantem Druck von  $\Sigma$  nicht spontan zu und ist im stabilen Gleichgewicht minimal.

3.  $\Delta V = 0$  ,  $T = \tilde{T}$

$R_{\tilde{p}}$  ist nun abgekoppelt und in  $\Sigma$  herrscht eine einheitliche mit  $\tilde{T}$  übereinstimmende Temperatur. Dann ist allgemein

$$\Delta(E - TS) = \Delta F \leq -A \quad , \quad (2.9.18)$$

d.h. bei konstanter Temperatur ist die von  $\Sigma$  abgegebene Arbeit kleiner als die Änderung der freien Energie. Bei Abkopplung von  $Z$  folgt

$$\Delta F \leq 0 \quad . \quad (2.9.19)$$

Die freie Energie nimmt bei konstanter Temperatur spontan nicht zu und ist im stabilen Gleichgewicht minimal.

4.  $T = \tilde{T}$  ,  $p = \tilde{p}$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck von  $\Sigma$  ist die abgegebene Arbeit kleiner als die Änderung der freien Enthalpie,

$$\Delta(E - TS + pV) = \Delta G \leq -A \quad , \quad (2.9.20)$$

und speziell für ein System, welches keine Arbeit leistet, gilt

$$\Delta G \leq 0 \quad . \quad (2.9.21)$$

Die freie Enthalpie nimmt bei konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Druck  $p$  spontan nicht zu. Sie ist im stabilen Gleichgewicht minimal.

Wir betrachten zwei Beispiele für den Prozess (3): die freie und isotherme Expansion eines idealen Gases.

- Freie Expansion:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_1 - E_0 = 0 \quad , \quad A = 0 \\ \Delta S &= Nk \ln V_1/V_0 > 0 \quad , \quad \Delta F = -NkT \ln V_1/V_0 < 0 \quad .\end{aligned}$$

- Isotherme Expansion:

$$\begin{aligned}\Delta E &= 0 \quad , \quad \Delta S = Nk \ln V_1/V_0 \quad , \quad \Delta F = -NkT \ln V_1/V_0 \\ A &= \int_{V_0}^{V_1} p dV = NkT \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = NkT \ln \frac{V_1}{V_0} = -\Delta F \quad .\end{aligned}$$

Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen für die Fälle (1)-(4) erhalten wir wieder, indem wir uns  $\Sigma$  in zwei Teilsysteme zerlegt denken und den Austausch extensiver Variabler zwischen den Teilsystemen zulassen.

1. Entropie- und Volumenaustausch:

$$dE_\alpha = T_\alpha dS_\alpha - p_\alpha dV_\alpha \quad (\alpha = 1, 2)$$

mit  $dS_1 + dS_2 = 0$ ,  $dV_1 + dV_2 = 0$ .

Gleichgewicht:  $T_1 = T_2$ ,  $p_1 = p_2$

Stabilität:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V &\geq 0 \quad \text{d.h.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0 \\ &\text{also } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \geq 0\end{aligned} \quad (2.9.22)$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S &\geq 0 \quad \text{d.h.} \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \geq 0 \\ &\text{also } \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \geq 0\end{aligned} \quad (2.9.23)$$

2. Entropieaustausch:

$$dH_\alpha = T_\alpha dS_\alpha + V_\alpha dp_\alpha = T_\alpha dS_\alpha \quad (\alpha = 1, 2)$$

mit  $dS_1 + dS_2 = 0$ .

Gleichgewicht:  $T_1 = T_2$

Stabilität:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p \geq 0 \quad \text{d.h.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \geq 0 \quad \text{also } C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \geq 0 \quad . \quad (2.9.24)$$

3. Volumenaustausch:

$$dF_\alpha = -S_\alpha dT_\alpha - p_\alpha dV_\alpha = -p_\alpha dV_\alpha \quad (\alpha = 1, 2)$$

mit  $dV_1 + dV_2 = 0$ .

Gleichgewicht:  $p_1 = p_2$

Stabilität:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geq 0 \quad , \quad \text{also } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \geq 0 \quad . \quad (2.9.25)$$

Wegen

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

folgt daraus

$$C_p \geq C_V \quad . \quad (2.9.26)$$

## 2.10 Gleichgewicht bei veränderlichen Teilchenzahlen

Besonders vielfältig und interessant sind die möglichen thermodynamischen Gleichgewichtsercheinungen an Systemen, die Veränderungen von Teilchenzahlen zulassen. Hierzu gehören u.a. Phasengleichgewichte, Lösungen und Mischungen, chemische Reaktionen, Osmose u.v.a.

Für die Veränderung der Teilchenzahlen kommen zwei Mechanismen in Betracht:

1. Austausch von Teilchen zwischen verschiedenen Komponenten des Systems,
2. Erzeugung und Vernichtung von Teilchen in „chemischen Reaktionen“. Hierzu sind auch mögliche Änderungen der Photonenzahl in einem schwarzen Strahler zu zählen (vgl. Abschnitt 6.8).

Wir wollen im Folgenden annehmen, dass in allen Komponenten des Systems ein einheitlicher Druck  $p$  und eine einheitliche Temperatur  $T$  vorliegen. Das relevante thermodynamische Potential ist dann die freie Enthalpie  $G$ , und wenn  $N_i^\alpha$  die Anzahl und  $\mu_i^\alpha$  das chemische Potential der Teilchen der Sorte  $i$  ( $i = 1, \dots, B$ ) in der Komponente  $\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, P$ ) bezeichnet, dann ist

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^B \sum_{\alpha=1}^P \mu_i^\alpha dN_i^\alpha \quad . \quad (2.10.1)$$

Die Gleichgewichtsbedingung bezüglich der möglichen Änderungen der Teilchenzahlen lautet dann

$$\sum_{\alpha,i} \mu_i^\alpha dN_i^\alpha = 0 \quad , \quad (2.10.2)$$

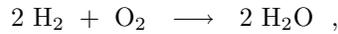
wobei die Änderungen  $dN_i^\alpha$  je nach dem Mechanismus der Teilchenzahländerung in verschiedener Weise aneinander gekoppelt sein können.

Die Stabilität des Gleichgewichts verlangt, dass die Matrix  $\left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial N_j^\beta}\right)$  positiv-semidefinit sein muss.

Wir wollen nun einige Realisierungen dieses allgemeinen Schemas betrachten, die in späteren Kapiteln von Bedeutung sein werden.

### 2.10.1 Chemische Reaktionen in homogener Phase

In diesem Fall gilt für die Anzahl  $P$  der Komponenten  $P = 1$ , und die relevanten Variablen sind außer  $p$  und  $T$  die Teilchenzahlen  $N_i$  ( $i = 1, \dots, B$ ). Betrachten wir etwa die chemische Reaktion



dann werden die Änderungen der Teilchenzahlen wie folgt aneinander gekoppelt sein:

$$dN_{\text{H}_2} = 2 d\lambda \text{ , } dN_{\text{O}_2} = d\lambda \text{ , } dN_{\text{H}_2\text{O}} = -2 d\lambda \text{ ,}$$

wobei  $\lambda$  eine *Reaktionslaufzahl* ist. Allgemein führt jede chemische Reaktion zu einer Kopplung der Teilchenzahländerungen von der Gestalt

$$dN_i = \nu_i d\lambda \tag{2.10.3}$$

mit gewissen ganzen Zahlen  $\nu_i$ . Wenn mehrere Reaktionen möglich sind, dann braucht man in der Gleichgewichtsbedingung nur die Anzahl  $R$  der unabhängigen Reaktionen zu berücksichtigen, von denen keine durch Hintereinanderschaltung aus den anderen hervorgeht. In den Gleichungen

$$dN_i = \sum_{a=1}^R \nu_i^a d\lambda^a \tag{2.10.4}$$

sind dann die ganzzahligen Vektoren  $\nu^a = (\nu_1^a, \dots, \nu_B^a)$  linear unabhängig.

Die Gleichgewichtsbedingungen bei  $R$  Reaktionen zwischen  $B$  Teilchensorten lauten damit:

$$\sum_{i=1}^B \nu_i^a \mu_i = 0 \quad (a = 1, \dots, R) \text{ .} \tag{2.10.5}$$

Wenn insbesondere ersatzlose Erzeugung und Vernichtung des  $i$ -ten Teilchens möglich sind, dann gibt es eine Reaktion  $a$  mit  $\nu_j^a = \delta_{ij}$ , und die zugehörige Gleichgewichtsbedingung ist einfach  $\mu_i = 0$ . Ein Beispiel hierfür ist ein Gas von Photonen.

Oft gilt in guter Näherung

$$\mu_i = g_i(T, p) - kT \ln c_i \text{ ,}$$

wobei  $c_i = N_i / \sum N_i$  die Konzentrationen der  $i$ -ten Teilchensorte bezeichnet. In diesem Falle geht für  $R = 1$  die Gleichgewichtsbedingung  $\sum \nu_i \mu_i = 0$  in das bekannte *Massenwirkungsgesetz* über:

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(T, p) \quad , \quad (2.10.6)$$

mit einer gewissen Funktion  $K(T, p)$ .

### 2.10.2 Die Gibbs'sche Phasenregel

Das System bestehe aus  $B$  verschiedenen Teilchensorten in  $P$  verschiedenen Phasen. Wenn keine chemischen Reaktionen möglich sind, dann sind die Teilchenzahländerungen nur durch

$$\sum_{\alpha=1}^P dN_i^\alpha = 0 \quad (2.10.7)$$

aneinander gekoppelt.

Die zugehörigen Gleichgewichtsbedingungen lauten

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^1 & = & \cdots & = & \mu_1^P & & \\ \vdots & & & & \vdots & & \\ \mu_B^1 & = & \cdots & = & \mu_B^P & . & \end{array} \quad (2.10.8)$$

Das sind genau  $B(P-1)$  unabhängige Gleichungen.  $\mu_i^\alpha$  hängt von  $p, T$  und den Teilchenzahlen  $N_j^\alpha$  ab, als intensive Größe aber in Wirklichkeit nur von  $p, T$  und von den  $B-1$  Verhältnissen  $N_j^\alpha / \sum_k N_k^\alpha$  ( $j = 1, \dots, B$ ). Insgesamt gibt es also genau  $P(B-1)+2$  unabhängige Variable, deren Werte durch  $B(P-1)$  Bedingungen eingeschränkt sind.

Die Zahl der Freiheitsgrade  $F$ , die man noch verändern kann, ohne dass sich an der qualitativen Gestalt der Phasen etwas ändert, ist also

$$F = P(B-1) + 2 - B(P-1) = 2 + B - P \quad . \quad (2.10.9)$$

Das ist die bekannte *Gibbs'sche Phasenregel*. Wenn das System nur aus Wasser besteht, ist beispielsweise  $B = 1$  und  $F = 2$  für eine Phase,  $F = 1$  bei Koexistenz zweier Phasen und  $F = 0$  am Tripelpunkt, an dem drei Phasen nebeneinander bestehen.

Wenn auch noch  $R$  unabhängige chemische Reaktionen möglich sind, dann treten die Nebenbedingungen

$$\sum_i \nu_i^a \left( \sum_\alpha dN_i^\alpha \right) = 0 \quad (a = 1, \dots, R) \quad (2.10.10)$$

hinzu, und die Anzahl der Freiheitsgrade vermindert sich zu

$$F = 2 + B - P - R \quad . \quad (2.10.11)$$

### 2.10.3 Gleichgewicht von zwei Phasen einer Substanz

Der Fall  $P = 2$ ,  $B = 1$ , der der Koexistenz zweier Phasen einer Substanz entspricht, verdient besondere Beachtung. Die Gleichgewichtsbedingung vereinfacht sich in diesem Falle zu

$$\mu^1(T, p) = \mu^2(T, p) \quad , \quad (2.10.12)$$

wobei sich die oberen Indizes 1 und 2 auf die beiden Phasen beziehen. Man sieht, dass die Koexistenz der beiden Phasen längs einer Kurve im  $T$ - $p$ -Raum vorliegt. Mit  $T$  als Parameter ergibt sich also die Koexistenzkurve in der Form

$$\mu^1(T, p(T)) = \mu^2(T, p(T)) \quad . \quad (2.10.13)$$

Im Falle eines Gleichgewichts zwischen einer Flüssigkeits- und einer Dampfphase heißt die Kurve  $p(T)$  *Dampfdruckkurve*.

Wegen der Gleichgewichtsbedingung (2.10.13) stimmen die chemischen Potentiale  $\mu^1(T, p)$  und  $\mu^2(T, p)$  auf der Koexistenzkurve überein.

Nach Ehrenfest spricht man von einem Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung, wenn sich ein Unterschied zwischen  $\mu^1$  und  $\mu^2$  zum erstenmal in der  $n$ -ten Ableitung transversal zur Koexistenzkurve zeigt. Am häufigsten und wichtigsten sind Phasenübergänge erster Ordnung. Es gibt auch Phasenübergänge, wie beispielsweise der  $\lambda$ -Übergang vom flüssigen zum superflüssigen Helium, die sich dem Ehrenfest'schen Klassifikationsschema entziehen.

Wir berechnen nun die Koexistenzkurve  $p(T)$  für einen Phasenübergang erster Ordnung. Differentiation von (2.10.13) nach  $T$  liefert für  $\Delta\mu = \mu^1 - \mu^2$ :

$$\frac{\partial\Delta\mu(T, p(T))}{\partial T} + \frac{\partial\Delta\mu(T, p(T))}{\partial p} \frac{dp}{dT} = 0 \quad . \quad (2.10.14)$$

Aus  $dG = -S dT + V dp + \mu dN$ , der Extensivität von  $S$  und  $V$  und der Intensivität von  $\mu$  folgen die Maxwellschen Relationen:

$$\frac{\partial\mu(T, p)}{\partial T} = -\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial N} = -s(T, p) \quad (2.10.15)$$

$$\frac{\partial\mu(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial N} = v(T, p) \quad , \quad (2.10.16)$$

wobei  $s(T, p)$  und  $v(T, p)$  die Entropie pro Teilchen und das Volumen pro Teilchen bedeuten.

Für einen Phasenübergang erster Ordnung ergibt sich somit aus (2.10.14) und (2.10.15) bzw. (2.10.16):

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{s^1(T, p(T)) - s^2(T, p(T))}{v^1(T, p(T)) - v^2(T, p(T))} \quad .$$

Die Differenz der spezifischen Entropien  $s^1(T, p(T)) - s^2(T, p(T))$  beim Überschreiten der Dampfdruckkurve im Punkte  $(T, p(T))$  hängt mit der *latenten Wärme*  $q(T)$  zusammen:

$$q(T) = T(s^1(T, p(T)) - s^2(T, p(T))) \quad .$$

So erhält man schließlich die Gleichung von *Clausius und Clapeyron*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{q(T)}{v^1(T, p(T)) - v^2(T, p(T))} . \quad (2.10.17)$$

Wenn die Indizes 1 und 2 sich auf eine Dampf- und Flüssigkeitsphase beziehen, dann ist näherungsweise

$$v^1(T, p(T)) - v^2(T, p(T)) = v^1(T, p(T)) = \frac{kT}{p(T)}$$

also

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q(T)}{kT^2} p . \quad (2.10.18)$$

Wenn man noch  $q(T)$  unabhängig von  $T$  annimmt, dann lässt sich (2.10.18) leicht integrieren:

$$p(T) = p_0 e^{-\frac{q}{kT}} . \quad (2.10.19)$$

Experimentell ist ein derartiger Verlauf der Dampfdruckkurven über weite Bereiche gut bestätigt.

Bei Phasenübergängen höherer Ordnung verschwindet die latente Wärme.



## 3 Mathematische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die begrifflichen Grundlagen für die statistische Mechanik zusammenfassend erörtert. Dazu zählt zunächst der Begriff des „Zustands“, wie er sich im Formalismus der klassischen Mechanik sowie der Quantenmechanik darstellt.

Es folgt eine Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie. Neben grundlegenden Definitionen – Wahrscheinlichkeitsraum, Erwartungswerte, Korrelationen, etc. – wird der zentrale Grenzwertsatz bewiesen, der in der statistischen Mechanik von besonderer Bedeutung ist. Das Kapitel endet mit einem Abschnitt über die Ergodenhypothese, die manchmal auch als die „Grundannahme der statistischen Mechanik“ bezeichnet wird.

### 3.1 Zustände in klassischen und quantenmechanischen Systemen

Streng genommen ist der Mikrozustand eines Systems immer durch die Quantenmechanik zu beschreiben, in vielen Fällen allerdings ist eine Beschreibung durch die klassische Mechanik eine gute und lohnende Näherung. Wir wollen folgende (allgemein übliche) Sprechweise einführen:

Einen Mikrozustand im bisherigen Sinne, bei dem also der Zustand des Mikrosystems vollständig festliegt, wollen wir einen *reinen Zustand* nennen. Wenn dagegen nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung von reinen Zuständen bekannt ist, wollen wir von einem *gemischten Zustand* reden. Ein Zustand kann also entweder gemischt oder, als Spezialfall, rein sein.

Ausgangspunkt der Beschreibung klassischer physikalischer Systeme ist meist der *Phasenraum*. In der Mathematik versteht man darunter den Raum der möglichen Anfangsbedingungen für die Bewegungsgleichung bzw. den Raum der möglichen Lösungen. Physikalisch entspricht dies dem Raum der reinen Zustände. Bei Systemen, deren Zeitentwicklung durch eine Hamiltonfunktion bzw. Hamilton'sche Bewegungsgleichungen beschrieben werden können, lassen sich für Funktionen auf

dem Phasenraum Poissonklammern definieren:

$$\{f, g\}(q, p) = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial q} .$$

(Der Phasenraum wird dadurch zu einem sogenannten symplektischen Raum.)

Funktionen auf dem Phasenraum bilden die *Observablen* der klassischen Mechanik, d.h. die beobachtbaren Größen. Während Punkte des Phasenraums den reinen Zuständen entsprechen, bilden Wahrscheinlichkeitsverteilungen auf dem Phasenraum (im Allgemeinen Distributionen) die gemischten Zustände.

In der üblichen Beschreibung der Quantenmechanik ist der separable, komplexe Hilbertraum der reinen Zustände der Ausgangspunkt für die Beschreibung physikalischer Systeme. Auf diesem Hilbertraum ist eine Darstellung der Orts- und Impulsoperatoren mit den kanonischen Vertauschungsrelationen gegeben. Allgemeiner werden Observable durch selbstadjungierte Operatoren repräsentiert. Die Zeitentwicklung (entweder der Zustände – im Schrödingerbild –, oder aber der Observablen – im Heisenbergbild –) ist durch einen Hamiltonoperator definiert, den man in den meisten physikalischen Anwendungen aus der klassischen Hamiltonfunktion durch Ersetzung der Orts- bzw. Impulsvariablen durch Orts- bzw. Impulsoperatoren erhält. Wahrscheinlichkeitsverteilungen werden durch sogenannte *Dichtematrizen* beschrieben, d.h. hermitesche, positive, normierte<sup>1</sup> Operatoren.

In der folgenden Tabelle ist die Beschreibung von reinen und gemischten Zuständen, Observablen und Messungen in der klassischen Mechanik (K) und der Quantenmechanik (Q) zusammengefasst.

(K)	(Q)
<i>a) Reine Zustände</i>	
Punkte im Phasenraum: $(q, p) \in P$	Eindimensionale Teilräume $(\mathbb{C} \psi\rangle)^2$ eines separablen Hilbertraumes $\mathcal{H}$ oder, äquivalent, Projektionsoperatoren:  $P_\psi =  \psi\rangle\langle\psi  \quad (\langle\psi \psi\rangle = 1)$
<i>b) Observable</i>	
Reelle Funktionen auf dem Phasenraum: $A : P \rightarrow \mathbb{R}$	Selbstadjungierte Operatoren : $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} \quad , \quad \hat{A}^+ = \hat{A}$

<sup>1</sup>Ein Operator heißt normierbar, wenn seine Spur existiert; für einen normierten Operator ist die Spur 1.

<sup>2</sup> $\mathbb{C}|\psi\rangle$  bezeichnet den Unterraum aller Vektoren, die sich als komplexe Vielfache aus dem Vektoren  $|\psi\rangle$  ergeben. Oft wählt man aus diesem Unterraum einen normierten Vertreter und sagt einfacher, dass sich das System im Zustand  $|\psi\rangle$  befinde.

(K)	(Q)
<i>c) Wert einer Observablen in einem reinen Zustand</i>	
<p>Wert der Funktion <math>A</math> im Punkte <math>(q, p)</math>: <math>A(q, p)</math></p> <p>Der Messwert ist durch einen reinen Zustand festgelegt.</p>	<p>Der Erwartungswert einer Observablen <math>\hat{A}</math> im Zustand <math> \psi\rangle</math></p> $\langle \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi   \hat{A}   \psi \rangle = \text{Sp } P_\psi \hat{A}$ <p>Ein reiner Zustand definiert eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die möglichen Messwerte einer Observablen, die durch die Eigenwerte von <math>\hat{A}</math> gegeben sind. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des (nicht entarteten) Messwertes <math>a</math> im Zustand <math> \psi\rangle</math> ist durch</p> $w_a =  \langle a   \psi \rangle ^2 = \text{Sp } (P_\psi P_a)$ <p>mit <math>\hat{A} a\rangle = a a\rangle</math> gegeben. (Ist der Eigenwert <math>a</math> entartet, so ist <math>P_a</math> durch den Projektionsoperator auf den Unterraum zu diesem Eigenwert zu ersetzen.)</p>
<i>d) Zeitentwicklung eines reinen Zustandes</i>	
<p>Gegeben durch eine Hamiltonfunktion <math>H</math> und die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen:</p> $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}.$ <p>Der Liouville-Operator der Zeitentwicklung erhält das Phasenraumvolumen (Theorem von Liouville).</p>	<p>Gegeben durch den Hamiltonoperator <math>\hat{H}</math> und die Schrödingergleichung:</p> $i\hbar \frac{d}{dt}  \psi(t)\rangle = \hat{H}  \psi(t)\rangle.$ <p>Der Operator der Zeitentwicklung <math>U(t) = \exp(-i/\hbar \hat{H}t)</math> ist unitär (Wahrscheinlichkeitserhaltung).</p>
<i>e) Zeitentwicklung des Wertes einer Observablen</i>	
$\frac{d}{dt} A(q(t), p(t)) = \{A, H\}(q(t), p(t))$ <p><math>\{.,.\}</math> bezeichnet die Poissonklammer.</p>	$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle_\psi$ <p><math>[.,.]</math> ist der Kommutator.</p>

(K)	(Q)
<i>f) Gemischter Zustand</i>	
<p>Entspricht einem positiven Maß auf <math>P</math>, gegeben durch eine Dichteverteilung (<math>\simeq</math> Distribution) <math>\rho(q, p)</math> mit</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\rho(q, p)</math> reell</li> <li>2. <math>\rho(q, p) \geq 0</math></li> <li>3. <math>\int dq dp \rho(q, p) = 1</math> .</li> </ol> <p>Ein reiner Zustand ergibt sich daraus durch den Spezialfall</p> $\rho(q, p) = \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) \text{ .}$	<p>Entspricht einer Dichtematrix <math>\rho</math> mit</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\rho^+ = \rho</math></li> <li>2. <math>\rho \geq 0</math> , d.h. <math>\langle \psi   \rho   \psi \rangle \geq 0</math> für alle <math> \psi\rangle \in \mathcal{H}</math></li> <li>3. <math>\text{Sp } \rho = 1</math> .</li> </ol> <p>Ein reiner Zustand ist durch</p> $\rho = P_\psi =  \psi\rangle\langle\psi $ <p>gegeben und kann durch die Bedingung</p> $\text{Sp } \rho^2 = 1 \quad \text{bzw.} \quad \rho^2 = \rho$ <p>charakterisiert werden.</p>
<i>g) Erwartungswert in einem gemischten Zustand</i>	
$\langle A \rangle_\rho = \int dq dp \rho(q, p) A(q, p)$	$\langle \hat{A} \rangle_\rho = \text{Sp } \rho \hat{A}$
<i>h) Zeitentwicklung eines gemischten Zustandes</i>	
$\frac{d\rho}{dt} = -\{\rho, H\}$ <p>(Liouville-Gleichung.)</p>	$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{i\hbar}[\rho, H]$

Zu einigen dieser Punkte sind ein paar Bemerkungen angebracht:

- Dichteverteilungen sind im Allgemeinen Distributionen, d.h. sie sind durch ihre Wirkung auf Testfunktionen definiert. Strenggenommen lauten die Rea-

litäts- und die Positivitätsbedingung:

$$f(q, p) \text{ reell} \implies \int dq dp \rho(q, p) f(q, p) \text{ reell}$$

$$\text{und} \quad f(q, p) \geq 0 \implies \int dq dp \rho(q, p) f(q, p) \geq 0 \quad .$$

Außerdem müssen sich Dichteverteilungen unter Koordinatentransformationen mittransformieren, damit die Normierungsbedingung erhalten bleibt:

$$(q, p) \mapsto (q', p') \implies \rho(q, p) \mapsto \rho'(q', p') = \left| \frac{\partial(q, p)}{\partial(q', p')} \right|^{-1} \rho(q', p') \quad . \quad (3.1.1)$$

Dieses Transformationsverhalten kann man als Definition von „Dichte“ ansehen. Auf das Problem, dass das Maß  $dq dp$  für den physikalischen Phasenraum nicht dimensionslos ist, werden wir in Abschnitt 4.1.2 (siehe z.B. Gl. 4.1.19) eingehen.

- Zur Dichtematrixbeschreibung für gemischte Zustände in der Quantenmechanik gelangt man auf folgendem Wege: Es sei bekannt, dass sich das System mit der Wahrscheinlichkeit  $p_i$  im Zustand  $|\psi_i\rangle$  befinde ( $\sum_i p_i = 1$ ), wobei die Zustände  $|\psi_i\rangle$  kein Orthonormalsystem zu bilden brauchen. Der mittlere Messwert einer Observablen  $\hat{A}$  ist

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i p_i \langle \hat{A} \rangle_{\psi_i} = \sum_i p_i \text{Sp} (P_{\psi_i} \hat{A}) = \text{Sp} \rho \hat{A} \quad (3.1.2)$$

mit

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_i p_i P_{\psi_i} \quad .$$

Offenbar erfüllt  $\rho$  die oben angegebenen Eigenschaften eines hermiteschen, positiven, normierten Operators.

Umgekehrt hat jeder Operator  $\rho$  dieser Art ein diskretes, vollständiges Orthonormalsystem  $\{|i\rangle\}$  von Eigenzuständen, sodass  $\rho = \sum_i w_i |i\rangle \langle i|$ . Die Eigenwerte  $w_i$  mit

$$0 \leq w_i \leq 1 \quad , \quad \sum_i w_i = \text{Sp} \rho = 1$$

sind genau die Wahrscheinlichkeiten

$$w_i = \text{Sp} \rho P_i \quad (P_i = |i\rangle \langle i|)$$

für das Vorliegen des Zustandes  $|i\rangle$ .

- Man beachte die unterschiedlichen Vorzeichen in e) und h). Zustände transformieren sich „kontravariant“ im Verhältnis zu Observablen. Dies ist auch aus folgender Darstellung der Zeitentwicklung eines Erwartungswertes ersichtlich

$$\langle A(t) \rangle = \text{Sp} \rho U^+(t) A U(t) = \text{Sp} U(t) \rho U^+(t) A \quad . \quad (3.1.3)$$

- Sowohl im klassischen wie auch im quantenmechanischen Fall bilden die Zustände eine *konvexe* Menge, d.h. mit  $\rho_1$  und  $\rho_2$  ist auch ihre konvexe Kombination  $\lambda\rho_1 + (1 - \lambda)\rho_2$  für  $0 \leq \lambda \leq 1$  ein Zustand. Reine Zustände sind gerade die extremalen Punkte dieser konvexen Menge, das heißt, diejenigen, die sich nicht als konvexe Kombination zweier verschiedener Zustände darstellen lassen.

In der hier gezeigten Gegenüberstellung erscheinen die klassische und die quantenmechanische Darstellung von Observablen und Zuständen als grundsätzlich verschieden. Im letzten Kapitel (10.1) dieses Buches wird eine algebraische Formulierung der Begriffe „Zustand“ und „Observable“ gegeben, in welchem sich klassische Physik und Quantenmechanik zusammenfassend beschreiben lassen.

### Verkürzung von Zuständen

Setzt sich ein System  $\Sigma_{12}$  aus zwei Teilsystemen  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  zusammen, dann kann man aus einem Zustand  $\rho_{12}$  des Gesamtsystems durch Übersehen der Information über  $\Sigma_2$  – durch „Verkürzung“ – einen Zustand  $\rho_1$  von  $\Sigma_1$  erhalten. Dieser Fall tritt in der statistischen Mechanik häufig auf, z.B. wenn man über Umwelteinflüsse mitteln möchte oder über irrelevante Freiheitsgrade. Konkret geschieht das wie folgt:

#### *Klassische Mechanik:*

Der Phasenraum eines Systems, welches sich aus zwei Teilsystemen zusammensetzt, ist das kartesische Produkt der Phasenräume der Teilsysteme. Ein Zustand ist allgemein eine positive Dichteverteilung auf diesem Produktraum. Den verkürzten Zustand erhält man durch Ausintegration der unerwünschten Freiheitsgrade:

$$\begin{aligned} \text{Phasenraum:} & & P_{12} &= P_1 \times P_2 \\ \text{Zustand:} & & \rho_{12}(q_1, p_1, q_2, p_2) & \\ \text{verkürzter Zustand:} & & \rho_1(q_1, p_1) &= \int dq_2 dp_2 \rho_{12}(q_1, p_1, q_2, p_2) \quad . \end{aligned}$$

Für eine Observable  $A_1$ , die nur von  $(q_1, p_1)$  abhängt, gilt  $\langle A_1 \rangle_{\rho_{12}} = \langle A_1 \rangle_{\rho_1}$ .

#### *Quantenmechanik:*

Der Hilbertraum eines zusammengesetzten Systems ist das Tensorprodukt der Hilberträume der Teilsysteme. Enthalten die Teilsysteme ununterscheidbare Bestandteile (Teilchen), so ist das Tensorprodukt geeignet zu symmetrisieren (Bosonen) oder zu antisymmetrisieren (Fermionen). Aus einer Dichtematrix auf dem Gesamthilbertraum erhält man durch Spurbildung über einen der Teilräume eine verkürzte Dichtematrix auf dem verbleibenden Teilraum:

$$\begin{aligned} \text{Hilbertraum:} & & \mathcal{H}_{12} &= \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \\ \text{Zustand:} & & \rho_{12} & \text{ (hermitescher Operator im Produkthilbertraum)} \\ \text{verkürzter Zustand:} & & \rho_1 &= \text{Sp}_{\mathcal{H}_2} \rho_{12} \quad \text{(hermitescher Operator auf } \mathcal{H}_1 \text{)} \quad . \end{aligned}$$

Die Spur über einen Teilraum bei einem Produktraum ist dabei wie folgt definiert: Sei  $\{|\psi_i\rangle\}$  eine orthonormale Basis von  $\mathcal{H}_1$  und entsprechend  $\{|\phi_k\rangle\}$  eine Basis

von  $\mathcal{H}_2$ , dann bildet  $\{|i, k\rangle \equiv |\psi_i\rangle|\phi_k\rangle\}$  eine Basis des Tensorprodukts der beiden Hilberträume. Für einen beliebigen linearen Operator in  $\mathcal{H}_{12}$ ,

$$\hat{A} = \sum_{i,j,k,l} a_{kijl} |\phi_k\rangle|\psi_i\rangle\langle\psi_j|\langle\phi_l| \quad ,$$

ergibt die Spurbildung über  $\mathcal{H}_2$  einen Operator auf  $\mathcal{H}_1$ :

$$\begin{aligned} \hat{A}_1 &= \sum_n \langle\phi_n|\hat{A}|\phi_n\rangle = \sum_{i,j,k,l;n} a_{kijl} \langle\phi_n|\phi_k\rangle |\psi_i\rangle\langle\psi_j| \langle\phi_l|\phi_n\rangle \\ &= \sum_{i,j,k,l;n} a_{kijl} \delta_{n,k} |\psi_i\rangle\langle\psi_k| \delta_{n,l} = \sum_{i,j} (\sum_n a_{nijn}) |\psi_i\rangle\langle\psi_j| \quad . \end{aligned}$$

Für eine Observable  $\hat{A}_1$ , die nur auf  $\mathcal{H}_1$  wirkt, ist

$$\langle\hat{A}_1\rangle_{\rho_{12}} = \text{Sp}_{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2} \rho_{12} \hat{A}_1 = \text{Sp}_{\mathcal{H}_1} [\hat{A}_1 (\text{Sp}_{\mathcal{H}_2} \rho_{12})] = \text{Sp}_{\mathcal{H}_1} \rho_1 \hat{A}_1 = \langle\hat{A}_1\rangle_{\rho_1} .$$

Als wesentlicher Unterschied zwischen der klassischen und der quantenmechanischen Verkürzung von Zuständen soll betont werden, dass klassisch aus reinen Zuständen durch Verkürzung stets reine Zustände entstehen. Quantenmechanisch jedoch wird ein reiner Zustand durch Verkürzung im Allgemeinen zu einem gemischten Zustand (Ausnahme:  $|\psi\rangle = |\psi_1\rangle|\psi_2\rangle$ , d.h. der reine Zustand ist separabel). In der Tat entstehen gemischte Zustände in der Quantenmechanik häufig durch Verkürzung; so etwa beim Messprozess durch Absehen vom Zustand des Messapparates im zusammengesetzten System „Objekt + Messapparat“.

## 3.2 Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung

Die Wahrscheinlichkeitstheorie ist der wichtigste mathematische Formalismus der statistischen Mechanik. Die klassische statistische Mechanik lässt sich als kontinuierlicher Wahrscheinlichkeitsraum auffassen. Aber auch die statistische Mechanik von Quantensystemen führt in nahezu allen wesentlichen Fällen auf einen (diskreten) Wahrscheinlichkeitsraum.

Die Erläuterungen dieses Abschnitts sind teilweise weitreichender und abstrakter als später benötigt, obwohl es sich nur um eine Einführung handelt. Da jedoch die weiterführende Literatur vielfach Grundlagen der Wahrscheinlichkeitstheorie voraussetzt, wurde dieser Abschnitt so gestaltet. Außerdem wird der interessierte Leser möglicherweise bei manchen Rechnungen auf Fragestellungen stoßen, die den exakten mathematischen Formalismus zu ihrer Beantwortung benötigen.

### 3.2.1 Wahrscheinlichkeiten und Erwartungswerte

Zur Definition des Wahrscheinlichkeitsbegriffs werden wir von einem Stichprobenraum  $\Omega$  (manchmal auch „Menge der Elementarereignisse“ genannt) ausgehen. Ist dieser Stichprobenraum eine überabzählbare Menge, so macht es im Allgemeinen keinen Sinn, den Stichproben bzw. Elementarereignissen (also den Elementen von

$\Omega$ ) selber Wahrscheinlichkeiten zuzuordnen, sondern nur gewissen Teilmengen von  $\Omega$ . Diese in Frage kommenden Teilmengen bilden sogenannte  $\sigma$ -Algebren:

Eine Menge  $\Omega$  und eine Menge von Teilmengen  $\mathcal{B}$  aus  $\Omega$  (d.h.  $\mathcal{B} \subset 2^\Omega$ ) heißt  $\sigma$ -Algebra, oder auch *Borel Raum*, wenn gilt:

$$\begin{aligned} (B1) \quad & \Omega \in \mathcal{B} \\ (B2) \quad & E_i \setminus E_j \in \mathcal{B} \quad \forall E_i, E_j \in \mathcal{B} \\ (B3) \quad & \bigcup_{i=1}^{\infty} E_i \in \mathcal{B} \quad \forall E_i \in \mathcal{B} . \end{aligned}$$

Aus diesen Axiomen beweist man leicht die folgenden Aussagen:

$$\begin{aligned} & \emptyset \in \mathcal{B} \\ & \bigcap_{i=1}^{\infty} E_i \in \mathcal{B} \quad \forall E_i \in \mathcal{B} . \end{aligned}$$

Es existiert also eine Symmetrie zwischen Vereinigung, Durchschnitt und Komplementbildung im Gegensatz zu den Axiomen für die offenen Mengen eines topologischen Raumes.

Ein *Wahrscheinlichkeitsraum*  $(\Omega, \mathcal{B}, w)$  ist eine Menge  $\Omega$  mit einer  $\sigma$ -Algebra  $\mathcal{B} \subset 2^\Omega$  und einer Funktion  $w : \mathcal{B} \rightarrow \mathbb{R}$  (dem sogenannten Wahrscheinlichkeitsmaß), die folgende Bedingungen erfüllt:

$$\begin{aligned} (P1) \quad & w(E) \geq 0 \quad \forall E \in \mathcal{B} \\ (P2) \quad & w\left(\bigcup_n E_n\right) = \sum_n w(E_n) \quad \forall E_n \in \mathcal{B}, E_n \cap E_m = \emptyset \text{ für } m \neq n \\ (P3) \quad & w(\Omega) = 1 . \end{aligned}$$

Interpretiert man  $w(E)$  als die Wahrscheinlichkeit, dass eine Stichprobe ein Element aus  $E$  ist, so besitzen die Bedingungen an  $w$  eine anschauliche Bedeutung: Wahrscheinlichkeiten sind positiv (P1) und die Wahrscheinlichkeit, dass überhaupt ein Ereignis auftritt ist Eins (P3). Die Bedingung (P2) bedeutet im Wesentlichen, dass für disjunkte Ereignisse die Gesamtwahrscheinlichkeit für das Auftreten eines dieser Ereignisse gleich der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten ist. Eine offensichtliche Folgerung der Axiome ist, dass  $w(E_2) \geq w(E_1)$  für  $E_2 \supset E_1$ .<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Die Einschränkung auf gewisse Teilmengen von  $\Omega$ , erscheint zunächst als willkürliche und überflüssige Komplikation. Allerdings lassen sich leicht Teilmengen einer Menge konstruieren, die nicht zu einer Borelmenge gehören können, falls die Elemente von  $\mathcal{B}$  zu einer gegebenen Funktion  $w$  mit obigen Eigenschaften messbar sein sollen. Ein Beispiel ist das folgende, in welchem eine nichtmessbare Teilmenge von  $\Omega = [0, 1]$  angegeben wird: Sei  $\sim$  die Äquivalenzrelation auf den reellen Zahlen mit  $x \sim y$  falls  $x - y \in \mathbf{Q}$ , d.h. zwei reelle Zahlen sind äquivalent, wenn ihre Differenz eine rationale Zahl ist. Nach dem Auswahlaxiom gibt es eine Teilmenge des Einheitsintervalls  $[0, 1]$ , welche äquivalent ist zu  $[0, 1]/\sim$ , d.h. welche man als Restklassenvertreter für diese Äquivalenzrelation auffassen kann. Die Menge der Restklassenvertreter ist überabzählbar, während jede Restklasse eine abzählbare Menge von Elementen enthält. Möchte man nun das übliche Maß

Für die physikalische Anwendung ist die Existenz nichtmessbarer Teilmengen im Allgemeinen ohne Bedeutung, und wir werden in Zukunft Ereignismengen einfach als Teilmengen von  $\Omega$  ansehen, ohne explizit zu erwähnen, dass sie als Elemente einer  $\sigma$ -Algebra aufzufassen sind. Für die Anwendung in der statistischen Mechanik sind besonders folgende Realisierungen wichtig:

- Der diskrete Fall  $\Omega = \mathbf{N}$ :

Die  $\sigma$ -Algebra  $\mathcal{B}$  ist die Menge aller Teilmengen von  $\mathbf{N}$ .

$$w : \mathbf{N} \rightarrow [0, 1] ; w(i) = w_i.$$

Die Wahrscheinlichkeit für eine beliebige Teilmenge  $E \subset \mathbf{N}$  ist  $w(E) = \sum_{i \in E} w_i$ . Insbesondere gilt  $w(\Omega) = \sum_i w_i = 1$ . Alle Wahrscheinlichkeiten können also aus den Wahrscheinlichkeiten der Elementarereignisse gewonnen werden.

Dieser Fall wird oft in der statistischen Mechanik von Quantensystemen auftreten.  $\Omega = \mathbf{N}$  dient dabei als Indexmenge für ein vollständiges Orthonormalsystem von Zuständen.

Einen Spezialfall erhält man, wenn die Ereignismenge  $\Omega$  endlich ist und jedes Elementarereignis gleich wahrscheinlich. Dann gilt  $w_i = 1/|\Omega|$  bzw. allgemeiner  $w(E) = |E|/|\Omega|$  ( $|E|$  ist die Mächtigkeit der Menge  $E$ , d.h. die Anzahl ihrer Elemente). Diese Formel wird *Laplace Formel* genannt („Wahrscheinlichkeit ist die Anzahl der günstigen Fälle im Verhältnis zur Anzahl der möglichen Fälle“). Sie ist typisch für Glücksspiele oder Würfelspiele.

- Der kontinuierliche Fall  $\Omega = \mathbb{R}^N$ :

$\mathcal{B}$  ist die Menge von Teilmengen, welche durch die Operationen (B1) – (B3) ausgehend von Hyperquadern  $\Delta V = [a_1, b_1] \times \cdots \times [a_N, b_N]$  erzeugt wird. Insbesondere lässt sich das bekannte Lebesgue-Maß als Integrationsmaß benutzen.

Die Wahrscheinlichkeit einer Teilmenge  $E$  ist  $w(E) = \int_{E \subset \Omega} dx w(x)$ , wobei das positive Maß durch eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (–distribution)  $w(x) \geq 0$  mit  $\int_{\mathbb{R}^N} dx w(x) = 1$  definiert ist.

Man erkennt in dieser Realisation eines Wahrscheinlichkeitsraumes den Zustandsbegriff der klassischen Mechanik wieder.  $\Omega$  entspricht dem Phasenraum und  $w$  einer Dichtverteilung, die einen Zustand definiert. Funktionen auf  $\Omega$  bilden die Menge der klassischen Observable

Eine Funktion  $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  heißt *messbar* (genauer  $\mathcal{B}$ -messbar), wenn das Urbild jeder messbaren Menge in  $\mathbb{R}$  eine messbare Menge in  $\Omega$  ist. (Man vergleiche

---

auf dem Einheitsintervall definieren (welches insbesondere einem Intervall seine Länge zuordnet:  $w([a, b]) = b - a$ ), so kann die oben konstruierte Menge der Restklassenvertreter keine messbare Teilmenge des Einheitsintervalls sein. Hätte sie nämlich Maß 0, so könnte das Einheitsintervall (als abzählbare Vereinigung von Mengen vom Maß 0) selber nicht Maß 1 haben, andererseits kann die Menge der Restklassenvertreter auch nicht ein von 0 verschiedenes Maß haben, da in diesem Fall die abzählbare Vereinigung disjunkter Mengen gleichgroßen Maßes ein unendliches Maß für das Einheitsintervall ergeben würde.

die Analogie zum Begriff der Stetigkeit.) Allgemein heißen (messbare) Funktionen  $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  auch *Zufallsvariable*. Jede Zufallsvariable  $f$  definiert eine monoton ansteigende Funktion

$$P_f : \mathbb{R} \rightarrow [0, 1] \quad \text{mit} \quad P_f(a) = w(\{x | f(x) < a\}) \quad ,$$

welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass der Wert von  $f$  kleiner als  $a$  ist. Daraus erhalten wir die Wahrscheinlichkeitsdichte  $w_f$  für die Werte der Zufallsvariablen  $f$ :

$$w_f(a) = \frac{d}{da} P_f(a) \quad . \quad (3.2.1)$$

Im kontinuierlichen Fall können wir auch schreiben:

$$w_f(a) = \int dx \delta(f(x) - a) w(x) = \int_{f^{-1}(a)} \frac{1}{|\nabla f(x)|} w(x) d\sigma_a(x) \\ (\text{falls } (\nabla f)(x) \neq 0 \text{ auf } f^{-1}(a)) \quad ,$$

wobei  $\sigma_a(x)$  das Oberflächenmaß auf  $f^{-1}(a)$  ist, welches durch  $dx$  induziert wird. Im diskreten Fall wird aus dieser Darstellung:

$$w_f(a) = \sum_{x \in f^{-1}(a)} w(x) \quad .$$

$w_f$  ist eine Verteilungsfunktion (Distribution) auf der reellen Achse. Sie erlaubt es, *Erwartungswerte* von beliebigen Funktionen von  $f$  als Integrale über  $\mathbb{R}$  zu berechnen:

$$\langle F[f] \rangle_w = \int da F[a] w_f(a) \quad . \quad (3.2.2)$$

In den oben erwähnten diskreten und kontinuierlichen Fällen ersetzen wir diese Vorschrift oft durch eine Summe (bzw. Integral) über den Stichprobenraum  $\Omega$ . Im Kontinuum z.B. ist durch die Wahrscheinlichkeitsfunktion eine Distribution  $w$  definiert, sodass Gl. (3.2.2) direkt durch

$$\langle F[f] \rangle_w = \int_{\Omega} dx F[f(x)] w(x)$$

ausgedrückt werden kann. Entsprechend gilt im diskreten Fall

$$\langle F[f] \rangle_w = \sum_i F[f_i] w_i \quad (f_i = f(i)) \quad .$$

Im Folgenden sollen einige Größen im Zusammenhang mit Zufallsvariablen definiert werden, die in der statistischen Mechanik von wesentlicher Bedeutung sind.

$\langle f \rangle$  heißt der *Erwartungswert* einer Zufallsvariablen  $f$ . Offenbar gilt

$$\langle 1 \rangle = 1 \quad , \quad \langle \alpha f + \beta g \rangle = \alpha \langle f \rangle + \beta \langle g \rangle \quad , \quad \langle f \rangle \geq 0 \quad \text{für } f \geq 0 \quad .$$

Ein Wahrscheinlichkeitsraum definiert somit im Sinne des vorherigen Abschnitts auf der Algebra der beschränkten, messbaren Funktionen ein normiertes, positives

Funktional, also einen Zustand. Außerdem erhält man durch  $(f, g) := \langle fg \rangle$  ein positiv definites Skalarprodukt auf den Zufallsvariablen.

Die *mittlere Varianz*  $\sigma_f$  einer Zufallsvariablen  $f$  ist definiert durch:

$$\sigma_f^2 = \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \geq 0 \ .$$

$\sigma_f$  heißt manchmal auch *Schwankung* oder auch *Streuung* von  $f$ .

Im kontinuierlichen Fall  $\Omega = \mathbb{R}$  ist eine besonders natürliche Zufallsvariable die Funktion  $X$  mit  $X(x) = x$ . Dann ist

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \int dx \, x \, w(x) && \text{der Mittelwert der Verteilung } w \ , \\ \sigma_X^2 &= \int dx \, (x - \langle X \rangle)^2 w(x) && \text{die Varianz der Verteilung} \\ \text{und allgemein } m_r &:= \langle X^r \rangle && \text{das } r\text{-te Moment der Verteilung } . \end{aligned}$$

Alle Momente der Verteilung lassen sich aus der *charakteristischen Funktion*  $\varphi(k)$  berechnen:

$$\varphi(k) := \langle e^{ikX} \rangle = \int dx \, e^{ikx} w(x) \tag{3.2.3}$$

$$m_r = (-i)^r \left. \frac{d^r}{dk^r} \varphi(k) \right|_{k=0} \ . \tag{3.2.4}$$

Die charakteristische Funktion einer Zufallsvariablen  $f$  ist gegeben durch

$$\varphi_f(k) = \int_{\mathbb{R}} da \, e^{ika} w_f(a) = \int_{\Omega} dx \, e^{ikf(x)} w(x) = \langle e^{ikf} \rangle \ . \tag{3.2.5}$$

Eine der wichtigsten Wahrscheinlichkeitsverteilungen auf  $\Omega = \mathbb{R}$  ist die Gauß-Verteilung:

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \ .$$

Für diese Verteilung gilt

$$\langle X \rangle = x_0 \ , \quad \sigma_X^2 = \sigma^2 \quad \text{und} \quad \varphi(k) = e^{ikx_0 - \frac{\sigma^2}{2} k^2} \ .$$

### 3.2.2 Bedingte Wahrscheinlichkeit und Korrelationen

Im letzten Abschnitt haben wir gesehen, dass zu jeder Zufallsvariablen  $f$  auf einem Wahrscheinlichkeitsraum  $(\Omega, \mathcal{B}, w)$  eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w_f$  auf  $\mathbb{R}$  gehört, die es ermöglicht Erwartungswerte von  $f$  (bzw. allgemeiner Funktionen von  $f$ ) zu berechnen (Gl. 3.2.2). Dies lässt sich auf den Fall mehrerer Zufallsvariablen verallgemeinern. Seien z.B.  $f_1, \dots, f_n$  Zufallsvariable, und

$$\begin{aligned} P_{f_1 \dots f_n}(a_1, \dots, a_n) &= \\ &w[ \{x|f_1(x) < a_1\} \cap \{x|f_2(x) < a_2\} \cap \dots \cap \{x|f_n(x) < a_n\} ] \end{aligned}$$

die Wahrscheinlichkeit für das gemeinsame Ereignis  $\{f_i(x) < a_i\}$ , dann ist

$$w_{f_1 \dots f_n}(a_1, \dots, a_n) = \frac{\partial^n P(a_1, \dots, a_n)}{\partial a_1 \dots \partial a_n}$$

$$\left( = \int_{\Omega} dx \delta(f_1(x) - a_1) \dots \delta(f_n(x) - a_n) w(x) \right)$$

im kontinuierlichen Fall )

eine Verteilungsfunktion dieser Zufallsvariablen auf  $\mathbb{R}^n$ . Erwartungswerte von Funktionen von  $\{f_i\}$  sind durch

$$\langle F[f_1, \dots, f_n] \rangle_w = \int da_1 \dots da_n F[a_1, \dots, a_n] w_{f_1 \dots f_n}(a_1, \dots, a_n) \quad (3.2.6)$$

gegeben. Von besonderem Interesse ist die Frage, inwieweit mehrere Zufallsvariable voneinander abhängig sind, die Kenntnis des Wertes einiger dieser Funktionen also eine Information über die Verteilung der verbleibenden liefert. Dies soll am Beispiel von zwei Zufallsvariablen näher untersucht werden.

Ganz allgemein ist für zwei Ereignisse  $E_1, E_2$  die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis „ $E_1$  und  $E_2$ “ gegeben durch  $w(E_1 \cap E_2)$ , d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass eine Stichprobe sowohl Element des Ereignisses  $E_1$  wie auch Element des Ereignisses  $E_2$  ist. Diese Wahrscheinlichkeit lässt sich aufspalten in die Wahrscheinlichkeit  $w(E_2)$  für  $E_2$  und die bedingte Wahrscheinlichkeit  $w(E_1|E_2)$ , dass  $E_1$  auftritt, wenn bekannt ist, dass  $E_2$  vorliegt:

$$w(E_1 \cap E_2) = w(E_1|E_2) w(E_2) \quad .$$

Seien nun  $f$  und  $g$  zwei Zufallsvariable und  $w_{fg}$  die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung für die beiden Funktionen auf  $\mathbb{R}^2$ . Sei andererseits  $w_g$  die Wahrscheinlichkeitsverteilung (auf  $\mathbb{R}^1$ ) der Zufallsvariablen  $g$  alleine (siehe Gl. 3.2.1). Dann definiert die Gleichung

$$w_{fg}(a, b) = w_{fg}(a|b) w_g(b) \quad (3.2.7)$$

die *bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte* (auf  $\mathbb{R}^1$ ), dass  $f$  den Wert  $a$  annimmt, falls für  $g$  der Wert  $b$  bekannt ist. Die Zufallsvariablen  $f$  und  $g$  heißen *statistisch unabhängig*, wenn

$$w_{fg}(a|b) = w_f(a) \quad \text{unabhängig ist von } b \quad ,$$

d.h.

$$w_{fg}(a, b) = w_f(a) w_g(b) \quad .$$

Falls  $f$  und  $g$  unabhängige Zufallsvariable sind, so gilt

$$\langle fg \rangle = \langle f \rangle \langle g \rangle \quad . \quad (3.2.8)$$

Beweis:  $\langle fg \rangle = \int da db ab w_{fg}(a, b) = \left( \int da a w_f(a) \right) \left( \int db b w_g(b) \right) = \langle f \rangle \langle g \rangle \quad .$

Allgemeine Maße für die statistische Abhängigkeit von Variablen  $f$  und  $g$  sind die

$$\text{Kovarianz : } \text{cov}(f, g) = \langle (f - \langle f \rangle)(g - \langle g \rangle) \rangle = \langle fg \rangle - \langle f \rangle \langle g \rangle \quad (3.2.9)$$

und die

$$\text{Korrelation : } \text{cor}(f, g) = \frac{\text{cov}(f, g)}{\sigma_f \sigma_g} \quad (3.2.10)$$

Wegen der Schwarz'schen Ungleichung für positiv semidefinite Formen ist

$$|\text{cor}(f, g)| \leq 1 \quad .$$

Sind die Zufallsvariablen  $f$  und  $g$  statistisch unabhängig, so folgt  $\text{cor}(f, g) = 0$ . Ist andererseits stets  $f(x) = \alpha g(x)$ , dann ist  $\text{cor}(f, g) = \alpha/|\alpha| (= \pm 1)$ .

Für  $\Omega = \mathbb{R}^n$  hat die Gauß'sche Normalverteilung die allgemeine Gestalt

$$w(x) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}(\det C)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}(x - x^0)C^{-1}(x - x^0)} \quad , \quad (3.2.11)$$

mit  $x, x^0 \in \mathbb{R}^n$  und einer positiven  $n \times n$ -Matrix  $C$ . Dann ist

$$\langle X_i \rangle = x_i^0 \quad \text{und} \quad \text{cov}(X_i, X_j) = C_{ij} \quad .$$

### 3.2.3 Das Gesetz der großen Zahlen und der zentrale Grenzwertsatz

Seien  $X_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) beliebige Zufallsvariablen auf einem Wahrscheinlichkeitsraum und  $X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$  ihr arithmetisches Mittel, dann gilt für den Erwartungswert von  $X$ :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle X_i \rangle \quad . \quad (3.2.12)$$

Bilden die  $X_i$  statistisch unabhängige Größen, so lässt sich auch die Varianz von  $X$  leicht berechnen:

$$\sigma_X^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle X_i X_j \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle \quad .$$

Wegen der statistischen Unabhängigkeit heben sich die Terme der Summen für  $i \neq j$  gerade weg, und wir erhalten

$$\sigma_X^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \langle X_i^2 \rangle - \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \langle X_i \rangle^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sigma_{X_i}^2 \quad . \quad (3.2.13)$$

Wenn insbesondere alle  $X_i$  denselben Mittelwert  $\bar{X}$  und dieselbe Varianz  $\sigma$  haben, so gilt

$$\langle X \rangle = \bar{X} \quad \text{und} \quad \sigma_X = \frac{1}{\sqrt{N}} \sigma \quad ,$$

und auch

$$\frac{\sigma_X}{\langle X \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left( \frac{\sigma}{\bar{X}} \right) .$$

Die Schwankung (und relative Schwankung) um den Mittelwert von  $N$  statistisch unabhängigen Zufallsvariablen verschwindet also für  $N \rightarrow \infty$  wie  $1/\sqrt{N}$ . Dies bezeichnet man auch als das *Gesetz der großen Zahlen*. Anders formuliert besagt es, dass im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  das arithmetische Mittel von  $N$  gleichartigen, unabhängigen statistischen Variablen mit Wahrscheinlichkeit 1 gleich ihrem Mittelwert ist.

Eine Erweiterung des Gesetzes der großen Zahlen bildet der *zentrale Grenzwertsatz*: Die Verteilungsfunktion des arithmetischen Mittels  $X$  von  $N$  statistisch unabhängigen Zufallsvariablen für große Werte von  $N$  ist eine Gauß'sche Normalverteilung um  $\langle X \rangle$  mit der Streuung  $\sigma_X$ .

Zum Beweis (der hier nicht in mathematischer Strenge und Allgemeinheit geführt wird) benutzen wir die Fourier-Integraldarstellung der  $\delta$ -Funktion.

$$\begin{aligned} w(X) &= \int dx_1 \dots dx_N \delta \left( X - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \right) w(x_1) \dots w(x_N) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int d\lambda \int dx_1 \dots dx_N e^{-i\lambda \left( X - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \right)} w(x_1) \dots w(x_N) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int d\lambda e^{-i\lambda X} \left( \int dx e^{i\frac{\lambda}{N} x} w(x) \right)^N \\ &= \frac{1}{2\pi} \int d\lambda e^{-i\lambda X} \varphi \left( \frac{\lambda}{N} \right)^N . \end{aligned}$$

Eine Entwicklung der erzeugenden Funktion  $\varphi$  nach Potenzen von  $\lambda$  liefert die Momente

$$\varphi \left( \frac{\lambda}{N} \right) = 1 + i \frac{\lambda}{N} \bar{X} - \frac{\lambda^2}{2N^2} \langle X^2 \rangle + \dots ,$$

sodass eine Entwicklung des Logarithmus von  $\varphi$  ergibt:

$$\begin{aligned} \ln \left( \varphi \left( \frac{\lambda}{N} \right) \right) &= i \frac{\bar{X}}{N} \lambda - \frac{\langle X^2 \rangle}{2N^2} \lambda^2 + \frac{\langle X \rangle^2}{2N^2} \lambda^2 \pm \mathcal{O}(1/N^3) \\ &= i \frac{\bar{X}}{N} \lambda - \frac{\sigma^2}{2N^2} \lambda^2 \pm \mathcal{O}(1/N^3) . \end{aligned}$$

Damit diese Entwicklung existiert und die vernachlässigten Terme tatsächlich von der Ordnung  $1/N^3$  sind<sup>4</sup>, genügt es, dass  $w$  neben einem endlichen Mittelwert eine endliche Varianz hat. Dies schließt z.B. eine Verteilungsfunktion der Art  $w(x) \propto (x^2 + a^2)^{-1}$  aus, für die auch der zentrale Grenzwertsatz in obiger Form nicht gilt. Setzen wir diese Entwicklung in obige Formel ein, so ist die verbleibende  $\lambda$ -Integration in führender Ordnung ein Gauß'sches Integral, und wir erhalten das

<sup>4</sup>Ein Restterm  $R(x)$  ist von der Ordnung  $1/x$ , wenn es eine Konstante  $c$  und einen Wert  $x_0$  gibt, sodass  $xR(x) \leq c$  für alle  $x \geq x_0$ .

angekündigte Ergebnis:

$$w(X) = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi}{N}\sigma}} e^{-\frac{(X-\bar{X})^2}{2\sigma^2/N}} (1 + \mathcal{O}(1/\sqrt{N})) . \quad (3.2.14)$$

Oft interessiert nicht die Verteilungsfunktion für das arithmetische Mittel von Zufallsvariablen, sondern für ihre Summe. In diesem Fall gilt

$$X' = \sum_i X_i \implies w(X') = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}\sigma} e^{-\frac{(X'-N\bar{X})^2}{2N\sigma^2}} (1 + \mathcal{O}(1/\sqrt{N})) . \quad (3.2.15)$$

Der zentrale Grenzwertsatz begründet die fundamentale Bedeutung der Gauß-Verteilung, insbesondere als Verteilungsfunktion für Fluktuationen von statistischen Größen. Man kann Gauß'sche Verteilungen für solche Makroobservable erwarten, die sich additiv zusammensetzen aus vielen, nahezu unabhängigen Mikroobservablen. Selbst wenn kurzreichweitige Korrelationen bestehen, so kann man sich in diesem Fall das Makrosystem in Untersysteme von der Größenordnung der Korrelationen eingeteilt denken. Die relativen Fluktuationen von Observablen zwischen diesen Untersystemen sind dann als statistisch unabhängig anzusehen.

Lediglich an sogenannten kritischen Punkten, die wir im Zusammenhang mit der Theorie der Phasenübergänge näher untersuchen werden, findet man abweichendes Verhalten. Dies ist fast immer darauf zurückzuführen, dass die Schwankungen mancher Freiheitsgrade hochgradig korreliert sind (sogenannte langreichweitige Korrelationen), und damit der zentrale Grenzwertsatz nicht anwendbar ist.

Eine weitere Anwendung des zentralen Grenzwertsatzes bildet der *Zufallsweg* (random walk), bzw. die Brown'sche Bewegung.  $X_i$  ist dabei die relative Verschiebung im  $i$ -ten Schritt (diese kann auch mehrkomponentig sein).  $X' = \sum X_i$  ist die nach  $N$  Schritten resultierende Verschiebung.

### 3.2.4 Wahrscheinlichkeit und relative Häufigkeit

Die axiomatische Formulierung des Wahrscheinlichkeitsbegriffs, zurückgehend auf den Mathematiker Kolmogorov, legt nur die Strukturen fest, die vorhanden sein müssen, damit von Wahrscheinlichkeit gesprochen werden kann. Es sagt jedoch nichts aus über die Bedeutung des Begriffs „Wahrscheinlichkeit“. Die manchmal verwendete Umschreibung „Wahrscheinlichkeit ist die subjektive Erwartungshaltung für das Eintreffen oder Nichteintreffen eines Ereignisses“ ist eine für naturwissenschaftliche Zwecke zu ungenaue Definition. Insbesondere wenn Wahrscheinlichkeiten selber als Teil physikalischer Gesetze auftreten, wie es in der statistischen Mechanik und der Quantenmechanik der Fall ist, sollte auch eine Messvorschrift existieren, die es erlaubt, Wahrscheinlichkeitsverteilungen experimentell zu bestimmen bzw. zu überprüfen.

Das einzig bekannte, objektive Verfahren, Wahrscheinlichkeitsaussagen experimentell zu bestätigen bzw. zu falsifizieren, besteht in der Wiederholung des gleichen Experiments unter möglichst den gleichen Bedingungen. Die relative Häufigkeit des Auftretens von Ereignissen sollte sich für genügend viele Messungen der

Wahrscheinlichkeit annähern. Diese Beziehung zwischen „Wahrscheinlichkeit“ und „relativer Häufigkeit“ erscheint so selbstverständlich, dass diese beiden Begriffe oft identifiziert werden. Im Folgenden soll gezeigt werden, in welcher Weise diese Übereinstimmung aus der axiomatischen Formulierung verstanden werden kann.

Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf den diskreten Fall. Dies erlaubt insbesondere, Einzelereignissen eine Wahrscheinlichkeit zuzuordnen. Wir umgehen also die mehr technischen Schwierigkeiten des allgemeinen Falls zugunsten größerer Klarheit.

Sei  $\Omega = \mathbf{N}$  die Menge der Elementarereignisse und  $w(k)$  die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Ereignisses  $k$ . Dann können wir einen neuen Ereignisraum  $\Omega_N = \mathbf{N}^N$  konstruieren, den man als „Ereignisraum aller  $N$ -elementigen Folgen von Ereignissen aus  $\Omega$ “ bezeichnen kann. Als Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Folge  $(k_1, \dots, k_N)$  definieren wir

$$w_N(k_1, \dots, k_N) = \prod_{i=1}^N w(k_i) \quad .$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Folge von Ereignissen ist somit gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der Einzelereignisse. Man denke z.B. daran, dass ein Experiment  $N$ -mal unter den gleichen Bedingungen hintereinander wiederholt wird und nach der Wahrscheinlichkeit gefragt ist, genau die Folge  $(k_1, \dots, k_n)$  als Ereignisse zu erhalten.

Für jedes Ereignis  $k \in \Omega$  definieren wir die relative Häufigkeit  $n_k$  als Funktion auf  $\Omega_N$ :

$$n_k(k_1, \dots, k_N) = \frac{\sum_{i=1}^N \delta_{k_i k}}{N} \quad .$$

(Der Zähler gibt gerade die Häufigkeit des Ereignisses  $k$  in der Folge  $(k_1, \dots, k_N)$  an.) Die relative Häufigkeit  $n_k$  ist somit eine Zufallsvariable auf  $\Omega_N$ , dem Ereignisraum der Folgen. Da sie sich als arithmetisches Mittel von gleichartigen, statistisch unabhängigen Zufallsvariablen schreiben lässt, gilt für ihren Erwartungswert und ihre Varianz nach den Überlegungen des letzten Abschnitts (Gl. 3.2.12 und 3.2.13):

$$\begin{aligned} \langle n_k \rangle &= \sum_{k'} w(k') \delta_{k' k} = w(k) \\ \sigma_{n_k}^2 &= \frac{1}{N} \sum_{k'} w(k') (\delta_{k' k} - w(k))^2 = \frac{1}{N} w(k)(1 - w(k)) \quad . \end{aligned}$$

Wir erhalten also das wichtige Resultat: Für  $N \rightarrow \infty$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass die relative Häufigkeit eines Ereignisses von seiner Wahrscheinlichkeit um  $\epsilon > 0$  abweicht, gleich 0:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} w(\{|n_k - w(k)| > \epsilon\}) = 0 \quad .$$

Das gleiche Ergebnis folgt auch aus einem Theorem von Tschebyscheff, bekannt als Tschebyscheff-Ungleichung. Dieses macht allgemein eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ereignis um  $\epsilon$  von seinem Mittelwert abweicht:

$$w\{|\Delta x| \geq \epsilon\} \leq \frac{\sigma^2}{\epsilon^2} \quad . \quad (3.2.16)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} w(|\Delta x| \geq \epsilon) &= \int_{|x-x_0| \geq \epsilon} dx w(x) \leq \int_{|x-x_0| \geq \epsilon} dx \frac{(x-x_0)^2}{\epsilon^2} w(x) \\ &\leq \int_{\mathbb{R}} dx \frac{(x-x_0)^2}{\epsilon^2} w(x) = \frac{\sigma^2}{\epsilon^2} . \end{aligned}$$

Wahrscheinlichkeit 0 bedeutet zwar nicht „unmöglich“ (man denke an kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsräume, bei welchen im Allgemeinen die Wahrscheinlichkeit für Einzelereignisse 0 ist, ohne dass diese „unmöglich“ sind) –, für die praktische Anwendung kann jedoch die relative Häufigkeit als experimenteller Test für Wahrscheinlichkeitsaussagen angesehen werden.

### 3.3 Die Ergodenhypothese

Eine der wesentlichen Annahmen der statistischen Mechanik ist die Gleichheit von „Ensemblemittel“ und „Zeitmittel“. Unter *Ensemblemittel* versteht man dabei die Erwartungswerte physikalischer Observablen bezüglich einer zeitunabhängigen Verteilungsfunktion  $w(x)$ , die man *Gleichgewichtszustand* nennt. *Zeitmittel* ist der zeitlich gemittelte Wert der Observable, die durch die Dynamik des Systems zu einer zeitabhängigen Funktion wird.

Ein Gleichgewichtszustand  $w(x)$  kann geradezu dadurch definiert werden, dass er für alle Observable denselben Erwartungswert liefert wie das Zeitmittel. Für ein klassisches System mit Phasenraum  $P$  soll also gelten:

$$\langle f \rangle_w = \int_P dx f(x) w(x) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(x(t)) = \langle f \rangle_T . \quad (3.3.1)$$

Diese Annahme erlaubt es, statistische Aussagen über ein physikalisches System, die wahrscheinlichkeits-theoretisch über ein Ensemble vieler gleichartiger Makrosysteme getroffen werden, durch Messungen über eine genügend lange Zeit an einem einzelnen Makrosystem zu gewinnen. Da mikroskopische Prozesse oft im Bereich von Mikro- oder gar Nanosekunden ablaufen, kann man bei makroskopischen Zeiten, selbst wenn sie nur Bruchteile von Sekunden ausmachen, davon ausgehen, dass die Zeitmittel von Makroobservablen gleich ihrem Ensemblemittel sind.

(Gl. 3.3.1) impliziert, dass das Zeitmittel vom Startpunkt  $x(0)$  der zeitlichen Entwicklung des Systems unabhängig ist. Außerdem sollte die Dynamik jeden Punkt im Phasenraum erreichbar machen. Bei den Versuchen, diese beiden Anforderungen an die Dynamik eines Systems – zumindest für generische Punkte im Phasenraum – zu beweisen, stieß man auf die sogenannte *Ergodenhypothese*. Wesentliche Beiträge stammen von H. Poincaré, C. Carathéodory, G. D. Birkhoff und J. von Neumann. Heute ist die Ergodentheorie ein eigenständiger Bereich der Mathematik, mit Anwendungen insbesondere in der Theorie der dynamischen Systeme, aber auch in Bereichen wie der Zahlentheorie oder der Funktionalanalysis.

Ergodizität ist definiert für messbare Transformationen  $\varphi : \Omega \rightarrow \Omega$  auf einem Wahrscheinlichkeitsraum  $(\Omega, \mathcal{B}, w)$ . ( $\varphi$  heißt *messbar*, wenn für jedes  $E \in \mathcal{B}$  auch

$\varphi^{-1}(E) \in \mathcal{B}$ .) Eine messbare Transformation  $\varphi$  heißt *ergodisch*, wenn aus

$$w(\varphi^{-1}(E) \cup E) = w(\varphi^{-1}(E) \cap E) \quad \text{folgt} \quad w(E) = 0 \text{ oder } w(\Omega - E) = 0 \quad .$$

Unterscheiden sich  $E$  und das Urbild  $\varphi^{-1}(E)$  nur in einer Menge vom (Wahrscheinlichkeits-) Maß 0, dann soll entweder  $E$  selber Maß 0 haben, oder aber  $E$  sich von der gesamten Menge  $\Omega$  nur um eine Menge vom Maß 0 unterscheiden. Ist diese Bedingung erfüllt, so heißt  $\varphi$  ergodisch. Die Transformation  $\varphi$  hat also (abgesehen von Teilmengen vom Maß 0) keine invarianten messbaren Teilmengen.

Ist  $\varphi$  eine ergodische Transformation auf  $\Omega$ , so konvergiert nach einem Theorem von Birkhoff die Folge

$$A_n f(x) = \frac{1}{n} \left( \sum_{k=0}^{n-1} f(\varphi^k(x)) \right) \quad (3.3.2)$$

für jede integrierbare Funktion  $f$  fast überall gegen eine Funktion  $f^*$  mit der Eigenschaft  $f^*(\varphi(x)) = f^*(x)$ . Ist  $\varphi$  außerdem eine *maßerhaltende* Transformation, d.h. für jedes  $E \in \mathcal{B}$  gilt  $w(E) = w(\varphi^{-1}(E))$ , dann folgt daraus

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \left( \sum_{k=0}^{n-1} f(\varphi^k(x)) \right) = \langle f \rangle_w \quad . \quad (3.3.3)$$

Wir können nun den Zusammenhang zwischen Ergodizität und unserer Forderung „Ensemblemittel = Zeitmittel“ verdeutlichen: Sei  $\Phi_t : P \rightarrow P$  die Transformation auf dem Phasenraum, die jedem Punkt  $x$  den Punkt  $\Phi_t(x) = x(t)$  zuordnet, der nach der Bewegungsgleichung aus  $x$  nach einer Zeitentwicklung  $t$  entsteht. Da bei einem Hamiltonschen System die Energiefunktion eine Erhaltungsgröße ist (also  $H(\Phi_t(x)) = H(x)$ ), verlaufen die Bahnkurven auf Hyperflächen konstanter Energie  $E$ , die wir im Folgenden mit  $P_E$  bezeichnen. Für jeden Wert  $E$  ist somit  $\Phi_t$  eine Transformation  $P_E \rightarrow P_E$ . Man sagt, ein physikalisches System – bzw. die zugehörige Dynamik – sei *ergodisch*, wenn  $\Phi_t$  für fast alle  $t > 0$  ergodisch auf  $P_E$  (für alle  $E$ ) ist. Unter dieser Voraussetzung gilt Gl. (3.3.1).

Eine wichtige Folgerung aus diesen Überlegungen ist, dass die einzig invariante Funktion unter der Transformation  $\Phi_t$  die Identitätsfunktion auf  $P_E$  ist. Es gibt also neben der Energieerhaltung keine weiteren Erhaltungsgrößen. Ansonsten muss die Ergodizität von  $\Phi_t$  auf die entsprechen Hyperflächen mit konstanten Werten der Erhaltungsgrößen eingeschränkt werden. Das Wahrscheinlichkeitsmaß  $w(x)$  kann somit nur eine Funktion der Erhaltungsgrößen sein. Dies war auch zu erwarten, denn ein Gleichgewichtszustand sollte sich zeitlich nicht ändern.

Eine weitere wesentliche Folgerung aus der Ergodizität ist auch das sogenannte *Poincaré'sche Wiederkehr-Theorem* : Zu jedem Punkt  $p$  auf einer (kompakten) Energiehyperfläche und jeder Umgebung  $U$  von  $p$  gibt es für jedes  $t_0 > 0$  eine Zeit  $T$ , sodass  $\Phi_T(p) \in U$ . Das bedeutet anschaulich, dass ein Punkt im Verlauf seiner zeitlichen Entwicklung seinem Ausgangspunkt, ebenso wie jedem anderen vorgegebenen Punkt, (immer wieder) beliebig nahe kommt.

Das Wiederkehr-Theorem macht allerdings keine Aussage, wie groß diese Zeitspanne  $T$  ist. Wir werden im Zusammenhang mit der Theorie der spontanen Symmetriebrechung sehen, dass manchmal sehr lange Zeiten (exponentiell ansteigend

mit dem Volumen des Systems) vergehen können, bis bestimmte eingeschränkte Bereiche der Energiehyperfläche verlassen werden. Dann ist die Ersetzung des Zeitmittels (für endliche Zeitintervalle) durch ein Ensemblemittel nicht mehr gerechtfertigt, es sei denn man schränkt das Ensemble geeignet ein. Das Zeitmittel physikalischer Makroobservable über Stunden oder gar Tage entspricht in diesem Fall nicht dem (theoretischen) Mittelwert derselben Observable über einen unendlichen Zeitraum, wie in (3.3.1) gefordert.



# 4 Allgemeiner Formalismus der statistischen Mechanik

In diesem Kapitel wird der grundlegende Formalismus der statistischen Mechanik herausgearbeitet. Dazu gehören in erster Linie die Behandlung der verschiedenen Gesamtheiten sowie die Herausarbeitung ihrer Äquivalenz im thermodynamischen Grenzfall. In den ersten beiden Abschnitten beschränken wir uns auf die mikrokanonische, kanonische und großkanonische Gesamtheit, wobei das Volumen jeweils konstant bleibt. Diese Gesamtheiten sind für die weiteren Kapitel von besonderer Bedeutung.

Es schließt sich ein Abschnitt über die Shannon–Information und ihren Zusammenhang zum Entropiebegriff an. In Abschnitt 4.4 stellen wir die Verbindung zwischen der Thermodynamik und der statistischen Mechanik her, indem wir die Gibbs’sche Fundamentalform der Thermodynamik aus dem Formalismus der statistischen Mechanik ableiten. Ein Schwerpunkt dieser Abschnitte zur Entropie ist insbesondere der Frage nach der „Beweisbarkeit“ des zweiten Hauptsatzes gewidmet.

Abschnitt 4.6 behandelt den Formalismus der Gesamtheiten und ihre Äquivalenz im thermodynamischen Limes in einem sehr allgemeinen Rahmen, ausgehend von einer (rein mathematischen) Relation zwischen der Laplace–Transformation und der Legendre–Transformation. Abschließend fassen wir die gängigen thermodynamischen Potentiale, diesmal unter Einbeziehung der sogenannten harmonischen Gesamtheiten, bei denen auch eine Änderung des Volumens möglich ist, nochmals zusammen.

## 4.1 Mikrokanonische, kanonische und großkanonische Gesamtheit

### 4.1.1 Quantenmechanische Gesamtheiten

Ein Grundziel der statistischen Mechanik besteht in der Herleitung des Gleichgewichtszustandes, entweder in Form einer Wahrscheinlichkeitsverteilung auf dem

klassischen Phasenraum, oder aber als Dichtematrix in der quantenmechanischen Beschreibung. Dieser Gleichgewichtszustand ist – sofern er überhaupt existiert – im Prinzip durch die Forderung „Zeitmittel gleich Ensemblemittel“ (siehe Abschnitt 3.3, Gl. 3.3.1) festgelegt und somit grundsätzlich aus der Dynamik des Systems ableitbar.

Bei realen, komplexen Systemen ist dies eine nahezu unlösbare Aufgabe, daher postuliert man in der statistischen Mechanik die *Ergodenhypothese* als Grundannahme über die Dynamik. Diese besagt im Wesentlichen, dass neben den bekannten Erhaltungsgrößen – Energie, Gesamtimpuls, Gesamtdrehimpuls, Teilchenzahl – keine weiteren Erhaltungsgrößen existieren. Bei Systemen, die durch äußere Rahmenbedingungen (z.B. Wände) begrenzt werden, sind der Gesamtimpuls und der Drehimpuls gewöhnlich ebenfalls nicht erhalten, sodass nur die Energie  $H$  und die Teilchenzahl  $N$  (Teilchenzahlen  $N_\alpha$ , falls mehrere Teilchensorten vorhanden sind) verbleiben. Bei chemischen Reaktionen oder in Systemen der Elementarteilchenphysik sind auch die Teilchenzahlen oft nicht erhalten, manchmal jedoch andere Größen, wie z.B. die Ladung, Baryonenzahl, Leptonenzahl etc..

Wir werden später idealisierte Systeme betrachten, z.B. das freie Gas oder harmonische Gitterschwingungen, die sehr viele Erhaltungsgrößen (proportional zur Anzahl der Freiheitsgrade) besitzen und somit nicht ergodisch – oft sogar „maximal nichtergodisch“ – sind. Existierten diese Systeme in der Realität, so würde ihr Zustand sehr empfindlich von den Anfangsbedingungen abhängen und sich so einer allgemeinen statistischen Beschreibung entziehen. Jedoch selbst in realen Systemen, deren thermodynamische Eigenschaften kaum merkbar vom idealisierten Fall abweichen, existieren sehr schwache Wechselwirkungen sowohl der Teilchen untereinander, als auch mit der Umgebung, die die Annahme der Ergodizität und somit die Anwendung der statistischen Mechanik möglich machen.

Aus der Forderung, dass ein Gleichgewichtszustand sich zeitlich nicht ändert, folgt, dass  $\rho$  nur eine Funktion der Erhaltungsgrößen sein kann:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \implies \rho = \rho(\hat{H}, \hat{N}) \quad .$$

Wir nehmen hier an, dass der Hamiltonoperator keine zufälligen Entartungen von Energieeigenwerten besitzt. Strenggenommen würden solche Entartungen unserer Annahme widersprechen, da es in diesem Fall nicht-triviale Operatoren gibt, die mit  $\hat{H}$  kommutieren und daher Erhaltungsgrößen bilden.

1. Für ein vollkommen abgeschlossenes System folgt so eine Gleichverteilung der möglichen Mikrozustände bei vorgegebener fester Energie  $E$  und Teilchenzahl  $N$ . Diesen Zustand nennt man *mikrokanonische Gesamtheit*.

Der mikrokanonische Zustand ist eine Idealisierung. Für realistische Systeme bestehen immer Wechselwirkungen mit der Umgebung, was sich in einem Fluss von Energie äußert. Je nachdem, in welcher Form Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann, unterscheidet man verschiedene Gleichgewichtszustände, allgemein auch *Gesamtheiten* genannt. Wir werden auf andere Gesamtheiten in späteren Abschnitten (4.6 und 4.7) eingehen und wollen an dieser Stelle nur zwei Fälle unterscheiden:

2. Es ist ein Austausch von Energie möglich (z.B. durch Stoßprozesse der Moleküle mit den Wänden des Systems), ohne dass sich andere Rahmenbedingungen ändern. In diesem Fall wird sich eine mittlere Energie  $E = \langle \hat{H} \rangle$  einstellen, während z.B. die Teilchenzahl unverändert bleibt. Diese Gesamtheit nennt man *kanonische Gesamtheit*.
3. Das System wird durch teilchendurchlässige Membranen begrenzt, d.h. es ist auch ein Austausch von Teilchen mit der Umgebung möglich. In diesem Fall wird sich auch für die Teilchenzahl ein Erwartungswert einstellen  $N = \langle \hat{N} \rangle$ . Diese Gesamtheit heißt *großkanonisch*.

Die Form des Gleichgewichtszustandes als Funktion der Energie und der Teilchenzahl lässt sich aus folgender plausibler Annahme ableiten: Zerlegt man das makroskopische System  $\Sigma_{12}$  durch eine (gedachte) räumliche Trennwand in zwei (fast) nicht miteinander wechselwirkende Teilsysteme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$ , dann sollte gelten:

$$\rho_{12} = \rho_1 \rho_2 \quad \text{oder} \quad \ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad . \quad (4.1.1)$$

Daraus folgt, dass  $\ln \rho$  eine lineare Funktion der additiven Erhaltungsgrößen sein muss. Damit sind folgende Situationen für den Gleichgewichtszustand möglich:

#### 1. Mikrokanonische Gesamtheit

Die Teilchenzahl  $N$  (der Eigenwert von  $\hat{N}$ ) ist vorgegeben, die Energie ist auf ein kleines Intervall  $[E - \Delta, E]$  beschränkt:

$$\rho = \frac{1}{\Omega(E)} \hat{\delta}_\Delta(E - \hat{H}) \quad ; \quad \Omega(E) = \text{Sp } \hat{\delta}_\Delta(E - \hat{H}) \quad . \quad (4.1.2)$$

$\hat{\delta}_\Delta(E - \hat{H})$  ist dabei der Projektionsoperator auf den Unterraum des Hilbertraums, für welchen  $\text{Spec}(\hat{H}) \in [E - \Delta, E]$ , d.h., das Spektrum von  $\hat{H}$  liegt im Intervall  $[E - \Delta, E]$ .  $\Omega(E)$  ist gleich der Anzahl der Zustände in diesem Intervall und wird manchmal auch *mikrokanonische Zustandssumme* genannt.

#### 2. Kanonische Gesamtheit

Der Erwartungswert der Energie  $E = \langle \hat{H} \rangle$  ist vorgegeben, die Teilchenzahl  $N$  fest:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \quad ; \quad Z = \text{Sp } e^{-\beta \hat{H}} \quad . \quad (4.1.3)$$

$\beta$  ist festgelegt durch die Forderung

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp } \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \quad . \quad (4.1.4)$$

Die physikalische Bedeutung von  $\beta = 1/kT$  wird später begründet.  $Z$  heißt *kanonische Zustandssumme*, oft auch einfach *Zustandssumme*.

## 3. Großkanonische Gesamtheit

Die Erwartungswerte von Energie  $E = \langle \hat{H} \rangle$  und Teilchenzahl  $N = \langle \hat{N} \rangle$  sind vorgegeben:

$$\rho = \frac{1}{Z_G} e^{+\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} \quad ; \quad Z_G = \text{Sp} e^{+\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} \quad . \quad (4.1.5)$$

In diesem Fall sind  $\alpha$  und  $\beta$  durch die Forderungen

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{Z_G} \text{Sp} \hat{H} e^{\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} \quad (4.1.6)$$

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{Z_G} \text{Sp} \hat{N} e^{\alpha \hat{N} - \beta \hat{H}} \quad (4.1.7)$$

bestimmt.  $Z_G$  heißt *großkanonische Zustandssumme* oder auch *große Zustandssumme*.

Es sind wiederum einige Bemerkungen angebracht:

- Die exponentielle Abhängigkeit der Dichtematrizen für die kanonische und großkanonische Gesamtheit von den Erhaltungsgrößen ist eine direkte Folgerung aus der plausiblen Annahme von Gl. 4.1.1. Wir werden später noch zwei weitere Argumente für diese Form der Gewichtung von Zuständen geben (Abschnitt 4.1.4 und 4.3.3).
- Wir haben uns in den expliziten Formen der Zustände auf den Fall eines Quantensystems beschränkt. Da dies der fundamentalere Formalismus ist, sollten sich die klassischen Dichteverteilungen als Grenzfall daraus ableiten lassen, was im nächsten Abschnitt 4.1.2 gezeigt wird. Allerdings können wir schon an dieser Stelle erwähnen, dass der klassische Fall – bis auf das Problem der Normierung – analog ist.
- Die Intervallbreite  $\Delta$  bei der mikrokanonischen Gesamtheit hat in erster Linie praktische Gründe. Ist das Spektrum des Energieoperators diskret, so hätte man auch  $\rho = \frac{1}{\Omega_E} P_{|E\rangle}$  wählen können, wobei  $P_{|E\rangle}$  der Projektionsoperator auf den Teilraum zum Eigenwert  $E$  des Operators  $\hat{H}$  darstellt, und  $\Omega_E$  die Dimension dieses Teilraums, also den Entartungsgrad von  $E$ , angibt. Im generischen Fall (falls es keine weiteren Erhaltungssätze gibt) sind die Eigenwerte des Energieoperators nicht entartet. Die Aufgabe besteht dann darin, generische Eigenschaften der Eigenzustände  $|E\rangle$  zu finden, was z.B. durch eine Mittelung über den Energiebereich  $\Delta$  möglich ist. Wegen der Unschärfereaktionen (Energie – Zeit) wird ohnehin bei Messungen an realen Systemen immer eine Ungenauigkeit  $\Delta$  zu berücksichtigen sein.

Es wird sich zeigen, dass die Größe von  $\Delta$  keine wesentliche Rolle für die Eigenschaften der mikrokanonischen Gesamtheit spielt. So wird die mikrokanonische Gesamtheit auch oft durch die Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{n(E)} \hat{\Theta}(E - \hat{H}) \quad ; \quad n(E) = \text{Sp} \hat{\Theta}(E - \hat{H}) \quad (4.1.8)$$

definiert. Dabei ist  $\hat{\Theta}(E - \hat{H})$  der Projektionsoperator auf den Teilraum des Hilbertraums, für den das Spektrum von  $\hat{H}$  kleiner als  $E$  ist. Man fordert also eine Gleichverteilung aller Zustände mit Energie  $< E$ . Da die Anzahl der Zustände rasch mit der Energie ansteigt, wird der Hauptbeitrag zu statistischen Auswertungen von den Zuständen mit Energie  $\approx E$  kommen (siehe Abschnitt 4.1.3).

Der Einfachheit halber haben wir uns auf die drei genannten Gesamtheiten beschränkt. Jede Form von Energieaustausch eines Systems mit seiner Umgebung hat seine eigene Gesamtheit. So können z.B. magnetisierbare Substanzen durch Wechselwirkung mit äußeren Magnetfeldern Energie austauschen, oder aber elektrisch polarisierbare Substanzen durch Wechselwirkung mit äußeren elektrischen Feldern.

Eine wichtige Gesamtheit liegt vor, wenn Energie mit der Umgebung durch mechanische Arbeit ausgetauscht wird. Darunter versteht man die Volumenänderung eines Systems gegen einen äußeren Druck (also gegen eine äußere Kraft). Für die drei oben behandelten Gesamtheiten ist das Volumen ein fester Parameter, die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators hängen davon ab. Kann nun ein System sein Volumen ändern, so wird sich ein Erwartungswert für das Volumen einstellen, der durch den äußeren Druck bestimmt ist (siehe Abschnitt 4.7).

### 4.1.2 Klassischer Grenzfall der Quantenstatistik

Die quantenmechanische Zustandssumme (mikrokanonisch, kanonisch oder großkanonisch) ist eine dimensionslose Zahl. Dies rührt daher, dass die Basis im Hilbertraum der Zustände abzählbar ist. Die Zustände im klassischen Phasenraum bilden jedoch ein Kontinuum, insbesondere ist das Maß auf dem Phasenraum  $d^{3N}q d^{3N}p$  nicht dimensionslos.

Benötigt wird eine Größe der Dimension  $[pq]$ , die durch die Quantenmechanik gerade mit  $\hbar$  geliefert wird. Das Ziel der folgenden Rechnung ist es, die Spur für Operatoren auf einem  $N$ -Teilchen Hilbertraum im klassischen Grenzfall durch ein geeignetes Maß auf dem  $N$ -Teilchen Phasenraum zu ersetzen. Der hier abgeleitete klassische Grenzfall stellt den führenden Term einer Entwicklung nach Potenzen von  $\hbar$  dar. Diese Entwicklung wird in einem späteren Kapitel (5.4) behandelt.

Wir bestimmen für einen beliebigen Operator  $\hat{f}(Q, P)$  die Spur, und zwar zunächst für ein Teilchen,  $N = 1$ . Der Einfachheit halber befinde sich das Teilchen in einem quaderförmigen Volumen der Kantenlängen  $a_1, a_2, a_3$ . Als Orthonormalbasis für die Spurbildung wählen wir die Eigenfunktionen des Impulsoperators

$$\chi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}, \quad (V = a_1 a_2 a_3) \quad , \quad (4.1.9)$$

wobei die Vektoren  $\mathbf{p}$  diskret sind:

$$\mathbf{p} = 2\pi\hbar \left( \frac{n_1}{a_1}, \frac{n_2}{a_2}, \frac{n_3}{a_3} \right) \quad (n_i \in \mathbf{Z}) \quad . \quad (4.1.10)$$

In jedem Quader mit dem Volumen

$$\Delta_{\mathbf{p}} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{a_1 a_2 a_3} = \frac{h^3}{V} \quad (4.1.11)$$

im  $\mathbf{p}$ -Raum befindet sich somit genau ein Impulszustand. Sind die Operatoren  $Q$  und  $P$  in  $\hat{f}(Q, P)$  so geordnet, dass alle  $P$ 's rechts von allen  $Q$ 's stehen, so gilt:

$$\begin{aligned} \text{Sp } \hat{f}(Q, P) &= \sum_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{p} | \hat{f}(Q, P) | \mathbf{p} \rangle = \sum_{\mathbf{p}} \int d^3x \langle \mathbf{p} | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \hat{f}(Q, P) | \mathbf{p} \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{p}} \int d^3x f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \frac{1}{V} \quad \left( |\langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle|^2 = \frac{1}{V} \right) . \end{aligned} \quad (4.1.12)$$

Ist  $\hat{f}(Q, P)$  nicht in dieser Form geordnet, so gilt diese Gleichung nur bis auf Terme der Ordnung  $\hbar$ . Wir nehmen nun an, dass die Funktionen  $f$  im Volumen  $\Delta_{\mathbf{p}}$  nicht wesentlich variiert, denn nur für solche Funktionen ist der klassische Limes sinnvoll. In diesem Fall kann die Summation über  $\mathbf{p}$  durch eine Integration ersetzt werden

$$\sum_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{p}} \longrightarrow \int d^3p \quad \text{bzw.} \quad \sum_{\mathbf{p}} \longrightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p , \quad (4.1.13)$$

und wir erhalten

$$\text{Sp } \hat{f}(Q, P) = \frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) (1 + \mathcal{O}(\hbar)) .$$

Für  $N$  Teilchen wählen wir als Orthonormalbasis

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{N! |\Sigma|}} \sum_{\sigma} \epsilon_{\sigma} \chi_{\mathbf{p}_{\sigma(1)}} \otimes \chi_{\mathbf{p}_{\sigma(2)}} \otimes \dots \otimes \chi_{\mathbf{p}_{\sigma(N)}} \right\} , \quad (4.1.14)$$

bzw. in der Ortsraumdarstellung

$$\begin{aligned} \{ \psi_{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \} &= \\ &= \left\{ \frac{1}{\sqrt{V^N}} \frac{1}{\sqrt{N! |\Sigma|}} \sum_{\sigma} \epsilon_{\sigma} e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_{\sigma(1)} \cdot \mathbf{x}_1 + \dots + \mathbf{p}_{\sigma(N)} \cdot \mathbf{x}_N)} \right\} \end{aligned} \quad (4.1.15)$$

Hierbei ist  $\epsilon_{\sigma} = 1$  für Bosonen und  $\epsilon_{\sigma} = (-1)^{\sigma}$  für Fermionen. Die Summe erstreckt sich über alle Elemente  $\sigma \in S_N$  der Permutationsgruppe von  $N$  Elementen, und  $(-1)^{\sigma}$  ist das Signum der Permutation  $\sigma$ , d.h.  $\epsilon_{\sigma} = 1$  für gerade Permutationen und  $\epsilon_{\sigma} = -1$  für ungerade Permutationen.  $|\Sigma|$  ist die Anzahl der Elemente aus  $S_N$ , die den Satz der  $\{\mathbf{p}_i\}$  unverändert lassen. Dies tritt bei Mehrfachbesetzungen auf.

Man erhält:

$$\text{Sp } f(\{Q_i, P_i\}) = \frac{1}{V^N} \sum_{\{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}} \int d^{3N}x f(\{x_i, p_i\}) (1 + \mathcal{O}(\hbar)) . \quad (4.1.16)$$

Wiederum ist die Summe über Impulseigenwerte durch eine Integration ersetzbar,

$$\sum_{\{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}} \longrightarrow \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \int d^{3N}p , \quad (4.1.17)$$

wobei der Faktor  $1/N!$  der Statistik der Teilchen Rechnung trägt, d.h. eine Permutation der  $\{\mathbf{p}_i\}$  führt in (4.1.14) bzw. (4.1.15) nicht zu einem neuen Zustand. Dieser Faktor gilt nur, wenn alle  $\mathbf{p}_i$  verschieden sind. In einem großen Volumen, für nicht zu hohe Dichten und nicht zu tiefe Temperatur spielen jedoch Mehrfachbesetzungen von Niveaus keine Rolle mehr. Das Ergebnis unserer Rechnung ist:

$$\text{Sp } f(\{Q_i, P_i\}) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} x d^{3N} p f(\{q_i, p_i\}) (1 + \mathcal{O}(\hbar)) \quad . \quad (4.1.18)$$

Wir erhalten somit eine korrekte Formulierung der klassischen statistischen Mechanik, indem wir auf dem Phasenraum eines Systems von  $N$  ununterscheidbaren Teilchen das Maß

$$d\mu(x, p) = \frac{1}{h^{3N} N!} d^{3N} x d^{3N} p \quad (4.1.19)$$

definieren.

Für die drei Gesamtheiten des vorherigen Abschnitts folgt somit in klassischer Näherung:

1. Mikrokanonische Gesamtheit:

$$\rho(x, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta_{\Delta}(E - H(x, p)) \quad (4.1.20)$$

$$\text{mit } \delta_{\Delta}(z) = \begin{cases} 1 & z \in [0, \Delta] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad ,$$

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} x d^{3N} p \delta_{\Delta}(E - H(x, p)) \quad . \quad (4.1.21)$$

2. Kanonische Gesamtheit:

$$\rho(x, p) = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta H(x, p)} \quad (4.1.22)$$

$$Z_K = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} x d^{3N} p e^{-\beta H(x, p)} \quad . \quad (4.1.23)$$

3. Großkanonische Gesamtheit:

$$\rho(x, p) = \frac{1}{Z_G} e^{\alpha N - \beta H(x, p)} \quad (4.1.24)$$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_K(\beta, N) e^{\alpha N} \quad (4.1.25)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} x d^{3N} p e^{\alpha N - \beta H(x, p)} \quad . \quad (4.1.26)$$

Die Normierung des klassischen Phasenraumvolumens ist anschaulich wie folgt zu deuten:

- Der Faktor  $h^{3N}$  hat seine Ursache darin, dass wegen der quantenmechanischen Unbestimmtheitsrelation der klassische Zustand nur innerhalb eines Volumens der Größenordnung  $h^{3N}$  festlegbar ist.
- Der Faktor  $1/N!$  tritt auf, da Zustände, die sich nur durch Vertauschen gleicher Teilchen unterscheiden, zu identifizieren und nicht etwa getrennt abzuzählen sind. Für mehrere Teilchensorten ist  $1/N!$  zu ersetzen durch  $1/(\prod_{\alpha} N_{\alpha}!)$  mit  $\sum_{\alpha} N_{\alpha} = N$ .

Selbst im klassischen Grenzfall überleben Züge der Quantenmechanik, sodass es also, streng genommen, eine selbständige klassische statistische Mechanik nicht gibt. In Mittelwerten  $\langle A \rangle$  heben sich die Normierungsfaktoren heraus, nicht aber, wie wir sehen werden, in der Entropie oder der freien Energie.

Während der Faktor  $h^{3N}$  im Phasenraum eine Skala festsetzt und für die klassische Mechanik keine messbare Bedeutung besitzt, hat der Faktor  $1/N!$  Anlass zu verschiedenen Diskussionen gegeben. Gibbs schreibt 1902 in seinem Buch „Elementary Principles in Statistical Mechanics“:

„If two phases differ only in that certain entirely similar particles have changed places with one another, are they to be regarded as identical or different phases? If the particles are regarded as indistinguishable, it seems in accordance with the spirit of the statistical method to regard the phases as identical. In fact, it might be urged that in such an ensemble of systems as we are considering no identity is possible between the particles of different systems except that of qualities, and if  $\nu$  particles of different systems are described as entirely similar to one another and to  $\nu$  of another system, nothing remains on which to base the identification of any particular particle of the first system with any particular particle of the second.“

Für Gibbs war die Identifizierung ununterscheidbarer Zustände somit eine durchaus naheliegende Forderung. Zu einem Zeitpunkt, als von Quantenmechanik noch nicht gesprochen wurde, ist das sicherlich bemerkenswert. Für viele andere Physiker hingegen stellte der Symmetrisierungsfaktor ein Problem dar. Lässt man ihn im Rahmen einer klassischen Betrachtung jedoch weg, so erhält man verschiedene Widersprüche mit den Gesetzen der klassischen Thermodynamik, bekannt als *Gibbs'sche Paradoxa*. So wachsen z.B. die mittlere Entropie pro Teilchen und die mittlere freie Energie pro Teilchen mit der Gesamtzahl der Teilchen an und wird für  $N \rightarrow \infty$  unendlich. Dies aber steht in krassem Widerspruch zur Thermodynamik, wo die Entropie pro Teilchen und die freie Energie pro Teilchen für genügend große Systeme zu Konstanten werden. Bei der Behandlung des klassischen idealen Gases (5.1.1) werden wir nochmals auf diesen Punkt zurückkommen.

### 4.1.3 Die Spektraldichte der Energieeigenwerte

Jede Dichtematrix hat ein rein diskretes Spektrum. Dies folgt aus ihrer Normierbarkeit. Für Gleichgewichtszustände sind die Eigenzustände der Dichtematrix die Eigenzustände  $|E_i\rangle$  von  $\hat{H}$  mit  $\hat{H}|E_i\rangle = E_i|E_i\rangle$ . Wir betrachten zunächst nur räumlich begrenzte Systeme, für die das Spektrum von  $\hat{H}$  diskret ist. Nur von ihnen kann man erwarten, dass sie in einem endlichen Zeitraum einen Gleichgewichtszustand annehmen. (In Abschnitt 10.3 wird eine Definition thermodynamischer Gleichgewichtszustände gegeben, die auch für den Grenzfall  $V \rightarrow \infty$  gültig ist.)

Es ist also

$$\rho = \sum_i w(E_i) |E_i\rangle\langle E_i| \quad . \quad (4.1.27)$$

$w(E_i)$  ist dabei die Besetzungswahrscheinlichkeit des  $i$ -ten Zustandes. So gilt in der mikrokanonischen Gesamtheit

$$w(E_i) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta_{\Delta}(E - E_i) \quad , \quad \Omega(E) = \sum_i \delta_{\Delta}(E - E_i) \quad (4.1.28)$$

und in der kanonischen Gesamtheit

$$w(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad , \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad . \quad (4.1.29)$$

Der Faktor  $e^{-\beta E_i}$  heißt *Boltzmann-Faktor*.

Wir wollen nun eine Darstellung der Zustandssummen ableiten, die die Ähnlichkeit zwischen dem klassischen und dem quantenmechanischen Formalismus verdeutlicht. Dazu benötigen wir die Anzahl der Eigenzustände von  $\hat{H}$ , deren Eigenwerte sich in einem vorgegebenen Intervall befinden, oder aber kleiner als ein vorgegebener Wert sind. Sei

$$n(E) = \text{Sp } \hat{\Theta}(E - \hat{H}) \quad (4.1.30)$$

die Anzahl der Zustände mit Energie kleiner als  $E$ . Dann ist die *Zustandsdichte* für die Eigenwerte des Hamiltonoperators, auch *Spektraldichte* genannt, gegeben durch

$$g(E) = \frac{d}{dE} n(E) \quad . \quad (4.1.31)$$

Dies ist strenggenommen eine Distribution. Da die möglichen Energiezustände für makroskopische Systeme jedoch außerordentlich dicht liegen, lässt sich  $g(E)$  im Allgemeinen zu einer glatten Funktion interpolieren. Das geschieht z.B. durch Faltung mit einer Gaußverteilung, deren Breite groß ist im Vergleich zum mittleren Abstand der Eigenwerte, aber klein im Vergleich zu Energiebereichen, in denen Observable wesentlich variieren. Insbesondere gilt für die mikrokanonische Zustandssumme

$$\Omega(E) = \int_{E-\Delta E}^E dE' g(E') \approx g(E) \Delta E \quad (4.1.32)$$

und für die kanonische Zustandssumme

$$Z = \int_0^{\infty} dE g(E) e^{-\beta E} \quad . \quad (4.1.33)$$

Es sollte für spätere Anwendungen erwähnt werden, dass  $g(E)$  und  $n(E)$  noch von den verschiedensten Rahmenbedingungen abhängen, so z.B. vom Volumen  $V$  und der Teilchenzahl  $N$ . Dementsprechend erhält man für die großkanonische Zustandssumme

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dE g(E, N) e^{\alpha N - \beta E} \quad . \quad (4.1.34)$$

Diese Überlegungen lassen sich leicht auf den klassischen Fall übertragen. Die Anzahl der Zustände mit Energie kleiner als  $E$  ist durch den Ausdruck

$$n_{\text{klass}}(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p \Theta(E - H(q, p)) \quad (4.1.35)$$

definiert. Entsprechend ist die klassische Energiedichte

$$g_{\text{klass}}(E) = \frac{dn_{\text{klass}}(E)}{dE} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p \delta(E - H(q, p)) \quad . \quad (4.1.36)$$

Die Form der Zustandssummen (4.1.32), (4.1.33) und (4.1.34) ändert sich nicht; es ist lediglich die Zustandsdichte der Energie durch die klassische Dichte zu ersetzen.

$n(E)$  sowie  $g(E)$  sind sehr rasch anwachsende Funktionen. Um dies einzusehen, betrachten wir als Beispiel ein System aus  $N$  freien Teilchen in einem quaderförmigen Kasten vom Volumen  $V$ .

Wir beginnen mit  $N = 1$ . Dann ist

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad .$$

Ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenzuständen von  $\mathbf{P}$  — und damit von  $\hat{H}$  — ist wiederum durch

$$\chi_{\mathbf{P}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}$$

gegeben. In jedem Quader im  $\mathbf{p}$ -Raum mit dem Volumen  $\Delta_{\mathbf{p}} = h^3/V$  (siehe Gl. 4.1.11) liegt gerade ein Energiezustand. Die Anzahl  $n(E)$  der Zustände mit Energie kleiner als  $E$  lässt sich dann, wenn  $E$  genügend groß ist, sodass die Diskretheit sich nicht mehr bemerkbar macht, abschätzen durch

$$n(E) \approx \frac{1}{\Delta_{\mathbf{p}}} \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \quad . \quad (4.1.37)$$

Hierbei ist  $\frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2}$  einfach das Volumen einer Kugel vom Radius  $|\mathbf{p}| = \sqrt{2mE}$  im  $\mathbf{p}$ -Raum. Dieses Resultat erhält man auch aus der klassischen Zustandsdichte.

Für beliebige Werte von  $N$  finden wir ebenso

$$n(E) \approx \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N (2mE)^{3N/2} \quad . \quad (4.1.38)$$

$2(\pi)^{3N/2}/\Gamma(\frac{3N}{2})$  ist die Oberfläche einer  $3N$ -dimensionalen Einheitskugel. Der Faktor  $1/N!$  rührt daher, dass das Spektrum von  $\hat{H}$  nur auf dem total symmetrischen bzw. antisymmetrischen Teil des  $N$ -Teilchen Hilbertraums zu bestimmen ist, berücksichtigt also die Statistik der Teilchen.  $n(E)$  wie auch  $g(E)$  wachsen also mit einer sehr großen Potenz der Energie an.

#### 4.1.4 Der Boltzmann-Faktor

Wir hatten zu Beginn dieses Kapitels aus allgemeinen Überlegungen eine exponentielle Abhängigkeit der Gewichte von der Energie bzw. den additiven Erhaltungsgrößen gefordert. Die Additivität von  $\ln \rho$  war zwar eine plausible Annahme, ist aber nicht zwingend. Daher soll in diesem Abschnitt ein weiteres Argument für die exponentielle Form der Gewichte gegeben werden. Wir wollen ganz allgemein zeigen, dass ein kleines Teilsystem eines mikrokanonischen Systems selbst eine kanonische Verteilung hat.

Wir betrachten ein mikrokanonisches System  $\Sigma_{12}$ ; insbesondere sei die Energie  $E$  vorgegeben. Dieses System bestehe aus zwei Teilsystemen  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$ , die untereinander Energie austauschen können, nur die Summe  $E_1 + E_2 = E$  ist konstant. Das System  $\Sigma_2$  sei sehr viel größer als  $\Sigma_1$ .  $\Sigma_2$  wird manchmal als *Wärmebad* bezeichnet, da es  $\Sigma_1$  als Energiereservoir dient. Wir wollen nun die verkürzte Verteilung  $\rho_1$  für das System  $\Sigma_1$  bestimmen, wenn die Gesamtverteilung  $\rho_{12}$  mikrokanonisch ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System  $\Sigma_1$  in einem Zustand befindet, in dem seine Energie im Bereich  $E_1 \pm \Delta$  ist — und damit das System  $\Sigma_2$  in einem Zustand zu  $E_2 = E - E_1 \mp \Delta$  — ist proportional zur Anzahl der Mikrozustände zu diesen Energien. Diese sind durch die Spektraldichten  $g_1(E_1)$  und  $g_2(E_2)$  gegeben. Wir nutzen nun aus, dass System  $\Sigma_2$  sehr viel größer als System  $\Sigma_1$  sein soll, und damit die Spektraldichte für  $\Sigma_2$  auch sehr viel größer ist als diejenige für  $\Sigma_1$ . Unter dieser Annahme ist nämlich die Anzahl der möglichen Mikrozustände zu der Energieaufspaltung  $(E_1, E_2)$  praktisch ausschließlich durch die Dichte der Zustände im System  $\Sigma_2$  gegeben, d.h.

$$\frac{\rho_1(E_1)}{\rho_1(E'_1)} \approx \frac{g_2(E - E_1)}{g_2(E - E'_1)} .$$

Wir hatten im letzten Abschnitt gesehen, dass für große Systeme ( $\Sigma_2$ ) die Spektraldichte sehr rasch als Funktion der Energie ansteigt. Als Beispiel hatten wir ein System freier Teilchen betrachtet, wo  $g(E) \sim E^{3N/2}$ . Daraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{g_2(E - E_1)}{g_2(E - E'_1)} &\approx \frac{(E - E_1)^{3N/2}}{(E - E'_1)^{3N/2}} = e^{\frac{3N}{2} \ln \frac{E - E_1}{E - E'_1}} \\ &\approx e^{-\frac{3N}{2} \frac{E_1 - E'_1}{E}} = e^{-\beta(E_1 - E'_1)} . \end{aligned} \quad (4.1.39)$$

Dabei wurde lediglich vorausgesetzt, dass  $E_1$  bzw.  $E'_1$  sehr viel kleiner als die Gesamtenergie  $E$  ist. Der Parameter  $\beta$  hat in diesem Fall die Bedeutung der inversen mittleren Energie pro Teilchen im Reservoir  $\Sigma_2$ :  $\beta = \frac{3}{2} \frac{N}{E}$  (vgl. Gl. 5.1.3).

Diese Argumentation gilt nicht nur für ein System von freien Teilchen, sondern benutzt lediglich die Annahme, dass die Spektraldichte der Energiezustände im System  $\Sigma_2$  für sehr große Energien näherungsweise so rasch ansteigt, dass eine lineare Näherung des Logarithmus sinnvoll ist. Dies ist für realistische Systeme eine plausible Annahme, bzw. ist die Forderung an ein gutes Wärmebad. Der Parameter  $\beta$  hängt dann mit dem Anstiegsverhalten der Spektraldichte zusammen:

$$\beta = \frac{\partial \ln g_2(E)}{\partial E} . \quad (4.1.40)$$

Wir werden in Abschnitt 4.2.3 sehen, dass für die mikrokanonische Verteilung dies bis auf die Boltzmann-Konstante gerade die Definition der inversen Temperatur ist (vgl. Gl. 4.2.12). Somit erhalten wir

$$\frac{\rho_1(E_1)}{\rho_1(E'_1)} \approx e^{-\beta(E_1 - E'_1)} , \quad (4.1.41)$$

d.h. die bekannten Boltzmann-Faktoren als Gewichtung der Zustände in  $\Sigma_2$ .

Diese Ableitung des Boltzmann-Faktors ist insofern befriedigender, als dass sie nicht nur die exponentielle Abhängigkeit der Gewichte von der Energie begründet, sondern auch gleichzeitig dem Wert für  $\beta$  eine Bedeutung gibt:  $\beta$  ist eine Eigenschaft der Spektraldichte der Zustände der Umgebung, mit der physikalischen Bedeutung der inversen Temperatur.

## 4.2 Allgemeine Eigenschaften und Äquivalenz der Gesamtheiten

### 4.2.1 Die kanonische Gesamtheit

Die kanonische Gesamtheit (4.1.3) enthält den Parameter  $\beta$ , dessen physikalische Bedeutung ( $\beta = 1/kT$ ) wir bald einsehen werden. Schon an dieser Stelle lässt sich jedoch sagen:

- Wenn das Spektrum von  $\hat{H}$  bzw. die möglichen Energiewerte für  $H(q, p)$  nach oben unbeschränkt ist, muss  $\beta > 0$  sein, da ansonsten die kanonische Zustandssumme und der Erwartungswert der Energie  $\langle H \rangle$  nicht existieren. (In den folgenden Formeln dieses Kapitels lassen wir den „Hut“ zur Unterscheidung der Operatoren von den entsprechenden klassischen Funktionen weg, wenn die Beziehungen sowohl im klassischen wie auch quantenmechanischen Fall gelten.)
- Für große Werte von  $\beta$  sind Zustände zu niedrigen Energien dominant, während für kleine Werte von  $\beta$  auch höhere Energiezustände mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit beitragen.
- Der Wert des Parameters  $\beta$  ist durch die Forderung

$$E = \langle H \rangle$$

festgelegt.

Man rechnet leicht nach, dass

$$E = \langle H \rangle = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{Z} \text{Sp } \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \\ \frac{1}{Z} \int d\mu(q, p) H(q, p) e^{-\beta H(q, p)} \end{array} \right\} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

und

$$\sigma_E^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} E(\beta) \geq 0 \quad . \quad (4.2.1)$$

Aus  $Z$  lassen sich die Erwartungswerte der Energie und die Varianzen berechnen, was ein erstes Anzeichen für die Wichtigkeit der Zustandssumme ist.  $F = \frac{1}{\beta} \ln Z$  wird sich als die *freie Energie* in der kanonischen Gesamtheit erweisen. Aus der zweiten Gleichung (4.2.1) folgt, dass die Auflösung von  $E(\beta)$  nach  $\beta$  wirklich durchführbar ist.

Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit, in der kanonischen Gesamtheit einen Zustand mit einer Energie im Intervall  $[E - \Delta E, E]$  vorzufinden. Es ist

$$w(E)\Delta E = \frac{1}{Z} \int_{E-\Delta E}^E dE' g(E') e^{-\beta E'} \approx \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E} \Delta E \quad . \quad (4.2.2)$$

Auch diese Beziehung gilt klassisch wie quantenmechanisch.

$w(E)$  hat im Allgemeinen ein sehr scharfes Maximum um einen Wert  $\bar{E}$ . Dies folgt daraus, dass  $g(E)$  eine rasch anwachsende Funktion ist, während  $e^{-\beta E}$  exponentiell mit  $E$  abfällt. Wir zeigen nun qualitativ, dass  $w(E) = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E}$  für  $N$  freie Teilchen ein sehr scharfes Maximum um einen Wert  $E = \bar{E}$  hat, indem wir die Ergebnisse des letzten Abschnitts für  $g(E)$  benutzen:

$$w(E) = c_N \left( \frac{E}{N} \right)^{3N/2} e^{-\beta E} = c_N \left( \epsilon^{3/2} e^{-\beta \epsilon} \right)^N =: c_N [h(\epsilon)]^N \quad .$$

$\epsilon = E/N$  ist die mittlere Energie pro Teilchen,  $c_N$  eine hier nicht weiter interessierende Funktion von  $N, V, \dots$   $h(\epsilon)$  hat ein Maximum bei  $\bar{\epsilon} = 3/(2\beta)$ , also  $\bar{E} = (3N)/(2\beta)$ . Der Vergleich mit der Gleichung  $E = (3NkT)/2$  für ein ideales Gas liefert  $\beta = 1/kT$ , ein erster Hinweis für die Bedeutung von  $\beta$ . Durch die  $N$ -te Potenz von  $h(\epsilon)$  wird das Maximum außerordentlich verschärft. Wir berechnen

$$\ln h(\epsilon) = \ln h(\bar{\epsilon}) - \frac{1}{3} \beta^2 (\epsilon - \bar{\epsilon})^2 + \dots \quad ,$$

also

$$\ln w(E) = \ln w(\bar{E}) - \frac{1}{3} \beta^2 \frac{(E - \bar{E})^2}{N} + \dots \quad . \quad (4.2.3)$$

Für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $w(E)$  ergibt sich somit näherungsweise eine Gaußverteilung um  $\bar{E}$  mit der Varianz  $\sigma_E^2 = (3N)/(2\beta^2)$ , und damit

$$\sigma_E/\bar{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad .$$

### 4.2.2 Mikrokanonische und großkanonische Gesamtheit

Die folgenden Überlegungen gelten wiederum sowohl für klassische wie auch für quantenmechanische statistische Systeme.

Für eine große Teilchenzahl  $N$  ist bei der kanonischen Verteilung die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energiewerte, wie wir gesehen haben, außerordentlich scharf um den Mittelwert  $E$  herum konzentriert. Daher sollte für makroskopische Systeme die kanonische Verteilung zu der mikrokanonischen Verteilung

$$\delta_{\text{M.K.}} = \frac{1}{\Omega} \delta_{\Delta}(E - H)$$

mit der Energie  $E$  physikalisch äquivalent sein. Das Rechnen mit der mikrokanonischen Verteilung ist allerdings im Allgemeinen umständlich und unbequem. Für die großkanonische Gesamtheit,

$$\rho_{\text{G.K.}} = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta H + \alpha N} ,$$

berechnen sich Mittelwerte und Varianzen der Energie und der Teilchenzahl aus der großen Zustandssumme offenbar wie folgt:

$$E = \langle H \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \quad , \quad \sigma_E^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_G \quad (4.2.4)$$

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_G \quad , \quad \sigma_N^2 = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \ln Z_G \quad . \quad (4.2.5)$$

Durch die Vorgabe von  $E$  und  $N$  sind die Verteilungsparameter  $\beta$  und  $\alpha$  bestimmt. Es ist wieder  $\beta = 1/kT$ . Die Bedingung  $\alpha > 0$  ist nur dann möglich, wenn zu einer großen Teilchenzahl auch eine hohe Energie gehört, da andernfalls  $Z_G \rightarrow \infty$ . Das ist wegen des Pauliprinzipis für Systeme von Fermionen der Fall. Für bosonische Systeme muss  $\alpha \leq 0$  sein. Es wird sich zeigen, dass  $\alpha = \beta\mu$  ist, wobei  $\mu$  das chemische Potential ist.

Die großkanonische Zustandssumme lässt sich als Summation über die kanonischen Zustandssummen zur Teilchenzahl  $N$  darstellen:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N \quad . \quad (4.2.6)$$

Die Variable

$$z = e^{\alpha} = e^{\beta\mu} \quad (4.2.7)$$

heißt *Fugazität* ( $\simeq$  „Flüchtigkeit“).

In dieser neuen Variablen ist dann

$$\bar{N} = \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G = \frac{1}{Z_G} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z_N \quad , \quad (4.2.8)$$

$$\sigma_N^2 = \left( z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \ln Z_G \quad . \quad (4.2.9)$$

Für große  $\bar{N}$  sollten die relativen Schwankungen  $\sigma_E/E$  und  $\sigma_N/\bar{N}$  so klein werden, dass die großkanonische Verteilung zur mittleren Energie  $E$  und zur Teilchenzahl  $\bar{N}$  physikalisch äquivalent wird zur mikrokanonischen bzw. kanonischen Verteilung. Die großkanonische Verteilung ist für Rechnungen oft die bequemste.

### 4.2.3 Vergleich der verschiedenen Gesamtheiten

In der makrokanonischen Gesamtheit treten die Energie  $E$  und die Teilchenzahl  $N$  in Form ihrer Erwartungswerte auf und sind Funktionen der inversen Temperatur  $\beta$  und des chemischen Potentials  $\mu$ . Durch Umkehrung lassen sich  $\beta$  und  $\mu$  auch als Funktionen der Erwartungswerte der Energie und der Teilchenzahl erhalten. Bis jetzt wurde allerdings noch nicht erwähnt, inwiefern  $\beta$  auch in der mikrokanonischen Gesamtheit, bzw.  $\mu$  in der kanonischen Gesamtheit berechenbar sind.

Ein Hinweis liefern die Überlegungen aus Abschnitt 4.2.1. Sowohl für die klassische als auch die quantenmechanische kanonische Zustandssumme gilt

$$Z = \int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E} . \quad (4.2.10)$$

Andererseits ist in der mikrokanonischen Gesamtheit die Anzahl der Zustände mit Energie kleiner als  $E$  durch  $\Omega(E) = n(E)$  gegeben, wobei für sehr große Werte von  $N$  näherungsweise

$$\ln \Omega(E) = \ln n(E) \approx \ln g(E)$$

gesetzt werden kann. Wir hatten argumentiert, dass der wesentliche Beitrag zur kanonischen Zustandssumme von einem sehr kleinen Energiebereich um  $\bar{E}$  stammt, der durch die Bedingung der Stationarität von  $\ln w(E)$  bestimmt werden kann:

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} (\ln g(E) - \beta E) \right|_{E=\bar{E}} = \left. \frac{\partial}{\partial E} \ln g(E) \right|_{E=\bar{E}} - \beta = 0 , \quad (4.2.11)$$

oder

$$\beta \approx \left. \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) \right|_{E=\bar{E}} . \quad (4.2.12)$$

Diese Gleichung erlaubt es, auch in der mikrokanonischen Gesamtheit zur Energie  $E$  eine Größe  $\beta$  zu definieren, die für große Systeme (große Werte von  $N$ ) genau dem Parameter  $\beta$  entspricht, der in der kanonischen Verteilung zu dem Erwartungswert  $\langle H \rangle = E$  führt.

Dieselben Überlegungen lassen sich für die großkanonische Zustandssumme durchführen. Die Stationaritätsbedingung bezüglich der Teilchenzahl  $N$  in der Summe

$$Z_G = \sum_N Z_K(N) e^{\alpha N} \quad (4.2.13)$$

führt auf die Gleichung:

$$\left. \frac{\partial}{\partial N} (\ln Z_K(N) + \alpha N) \right|_{N=\bar{N}} = 0 , \quad (4.2.14)$$

bzw.

$$\alpha = - \left. \frac{\partial}{\partial N} \ln Z_K(N) \right|_{N=\bar{N}} . \quad (4.2.15)$$

Dies erlaubt die Berechnung von  $\alpha$  in der kanonischen Gesamtheit. Entsprechend führen die Stationaritätsbedingungen bezüglich der beiden Größen  $E$  und  $N$  in

$$Z_G = \sum_N \int_0^\infty dE g(E, N) e^{-\beta E + \alpha N} \quad (4.2.16)$$

auf die Gleichungen:

$$\left. \frac{\partial}{\partial N} \ln g(E, N) \right|_{N=N} + \alpha = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial}{\partial E} \ln g(E, N) \right|_{E=\bar{E}} - \beta = 0 . \quad (4.2.17)$$

Zusammenfassend erhalten wir somit folgende Möglichkeiten, die bisher behandelten thermodynamischen Größen in den einzelnen Gesamtheiten zu bestimmen:

#### 1. Mikrokanonische Gesamtheit:

Vorgegeben sind die Werte für die Energie  $E$  und die Teilchenzahl  $N$ . Daraus ist  $\Omega(E, N)$  zu berechnen, und wir erhalten die Temperatur bzw. das chemische Potential als Ableitungen:

$$\beta(E, N) = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, N) \quad (4.2.18)$$

$$\alpha(E, N) = - \frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega(E, N) . \quad (4.2.19)$$

#### 2. Kanonische Gesamtheit:

Vorgegeben ist  $\beta$  und die Teilchenzahl  $N$ . Der Erwartungswert der Energie und das chemische Potential lassen sich aus der kanonischen Zustandssumme berechnen:

$$\langle H \rangle(\beta, N) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K(\beta, N) \quad (4.2.20)$$

$$\alpha(\beta, N) = - \frac{\partial}{\partial N} \ln Z_K(\beta, N) . \quad (4.2.21)$$

Durch Umkehrung der ersten Gleichung erhält man  $\beta$  und  $\alpha$  als Funktion des Erwartungswertes der Energie und der Teilchenzahl:

$$\beta = \beta(\langle H \rangle, N) \quad \text{und} \quad \alpha = \alpha(\langle H \rangle, N) . \quad (4.2.22)$$

Für genügend große Systeme sind dies dieselben Beziehungen, die man auch in der mikrokanonischen Gesamtheit erhält, wenn man dort den Energieerwartungswert  $\langle H \rangle$  durch  $E$  ersetzt.

## 3. Großkanonische Gesamtheit:

Die Parameter in der Dichtverteilung sind  $\beta$  und  $\mu$ . Die Erwartungswerte von Energie und Teilchenzahl sind durch geeignete Ableitungen der großkanonischen Zustandssumme zu berechnen:

$$\langle H \rangle(\beta, \alpha) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G(\beta, \alpha) \quad (4.2.23)$$

$$\langle N \rangle(\beta, \alpha) = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_G(\beta, \alpha) \quad . \quad (4.2.24)$$

Wiederum erhält man durch Umkehrung die Relationen

$$\beta = \beta(\langle H \rangle, \langle N \rangle) \quad \text{und} \quad \alpha = \alpha(\langle H \rangle, \langle N \rangle) \quad , \quad (4.2.25)$$

und für genügend große Systeme stimmen diese mit den entsprechenden Relationen der anderen Gesamtheiten überein.

Benutzt man statt des Parameters  $\alpha$  das chemische Potential  $\mu = \alpha/\beta$ , so verlieren die Relationen ihre Symmetrie. Es gilt:

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G(\beta, \mu) = \langle H \rangle - \mu \langle N \rangle \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G(\beta, \mu) = \beta \langle N \rangle \quad ,$$

bzw.

$$\langle H \rangle = \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \ln Z_G \quad .$$

Die hier angedeuteten Beziehungen zwischen verschiedenen Gesamtheiten werden in Abschnitt 4.6 verallgemeinert.

## 4.3 Information und Entropie

### 4.3.1 Shannon'sche Information

Der Begriff „Entropie“ wurde 1865 von Clausius geprägt, der ihn in Analogie zur Energie für thermodynamische Systeme einführte. Boltzmann fand 1877 den Zusammenhang zwischen der Entropie und der Anzahl der Zustände eines mikroskopischen Systems. In der statistischen Mechanik wie auch in der Thermodynamik wird die Entropie oft als Maß für die „Unordnung“ eines Systems, oder auch die „Unkenntnis“ über das System, bezeichnet. Entropie fasst all das zusammen, was man bei der Beschreibung des Systems „vergisst“ bzw. „außer Acht lässt“. Diese vagen Aussagen sollen im Folgenden konkretisiert werden. Dazu untersuchen wir den Begriff der Information und zeigen, dass er für die Gleichgewichtszustände der statistischen Mechanik die Eigenschaften besitzt, die man von der Entropie erwartet. Im nächsten Abschnitt leiten wir dann die Äquivalenz zum thermodynamischen Entropiebegriff her.

Im Jahre 1948 begründete der amerikanische Mathematiker Claude Elwood Shannon die sogenannte Kommunikationstheorie, nachdem ihm die Quantifizierung

von „Information“ bzw. „Informationsfluss“ gelungen war. Von Shannon stammt auch der Begriff „Bit“ für eine Informationseinheit. Shannon war interessiert an Problemen der optimalen Informationsübertragung, so zum Beispiel an Fragen nach der geringsten Anzahl von ‘Bits’ die nötig sind, um eine bestimmte Information ohne Inhaltsverlust zu vermitteln. In diesem Zusammenhang entwickelte er eine Größe, die wir im Folgenden *Shannon’sche Information* bezeichnen.

Zunächst quantifizieren wir „Information“ dadurch, dass wir sie in Form von „Ja–Nein“-Antworten auf einen zuvor vereinbarten Satz von Fragen umformen. Diese Antworten können wir in Form von „0/1“-Einheiten kodieren, die *Bits* genannt werden. Eine solche Umformung ist immer möglich, z.B. lässt sich jeder geschriebene Text kodieren, indem man die Buchstaben durch ihren Standard ASCII-Code ersetzt. Allerdings ergibt diese Umformung eines Prosatextes im Allgemeinen nicht die kürzeste Folge von Bits, in der eine Information übermittelt werden kann.

Als Beispiel für die weiteren Überlegungen betrachten wir zunächst die Position einer Figur auf einem  $(8 \times 8)$  Schachbrett. Die Information über das gesuchte Feld lässt sich immer in 6 Bits speichern, das ist die binäre Form einer Zahl zwischen 1 und 64. Im Wesentlichen geben die 6 Bits Antworten auf die Folge von Fragen:

1. Befindet sich die Figur im oberen Teil des Quadranten ?
2. Befindet sich die Figur im rechten Teil des verbleibenden Gebietes ?
3. Befindet sich die Figur im oberen Teil des verbleibenden Quadranten ?
- ⋮

Die Antwort auf jede Frage halbiert gerade die Anzahl der verbleibenden Möglichkeiten. Ganz allgemein erkennen wir, dass bei  $N$  gleich wahrscheinlichen Möglichkeiten die minimale Anzahl von Bits zur Speicherung der Information durch  $\log_2 N$  gegeben ist. Ist  $N$  keine Potenz von 2, so ist in der Praxis entsprechend aufzurunden; als Maß für den Gehalt an Information muss diese Größe jedoch nicht notwendigerweise ganzzahlig sein.

Wir betrachten im Folgenden einen beliebigen diskreten Ereignisraum  $\Omega$ . Dies kann die Basis eines Hilbertraums von Zuständen sein oder auch die möglichen Positionen auf einem Schachbrett. In der Kommunikationstheorie wird Information durch Signale übertragen, daher ist dort  $\Omega$  die Menge aller möglichen sinnvollen Folgen von Signalen zur Übertragung von Information. Auf diesem Ereignisraum ist ein Wahrscheinlichkeitsmaß  $w$  definiert, d.h., jedes Ereignis (jeder mikroskopische Zustand, bzw. jede Signalfolge) tritt mit Wahrscheinlichkeit  $w_i$  auf.

Wir geben zunächst einen Algorithmus an, der auch bei Nicht-Gleichverteilung die Anzahl der Antworten minimiert, die nötig sind, um den mikroskopischen Zustand zu kennen. Ausgangspunkt ist die Menge aller möglichen Zustände  $\Omega$  und die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\{w_i\}$ . Wir teilen zunächst  $\Omega$  in zwei disjunkte Teilmengen  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  auf, sodass

$$\sum_{i \in \Omega_1} w_i = \sum_{i \in \Omega_2} w_i = \frac{1}{2} \quad .$$

Die erste Ja/Nein-Frage lautet dann: „Ist der Zustand in  $\Omega_1$ ?“. Die Beantwortung dieser Frage führt auf eine neue Zustandsmenge, nämlich  $\Omega_1$  bzw.  $\Omega_2$ , in welchem sich der Zustand nun mit Bestimmtheit befindet. Reduziert auf dieses Teilsystem müssen die Gewichte  $w_i$  mit einem Faktor 2 multipliziert werden, um wieder zu einer Wahrscheinlichkeitsverteilung zu werden. Nun spalten wir die erhaltene Menge  $\Omega_i$  wiederum in zwei Hälften auf, sodass die Summe der Wahrscheinlichkeiten in jeder Hälfte gerade  $1/2$  ist und stellen wieder eine entsprechende Ja/Nein-Frage. Dieser Vorgang bricht ab, wenn das verbleibende System nur noch aus einem Zustand besteht. Da sich nach jeder Antwort die Wahrscheinlichkeit für den gesuchten Zustand verdoppelt, endet das Verfahren nach

$$S_i = -\log_2 w_i \quad (4.3.1)$$

Schritten. Die Größe  $S_i$  ist somit ein Maß für unsere „Unkenntnis“ vor Erhalt der Information, bzw. für die Zunahme an Kenntnis durch den Erhalt der Information. Oft benutzt man nicht den binären Logarithmus als Informationsmaß sondern den natürlichen Logarithmus, der sich nur in einem irrelevanten Faktor unterscheidet. Als *Informationswert* (*Überraschungswert*, *Neuigkeitswert*) bei Empfang der Information über den Zustand  $i$  definieren wir  $I(i) = -\ln w_i$ .

Offenbar gilt:

- $I(i) \geq 0$ : Eine (vernünftige) Information erhöht unsere Kenntnis.
- $I(i) = 0$  nur für  $w_i = 1$ : Bei einem gesicherten Zustand ist die Information über sein Vorliegen keine Zunahme der Kenntnis. In der Kommunikationstheorie bedeutet dies, dass ein Signal, zum dem keine Alternative existiert, keine Information enthält.
- Der Informationswert einer Kette von  $n$  statistisch unabhängigen Zeichen ist

$$I(i_1, \dots, i_n) = \sum_{i=1}^n I(i_k) \quad , \quad (4.3.2)$$

d.h., die Anzahl von Bits zur Abspeicherung unabhängiger Informationen addieren sich.

Um ein Maß für die mittlere Unkenntnis über das System zu erhalten, bilden wir von der Größe  $I_i$  den Erwartungswert:

$$\sigma(\{w_i\}) = \langle I_i \rangle = -\sum_i w_i \ln w_i \quad . \quad (4.3.3)$$

$\sigma$  heißt *Shannon'sche Information* oder auch *Shannon-Information*.

Bemerkungen:

- Es ist  $\sigma \geq 0$ , und  $\sigma = 0$  nur wenn  $w_i = \delta_{ii_0}$ . Unsere Kenntnis von Makro- zu Mikrosystem nimmt also nicht zu, wenn sich das Mikrosystem mit Sicherheit in einem bestimmten uns bekannten Zustand befindet.

- Die Funktion  $f(x) = -x \ln x$  ist konvex (von oben, superlinear), d.h.

$$f(\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} x_{\alpha}) \geq \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} f(x_{\alpha}) \quad \text{für } 0 \leq \mu_{\alpha} \leq 1, \quad \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} = 1 .$$

Außerdem ist  $f(0) = 0 = f(1)$ , d.h., sehr seltene Signale und sehr häufige Signale tragen beide wenig zur mittleren Information bei. Sehr unwahrscheinliche Signale tragen im Mittel wenig bei, gerade weil sie so selten sind, und sehr häufige Signale, weil ihr Informationsgehalt gering ist.

- In der Definition von  $\sigma$  ist keine Bewertung der Information (etwa erfreulich – unerfreulich oder nützlich – unnützlich) enthalten.
- Ist  $\{w_i\}$  die Wahrscheinlichkeitsverteilung zu einem gemischten Zustand, beschrieben durch die Dichtematrix  $\rho = \sum_i w_i |i\rangle\langle i|$ , dann ist

$$\sigma(\rho) = - \sum_i w_i \ln w_i = - \text{Sp } \rho \ln \rho \quad (4.3.4)$$

gerade die mittlere Information, die man erhielte, wenn man den Mikrozustand des Systems määße. Bis auf den Faktor zwischen dem natürlichen und dem binären Logarithmus ist  $\sigma(\rho)$  die mittlere benötigte Anzahl von Antworten auf Ja/Nein-Fragen, um aus der allgemeinen Kenntnis des Systems — d.h. der Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\{w_i\}$ , die den Makrozustand charakterisiert — den konkret vorliegenden Mikrozustand zu erfragen. Da für einen makroskopischen Beobachter nur die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\{w_i\}$  bekannt ist, z.B. durch die Vorgabe von makroskopischen Beobachtungswerten, ist  $\sigma$  ein Maß für die Unkenntnis des Mikrozustandes.

- Die Information einer kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w(x)$  ist unendlich. Mit  $w_i = w(x_i)\Delta\tau$  ist nämlich

$$\begin{aligned} \sigma &= - \sum_i w_i \ln w_i = - \sum_i w(x_i)\Delta\tau \ln[w(x_i)\Delta\tau] \\ &\rightarrow - \int dx w(x) \ln w(x) - \ln \Delta\tau \rightarrow \infty \quad \text{für } \Delta\tau \rightarrow 0 . \end{aligned}$$

Das gilt beispielsweise für die klassische statistische Mechanik. Erst die Quantenmechanik liefert eine natürliche Beschränkung der Messgenauigkeit  $\Delta\tau \approx h^{3N}$ . Auf eine mögliche Definition von Entropie in der klassischen Physik kommen wir in Abschnitt 4.3.5 noch zu sprechen.

### 4.3.2 Information und Korrelation

Wir betrachten nun eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w_{ij}$  zu zwei Merkmalen (1) und (2). Wir definieren wieder (vgl. Abschnitt 3.2.2 (Gl. 3.2.7)) die bedingte Wahrscheinlichkeit  $w_{i|j}^{(2)}$  durch die Gleichung

$$w_{ij} = w_{j|i}^{(2)} w_i^{(1)} ,$$

wobei  $w_i^{(1)} = \sum_j w_{ij}$  die verkürzte Wahrscheinlichkeit für das Merkmal (1) ist. Die bedingte Wahrscheinlichkeit ist somit eine effektive Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Ereignisses  $j$  für Merkmal (2), unter der Voraussetzung, dass das Ereignis  $i$  für Merkmal (1) bekannt ist. Hängt die bedingte Wahrscheinlichkeit  $w_{j|i}^{(2)}$  von Merkmal (1) ab, so gibt es Korrelationen zwischen den Merkmalen. Wir wollen nun untersuchen, inwieweit diese Korrelationen die Shannon–Information für die beiden Merkmale beeinflusst.

Für die Shannon–Information zu  $w_{ij}$  finden wir

$$\begin{aligned} \sigma^{(1,2)} &= - \sum_{i,j} w_{ij} \ln w_{ij} = - \sum_{i,j} w_{j|i}^{(2)} w_i^{(1)} \ln(w_{j|i}^{(2)} w_i^{(1)}) \\ &= - \sum_{i,j} w_{j|i}^{(2)} w_i^{(1)} \ln w_i^{(1)} - \sum_i w_i^{(1)} \sum_j w_{j|i}^{(2)} \ln w_{j|i}^{(2)} \\ &= - \sum_i w_i^{(1)} \ln w_i^{(1)} - \sum_i w_i^{(1)} \sigma_{|i}^{(2)} = \sigma^{(1)} + \sigma_{2|1}^{(2)} . \quad (4.3.5) \end{aligned}$$

Hierbei ist

- $\sigma^{(1)}$  die Shannonsche Information des Merkmals (1),
- $\sigma_{|i}^{(2)}$  die bedingte Shannon’sche Information des Merkmals (2), wenn der Wert  $i$  des Merkmals (1) bekannt ist und
- $\sigma_{2|1}^{(2)}$  die mittlere bedingte Shannon’sche Information (gemittelt über die Werte  $i$  von Merkmal (1)).

Bei statistischer Unabhängigkeit ist  $w_{j|i}^{(2)} = w_j^{(2)}$  und  $\sigma_{2|1}^{(2)} = \sigma^{(2)}$ . In diesem Fall ist also  $\sigma^{(1,2)} = \sigma^{(1)} + \sigma^{(2)}$ , wie zu erwarten.

Umgekehrt ist bei strikter Kopplung, wenn (2) durch (1) völlig bestimmt ist,

$$w_{j|i}^{(2)} = \delta_{j \alpha(i)} \quad \text{und} \quad \sigma_{2|1}^{(2)} = 0 \quad , \quad \text{also} \quad \sigma^{(1,2)} = \sigma^{(1)} \quad .$$

Die hier beschriebene Situation mit zwei Merkmalen hat mehrere Deutungen:

- Zusammensetzung eines Systems aus zwei Teilsystemen (1) und (2):  
Diese Deutung ist für die statistische Mechanik besonders wichtig.  $\sigma^{(1,2)}$  ist die Shannon–Information für das Gesamtsystem, und  $\sigma^{(1)}$  bzw.  $\sigma^{(2)}$  sind jeweils die Informationen über die Teilsysteme. Die bedingten mittleren Shannon–Informationen enthalten die Information über Korrelationen zwischen den beiden Systemen.
- Verfeinerung der Messung eines groben Merkmals (1) durch zusätzliche Messung eines feineren Merkmals (2):  
In diesem Fall sollte  $\sigma^{(1,2)} = \sigma^{(2)}$  sein, d.h., die Gesamtinformation steckt in der Messung (2). Außerdem gilt  $\sigma_{1|2}^{(1)} = 0$  (bei Kenntnis von Merkmal (2) ist auch Merkmal (1) bekannt), und  $\sigma_{2|1}^{(2)} = \sigma^{(2)} - \sigma^{(1)}$  ist gerade die Informationszunahme durch die Verfeinerung der Messung.

- Signalübertragung:

(1) entspricht Signalen am Eingang, (2) Signalen am Ausgang eines Übertragungskanal. Angestrebt wird hier  $\sigma_{1|2}^{(1)} = 0$ , d.h. bei Kenntnis des Ausgangssignals ist das Eingangssignal vollständig bekannt.

Indem wir die Rollen von (1) und (2) vertauschen, erhalten wir

$$\sigma^{(1,2)} = \sigma^{(1)} + \sigma_{2|1}^{(2)} = \sigma^{(2)} + \sigma_{1|2}^{(1)} . \quad (4.3.6)$$

Wir definieren die *Transinformation*  $r$  (ein Begriff aus der Signaltheorie):

$$r := \sigma^{(1)} - \sigma_{1|2}^{(1)} = \sigma^{(2)} - \sigma_{2|1}^{(2)} . \quad (4.3.7)$$

Mit (4.3.6) erhalten wir für  $r$  auch die Beziehungen:

$$r = \sigma^{(1,2)} - \sigma_{1|2}^{(1)} - \sigma_{2|1}^{(2)} = \sigma^{(1)} + \sigma^{(2)} - \sigma^{(1,2)} . \quad (4.3.8)$$

Wir behaupten nun  $r \geq 0$ . Das ist plausibel, denn es bedeutet, dass sich bei Kenntnis des Merkmals (2) das Wissen über Merkmal (1) nicht vermindern kann, bzw. dass die Summe der Shannon-Informationen für die Systeme (1) und (2) größer ist als die Shannon-Information für das Gesamtsystem. Der Beweis der Behauptung folgt aus der Konvexität von  $f(x) = -x \ln x$ :

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)} &= \sum_i f(w_i^{(1)}) = \sum_i f\left(\sum_j w_j^{(2)} w_{i|j}^{(1)}\right) \\ &\geq \sum_i \left( \sum_j w_j^{(2)} f(w_{i|j}^{(1)}) \right) \\ &= \sum_j w_j^{(2)} \sum_i f(w_{i|j}^{(1)}) = \sum_j w_j^{(2)} \sigma_{|j}^{(1)} = \sigma_{1|2}^{(1)} . \end{aligned}$$

Für die Extremfälle gilt:

- Statistische Unabhängigkeit :  $r = 0$  minimal,

$$\sigma^{(1)} = \sigma_{1|2}^{(1)} , \quad \sigma^{(2)} = \sigma_{2|1}^{(2)} , \quad \sigma^{(1,2)} = \sigma^{(1)} + \sigma^{(2)} ;$$

- Strikte Kopplung :  $r = \sigma^{(1)} = \sigma^{(2)}$  maximal,

$$\sigma_{1|2}^{(1)} = \sigma_{2|1}^{(2)} = 0 , \quad \sigma^{(1,2)} = \sigma^{(1)} = \sigma^{(2)} .$$

### 4.3.3 Extremaleigenschaften der Gleichgewichtsverteilungen

Wir berechnen nun die Shannon-Information für die drei bisher diskutierten Gleichgewichtsverteilungen in der statistischen Mechanik und erhalten:

1. Für die mikrokanonische Gesamtheit

$$\rho_{\text{MK}} = \frac{1}{\Omega(E)} \hat{\delta}_{\Delta}(E - \hat{H}) \quad \Longrightarrow \quad \sigma_{\text{MK}} = \ln \Omega(E) . \quad (4.3.9)$$

Hierbei ist  $\Omega(E)$  die Gesamtzahl der Zustände in dem vorgegebenen kleinen Energieintervall und  $1/\Omega(E)$  die gleichverteilte Wahrscheinlichkeit eines jeden solchen Zustandes.

2. Für die kanonische Gesamtheit

$$\begin{aligned} \rho_{\text{K}} &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \\ \Longrightarrow \sigma_{\text{K}} &= -\text{Sp } \rho_{\text{K}} \ln \rho_{\text{K}} = \ln Z + \beta E , \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

(hierbei ist  $E = \langle \hat{H} \rangle_{\rho_{\text{K}}}$ ), also

$$-\ln Z = \frac{1}{kT} (E - kT \sigma_{\text{K}}) . \quad (4.3.11)$$

3. Für die großkanonische Gesamtheit

$$\begin{aligned} \rho_{\text{GK}} &= \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \\ \Longrightarrow \sigma_{\text{GK}} &= \ln Z_G + \beta E - \beta \mu N , \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

(wiederum ist  $E = \langle \hat{H} \rangle_{\rho_{\text{GK}}}$ ,  $N = \langle \hat{N} \rangle_{\rho_{\text{GK}}}$ ), also

$$-\ln Z_G = \frac{1}{kT} (E - kT \sigma_{\text{GK}} - \mu N) . \quad (4.3.13)$$

Für makroskopische Systeme sind in den Fällen 2) und 3) die Schwankungen von  $\hat{H}$  und/oder  $\hat{N}$  sehr klein, und für

$$E = \langle \hat{H} \rangle_{\rho_{\text{K}}} = \langle \hat{H} \rangle_{\rho_{\text{GK}}} \quad \text{und} \quad N = \langle \hat{N} \rangle_{\rho_{\text{GK}}}$$

muss bis auf Terme, die für große  $N$  vernachlässigbar sind, gelten:

$$\sigma_{\text{MK}} = \sigma_{\text{K}} = \sigma_{\text{GK}} . \quad (4.3.14)$$

Es zeigt sich nun, dass diese drei Gleichgewichtsverteilungen unter den sie jeweils definierenden Nebenbedingungen die größtmögliche Shannon-Information haben. Genauer gesagt:

1. Von allen Makrozuständen  $\rho$ , bei denen die Energie der Mikrozustände auf das Intervall  $[E - \Delta, E]$  eingeschränkt ist, hat die mikrokanonische Verteilung die größtmögliche Shannon'sche Information, also  $\sigma\{\rho\} \leq \sigma_{\text{MK}}$ .
2. Für alle Verteilungen  $\rho$  mit vorgegebener Teilchenzahl  $N$  und vorgegebenem Erwartungswert  $E = \langle \hat{H} \rangle_{\rho}$  der Energie gilt  $\sigma\{\rho\} \leq \sigma_{\text{K}}$ .

3. Für alle Verteilungen  $\rho$  mit vorgegebenen Erwartungswerten  $N = \langle \hat{N} \rangle_\rho$  und  $E = \langle \hat{H} \rangle_\rho$  gilt  $\sigma\{\rho\} \leq \sigma_{\text{GK}}$ .

Wir geben zwei Beweise für diese fundamentalen Aussagen. Der erste Beweis folgt aus der für beliebige Dichtematrizen  $\rho$  und  $\rho'$  geltenden Ungleichung

$$\text{Sp} (\rho \ln \rho' - \rho \ln \rho) \leq 0 \quad , \quad (4.3.15)$$

indem wir jeweils für  $\rho'$  die bekannten Verteilungen  $\rho' = \rho_{\text{MK}}$ ,  $\rho' = \rho_{\text{K}}$  und  $\rho' = \rho_{\text{GK}}$  einsetzen und die Beziehung (4.3.11) bzw. (4.3.13) benutzen.

Zum Beweis der Ungleichung benutzen wir die vollständigen Sätze von Eigenzuständen  $\{|i\rangle\}$ ,  $\{|i'\rangle\}$  zu  $\rho$  bzw.  $\rho'$ :

$$\begin{aligned} \text{Sp} (\rho \ln \rho' - \rho \ln \rho) &= \sum_{i,i'} \langle i|\rho|i'\rangle \langle i'|\ln \rho' - \ln \rho|i\rangle = \sum_{i,i'} |\langle i|i'\rangle|^2 p_i \ln \frac{p'_i}{p_i} \\ &\leq \sum_{i,i'} |\langle i|i'\rangle|^2 p_i \left(\frac{p'_i}{p_i} - 1\right) = \sum_{i,i'} |\langle i|i'\rangle|^2 (p'_i - p_i) = 0 \quad . \end{aligned}$$

Das Gleichheitszeichen gilt offensichtlich, wenn  $\rho$  und  $\rho'$  ähnlich sind, d.h. durch eine unitäre Transformation ineinander überführt werden können.

Der zweite Beweis ergibt sich, indem wir in  $\sigma = -\sum_i w_i \ln w_i$  die Wahrscheinlichkeiten  $w_i$  unter den Nebenbedingungen

1. Mikrokanonisch:  $\sum_i w_i = 1 \quad ,$
2. Kanonisch:  $\sum_i w_i = 1 \quad , \quad \sum_i w_i E_i = E \quad ,$
3. Großkanonisch:  $\sum_i w_i = 1 \quad , \quad \sum_i w_i E_i = E \quad , \quad \sum_i w_i N_i = N$

variieren, um stationäre Punkte aufzusuchen. Mit der bekannten Methode der Lagrange'schen Parameter findet man:

1.  $\delta\{-\sum_i w_i \ln w_i + \lambda \sum_i w_i\} = 0$   
 $\implies -\ln w_i - 1 + \lambda = 0 \quad \implies w_i = e^{\lambda - 1} = \frac{1}{\Omega}$
2.  $\delta\{-\sum_i w_i \ln w_i + \lambda \sum_i w_i - \beta \sum_i w_i E_i\} = 0$   
 $\implies -\ln w_i - 1 + \lambda - \beta E_i = 0 \quad \implies w_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$
3.  $\delta\{-\sum_i w_i \ln w_i + \lambda \sum_i w_i - \beta \sum_i w_i E_i + \alpha \sum_i w_i N_i\} = 0$   
 $\implies -\ln w_i - 1 + \lambda - \beta E_i + \alpha N_i = 0 \quad \implies w_i = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta E_i + \alpha N_i} \quad .$

Die Lagrange'schen Parameter  $\beta$  bzw.  $\alpha$  sind aus den Nebenbedingungen für die Erwartungswerte zu bestimmen.

Die so gefundenen stationären Punkte sind wegen

$$\delta^2 \sigma = - \sum_i \frac{(\delta w_i)^2}{w_i} < 0 \quad (4.3.16)$$

wirklich Maxima.

Damit haben wir eine dritte (unabhängige) Begründung für die Boltzmann-Faktoren gefunden: Sie bilden bei den jeweils vorgegebenen Rahmenbedingungen die Verteilungsfunktion mit der größtmöglichen Entropie. Ausgehend von diesem Ergebnis lässt sich die statistische Mechanik auch auf einem Variationsprinzip aufbauen.

#### 4.3.4 Entropie für Systeme im globalen und im lokalen Gleichgewichtszustand

Es läge nahe, die Shannon'sche Information  $\sigma$  direkt mit der Entropie zu identifizieren. Das ist aber nicht möglich, denn mit

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} = U(t) \rho(0) U^{-1}(t)$$

gilt auch

$$\rho(t) \ln \rho(t) = U(t) [\rho(0) \ln \rho(0)] U^{-1}(t) \quad (4.3.17)$$

und damit

$$\sigma(t) = -\text{Sp } U(t) [\rho(0) \ln \rho(0)] U^{-1}(t) = -\text{Sp } [\rho(0) \ln \rho(0)] = \sigma(0) \quad (4.3.18)$$

$\sigma$  ändert sich also nicht mit der Zeit. Dies liegt daran, dass die Zeitentwicklung völlig deterministisch ist, und so unsere Kenntnis über ein System aufgrund der Zeitentwicklung nicht abnehmen kann. Andererseits erwartet man von der Entropie ein zeitliches Anwachsen.

Es sollte an dieser Stelle betont werden, dass wir in diesem Abschnitt immer ein abgeschlossenes Gesamtsystem betrachten. Ändert man die Rahmenbedingungen eines Teilsystems, z.B. durch Ankopplung an eine neue Umgebung, so ist weder die Zeitentwicklung in diesem Teilsystem deterministisch — also Gl. (4.3.17) anwendbar —, noch muss nach den Gesetzen der Thermodynamik die Entropie in diesem Teilsystem zunehmen. Der Kontakt mit einer kälteren Umgebung wird z.B. im Allgemeinen für das Teilsystem zu einer Verringerung der Entropie führen, nicht jedoch für das Gesamtsystem.

Beschreibt  $\rho$  einen *Gleichgewichtszustand*, so spricht allerdings alles für eine Identifizierung von  $\sigma(\rho)$  mit der Entropie:

$$S = k\sigma\{\rho\} = -k \text{Sp } \rho \ln \rho \quad (4.3.19)$$

In einem abgeschlossenen Verband von Teilsystemen, welcher sich in einem globalen Gleichgewichtszustand befindet, ist diese Definition auch für die Zustände der „offenen“ Teilsysteme sinnvoll. Dies lässt sich folgendermaßen einsehen.

Sei  $\rho$  der Zustand des Gesamtsystems  $\Sigma$  und seien  $\rho^{(i)}$  die Verkürzungen von  $\rho$  auf die  $n$  Teilsysteme  $\Sigma^{(i)}$ . Dann gilt

$$\sigma\{\rho\} \leq \sum_i \sigma\{\rho^{(i)}\} . \quad (4.3.20)$$

Der Beweis für zwei Teilsysteme folgt direkt aus Ungleichung (4.3.15) mit  $\rho' = \rho^{(1)} \otimes \rho^{(2)}$ . Die Verallgemeinerung auf beliebig viele Teilsysteme erhält man durch Induktion. Eine Ungleichheit liegt vor, wenn Information über Korrelationen außer Acht gelassen wird, d.h. wenn man die Entropien für jedes Teilsystem ohne Rücksicht auf die anderen Teilsysteme bestimmt.<sup>1</sup>

Andererseits haben wir im letzten Abschnitt gezeigt, dass bei festen Rahmenbedingungen der Gleichgewichtszustand unter allen möglichen Zuständen die größte Entropie hat. Postulieren wir diese Eigenschaft auch für den Gleichgewichtszustand eines Systems, bei dem sich die Zwangsbedingungen auf Teilsysteme beziehen, so gilt für einen globalen Gleichgewichtszustand das Gleichheitszeichen in (4.3.20), und die Verteilung ist durch das Tensorprodukt der Einzelverteilungen gegeben:

$$\rho = \rho_I^{(1)} \otimes \rho_I^{(2)} \otimes \dots \otimes \rho_I^{(n)} \quad \text{mit } I = \text{MK oder K oder GK} .$$

Wir wollen nun untersuchen, wie Entropie für Systeme definiert werden kann, die sich nicht in einem globalen Gleichgewichtszustand befinden, aber näherungsweise als ein Verband von Systemen im lokalen Gleichgewicht aufgefasst werden können. Dies wird den 2. Hauptsatz – die Zunahme der Entropie mit der Zeitentwicklung – plausibel erscheinen lassen, stellt aber keinen Beweis dar.

Für ein System  $\Sigma$  im *lokalen Gleichgewichtszustand* definieren wir die Entropie durch Zerlegung in Gleichgewichtssysteme  $\Sigma^{(i)}$  wie folgt:

$$S = k \sum_{i=1}^n \sigma^{(i)} \quad k : \text{Boltzmann-Konstante} , \quad (4.3.21)$$

wobei  $k\sigma^{(i)}$  die Entropie des Gleichgewichtssystems  $(i)$  ist.

Durch diese Definition wird auch einem System im lokalen Gleichgewicht ein Produkt von Gleichgewichtsverteilungen

$$\tilde{\rho} = \rho_I^{(1)} \otimes \rho_I^{(2)} \otimes \dots \otimes \rho_I^{(n)} \quad \text{mit } I = \text{MK oder K oder GK}$$

zugeschrieben. Während für einen globalen Gleichgewichtszustand diese Faktorisierung der Verteilung jedoch aus der maximalen Entropie gefolgert werden konnte, ist  $\tilde{\rho}$  für einen lokalen Gleichgewichtszustand eine (aus  $\rho$  bestimmbare) „effektive“ Verteilung zur Bestimmung der Entropie. Hierbei kann natürlich jedes  $\Sigma^{(i)}$  seinen eigenen Wert von  $\beta$  und  $\mu$  haben. Aus der Definition folgt sofort:

<sup>1</sup>Indem man für  $\rho$  einen reinen Zustand wählt, sieht man, dass in Quantensystemen sogar  $\sigma\{\rho\} \leq \sigma\{\rho^{(i)}\}$  möglich ist. Für ein makroskopisches System in einem genügend gemischtem Zustand wird allerdings die Information eines Teilsystems immer kleiner als die des Gesamtsystems sein.

- Im (globalen) Gleichgewichtszustand ist die Entropie eines abgeschlossenen Systems größer als in jedem lokalen Gleichgewichtszustand.
- Im globalen Gleichgewichtszustand haben  $\beta$  und  $\mu$  im ganzen System einheitliche Werte.

Die monotone zeitliche Zunahme der Entropie kann man sich auf folgende Weise plausibel machen:

Sei  $\rho$  wiederum der Zustand von  $\Sigma$  und seien  $\rho^{(i)}$  die Verkürzungen von  $\rho$  auf die  $n$  Teilsysteme  $\Sigma^{(i)}$ . Dann folgt wieder nach Gl. (4.3.20)

$$\sigma\{\rho\} \leq \sum_i \sigma\{\rho^{(i)}\} = \sigma\{\tilde{\rho}\} . \quad (4.3.22)$$

Es sei nun zur Zeit  $t_0$

$$\begin{aligned} \rho(t_0) &= \rho_I^{(1)}(t_0) \otimes \dots \otimes \rho_I^{(n)}(t_0) , \\ \sigma\{\rho(t_0)\} &= \sum_i \sigma\{\rho_I^{(i)}(t_0)\} = \sum_i \sigma^{(i)}(t_0) = \frac{1}{k} S(t_0) , \end{aligned}$$

zur Zeit  $t > t_0$  ist dann

$$\frac{1}{k} S(t_0) = \sigma\{\rho(t_0)\} = \sigma\{\rho(t)\} \leq \sum_i \sigma\{\rho^{(i)}(t)\} = \frac{1}{k} S(t) , \quad (4.3.23)$$

da  $\rho(t)$  im Allgemeinen kein Produkt von Gleichgewichtszuständen mehr sein wird. Die Entropie nimmt also deshalb zu, weil man zu jeder Zeit erneut das makroskopische System durch ein Produkt von Gleichgewichtssystemen beschreibt. Hierdurch verzichtet man auf die ohnehin unzugängliche Information über die Korrelationen der Mikrozustände der Teilsysteme, die sich im Prinzip aus der Kenntnis des Anfangszustandes gewinnen ließe.

Es sollte nochmals betont werden, dass diese Argumente zwar den 2. Hauptsatz der Thermodynamik plausibel erscheinen lassen, jedoch keinen Beweis darstellen. Die Zunahme der Entropie kann nicht allein auf dem subjektiven Element des „Vergessens“ bzw. „Außerachtlassens“ von Korrelationen beruhen.

### 4.3.5 Entropie in der klassischen statistischen Mechanik

Wir haben im letzten Kapitel gesehen, dass die Shannon'sche Information in der angegebenen Form nicht für klassische Systeme als Entropie zu interpretieren ist. Dies liegt wieder einmal daran, dass sich die Zustände eines klassischen Systems nicht abzählen lassen, sondern ein Kontinuum bilden. Der Informationszuwachs von einem Kontinuum von Möglichkeiten zu einem bestimmten Punkt ist unendlich: Zur exakten Kodierung eines Punktes in einem Kontinuum, z.B. einer reellen Zahl, benötigt man unendlich viele Bits.

Andererseits ist eine Dichteverteilung  $\rho(q, p)$  auf einem Phasenraum zu einem reinen Zustand, d.h. zu einem Punkt im Phasenraum, immer eine Idealisierung.

Praktisch führt jede Form von Messungenauigkeit zu einer Verteilung, die auf einem Gebiet vom Maß  $\neq 0$  nicht verschwindet. Der Ansatz

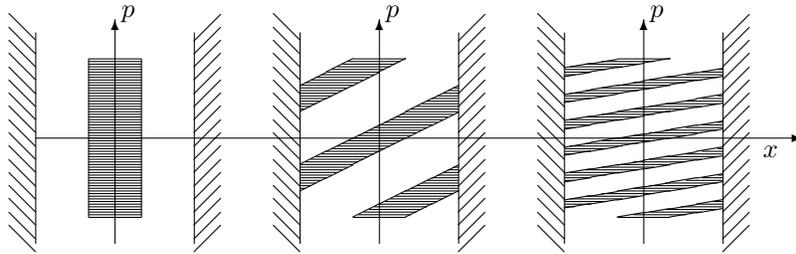
$$S[\rho] = -k \frac{1}{N!h^{3N}} \int_P dq dp \rho(q, p) \ln \rho(q, p) \quad (4.3.24)$$

für die Entropie zu einer Dichteverteilung auf einem  $N$ -Teilchen-Phasenraum erscheint daher sinnvoll. Die Normierung von  $\rho$  ist durch das Maß bestimmt (siehe Gl. (4.1.19)):

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int_P dq dp \rho(q, p) = 1 \quad .$$

Es wird kaum erstaunen, dass für eine Gaußverteilte Dichtefunktion der Wert  $S = 0$  dann angenommen wird, wenn das Produkt der Varianzen  $\Delta x \Delta p$  von der Größenordnung der Planck'schen Konstanten  $\hbar$  wird. Für engere Lokalisierungen, obwohl klassisch möglich, wird die Entropie negativ, was wiederum die Grenzen der klassischen Beschreibung aufzeigt. Eng damit verbunden ist, dass sich die Entropie um eine additive Konstante ändert, wenn man im Phasenraum eine Skalentransformation durchführt, da sich die Dichteverteilung mittransformiert (3.1.1).

Der Satz von Liouville — das Phasenraumvolumen bleibt bei einer Hamilton'schen Dynamik konstant — hat zur Folge, dass sich die Entropie (4.3.24) zeitlich nicht ändert, auch wenn  $\rho$  nicht zu einer Gleichgewichtsverteilung gehört. Ähnlich wie schon im quantenmechanischen Fall ist die Definition (4.3.24) somit nur für Gleichgewichtszustände sinnvoll.



**Abb. 4.1:** Ein anschauliches Beispiel für die Zunahme der Entropie für ein freies Teilchen in einem eindimensionalen Kasten: Das Phasenraumvolumen einer Dichteverteilung, die zunächst räumlich auf ein kleines Intervall konzentriert ist (a), bleibt während der zeitlichen Entwicklung konstant, „kippt“ jedoch aufgrund der Bewegung der Teilchen und wird an den Wänden reflektiert (b). Nach genügend langer Zeit füllt es den makroskopisch zugänglichen Phasenraum gleichmäßig aus, ohne jedoch mikroskopisch sein Volumen vergrößert zu haben (c).

Eine genauere Analyse der zeitlichen Entwicklung von Nichtgleichgewichtsverteilungen zeigt jedoch, in welchem Sinne nach genügend langer Zeit eine Ausschöpfung des zugänglichen Phasenraums erreicht wird, bzw. in welchem Sinne man von

einer Entropiezunahme sprechen kann. Wir betrachten als Beispiel ein ideales Gas in einem 1-dimensionalen Kasten, wobei die Anfangsverteilung im Ortsraum eine Gleichverteilung innerhalb eines Intervalls  $\Delta x_0$  und im Impulsraum eine Gleichverteilung im Bereich  $[-p, p]$  sein soll (siehe Abb. 4.1a). Die Dynamik der freien Bewegung bewirkt ein „Kippen“ der anfänglichen Verteilung im Phasenraum: Entsprechend ihrem Impuls bewegen sich die Teilchen nach rechts bzw. links. Die Reflektion eines Teilchens an der Wand des Behälters bewirkt eine Umkehr des Impulses (Abb. 4.1b). Nach genügend langer Zeit und genügend häufigen Reflektionen der schnelleren Teilchen an der Wand ergibt sich das Bild von Abb. 4.1c. Das Phasenraumvolumen ist zwar entsprechend dem Satz von Liouville konstant geblieben, hat sich jedoch in sehr dünnen Fäden über das gesamte mit den Erhaltungsgrößen verträgliche Phasenraumvolumen verteilt. Eine oberflächliche Beobachtung wird eine Gleichverteilung im erlaubten Phasenraum feststellen. Diese entspricht dem neuen Gleichgewichtszustand, gehört allerdings zu einer Dichtverteilung mit einer höheren Entropie.

Für realistischere Systeme als einem eindimensionalen idealen Gas kann man sich die zeitliche Entwicklung einer Verteilung im Phasenraum ähnlich vorstellen, allerdings weniger geordnet. Nach entsprechend langer Zeit wird sich jede Anfangsverteilung in feinen Schlieren bzw. Fäden über das gesamte zugängliche Phasenraumvolumen verteilt und damit effektiv zu einer neuen Verteilung mit einer größeren Entropie entwickelt haben. Das Wiederkehrtheorem (siehe Abschnitt 3.3), nachdem jeder Punkt im Laufe der zeitlichen Entwicklung jedem anderen erreichbaren Punkt im Phasenraum beliebig nahe kommt, unterstützt diese Vorstellung: Nach gewisser Zeit wird ein „Aufblasen“ jedes Punktes innerhalb des Verteilungsgebietes um ein beliebig kleines  $\Delta$  das gesamte Phasenraumvolumen ausfüllen.

Die hier gegebene qualitative Interpretation der Entropiezunahme in klassischen statistischen Systemen lässt sich exakter formulieren, wenn man eine obere Messgenauigkeit  $\Delta$  im Phasenraum annimmt. Zu jeder Dichtverteilung  $\rho$  definieren wir eine mit einer Gaußverteilung „verschmierte“ bzw. „aufgeblasene“ Dichteverteilung  $\rho_\Delta$ :

$$\rho_\Delta(q, p) = \int d\mu(q', p') \rho(q', p') G_\Delta(q - q', p - p') \quad . \quad (4.3.25)$$

$G_\Delta(q, p)$  ist dabei eine Gaußverteilung im Phasenraum mit einer Varianz  $\Delta \simeq (\Delta q, \Delta p)$  bezüglich der Orts- und Impulskordinaten. Der genaue Wert von  $\Delta$  spielt keine wesentliche Rolle, allerdings sollten die Varianzen von 0 verschieden sein. Die Verteilung  $\rho_\Delta$  ist für Gleichgewichtsverteilungen nahezu gleich  $\rho$ , und somit sind auch die zugehörigen Entropien nahezu gleich. Ändern sich jedoch die Rahmenbedingungen, wodurch  $\rho$  keine Gleichgewichtsverteilung mehr ist und sich zeitlich entwickelt, so wächst die Entropie zu  $\rho_\Delta$  mit der Zeit an, und zwar in dem Maße, wie sich durch die Verschmierung mit der Gaußverteilung das zu  $\rho_\Delta$  gehörige Phasenraumvolumen vergrößert. Dies wird dann wesentliche Effekte haben, wenn die feinen Fäden von  $\rho$  von der Größenordnung der Verschmierung  $\Delta$  werden. Schließlich entwickelt sich  $\rho_\Delta$  zu einer stabilen Verteilung, die der neuen Gleichgewichtsverteilung entspricht.

Das angegebene Verfahren — die Verschmierung der Verteilungsfunktion  $\rho$  — bezeichnet man auch als *Vergrößerung* (englisch *coarse graining*). Es ist eine

Möglichkeit, die Entropiezunahme zu verstehen und zu quantifizieren, bzw. auch für Nichtgleichgewichtszustände eine Entropie zu definieren, die für realistische Anfangsverteilungen mit der Zeitentwicklung zunimmt. Als Kritikpunkt an diesem Verfahren sollte man jedoch erwähnen, dass die Vergrößerung eine subjektive Veränderung der Verteilungsfunktion darstellt, die Entropiezunahme somit auf subjektive Erscheinungen — in diesem Fall unser „Vergessen“, bzw. unsere ungenauen Messverfahren — zurückgeführt wurde. Andererseits erwartet man aber, dass die Entropiezunahme ein objektives physikalisches Gesetz ist, und nicht von unseren subjektiven Erkenntnismöglichkeiten abhängt.

#### 4.4 Vergleich von thermodynamischem, statistischem und informationstheoretischem Entropiebegriff

Wir sind bisher drei verschiedenen Entropiebegriffen begegnet:

1. Der *thermodynamischen Entropie*, die sich als Zustandsgröße zum Energieaustausch durch Wärme in der Thermodynamik darstellt:

$$\delta Q = T dS \quad , \quad (4.4.1)$$

bzw. allgemeiner aus der Gibbs'schen Fundamentalform (2.4.1):

$$dE = T dS + \sum_i \xi_i dX_i \quad . \quad (4.4.2)$$

2. Der *statistischen Entropie* im Sinne Boltzmanns, die im Wesentlichen gleich dem Logarithmus der Anzahl der Zustände bei festgehaltenen makroskopischen Parametern ist:

$$S = k \ln \Omega(E, X) \quad . \quad (4.4.3)$$

3. Schließlich der *informationstheoretischen Entropie*, die  $S$  als ein Maß für die Unkenntnis des Mikrozustandes bei Kenntnis des Makrozustands, bzw. bei Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\{w_i\}$ , interpretiert:

$$S = -k \sum_i w_i \ln w_i \quad . \quad (4.4.4)$$

Die letzten beiden Interpretationen der Entropie unterscheiden sich weniger in der definierenden Form (4.4.3) bzw. (4.4.4) — für eine Gleichverteilung wird (4.4.4) gleich (4.4.3) —, sondern eher in der Bedeutung, die man der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\{w_i\}$  beimisst. Beschreibt man mit  $\{w_i\}$  ein Ensemble von Systemen — ist also  $w_i$  die relative Häufigkeit, mit welcher der Zustand  $i$  in diesem Ensemble vertreten ist — so erhält man die statistische Interpretation der Entropie. Drückt  $\{w_i\}$  jedoch eine Unkenntnis über den Zustand eines Einzelsystems aus — kann man also aufgrund der Präparation nur sagen, dass es sich mit der Wahrscheinlichkeit  $w_i$  in

dem Zustand  $i$  befindet — so erhält man die informationstheoretische Interpretation für die Entropie. Im Folgenden soll der Bezug der thermodynamischen Entropie zur statistischen bzw. informationstheoretischen Entropie untersucht werden.

Dazu leiten wir für die kanonische Verteilung der Zustände die Gibbs'sche Fundamentalform ab. Die kanonische Gesamtheit ist insofern ausgezeichnet, als ein unkontrollierter Energieaustausch mit der Umgebung nur in Form von Wärme möglich ist. Dieser Energiefluss ist in der Thermodynamik mit der Entropie verknüpft (2.3.14). Der Energieaustausch, der mit der Änderung der anderen extensiven Variablen  $\{X_\alpha\}$  (Volumen, äußeres Magnetfeld usw.) verbunden ist, kann mit makroskopischen Mitteln kontrolliert werden.

Der Erwartungswert der Energie

$$E = \sum_i w_i E_i$$

kann für ein solches System auf zwei Weisen geändert werden:

- durch eine Änderung  $dw_i$  der Besetzungswahrscheinlichkeiten  $w_i$ ,
- durch eine Änderung  $dE_i$  der Energieeigenwerte  $E_i$ . Dies ist dadurch möglich, dass man durch Variation der äußeren Parameter  $X_\alpha$  in der Hamiltonfunktion den Mechanismus des Systems ändert.

Wir finden so:

$$dE = \sum_i dw_i E_i + \sum_i w_i dE_i = \sum_i dw_i E_i + \sum_\alpha \xi_\alpha dX_\alpha \quad , \quad (4.4.5)$$

mit

$$\xi_\alpha = \sum_i w_i \frac{\partial E_i}{\partial X_\alpha} \quad . \quad (4.4.6)$$

Andererseits finden wir wegen  $\sum_i dw_i = 0$  für Änderung der Entropie:

$$\frac{1}{k} dS = -d \sum_i w_i \ln w_i = -\sum_i dw_i \ln w_i \quad .$$

Mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung der kanonischen Gesamtheit  $w_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$  erhalten wir:

$$\frac{1}{k} dS = \beta \sum_i dw_i E_i \quad . \quad (4.4.7)$$

Wir haben somit die Gibbs'sche Fundamentalform,

$$dE = \frac{1}{k\beta} dS + \sum_\alpha \xi_\alpha dX_\alpha = T dS + \sum_\alpha \xi_\alpha dX_\alpha \quad ,$$

aus der statistischen Mechanik abgeleitet und dabei gleichzeitig die Identität zwischen der Entropie der statistischen Mechanik und der thermodynamischen Entropie verifiziert.

Es bleibt noch die Erklärung des dritten Hauptsatzes im Rahmen der statistischen Mechanik: Für  $T \rightarrow 0$  (also  $\beta \rightarrow \infty$ ) wird die Verteilungsfunktion nur Zustände mit minimaler Energie ( $E_i = 0$ ) zulassen. Im Allgemeinen gibt es aber nur einen Grundzustand und man erhält  $S(T = 0) = 0$ . Ist der Grundzustand entartet, so nimmt die Entropie für  $T \rightarrow 0$  ihren minimalen Wert an.

## 4.5 Bemerkungen zur statistischen Deutung des zweiten Hauptsatzes

Die Erklärung des zweiten Hauptsatzes im Rahmen der statistischen Mechanik kann grob folgendermaßen formuliert werden: „Ein System entwickelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit von einem unwahrscheinlichen Zustand in einen wahrscheinlichen Zustand“. Diese Deutung des zweiten Hauptsatzes soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Zunächst ist zu klären, wie einem reinen Mikrozustand eine Entropie bzw. eine makroskopische Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden kann, ohne Rückgriff auf eine Dichteverteilung oder Dichtematrix, die bei einem Einzelsystem die subjektive Unkenntnis ausdrückt. Der makroskopische Beobachter entscheidet sich für einen Satz von makroskopisch zugängigen Observablen  $A_1, \dots, A_n$  eines Systems im lokalen Gleichgewichtszustand. Jedem Mikrozustand  $p$  — hier symbolisch als Punkt im Phasenraum bezeichnet, allerdings ist die Argumentation ebenso auf Quantensysteme übertragbar — wird der Satz der makroskopischen Beobachtungswerte

$$p \longmapsto \{A_1(p), \dots, A_n(p)\} \quad (4.5.1)$$

zugeordnet. Dieser bestimmt die Kenntnis des Beobachters von dem Zustand.

Umgekehrt kann man nun jedem vorgegebenen Satz von erlaubten Werten  $\{a_1, \dots, a_n\}$  für die Observablen, sowie einer zugelassenen Messungenauigkeit für jede Beobachtung  $\Delta a_i$  ein Gebiet  $B$  im Phasenraum zuordnen, sodass

$$B_A(\{a_i\}) = \{p \in P \mid \forall i \ a_i \leq A_i(p) \leq a_i + \Delta a_i\} \ .$$

$B_A(\{a_i\})$  ist die Menge aller Phasenraumpunkte mit denselben Werten für den Satz der Observablen  $A = \{A_i\}$ , also das Urbild der Abbildung (4.5.1), „aufgeblasen“ mit den Ungenauigkeitsintervallen  $\Delta a_i$ . Für jeden Punkt  $p$  im Phasenraum definieren wir nun die Entropie als das Volumen der Menge aller Punkte, die innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Beobachtungswerte haben:

$$p \longmapsto S_A(p) = S_A(\{A_i(p)\}) = \text{Vol}(B_A(\{A_i(p)\})) \ .$$

(Wir nehmen in diesem Fall eine mikrokanonische Gleichverteilung an, was jedoch für das Argument nicht wesentlich ist.) Entropie wird so zu einer Funktion auf dem Phasenraum, die jedoch von der Wahl der Observablen  $A$  abhängt. Insbesondere erhält man für die Bahnkurve  $p(t)$  eines Systems eine zu jedem Zeitpunkt definierte Funktion  $S_A(p(t))$ , von der wir nun zeigen wollen, dass sie mit großer Wahrscheinlichkeit mit der Zeit nicht abnimmt.

Nach der Ergodenhypothese sollte im generischen Fall und für sehr große Zeiten jedes zugängliche Gebiet des Phasenraums mit gleicher Wahrscheinlichkeit „besucht“ werden. Seien insbesondere  $B_1$  und  $B_2$  zwei Gebiete, die sich als Urbilder von Beobachtungswerten ergeben, und sei  $\Phi_t$  die Transformation der Zeitentwicklung, d.h.  $\Phi_t(B_1)$  ist das Gebiet im Phasenraum, das sich aus  $B_1$  nach einer Zeit  $t$  ergibt, dann kann man für generische Zeiten  $t$  groß genug erwarten, dass

$$w(\Phi_t(B_1) \cap B_2) = w(\Phi_t(B_2) \cap B_1) .$$

Diese Gleichheit drückt die Reversibilität der Zeitentwicklung aus: In einem Ensemble von Systemen zu gleichverteilten Zuständen ist die Wahrscheinlichkeit für den Prozess  $B_1 \rightarrow B_2$  gleich der Wahrscheinlichkeit für den Prozess  $B_2 \rightarrow B_1$ . Nach unseren allgemeinen Überlegungen zu bedingten Wahrscheinlichkeiten (Abschnitt 3.2.2) können wir schreiben:

$$w(\Phi_t(B_1) \cap B_2) = w(B_2 | \Phi_t(B_1)) w(\Phi_t(B_1)) . \quad (4.5.2)$$

Die bedingte Wahrscheinlichkeit  $w(B_2 | \Phi_t(B_1))$  ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von  $B_2$ , wenn  $B_1$  bekannt ist. Nutzen wir noch die Erhaltung des Phasenraumvolumens unter der Zeitentwicklung,  $w(\Phi_t(B)) = w(B)$ , so folgt:

$$\frac{w(B_2 | \Phi_t(B_1))}{w(B_1 | \Phi_t(B_2))} = \frac{\text{Vol}(B_2)}{\text{Vol}(B_1)} . \quad (4.5.3)$$

Diese Gleichung bezeichnet man auch als „Fließgleichgewichtsbedingung“, detailliertes Gleichgewicht bzw. detailed balance (vgl. Abschnitt 8.7, Gl. (8.7.5)). Fragen wir also nach dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, dass sich ein generischer Punkt  $p$  mit Entropie  $S^I$  zu einem späteren Zeitpunkt ( $t \gg$  Relaxationszeiten) in einem Zustand mit Entropie  $S^{II}$  befindet, zur Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Prozess, so gilt:

$$\frac{w(S^I \rightarrow S^{II})}{w(S^{II} \rightarrow S^I)} = e^{S^{II} - S^I} . \quad (4.5.4)$$

Der Übergang von einer geringen zu einer höheren Entropie ist also wahrscheinlicher. Bei typischen Systemen der statistischen Mechanik ist diese Wahrscheinlichkeit z.T. überwältigend, da die Entropie im Wesentlichen proportional zur Teilchenzahl ist. Die Asymmetrie ergibt sich dabei aus der Aufspaltung (4.5.2): Es wird nach der bedingten Wahrscheinlichkeit für einen Prozess gefragt, dessen Anfangszustand vorliegt.

Fassen wir nochmals die entscheidenden Annahmen dieser Argumentation zusammen:

- Die Zunahme der Entropie gilt nur für *generische* Punkte im Phasenraum. Nicht-generische Punkte haben Maß Null, d.h. die Wahrscheinlichkeit für ihr „zufälliges Herausgreifen“ verschwindet. Das bedeutet zwar nicht „unmöglich“ (vgl. die Bemerkungen in Abschnitt 3.2.4), jedoch würde man in der Praxis einen dynamischen Mechanismus vermuten, falls solche ausgezeichnete Punkte als Zustand beobachtet würden.
- Es wurde angenommen, dass für  $t \rightarrow \infty$  jedes Gebiet im Phasenraum gleichwahrscheinlich ist (Ergodenhypothese). In der Praxis muss  $t$  viel größer als die typischen Relaxationszeiten sein. Für sehr kurze Zeiträume kann es wesentliche Korrelationen zwischen den Zuständen geben. Die Wahrscheinlichkeiten für die Zunahme der Entropie sind in diesem Fall sehr viel schwieriger abzuschätzen und auch nicht immer so überwältigend groß. Es kann durchaus für sehr kurze Zeiten (und im Allgemeinen kaum merkbar) zu einer Verletzung des zweiten Hauptsatzes kommen. Mit Simulationen physikalischer Systeme lassen sich diese „Verletzungen“ zeigen.
- Die oben definiert Entropie hängt von der Wahl der Observablen  $A = \{A_i\}$  (und der Intervalle  $\{\Delta a_i\}$ ) ab. Dies scheint wiederum eine subjektive Interpretation der Entropie zu sein, obwohl die entscheidende Aussage (4.5.4) für jede dieser so definierten Entropien gültig ist.
 

Für das korrekte Funktionieren einer Maschine ist oft das Verhalten weniger makroskopischer Parameter relevant, und diese definieren dann die Entropie. In diesem Sinne bestimmt das zu beschreibende System selber die Wahl der Entropie.
- Ungeklärt ist jedoch, wie ein System in einen Zustand niedriger Entropie gelangt ist, der bei der bedingten Wahrscheinlichkeit als gegeben angenommen wird. Dies führt letztendlich auf das Problem, warum die Entropie in unserem Kosmos zu Beginn so klein war, bzw. der Anfangszustand so unwahrscheinlich. Dieses Problem ist nach wie vor ungeklärt und nicht direkt im Rahmen der statistischen Mechanik lösbar.

## 4.6 Allgemeiner Formalismus statistischer Gesamtheiten

In der statistischen Mechanik ist der Übergang zwischen verschiedenen Gesamtheiten durch eine verallgemeinerte Laplace-Transformation darstellbar. Die Relationen, die sich einzig aus dieser mathematischen Struktur ergeben, werden in Abschnitt 4.6.2 dargestellt. Anschließend (§4.6.3) zeigen wir, dass sich unter einer plausiblen Annahme — der Approximation des Integrals durch den Wert

des Integranden am stationären Punkt — diese Gesamtheiten durch Legendre-Transformationen ineinander überführen lassen und stellen den allgemeinen Formalismus dafür auf. Der physikalische Grund für die Approximation durch den stationären Punkt liegt im Skalenverhalten extrinsischer und intrinsischer Variabler im thermodynamischen Limes. Dies wird, ebenfalls unabhängig von einer physikalischen Interpretation, in Abschnitt 4.6.4 diskutiert. Zu Beginn aber zeigen wir eine Relation zwischen der Laplace-Transformation und der Legendre-Transformation, die die Basis für den Übergang von der statistischen Mechanik zur Thermodynamik bildet.

### 4.6.1 Laplace-Transformation und Legendre-Transformation

Viele der Beziehungen zwischen den thermodynamischen Größen folgen aus der statistischen Beschreibung im Grenzfall sehr vieler Teilchen  $N \rightarrow \infty$ . Diese Zusammenhänge ergeben sich unabhängig von ihrer thermodynamischen Interpretation oft aus einer einfachen Eigenschaft der Laplace-Transformation:

Sei  $Y(X)$  eine Funktion, die für  $X \rightarrow \infty$  schwächer als exponentiell ansteigt, dann ist die *Laplace-Transformierte* von  $Y(X)$  definiert durch

$$Z(\alpha) := \int_0^\infty dX Y(X) e^{-\alpha X} . \quad (4.6.1)$$

Wir nehmen nun an, die Funktion  $Y(X) e^{-\alpha X}$  habe ein sehr scharfes Maximum bei  $\bar{X}$ , bestimmt durch die Gleichung

$$\alpha = \left. \frac{\partial}{\partial X} \ln Y(X) \right|_{X=\bar{X}} , \quad (4.6.2)$$

und liefere für Werte von  $X$  nicht zu nah bei diesem Maximum nur einen vernachlässigbaren Beitrag zum Integral. Dann gilt näherungsweise

$$\ln Z(\alpha) \approx \ln Y(\bar{X}) - \alpha \bar{X} . \quad (4.6.3)$$

$\bar{X}$  ist dabei durch Umkehrung der Gleichung (4.6.2) als Funktion von  $\alpha$  aufzufassen. Man erkennt in diesen Beziehungen die *Legendre-Transformation* wieder:  $-\ln Z(\alpha)$  ist die Legendre-Transformierte von  $\ln Y(\bar{X})$ , und  $\alpha$  ist die Steigung von  $\ln Y$  an der Stelle  $\bar{X}$ .

Damit die Legendre-Transformation und ihre Umkehrung eindeutig definiert werden können, müssen beide Funktionen konvex sein. Die Konvexität von  $-\ln Z(\alpha)$  (d.h.  $(-\partial \ln Z(\alpha)/\partial \alpha) > 0$ ) folgt unmittelbar aus Gleichung (4.6.1) sofern  $Y(X)$  positiv ist, was für die Anwendungen in der statistischen Mechanik der Fall ist. Die Konvexität von  $-\ln Y(X)$  ist gleichbedeutend mit der Bedingung, dass  $\alpha$  (Gl. 4.6.2) positiv ist. Die Funktion  $Y(X) e^{-\alpha X}$  soll ihr Maximum also im Integrationsbereich von  $X$  haben, was in den physikalischen Anwendungen ebenfalls gegeben ist.

Wir erhalten somit das Ergebnis: Ist  $Z(\alpha)$  die Laplace-Transformierte einer Funktion  $Y(X)$ , dann sind  $\ln Z(\alpha)$  und  $\ln Y(X)$  durch eine Legendre-Transformation (4.6.3) verbunden, sofern die Näherung durch den stationären Punkt (4.6.2) sinnvoll ist.

Diese Ergebnis hängt nicht zwingend von der Darstellung für  $Z(\alpha)$  als Laplace-Transformierte von  $Y(X)$  ab. So kann das Integral, wie beim Übergang zur großkanonischen Gesamtheit, durch eine Summe ersetzt werden. Es können auch andere Integrationsgrenzen auftreten, vorausgesetzt der stationären Punkt liegt innerhalb des Integrationsbereiches. Dies ist z.B. beim klassischen Paramagnetismus der Fall, wo  $X \simeq \sum_i \mu_i$  der Gesamtmagnetisierung entspricht, die Werte zwischen einem negativen und positiven Maximalwert annehmen kann.

Durch Umkehrung der Legendre-Transformation kann man bei Kenntnis der Funktion  $Z(\alpha)$  auch  $Y(X)$  erhalten<sup>2</sup>:

$$\ln Y(X) = \ln Z(\alpha) + \alpha X \quad \text{mit} \quad X = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z(\alpha) \quad . \quad (4.6.4)$$

Die Vorzeichen sind im Hinblick auf die Konvention in der Thermodynamik gewählt.

In welchem Sinne die Näherung (4.6.3) möglich ist, wurde für statistische Systeme schon mehrmals erwähnt (man vergleiche z.B. die Diskussion in Abschnitt 4.1.3 zur Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energieeigenwerte in der kanonischen Gesamtheit):  $Y(X)$  hängt von einem extensiven Parameter  $\lambda$  ab, z.B. der Teilchenzahl  $N$ , dem Volumen  $V$  oder der Energie  $E$ , und im Grenzfall  $\lambda \rightarrow \infty$ , gilt die Gleichung (4.6.3) bis auf Terme, die in diesem Limes verschwinden.

Der Formalismus des folgenden Abschnitts mag zunächst sehr abstrakt anmuten. In Grundzügen wurde er jedoch in Abschnitt 4.2.3 schon im Vergleich der mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Gesamtheit erörtert. Der Leser ist angehalten, die folgenden allgemeinen Relationen mit den dort abgeleiteten Formeln zu vergleichen.

## 4.6.2 Übergang zwischen Gesamtheiten durch Laplace-Transformationen

Wir betrachten nun die Laplace-Transformation für eine Funktion  $Y(\{X_i\})$  von mehreren Variablen  $\{X_1, \dots, X_K\}$ . Die physikalische Bedeutung dieser Variablen ist zunächst noch nicht relevant, in der statistischen Mechanik sind es die Zustandsgrößen bzw. charakterisierenden Parameter der mikrokanonischen Gesamtheit, z.B. „Energie, Volumen, Teilchenzahl, gesamtes magnetisches Moment, gesamte elektrische Polarisation, Gesamtimpuls (falls man ein freies System beschreibt), etc.“. Die Funktion  $Y(X_1, \dots, X_K)$  entspricht der mikrokanonischen Dichte der

<sup>2</sup>Die Umkehrung der Laplace-Transformation geschieht durch Integration über  $\alpha$  in der komplexen Ebene. Die Herleitung der inversen Legendre-Transformation als Näherung der inversen Laplace-Transformation um einen stationären Punkt verlangt daher eine genauere Untersuchung von Integralen in der komplexen Ebene.

Zustände  $g(\{X_i\})^3$ .

Im Hinblick auf die Anwendung in der statistischen Mechanik bzw. der Thermodynamik unterscheiden wir nun, bezüglich welcher Variablen transformiert wird. Sei  $(I, J)$  eine disjunkte Partition der Menge  $\{1, \dots, K\}$ , d.h.  $I \cup J = \{1, \dots, K\}$  und  $I \cap J = \emptyset$ . Das Paar  $(I, J)$  kennzeichnet eine bestimmte „Gesamtheit“. Für die Variablen mit Indizes aus  $I$  wird eine Laplace-Transformation durchgeführt, während die Variablen mit Indizes aus  $J$  untransformiert bleiben. Wir erhalten somit die *Zustandssumme* der Gesamtheit  $(I, J)$ :

$$Z^{(I,J)}(\{\alpha_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}) = \int \prod_{i \in I} dX_i Y(X_1, \dots, X_K) e^{-\sum_{i \in I} \alpha_i X_i} \quad (4.6.5)$$

(Die Funktion  $Y(X_1, \dots, X_K)$  entspricht selber der Zustandssumme zur Partition  $I = \emptyset, J = \{1, \dots, K\}$ .) Dieser Beziehung entsprechen in Abschnitt 4.2.3 konkret die kanonische Zustandssumme (4.2.10) und die großkanonische Zustandssumme (4.2.16).

Für jede Gesamtheit  $(I, J)$  definieren wir nun

$$\bar{X}_k^{(I,J)}(\{\alpha_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}) = -\frac{\partial}{\partial \alpha_k} \ln Z^{(I,J)} \quad (k \in I) \quad (4.6.6)$$

$$\bar{\alpha}_l^{(I,J)}(\{\alpha_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}) = \frac{\partial}{\partial X_l} \ln Z^{(I,J)} \quad (l \in J) \quad (4.6.7)$$

Die erste Definition entspricht in der statistischen Mechanik dem Erwartungswert der Variablen  $X_k$ , wobei jeder Zustand in der Gesamtheit  $(I, J)$  mit dem *Boltzmann-Faktor*

$$w^{(I,J)}(\{\alpha_i\}_{i \in I}, \{X_i\}) = \frac{1}{Z^{(I,J)}} e^{-\sum_{i \in I} \alpha_i X_i} \quad (4.6.8)$$

gewichtet wird. Die Definition von  $\bar{\alpha}^{(I,J)}$  erscheint an dieser Stelle noch willkürlich, wird aber im nächsten Abschnitt im Rahmen der Näherung durch den stationären Punkt begründet. Die Gleichungen (4.6.6) und (4.6.7) entsprechen in Abschnitt 4.2.3 jeweils den Relationen (4.2.18), (4.2.19) (mikrokanonisch), (4.2.20), (4.2.21) (kanonisch) und (4.2.23), (4.2.24) (großkanonisch).

Sofern keine Verwechslung möglich ist, werden wir im Folgenden zur Vereinfachung der Notation die Argumente  $\{\alpha_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}$  weglassen. Durch die Kennzeichnung der Gesamtheit  $(I, J)$  sind die Argumente festgelegt.

Die Vorstellung einer Gewichtung von Zuständen (4.6.8) erlaubt zu jeder Gesamtheit  $(I, J)$  die Definition der *Shannon-Information*:

$$\sigma^{(I,J)} = - \int \prod_{i \in I} dX_i Y(\{X_i\}) w^{(I,J)} \ln w^{(I,J)} \quad (4.6.9)$$

$$= \ln Z^{(I,J)} + \sum_{i \in I} \alpha_i \bar{X}_i^{(I,J)} \quad (4.6.10)$$

<sup>3</sup> $g(E, \dots)$  hat als Spektraldichte die Dimension  $[\text{Energie}]^{-1}$ , die mikrokanonische Entropie ist daher  $g(E, \dots) \Delta E$  bzw.  $\Omega(E, \dots)$  (vgl. die Diskussion in Abschnitt 4.1.3, insbesondere zu Gl. (4.1.32)).

bzw. einer *Entropie*

$$S^{(I,J)} = k \sigma^{(I,J)} \quad .$$

Für die quantenmechanische Beschreibung reduziert sich das Integral zu einer Summe, und die Shannon–Information stimmt mit der Definition aus dem letzten Kapitel überein (vgl. Gl. 4.3.10 für die kanonische und 4.3.12 für die großkanonische Gesamtheit). Für klassische Systeme erhält man noch additive Konstanten.

Damit haben wir in jeder Gesamtheit vier verschiedene Sätze von Größen definiert: die Zustandssumme  $Z^{(I,J)}$  (aus der sich alle weiteren Größen berechnen lassen), die beiden Arten von Zustandsgrößen  $\bar{X}^{(I,J)}$  sowie  $\bar{\alpha}^{(I,J)}$ , und die Shannon–Information  $\sigma^{(I,J)}$ .  $\bar{X}^{(I,J)}$  und  $\bar{\alpha}^{(I,J)}$  kann man als besondere *Observable* in jeder Gesamtheit auffassen. Ihre Vorgabe legt einen Zustand fest: Durch Umkehrung der Beziehung (4.6.6) und (4.6.7) lassen sich die Parameter  $\{\alpha_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}$  bestimmen. Als Funktionen ihrer Argumente sind diese Observablen jedoch nicht unabhängig. Aus ihrer Definition als Ableitungen von  $\ln Z^{(I,J)}$  folgen, falls  $\ln Z$  zweimal stetig differenzierbar ist, sofort durch erneute Ableitung die *Maxwell–Relationen*:

$$\frac{\partial \bar{X}_i^{(I,J)}}{\partial X_j} = - \frac{\partial^2 \ln Z^{(I,J)}}{\partial \alpha_i \partial X_j} = - \frac{\partial \bar{\alpha}_j^{(I,J)}}{\partial \alpha_i} \quad (4.6.11)$$

sowie entsprechend

$$\frac{\partial \bar{X}_i^{(I,J)}}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial \bar{X}_k^{(I,J)}}{\partial \alpha_i} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \bar{\alpha}_j^{(I,J)}}{\partial X_l} = \frac{\partial \bar{\alpha}_l^{(I,J)}}{\partial X_j} \quad . \quad (4.6.12)$$

Umgekehrt bilden die Maxwell–Relationen auch die Konsistenz–Bedingungen dafür, dass sich der Satz von Gleichungen (4.6.6) und (4.6.7) aufintegrieren lässt

$$\ln Z^{(I,J)} = \int \left( - \sum_{i \in I} \bar{X}_i^{(I,J)} d\alpha_i + \sum_{j \in J} \bar{\alpha}_j^{(I,J)} dX_j \right) \quad , \quad (4.6.13)$$

und dieses im Parameterraum  $\{\alpha_i, X_j\}$  wegunabhängige Integral zu einer wohldefinierten Zustandsgröße führt. Das totale Differential

$$d \ln Z^{(I,J)} = - \sum_{i \in I} \bar{X}_i^{(I,J)} d\alpha_i + \sum_{j \in J} \bar{\alpha}_j^{(I,J)} dX_j \quad (4.6.14)$$

ist die *Fundamentalform* der Gesamtheit  $(I, J)$ .  $\ln Z^{(I,J)}$  ist die *Gibbs–Funktion* bzw. das *thermodynamische Potential* der Gesamtheit.

Die Größe  $\ln Z^{(I,J)}$  ist in der Gesamtheit  $(I, J)$  selber eine Observable, und somit stellt  $\ln Z^{(I,J)}$  als Funktion seiner Parameter eine Relationen zwischen Observablen her, die für das Makrosystem charakteristisch ist. Jede dieser Observablen eignet sich als thermodynamisches Potential für die Gesamtheit. Lösen wir nach einer anderen Observablen auf,

$$X_k^{(I,J)} = X_k^{(I,J)}(\ln Z, \{\alpha_i\}_{i \in I}, \{X_j\}_{j \in J - \{k\}}) \quad , \quad (4.6.15)$$

so finden wir die entsprechende Form

$$dX_k^{(I,J)} = \frac{1}{\bar{\alpha}_k^{(I,J)}} \left( d \ln Z + \sum_{i \in I} \bar{X}_i^{(I,J)} d\alpha_i - \sum_{j \in J - \{k\}} \bar{\alpha}_j^{(I,J)} dX_j \right) \quad (4.6.16)$$

sowie die neuen Maxwell-Relationen:

$$\frac{\partial X_k^{(I,J)}}{\partial \alpha_i} = \frac{1}{\bar{\alpha}_k^{(I,J)}} \bar{X}_i^{(I,J)} \quad , \quad \frac{\partial X_k^{(I,J)}}{\partial X_j} = \frac{1}{\bar{\alpha}_k^{(I,J)}} \bar{\alpha}_j^{(I,J)} \quad (4.6.17)$$

$$\text{und} \quad \frac{\partial X_k^{(I,J)}}{\partial \ln Z} = \frac{1}{\bar{\alpha}_k^{(I,J)}} \quad . \quad (4.6.18)$$

Wir sollten an dieser Stelle erwähnen, dass im Rahmen des thermodynamischen Formalismus in der Tat nicht die Entropie, sondern die Energie die Gibbs-Funktion der mikrokanonischen Gesamtheit bildet und somit zum Ausgangspunkt der weiteren Überlegungen wird (vgl. Abschnitt 4.7).

### 4.6.3 Vergleich der verschiedenen Gesamtheiten in der Näherung durch einen stationären Punkt

Die bisherigen Überlegungen des letzten Abschnitts haben von der Näherung der Laplace-Transformation durch eine Legendre-Transformation (für die Logarithmen der entsprechenden Funktionen) noch keinen Gebrauch gemacht. Wir nehmen nun jedoch wieder an, dass das Integral (4.6.5) für jede Gesamtheit  $(I, J)$  durch den stationären Punkt  $\{\bar{X}_i^{(I,J)}\}_{i \in I}$  des Integranden approximiert werden kann, d.h. mit Ausnahme einer kleinen Umgebung dieses Punktes trägt die Funktion  $Y(\{X_i\}) \exp(-\sum_{i \in I} \alpha_i X_i)$  nicht wesentlich zum Integral bei. Der stationäre Punkt ist durch den Satz von Gleichungen (vgl. (4.2.11) und (4.2.17))

$$\alpha_i = \left. \frac{\partial}{\partial X_i} \ln Y(X_1, \dots, X_k) \right|_{X_i = \bar{X}_i^{(I,J)}} \quad (i \in I) \quad (4.6.19)$$

bestimmt, und in der erwähnten Näherung gilt für die Laplace-Transformierte:

$$\ln Z^{(I,J)}(\{\alpha_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}) = \ln Y(\{\bar{X}_i, X_j\}_{i \in I, j \in J}) - \sum_{i \in I} \alpha_i \bar{X}_i \quad . \quad (4.6.20)$$

Wiederum sind die Variablen  $\{\bar{X}_i\}_{i \in I}$  durch Umkehrung der Stationaritätsgleichungen (4.6.19) als Funktionen von  $\{\alpha_i\}$  aufzufassen.  $\ln Z^{(I,J)}$  ist somit eine mehrdimensionale Legendre-Transformation von  $\ln Y(\{X_i\})$ . Ein Vergleich dieser Formel mit der Definition der Shannon-Information (4.6.9) bzw. der Entropie für die Gesamtheit  $(I, J)$  zeigt, dass im Rahmen der stationären Näherung die Shannon-Information in jeder Gesamtheit durch  $\ln Y(\{X_i\})$  gegeben ist, wobei allerdings entsprechend der Gesamtheit die Variablen  $\{X_i\}_{i \in I}$  als Funktionen von  $\{\alpha_i\}$  aufgefasst werden.

Ebenso wie die Shannon-Information erhalten auch die „Observablen“  $\{\bar{\alpha}_i\}$  und  $\{\bar{X}_j\}$  eine Bedeutung, die von der speziellen Wahl der Gesamtheit unabhängig ist. Der Index  $(I, J)$  wie auch die Unterscheidung zwischen  $\bar{X}_j$  und  $X_j$  bzw.  $\bar{\alpha}_i$  und  $\alpha_i$  verlieren im Rahmen der betrachteten Näherung ihre Bedeutung: Es ist die Angabe der Argumente als deren Funktion man  $\alpha_i$  bzw.  $X_j$  auffasst, die die Gesamtheit bestimmen. Insbesondere können wir nun nachträglich die Definition von  $\bar{\alpha}$  (4.6.7) rechtfertigen: Sei  $(I + \{j\}, J - \{j\})$  die Gesamtheit, die sich von  $(I, J)$  nur in der zusätzlichen Transformation bzgl.  $X_j$  unterscheidet, dann ist die Bedingung für den stationären Punkt des Integranden in

$$Z^{(I+\{j\}, J-\{j\})} = \int dX_j Z^{(I, J)} e^{-\alpha_j X_j}$$

gerade (4.6.7). Dies ist analog zur Ableitung von (4.2.15) in Abschnitt 4.2.3.

Betrachten wir nun eine zweite „Gesamtheit“  $(I', J')$ , so können wir in der Gleichung (4.6.20) die Funktion  $Y(\{X_i\})$  eliminieren und erhalten:

$$\ln Z^{(I, J)} = \ln Z^{(I', J')} - \left( \sum_{i \in I'} \alpha_i \bar{X}_i^{(I', J')} - \sum_{i \in I} \alpha_i \bar{X}_i^{(I, J)} \right) . \quad (4.6.21)$$

Auf der rechten Seite sind die Variablen, die nicht zu den Parametern der Gesamtheit  $(I, J)$  gehören, wiederum durch Umkehrung der entsprechenden Gleichungen (4.6.6) und (4.6.7) für  $(I', J')$  zu eliminieren. Die Logarithmen der Zustandssummen der verschiedenen Gesamtheiten sind also durch eine entsprechende mehrdimensionale Legendre-Transformation miteinander verbunden.

#### 4.6.4 Rechtfertigung der Näherung durch den stationären Punkt

Wir hatten schon mehrmals erwähnt, dass der Vergleich der verschiedenen Gesamtheiten möglich wird, wenn man die Transformation zwischen den Gesamtheiten durch den stationären Punkt approximiert. An dieser Stelle soll gezeigt werden, in welchem Sinne diese Approximation zu verstehen ist. Es wird sich zeigen, dass die Interpretation der Variablen  $\{X_i\}$  als extensive Größen sowie das in der statistischen Mechanik zu fordernde Skalenverhalten der Zustandssummen im thermodynamischen Limes diesen Zugang rechtfertigt.

Wir nehmen im Folgenden an, dass wir an dem Vergleich der Gesamtheiten in dem Grenzfall  $\{X_i\} \rightarrow \infty$  interessiert sind, wobei geeignete Verhältnisse dieser Variablen festgehalten werden. Für den Logarithmus der Zustandssummen fordern wir (in Anlehnung an die Diskussion um das Gibbs'sche Paradoxon), dass

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \ln Z^{(I, J)}(\{\alpha_i, \lambda X_j\}) \longrightarrow \lambda \ln Z^{(I, J)}(\{\alpha_i, X_j\}) . \quad (4.6.22)$$

Im Allgemeinen wird man einen der extensiven Parameter  $X_k$  mit  $\lambda$  identifizieren, und die Zustandssumme als Funktion von (intensiven) Quotienten  $X_j/X_k$  und dem einen extensiven Parameter  $X_k$  auffassen, wobei gilt

$$\lim_{X_k \rightarrow \infty} \ln Z^{(I, J)}(\{\alpha_i, X_j\}) \longrightarrow X_k \ln Z^{(I, J)}(\{\alpha_i, X_j/X_k\}) .$$

Wir wollen nun zeigen, dass die Näherung um den stationären Punkt für die Logarithmen der Zustandssumme exakt wird bis auf Terme, die für  $X_k \rightarrow \infty$  unwesentlich sind. Dazu beschränken wir uns auf den einfachen Fall der Laplace-Transformation bezüglich einer Variablen und unterdrücken die Abhängigkeit von anderen Größen. Wir entwickeln das Integral (4.6.1) um den durch (4.6.2) definierten stationären Punkt in der Variablen  $x = (X - \bar{X})$ :

$$Z(\alpha) = e^{\ln Y(\bar{X}) - \alpha \bar{X}} \int_{-\bar{X}}^{\infty} dx e^{-\sum_{p=2}^{\infty} C_p(\bar{X}) x^p}$$

mit  $C_p = \frac{1}{p!} \left. \frac{\partial^p \ln Y(X)}{\partial X^p} \right|_{X=\bar{X}}$  .

Es gilt  $C_2 > 0$ , da  $\bar{X}$  ein Maximum des Integranden sein soll. Wir sind an dem Grenzwert  $\bar{X} \rightarrow \infty$  interessiert. Für die Koeffizientenfunktionen  $C_p(\bar{X})$  fordern wir in diesem Grenzfall das folgende Verhalten:

$$C_p(\bar{X}) \xrightarrow{\bar{X} \rightarrow \infty} \bar{X}^{1-p} c_p \quad .$$

Diese Verhalten ist gerade dann gegeben, wenn  $\ln Y(X)$  wie auch  $X$  extensive Variable sind. Eine Variablentransformation  $x \rightarrow z = x/\sqrt{\bar{X}}$  führt auf das Integral:

$$Z(\alpha) = e^{\ln Y(\bar{X}) - \alpha \bar{X}} \sqrt{\bar{X}} \int_{-\sqrt{\bar{X}}}^{\infty} dz e^{-c_2 z^2 + \mathcal{O}(1/\sqrt{\bar{X}})} \quad .$$

Im Sinne einer asymptotischen Entwicklung (siehe Abschnitt 7.1.3) erhält man somit:

$$\ln Z(\alpha) = \ln Y(\bar{X}) - \alpha \bar{X} + \frac{1}{2} \ln(c' \bar{X}) + \mathcal{O}(1/\sqrt{\bar{X}}) \quad . \quad (4.6.23)$$

Im Grenzfall sehr großer Werte für  $\bar{X}$  sind die Korrekturterme zur Legendre-Transformation vernachlässigbar. Neben der Rechtfertigung für die Anwendbarkeit der Legendre-Transformation im thermodynamischen Limes finden wir auch, dass  $\ln Z(\alpha)$  als Funktion der nicht explizit angeführten extensiven Variablen selber extensiv ist, wie auch vom allgemeinen Formalismus gefordert.

Abschließend soll für den allgemeinen Fall noch eine oft benutzte Relation gezeigt werden, die sich ebenfalls aus dem Skalenverhalten für extensive Variable ergibt. Da in jeder Gesamtheit, für die  $J \neq \emptyset$ ,  $\ln Z^{(I,J)}$  eine extensive Größe ist, gilt

$$\lambda \ln Z^{(I,J)}(\{\alpha_i\}, \{X_j\}) = \ln Z^{(I,J)}(\{\alpha_i\}, \{\lambda X_j\}) \quad . \quad (4.6.24)$$

Durch Ableitung nach  $\lambda$  bei  $\lambda = 1$  erhält man die Beziehung:

$$\ln Z^{(I,J)} = \sum_{j \in J} \bar{\alpha}_j^{(I,J)} X_j \quad . \quad (4.6.25)$$

Besonders in der großkanonischen Gesamtheit ist diese Relation von Bedeutung:

$$\ln Z_G(\beta, \mu, V) = \frac{pV}{kT} \quad . \quad (4.6.26)$$

Ist hingegen  $J = \emptyset$ , d.h. sind alle extensiven Variablen  $X_j$  durch ihre konjugierten Variablen  $\alpha_j$  ersetzt, so gilt für den Logarithmus der Zustandssumme nach dem allgemeinen Formalismus:

$$\ln Z^{(J=\emptyset)}(\{\alpha_i\}) = \ln Y(\{X_i\}) - \sum_{i=1}^k X_i \alpha_i \quad .$$

Da auf der rechten Seite der Gleichung eine extensive Größe steht, die linke Seite aber als Funktion von ausschließlich intensiven Variablen selber intensiv ist, muss zumindest für große Werte von  $X_i$  gelten

$$\ln Y(\{X_i\}) = \sum_{i=1}^k X_i \alpha_i \quad . \quad (4.6.27)$$

Speziell in einem  $(E, V, N)$ -System ist diese Relation als *Duhem–Gibbs–Relation* bekannt.

## 4.7 Die thermodynamischen Potentiale eines $(E, V, N)$ -Systems

Wir konkretisieren den allgemeinen Formalismus des letzten Abschnitts nun für ein System, bei welchem die fundamentalen Parameter durch  $\{X_i\} = (E, V, N)$  gegeben sind. Dies ergänzt einige der Beziehungen, die schon in Abschnitt (4.2.3) abgeleitet wurden, insbesondere auch durch die Einbeziehung des Volumens  $V$ .

### 4.7.1 Definition der thermodynamischen Größen

Entsprechend der üblichen Konvention bezeichnet man eine Gesamtheit, in welcher  $E$  bzw.  $S$  und  $N$  vorgegeben sind, als *mikrokanonisch*. Sind  $\beta$  und  $N$  vorgegeben, so heißt die Gesamtheit *kanonisch*, und sind  $\beta$  und  $\mu$  vorgegeben — es ist also Austausch von Energie und Teilchen mit der Umgebung möglich —, so nennt man sie *großkanonisch* oder auch *makrokanonisch*. Die Kombination, in welcher die Energie  $E$  fest vorgegeben ist, aber ein Austausch von Teilchen möglich ist, spielt aus praktischen Gründen kaum eine Rolle in der Thermodynamik: Jedes Teilchen, das mit der Umgebung ausgetauscht wird, trägt neben seiner thermischen „Ruheenergie“  $-\mu$  auch noch kinetische Energie, sodass eine Realisation eines Systems mit variabler Teilchenzahl, aber konstanter innerer Energie praktisch kaum möglich ist.

Wir hatten im letzten Abschnitt gesehen, dass dem Logarithmus der Zustandssumme in jeder Gesamtheit eine besondere Bedeutung zukommt. Für die kanonischen und großkanonischen Gesamtheiten nennt man den mit  $-kT$  multiplizierten Logarithmus der jeweiligen Zustandssumme das *thermodynamische Potential* oder auch die *Gibbs–Funktion* der Gesamtheit. Bezüglich der mikrokanonischen Gesamtheit bietet es sich vom Standpunkt der statistischen Mechanik zwar an, die Entropie als Gibbs–Funktion zu wählen, vom Standpunkt der Thermodynamik ist es jedoch natürlicher, die Relation  $S = S(E, V, N, \dots)$  nach der Energie aufzulösen und statt

dessen die Energie als mikrokanonisches thermodynamisches Potential zu definieren (vgl. Gleichungen (4.6.15)–(4.6.18)).

Wir wollen nun, beginnend mit der mikrokanonischen Gesamtheit, die wesentlichsten Relationen für die Gesamtheiten in einem  $(E, V, N)$ -System zusammentragen. Sofern angegeben bezeichnen die Parameter  $\{X_i\}$  weitere Systemgrößen.

### 4.7.2 Mikrokanonische Gesamtheit — die Energie

Statt  $\ln \Omega(E, V, N, \{X_i\})$  mit der Form

$$d \ln \Omega(E, V, N, \{X\}) = \beta dE + \alpha_V dV - \alpha_N dN - \sum_i \alpha_i dX_i \quad (4.7.1)$$

betrachten wir als thermodynamisches Potential die Energie  $E(\ln \Omega, V, N, \{X_i\})$  mit der *Gibbs'schen Fundamentalform*

$$\begin{aligned} dE &= \frac{1}{\beta} \left( d \ln \Omega - \alpha_V dV + \alpha_N dN + \sum_i \alpha_i dX_i \right) \\ &= \frac{1}{\beta} d \ln \Omega - p dV + \mu dN + \sum_i \xi_i dX_i \quad . \end{aligned} \quad (4.7.2)$$

Ein Vergleich mit der Gibbs'schen Fundamentalform (2.4.1) erlaubt wiederum die Deutung von  $\Omega$  als Entropie und  $\beta$  als inverse Temperatur:

$$\ln \Omega = \frac{1}{k} S \quad , \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

(die Zuordnung des Boltzmann-Faktors  $k$  ist Konvention). Außerdem ergibt sich für die weiteren in (4.7.2) auftretenden Koeffizienten:

$$\alpha_V / \beta = p \quad , \quad \alpha_N / \beta = \mu \quad , \quad \alpha_i / \beta = \xi_i \quad . \quad (4.7.3)$$

In der mikrokanonischen Gesamtheit sind  $T, \mu$  und  $p$  als Funktionen der Variablen  $S, N$  und  $V$  aufzufassen.

Die Maxwell-Relationen der mikrokanonischen Gesamtheit sind

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{(S, N)} &= - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{(V, N)} \\ \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_{(S, V)} &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{(V, N)} \\ \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{(S, V)} &= - \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{(S, N)} \quad . \end{aligned} \quad (4.7.4)$$

An dieser Stelle ist eine Bemerkung zur Notation angebracht: Die in der Thermodynamik gebräuchliche Bezeichnung, die bei einer Ableitung konstant zu haltenden

Variablen zu kennzeichnen, legt eigentlich die Parameter fest, als Funktion derer eine Größe aufzufassen ist:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{\{y\}} \equiv \frac{\partial f(x, \{y\})}{\partial x} .$$

Die Variable, nach der abgeleitet wird, sowie die konstant zu haltenden Variablen, bilden zusammen die charakterisierenden Parameter der jeweiligen Gesamtheit. Insofern ist diese Notation auch eine Kennzeichnung der Gesamtheit, in der eine Ableitung nach einer Größe ausgeführt wird. Für die obigen Maxwell-Relationen (4.7.4) ist an den Parametern immer eindeutig die mikrokanonische Gesamtheit erkennbar.

Die schon erwähnte *Duhem-Gibbs-Relation* (4.6.24), die man auch direkt aus der Gleichung  $\lambda E(S, V, N) = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$  durch Ableiten nach  $\lambda$  erhält, lautet:

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N = TS - pV + \mu N .$$

### 4.7.3 Mikrokanonische harmonische Gesamtheit — die Enthalpie

Die Parameter der mikrokanonischen harmonischen Gesamtheit sind  $(S, p, N)$ . Das zugehörige thermodynamische Potential, die (*innere*) *Enthalpie*, erhält man aus der Energie durch eine Legendre-Transformation von  $V$  zur energiekonjugierten Variablen  $p$ :

$$H(S, p, N) = E(S, V(S, p, N), N) + pV(S, p, N) , \quad (4.7.5)$$

wobei  $V = V(S, p, N)$  durch die Umkehrung der Relation  $p = -(\partial E/\partial V)$  zu gewinnen ist. Die zugehörige Fundamentalform gibt gleichzeitig an, welche Größen durch geeignete Ableitungen des Potentials zu erhalten sind:

$$dH(S, p, N) = T(S, p, N) dS + V(S, p, N) dp + \mu(S, p, N) dN . \quad (4.7.6)$$

Bei den entsprechenden Maxwell-Relationen ist wiederum darauf zu achten, als Funktion welcher Parameter die jeweiligen Größen aufzufassen sind, z.B.:

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

### 4.7.4 Kanonische Gesamtheit — die freie Energie

Das thermodynamische Potential der Gesamtheit zu den Parametern  $(T, V, N)$  – üblicherweise einfach die „kanonische Gesamtheit“ genannt – ist die *freie Energie*:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z_K(T, V, N) . \quad (4.7.7)$$

Einerseits ist  $\ln Z_K(T, V, N)$  die Legendre-Transformierte von  $\ln \Omega(E, V, N)$  bezüglich der Variablen  $E$ , andererseits kann man  $F$  auch direkt durch eine Legendre-Transformation aus der Energie  $E(S, V, N)$  bezüglich der Entropie erhalten:

$$F(T, V, N) = E(S(T, V, N), V, N) - T S(T, V, N) \quad , \quad (4.7.8)$$

wobei  $S(T, V, N)$  wiederum durch Umkehrung aus der Definition der Temperatur in der mikrokanonischen Gesamtheit  $T = (\partial E / \partial S)$  zu berechnen ist. Die Fundamentalf orm der kanonischen Gesamtheit ist

$$dF(T, V, N) = - S(T, V, N) dT - p(T, V, N) dV + \mu(T, V, N) dN \quad . \quad (4.7.9)$$

Die Energie lässt sich zwar aus der Legendre-Transformation zurückgewinnen, allerdings auch direkt als Ableitung der freien Energie erhalten:

$$\begin{aligned} E(T, V, N) &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K = \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} = F + \frac{1}{T}(-T^2) \frac{\partial F}{\partial T} \\ &= F + T S \quad . \end{aligned}$$

Die Beziehungen

$$E = E(T, V, N) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K(T, V, N) \quad (4.7.10)$$

$$\text{und} \quad p = p(T, V, N) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_K(T, V, N) \quad (4.7.11)$$

bilden die *kalorische* und *thermische Zustandsgleichung*. Sie spielen in der Thermodynamik eine fundamentale Rolle. Einerseits sind sie relativ leicht durch Messungen zu erhalten, andererseits bestimmen sie das thermodynamische Verhalten eines Systems: Durch Integration der beiden Relationen erhält man  $\ln Z_K$ , somit die freie Energie und daraus alle anderen Beziehungen.

### 4.7.5 Kanonische harmonische Gesamtheit — die freie Enthalpie

Ersetzt man ausgehend von der kanonischen Gesamtheit zusätzlich noch die Variable „Volumen“  $V$  durch ihre energiekonjugierte Variable „Druck“  $p$ , so erhält man die kanonische harmonische Gesamtheit mit der *freien Enthalpie* als thermodynamischem Potential

$$G(T, p, N) = F(T, V(T, p, N), N) + pV(T, p, N) \quad , \quad (4.7.12)$$

und der zugehörigen Fundamentalf orm

$$dG(T, p, N) = - S(T, p, N) dT + V(T, p, N) dp + \mu(T, p, N) dN \quad . \quad (4.7.13)$$

### 4.7.6 Großkanonische Gesamtheit — das Gibbs–Potential

Unter der großkanonischen Gesamtheit versteht man im Allgemeinen die Gesamtheit zu den Variablen  $(T, \mu, V)$ . Das zugehörige Potential, das *großkanonische Potential* oder auch *Gibbs–Potential*, erhält man z.B. durch eine Legendre–Transformation aus der freien Energie bzgl.  $N \rightarrow \mu$ , oder aber auch aus der Energie nach einer Legendre–Transformation bzgl.  $(S, N) \rightarrow (T, \mu)$ :

$$\begin{aligned} K(T, V, \mu) &= -kT \ln Z_G(T, V, \mu) = F(T, V, N(T, V, \mu)) - \mu N(T, V, \mu) \\ &= E(S, V, N) - TS - \mu N \quad (4.7.14) \\ &\quad (S = S(T, V, \mu) \quad , \quad N = N(T, V, \mu)) \quad . \end{aligned}$$

Die zugehörige Fundamentalform ist

$$dK(T, V, \mu) = -S(T, V, \mu) dT - p(T, V, \mu) dV - N(T, V, \mu) d\mu \quad . \quad (4.7.15)$$

Aus der Tatsache, dass  $V$  der einzige extensive Parameter der Zustandssumme bzw. des thermodynamischen Potentials ist, folgt die schon erwähnte Relation für die großkanonische Zustandssumme (4.6.26):

$$\ln Z_G(T, V, \mu) = \frac{pV}{kT} \quad . \quad (4.7.16)$$

### 4.7.7 Allgemeine Großkanonische Gesamtheit — das allgemeine großkanonische Potential

Ersetzt man in der kanonischen Gesamtheit den Parameter  $V$  noch durch seine energiekonjugierte Variable  $p$ , so erhält man die allgemeine großkanonische Gesamtheit und das *allgemeine großkanonische Potential*:

$$\hat{K}(T, p, \mu) = E - TS + pV - \mu N \quad (4.7.17)$$

mit der Fundamentalform

$$d\hat{K}(T, p, \mu) = -S dT + V dp - N d\mu \quad . \quad (4.7.18)$$

Ein Vergleich mit der Duhem–Gibbs Beziehung zeigt, dass das allgemeine großkanonische Potential — sofern  $(E, V, N)$  die einzigen extensiven Variablen des Systems sind — im thermodynamische Grenzfall verschwindet. Tatsächlich folgt die Duhem–Gibbs Beziehung aus (4.7.17) wenn man berücksichtigt, dass die rechte Seite extensiv ist, während  $\hat{K}$  als Funktion von nur intensiven Variablen nicht extensiv sein kann.

Insbesondere lassen sich die extensiven Größen  $(S, V, N)$  nicht in der üblichen Weise durch Ableitung von  $\hat{K}$  nach den intensiven Größen erhalten. Eine Variation der Temperatur  $T$  bei festgehaltenem Druck und festem chemischen Potential ist nicht möglich. Dividiert man beide Seiten der Fundamentalform (4.7.18) durch  $N$  und definiert  $s = S/N$  als die Entropie pro Teilchen und  $v = V/N$  als das Volumen pro Teilchen ( $1/v$  ist die Dichte), so erhält man im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  eine Beziehung zwischen rein intensiven Variablen:

$$d\mu = -s dT + v dp \quad . \quad (4.7.19)$$

# 5 Erste Anwendungen

In diesem Kapitel sind erste allgemeine Schlussfolgerungen und Anwendungen des im vorigen Kapitel behandelten Formalismus zusammengefasst. Nach der Behandlung einiger spezieller Systeme in der klassischen kanonischen Gesamtheit folgt eine kurze Beschreibung der Einstein'schen Fluktuationstheorie. Es schließt sich ein Abschnitt über das Virialtheorem in der statistischen Mechanik an, in welchem ebenfalls die besondere Rolle der Paarverteilungsfunktion für die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems hervorgehoben wird.

Obwohl erst Kapitel 7 der Behandlung verschiedener Näherungsverfahren gewidmet ist, haben wir die quasiklassische Entwicklung nach Potenzen von  $\hbar$  in dieses Kapitel aufgenommen, da sie auch für wechselwirkungsfreie Systeme (Kap. 6) von Bedeutung ist.

## 5.1 Einige Anwendungen der klassischen kanonischen Gesamtheit

Wir untersuchen in diesem Abschnitt einige spezielle Systeme im Rahmen der kanonischen Gesamtheit. Dabei werden wir auch sehr allgemeine Aussagen ableiten können, wie z.B. die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung oder die Barometrische Höhenformel. Mit Ausnahme des Zwischenkapitels über die thermodynamischen Freiheitsgrade in Quantensystemen handelt es sich ausschließlich um Anwendungen des klassischen Formalismus.

### 5.1.1 Die klassische kanonische Zustandssumme und das ideale Gas

Wir betrachten zunächst (im klassischen Grenzfall) ein System von  $N$  Teilchen in einem Volumen  $V$ . Für

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + W(q)$$

ergibt sich die kanonische Zustandssumme zu

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \int_{V^N} d^{3N} q e^{-\beta W(q)} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N ,$$

mit

$$\lambda := h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \quad \text{und} \quad Q_N := \int_{V^N} d^{3N} q e^{-\beta W(q)} .$$

Die Impulsintegration ist ausführbar, und die gesamte Dynamik steht in der Größe  $Q_N$ . Statt die Berandung des Systems in das Potential  $W(q)$  mit aufzunehmen, berücksichtigen wir diese in den Integrationsgrenzen für die Ortskoordinaten.

Für ein ideales Gas ist  $W \equiv 0$ , also  $Q_N = V^N$ . Somit folgt für die Zustandssumme:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N . \quad (5.1.1)$$

Aus der Stirling'schen Formel für das asymptotische Verhalten der Fakultätsfunktion (siehe auch 7.1.3),

$$N! \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \left( \frac{N}{e} \right)^N \sqrt{2\pi N} (1 + \mathcal{O}(1/N)) ,$$

folgt

$$\ln Z_N \approx N \left( \ln \left( \frac{v}{\lambda^3} \right) + \text{const.} + \mathcal{O}(\ln N/N) \right) , \quad (5.1.2)$$

mit  $v = V/N$ , dem Volumen pro Teilchen.

Hieraus ergibt sich sofort für den Erwartungswert der Energie:

$$E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} . \quad (5.1.3)$$

Durch Vergleich mit der bekannten Formel für das ideale Gas,

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

erhalten wir die Beziehung zwischen  $\beta$  und der Temperatur  $T$ :

$$\beta = \frac{1}{kT} .$$

An dieser Stelle können wir einen Spezialfall für das sogenannte *Gibbs'sche Paradoxon* untersuchen. Aus (5.1.2) folgt, dass die freie Energie pro Teilchen im thermodynamischen Grenzfall  $N \rightarrow \infty$ ,

$$f = \lim_{N \rightarrow \infty} - \frac{1}{N} k T \ln Z_N ,$$

eine wohldefinierte Größe ist. Ohne den Faktor  $\frac{1}{N!}$  jedoch erhielte man einen zusätzlichen Term  $\propto \ln N$ , d.h. die freie Energie pro Teilchen würde mit der Gesamtanzahl der Teilchen beliebig anwachsen und wäre im thermodynamischen Grenzfall unendlich.

Aus den Beziehungen

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}E(\beta) = \sigma_E^2 \quad \text{Varianz der Energie}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}E(T) = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial\beta}E(\beta) = C_V \quad \text{spezifische Wärme}$$

erhalten wir einen Zusammenhang zwischen der mittleren Varianz der Energie und der spezifischen Wärme (bei konstantem Volumen):

$$\sigma_E^2 = kT^2 C_V \quad . \quad (5.1.4)$$

Da  $C_V \propto N$  folgt wieder  $\sigma_E/E \approx 1/\sqrt{N}$ .

Die Größe

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (\text{thermische de Broglie-Wellenlänge}) \quad (5.1.5)$$

ist gerade die mittlere Ortsunschärfe, die zur mittleren kinetischen Energie  $\bar{\epsilon}_{\text{kin}} = \frac{3}{2}kT$  pro Teilchen – also zum mittleren Impuls  $|\bar{\mathbf{p}}| = \sqrt{2m\bar{\epsilon}_{\text{kin}}}$  – gehört.

Die klassische Näherung sollte gültig sein für

$$\frac{v}{\lambda^3} \gg 1 \quad (\text{mittleres Volumen pro Teilchen} \gg \text{Unbestimmtheitsvolumen}) \quad .$$

Das ist vorzugsweise für geringe Dichte, hohe Temperatur und große Teilchenmasse der Fall. Für gasförmiges Neon bei 100 K ist  $v/\lambda^3 \approx 10^6$ , für Elektronen im metallischen Leiter bei Zimmertemperatur hingegen  $\approx 10^{-3}$ .

Mit einem Zusammenbruch der klassischen Näherung ist spätestens für  $v/\lambda^3 = 1$  zu rechnen. Hieraus ergibt sich eine *Entartungstemperatur*

$$kT_e = \frac{h^2}{2\pi m} n^{2/3} \quad (n = 1/v : \text{Teilchenzahldichte}) \quad , \quad (5.1.6)$$

unterhalb derer sich eine Substanz sicher quantenmechanisch verhält.

Abschließend vergleichen wir nochmals die Behandlung des idealen Gases in der mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Gesamtheit, indem wir aus der jeweiligen Zustandssumme die kalorische und thermische Zustandsgleichung ableiten. Die mikrokanonische Zustandssumme ist dabei durch die Anzahl der Zustände mit Energie kleiner als  $E$  gegeben (Gl. (4.1.38)):

1. Mikrokanonische Gesamtheit:

$$\frac{1}{k}S = \ln \Omega = N \ln \left[ \left( \frac{V}{N} \right) \left( \frac{2mE}{Nh^2} \right)^{3/2} + \text{const.} \right] \quad (5.1.7)$$

$$E = \text{const.} \left[ \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{Nh^2}{2m} \right] e^{\frac{2}{3Nk}S} \quad (5.1.8)$$

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} = \frac{2}{3Nk}E \implies E = \frac{3}{2}NkT \quad (5.1.9)$$

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \implies pV = NkT \quad . \quad (5.1.10)$$

2. Kanonische Gesamtheit:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}) \quad (5.1.11)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3}{2} NkT \quad (5.1.12)$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{N}{V} \implies pV = NkT \quad . \quad (5.1.13)$$

3. Großkanonische Gesamtheit:

$$Z_G(T, z, V) = \sum_n z^n Z_n(T, V) = e^{\frac{zV}{\lambda^3}} \quad (5.1.14)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G = \frac{zV}{\lambda^3} \quad (5.1.15)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G = \frac{3}{2} kT \frac{zV}{\lambda^3} = \frac{3}{2} NkT \quad (5.1.16)$$

$$\frac{pV}{kT} = \ln Z_G = \frac{zV}{\lambda^3} = N \quad . \quad (5.1.17)$$

### 5.1.2 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Aus

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(q, p)}$$

ergibt sich mit

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + W(q)$$

durch Integration über alle Ortskoordinaten und über  $3(N-1)$  Impulskoordinaten die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Impuls eines einzelnen herausgegriffenen Teilchens zu

$$w(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} \quad . \quad (5.1.18)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Impulsbetrag  $p = |\mathbf{p}|$  im Intervall  $[p, p+dp]$  liegt, erhält man hieraus durch Integration über eine Kugelschale im  $\mathbf{p}$ -Raum:

$$w(p)dp = \frac{4\pi p^2}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \quad . \quad (5.1.19)$$

Das ist die bekannte *Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung* für ein klassisches System im Gleichgewicht. Man beachte, dass sich das Potential  $W$  bei der Integration heraushebt. Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ist also nicht nur für ein ideales Gas ( $W \equiv 0$ ) richtig. Insbesondere kann  $W$  neben Wechselwirkungstermen der Teilchen untereinander auch äußere Potentiale enthalten. In

der klassischen Näherung gilt sie sogar in Flüssigkeiten oder Festkörpern (dort als die Geschwindigkeitsverteilung von Molekülen, die um ihre Ruhelage schwingen). Quantenkorrekturen führen allerdings zu einer Abhängigkeit der Impulsverteilung vom Potential.

### 5.1.3 Barometrische Höhenformel

In Anwesenheit eines äußeren homogenen Gravitationsfeldes ist

$$W(\mathbf{q}) = - \sum_{i=1}^N m \mathbf{g} \cdot \mathbf{q}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W_{ij}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) ,$$

und man findet die Verteilung der Ortskoordinate  $\mathbf{q}$  eines herausgegriffenen Teilchens durch Integration über alle Impulse und  $3(N - 1)$  Ortskoordinaten:

$$w(\mathbf{q}) = \text{const.} e^{\frac{m\mathbf{g} \cdot \mathbf{q}}{kT}} \quad (\text{Barometrische Höhenformel}) . \quad (5.1.20)$$

In klassischer Näherung fällt also (wegen der Translationsinvarianz) der Einfluss des Wechselwirkungspotentials  $W_{ij}$  heraus.

Auf der Höhenabhängigkeit des Luftdrucks basieren auch heute noch die meisten Höhenmesser in Flugzeugen. Allerdings ist die Formel dadurch zu korrigieren, dass die Temperatur mit der Höhe (näherungsweise linear) abnimmt, was bei 10 km Höhe bis zu 80°C ausmacht, und eine Abweichung von fast 30% bewirken kann. So lautet die korrigierte Formel:

$$\Delta h = \text{const.} \left(1 + \frac{1}{273} t\right) (\log p_1 - \log p_2) . \quad (5.1.21)$$

( $t$  ist die Temperaturdifferenz zwischen Ort 1 und 2 in Grad Kelvin.) Eine ortsabhängige Temperatur kennzeichnet in der Thermodynamik eigentlich einen Nichtgleichgewichtszustand, und tatsächlich befindet sich das System der Atmosphäre auch bestenfalls nur in einem Fließgleichgewicht. Näherungsweise kann man aber von lokalen Gleichgewichtszuständen sprechen, wie in der Einleitung bemerkt, und für diese die Gesetze der statistischen Mechanik anwenden.

Für genaue Messungen müssen noch andere Effekte berücksichtigt werden, z.B. die Luftfeuchtigkeit. Dies ist für die Anwendung in Flugzeugen allerdings nicht notwendig, denn die Höhenmesser messen nur den Druck. Die Anzeigeskala für die Höhe wird aus Standardwerten für Luftdruck, Luftfeuchtigkeit, Temperaturgradient etc. umgerechnet. Da die Höhenmesser aller Flugzeuge das gleiche Prinzip benutzen, zeigen sie an gleichen Orten auch gleiche Höhen an. Die wirkliche Höhe über N.N. spielt für die Flugsicherheit keine Rolle sofern ein ausreichender Abstand zu Bodenerhebungen bzw. Gebirgen garantiert ist. (Bei Start und Landung werden die Höhenmesser auf die örtlichen Daten umgestellt.)

### 5.1.4 Der Gleichverteilungssatz

Sei  $(x) = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  irgendeine Orts- oder Impulskoordinate und  $f(x)$  eine beliebige Observable. Dann gilt für die klassische kanonische Verteilung

$$\left\langle f(x) \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = kT \left\langle \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right\rangle . \quad (5.1.22)$$

Beweis: Da das Integral einer Ableitung verschwindet, folgt

$$0 = \frac{1}{Z} \int \frac{d^{6N}x}{h^{3N}N!} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( f(x) e^{-\frac{H}{kT}} \right) = \left\langle \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right\rangle - \frac{1}{kT} \left\langle f(x) \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle .$$

Für den Spezialfall  $f(x) = x_j$  erhalten wir den sogenannten *Gleichverteilungssatz*:

$$\left\langle x_j \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} kT . \quad (5.1.23)$$

Insbesondere ergibt sich für die mittlere kinetische Energie eines Teilchens

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 p_i \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} \implies \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} kT . \quad (5.1.24)$$

Wenn auch die  $q$ -Abhängigkeit von  $H$  quadratisch ist, erhält man allgemeiner

$$\langle H \rangle = E = \frac{1}{2} N f kT$$

und somit

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{2} N f k . \quad (5.1.25)$$

Hierbei ist  $f$  die Anzahl der quadratischen Terme pro Teilchen in  $H$ . Man nennt  $f$  auch (wenig glücklich) die Anzahl der *thermodynamischen Freiheitsgrade*. Je mehr thermodynamische Freiheitsgrade vorhanden sind, je größer also  $C_V$  ist, desto mehr Energie muss einem System zugeführt werden, um seine Temperatur zu erhöhen.

Zur anschaulichen Darstellung der Bedeutung der thermodynamischen Freiheitsgrade bzw. zu ihrer Abzählung ist folgende Überlegung oft hilfreich: „Temperatur“ kann man in den üblichen statistischen Systemen direkt mit der mittleren kinetischen Energie pro Teilchen (und pro Raumrichtung) identifizieren (Gl. 5.1.24). Fügt man nun einem System Energie zu, so trägt nur ein Teil zur Erhöhung der kinetischen Energie – und damit der Temperatur – bei, der Rest dient der Erhöhung der potentiellen Energie. Beim harmonischen Oszillator z.B. wird wegen des klassischen Virialtheorems,  $\langle E \rangle = 2\langle E_{\text{kin}} \rangle = 2\langle E_{\text{pot}} \rangle$ , im Mittel nur die Hälfte der zugeführten Energie zu kinetischer Energie. Daher muss das Doppelte an Energie zugefügt werden, um die gleiche Temperaturerhöhung wie beim freien Teilchen zu erzielen.

Für ein einatomares ideales Gas ist  $f = 3$ , für ein ideales Gas aus starren zweiatomigen Molekülen  $f = 5$ . In diesem Fall entsprechen 3 Freiheitsgrade der kinetischen Energie des Schwerpunkts und 2 Freiheitsgrade der kinetischen Energie

der Rotation. Es gibt keine anregbare potentielle Energie. Für einen Festkörper, in dem man sich die Atome näherungsweise durch lineare elastische Kräfte an ihre Gleichgewichtslage gebunden denkt, ist  $f = 6$  (Regel von Dulong–Petit, vgl. auch Abschnitt 6.9.1). Abweichungen von dieser Regel stammen von Nichtlinearitäten, Quantenkorrekturen und (bei Metallen) von dem Beitrag der Leitungselektronen. Man beachte, dass jeder „thermodynamische Freiheitsgrad“ denselben konstanten Beitrag zur spezifischen Wärme liefert, unabhängig von der Masse der Teilchen, aber auch von der Starrheit der elastischen Bindungen. Da jedoch bei näherem Hinsehen die Moleküle eines Systems ausgedehnte und auf die verschiedensten Weisen verformbare Gebilde sind, sollte die klassische statistische Mechanik einen sehr großen Wert von  $C_V$ , wenn nicht sogar  $C_V \rightarrow \infty$ , jedenfalls viel zu große spezifische Wärmen vorhersagen. Dasselbe Paradox ergibt sich, wenn man Systeme mit unendlich-vielen Freiheitsgraden, etwa elektromagnetische Felder betrachtet. Dies ist ein weiterer Hinweis für die letztlich Inkonsistenz der klassischen statistischen Mechanik. Man ist zu der ad-hoc-Forderung gezwungen, dass sehr starre Freiheitsgrade bei niedrigen Temperaturen „eingefroren“ sind und nicht gezählt werden dürfen. Erst die Quantenstatistik liefert eine Erklärung für dieses „Einfrieren“.

### 5.1.5 Thermodynamische Freiheitsgrade in Quantensystemen

#### Beispiel: Ein Quantenoszillator

Zur Illustration des „Einfrierens“ von Freiheitsgraden in Quantensystemen behandeln wir einen harmonischen Oszillator in einer Raumdimension mit den Mitteln der Quantenstatistik:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \quad , \quad E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad , \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}} \quad ,$$

also

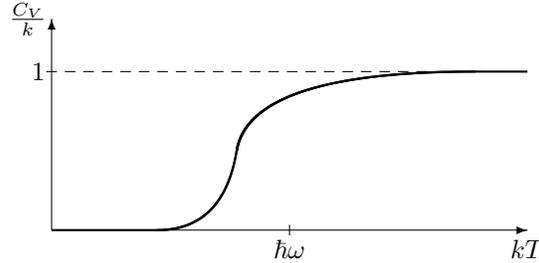
$$Z = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\beta\hbar\omega} \right)^n = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (5.1.26)$$

$$\text{und} \quad E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad . \quad (5.1.27)$$

Damit finden wir (vgl. auch Abb. 5.1)

für  $T \rightarrow 0$  :  $E \rightarrow \frac{1}{2}\hbar\omega$  ,  $C_V \rightarrow 0$  : Einfrieren der Freiheitsgrade,  
 für  $T \rightarrow \infty$  :  $E \rightarrow \frac{1}{2}\hbar\omega + kT$  ,  $C_V \rightarrow k$  : klassisches Ergebnis ( $f = 2$ ).

Das Einfrieren der Freiheitsgrade erklärt sich aus der Quantisierung der Anregungsenergien, die mit der Starrheit des Freiheitsgrades wachsen.



**Abb. 5.1:** Spezifische Wärme als Funktion der Temperatur für einen Quantenoszillator. Man beachte den plötzlichen Anstieg von 0 auf  $k$  (klassischer Wert) bei einer Temperatur, die der Anregungsenergie  $\hbar\omega$  entspricht.

### Die spezifische Wärme und die spektrale Dimension

Der Begriff der spezifischen Wärme im Grenzfall  $T \rightarrow \infty$  ist in der Mathematik bekannt als die sogenannte *spektrale Dimension* des Hamiltonoperators  $\hat{H}$ . Diese gibt an, mit welcher Potenz die Dichte des Spektrums ansteigt. Dieser Zusammenhang soll kurz erläutert werden.

Seien  $E_i$  die Eigenwerte eines positiven, selbstadjungierten Operators  $\hat{H}$ . (Hat  $\hat{H}$  Nullmoden, so schränkt man die folgenden Überlegungen auf den von Null verschiedenen Teil des Spektrums ein.) Wir betrachten die Funktion

$$\begin{aligned} \zeta_{\hat{H}}(s) &: = \text{Sp } \hat{H}^{-s} \\ &= \sum_i \frac{1}{E_i^s} = \int_0^\infty dE g(E) \frac{1}{E^s} , \end{aligned} \quad (5.1.28)$$

wobei  $g(E)$  die Spektraldichte (Gl. 4.1.31) zu  $\hat{H}$  ist. Steigt  $g(E)$  nicht stärker als eine Potenz von  $E$  an, so gibt es einen Bereich in der komplexen Ebene  $\text{Re}(s) \geq s_0$  für den die Funktion  $\zeta(s)$  analytisch ist. Die *spektrale Dimension* von  $\hat{H}$  ist definiert als das Infimum von  $s_0$ :

$$d_{\hat{H}} = \inf\{s_0 | \zeta_{\hat{H}}(s) \text{ ist holomorph für alle } s \text{ mit } \text{Re}(s) \geq s_0\} . \quad (5.1.29)$$

Man erkennt aus der Integraldarstellung für  $\zeta_{\hat{H}}$  (5.1.28) leicht den Zusammenhang mit dem Anstiegsverhalten von  $g(E)$ : Sei  $g(E) \sim E^{d-1}$ , dann ist  $d$  gerade die zugehörige spektrale Dimension. Insbesondere folgt für  $n(E)$ , die Anzahl der Eigenwerte von  $\hat{H}$  kleiner als  $E$  (siehe Gl. 4.1.30), ein Anstiegsverhalten

$$n(E) \sim E^{d_{\hat{H}}} .$$

Da strenggenommen  $g(E)$  eine Distribution ist (und  $n(E)$  eine Treppenfunktion), sind solche Relationen nur als Approximation zu verstehen. Die Definition der spektralen Dimension (5.1.29) ist eine mathematische Verallgemeinerung von „Anstieg wie eine Potenz“.

Wir betrachten nun die Zustandssumme zu  $\hat{H}$  im Grenzfall kleiner  $\beta$  (also hoher Temperaturen). Es gilt

$$Z(\beta) = \text{Sp} e^{-\beta\hat{H}} \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} c\beta^{-d}(1 + \mathcal{O}(\beta^{1/2})) \quad .$$

Um einzusehen, dass die führende Potenz in dieser Entwicklung tatsächlich durch die spektrale Dimension gegeben ist, benutzen wir die Integraldarstellung der  $\Gamma$ -Funktion

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty dt t^{s-1} e^{-t} \quad \Longrightarrow \quad \frac{1}{E^s} = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dt t^{s-1} e^{-Et}$$

und erhalten

$$\zeta_{\hat{H}}(s) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dt t^{s-1} \text{Sp} e^{-t\hat{H}} \quad .$$

Setzt man die asymptotische Entwicklung für die Zustandssumme in diese Integraldarstellung ein, so erkennt man, dass das Integral für Werte  $\text{Re}(s) > d$  existiert und die Funktion  $\zeta(s)$  in diesem Bereich analytisch ist, für  $\text{Re}(s) \rightarrow d$  hingegen singulär wird.

Aus der Definition der spezifischen Wärme

$$C_V = k\beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (-d_{\hat{H}} \ln \beta) = kd_{\hat{H}} \quad (5.1.30)$$

ergibt sich somit direkt der Zusammenhang zur spektralen Dimension.

Als Korollar aus dieser Überlegung erhalten wir die Aussage: Der Beitrag zur spezifischen Wärme  $C_V$  von einem Freiheitsgrad, mit dem eine nach oben beschränkte Energie verbunden ist, verschwindet für  $T \rightarrow \infty$ . Dies gilt z.B. für Freiheitsgrade, die nur endlich viele Werte annehmen können (Spin), oder aber auch das klassische magnetische Moment (siehe nächsten Abschnitt).

### 5.1.6 Klassische statistische Systeme im Magnetfeld

Alle Substanzen zeigen in Magnetfeldern die Eigenschaft des Diamagnetismus, der sich experimentell in Form einer Kraft in Richtung abnehmender Feldstärke äußert. Für Substanzen, deren Atome bzw. Moleküle ein permanentes magnetisches Moment besitzen, überdeckt jedoch der Paramagnetismus oder der Ferromagnetismus diese Erscheinung.

Wir untersuchen in diesem Abschnitt das Verhalten von Systemen im Magnetfeld im Rahmen des klassischen Formalismus der statistischen Mechanik, wobei sich zeigen wird, dass es klassisch keinen Diamagnetismus gibt. Für wechselwirkungsfreie Fermionen werden wir im folgenden Kapitel (6.5.1 und 6.5.2) die Erklärung dieser Eigenschaften aus dem Formalismus der Quantenstatistik ableiten.

### Van Leeuwen'sches Theorem

Die Ankopplung eines äußeren Magnetfeldes an ein Hamilton'sches System geschieht durch die Substitution

$$\mathbf{p}_i \longrightarrow \mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \quad (5.1.31)$$

in der Hamiltonfunktion. Hierbei ist  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential zum Magnetfeld  $\mathbf{B}$ :  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ . Für ein homogenes Magnetfeld ist z.B.  $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}$ . Die klassische Zustandssumme mit Magnetfeld lässt sich sofort durch die Umkehrung der angegebenen Substitution (5.1.31) auf die Zustandssumme ohne Magnetfeld zurückführen. Es ergibt sich also keine Abhängigkeit vom Magnetfeld, und in der klassischen Näherung existiert das Phänomen des Diamagnetismus eines Systems spinloser Teilchen nicht. Diese Aussage bezeichnet man auch als *van Leeuwen'sches Theorem*.

### Klassischer Paramagnetismus

Haben die Teilchen des Systems ein magnetisches Moment  $\boldsymbol{\mu}_B^i$ , so treten zu den Orts- und Impulsvariablen noch die Ausrichtung der Momente und zur Hamiltonfunktion in Anwesenheit eines homogenen Magnetfeldes ein Term

$$H_B = - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_B^i \cdot \mathbf{B} \quad (5.1.32)$$

hinzu. Die Zustandssumme spaltet dann auf in ein Produkt

$$Z = Z^{(q,p)} \cdot Z^{\mu_B} \quad ,$$

wobei  $Z^{(q,p)}$  die Zustandssumme der Orts- und Impulsfreiheitsgrade ist und nicht von  $\mathbf{B}$  abhängt.  $Z^{\mu_B}$  enthält den Beitrag der Freiheitsgrade des magnetischen Moments, das wegen  $|\boldsymbol{\mu}_B^i| = \mu_B$  auf einer Kugeloberfläche variieren kann:

$$\begin{aligned} Z^{\mu_B} &= \left( \int d\boldsymbol{\mu} e^{\frac{\boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{B}}{kT}} \right)^N = \left( \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta e^{\frac{\mu_B B \cos \theta}{kT}} \right)^N \\ &= \left( 2\pi \int_{-1}^{+1} d \cos \theta e^{\frac{\mu_B B \cos \theta}{kT}} \right)^N = \left( \frac{4\pi kT}{\mu_B B} \right)^N \sinh^N \frac{\mu_B B}{kT} \quad . \end{aligned} \quad (5.1.33)$$

Für die Magnetisierung pro Teilchen, d.h. die mittlere Ausrichtung des magnetischen Moments in Richtung des äußeren Magnetfeldes,

$$m = \langle \boldsymbol{\mu}_B \cdot \mathbf{B} / B \rangle = \frac{kT}{N} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z^{\mu_B} \quad (5.1.34)$$

ergibt sich damit

$$m = \mu_B \left( \coth \frac{\mu_B B}{kT} - \frac{kT}{\mu_B B} \right) =: \mu_B L \left( \frac{\mu_B B}{kT} \right) \quad . \quad (5.1.35)$$

$L$  heißt *Langevin'sche Funktion*. Die Ableitung der mittleren Magnetisierung nach dem Magnetfeld ist die *Suszeptibilität*:

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial B} = \frac{kT}{N} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B^2} = \frac{\mu_B^2}{kT} \left( \left( \frac{kT}{\mu_B B} \right)^2 - \frac{1}{\sinh^2 \left( \frac{\mu_B B}{kT} \right)} \right) . \quad (5.1.36)$$

$\chi$  ist ein Maß für die Magnetisierbarkeit einer Substanz. Ist die magnetische Energie sehr viel größer als die thermische Energie  $(\mu_B B/kT) \gg 1$ , so findet man eine vollständige Ausrichtung der Momente  $m \rightarrow \mu_B$ , die Suszeptibilität verschwindet. Überwiegt hingegen die thermische Energie  $(\mu_B B/kT) \ll 1$ , so verschwindet die Magnetisierung und für die Suszeptibilität gilt das Curie'sche Gesetz:

$$\chi \xrightarrow{\frac{\mu_B B}{kT} \rightarrow 0} \frac{\mu_B^2}{3kT} \quad \left( \frac{\mu_B^2}{3k} \simeq \text{Curie'sche Konstante} \right) .$$

Zusammenfassend erhalten wir

$$\begin{aligned} &\text{für } \frac{\mu_B B}{kT} \rightarrow \infty : m \rightarrow \mu_B , \quad \chi \rightarrow 0 : \quad \text{vollständige Ausrichtung} \\ &\hspace{15em} \text{der Momente} \\ &\text{und für } \frac{\mu_B B}{kT} \rightarrow 0 : m \rightarrow \frac{1}{3} \frac{\mu_B^2 B}{kT} , \quad \chi \rightarrow \frac{1}{3} \frac{\mu_B^2}{kT} : \text{Curie'sches Gesetz} . \end{aligned}$$

In der Quantenmechanik ist die Einstellung des magnetischen Momentes quantisiert. Die klassische Rechnung gibt den Grenzfall großer Spins wieder.

Auch quantenmechanisch ergibt sich Sättigung für  $T \rightarrow 0$  und das Curie'sche Gesetz  $\chi \propto \frac{1}{kT}$  für  $T \rightarrow \infty$ .

## 5.2 Einstein'sche Fluktuationstheorie

Wir stellen uns nun die Aufgabe, die Fluktuationen der makroskopischen Variablen eines kleinen, aber doch makroskopischen Systems  $\Sigma$ , das Teilsystem eines größeren abgeschlossenen Systems  $\Sigma'$  ist, zu bestimmen.  $\Sigma'$  wird durch die mikrokanonische Gesamtheit beschrieben. Die Anzahl der Mikrozustände von  $\Sigma'$  zur Energie  $E'$  ist

$$\Omega(E') = e^{\frac{1}{k} S'(E')} .$$

Alle solche Zustände haben gleiche Wahrscheinlichkeit. Wenn zusätzlich die Werte  $A_1, \dots, A_n$  gewisser makroskopischer Variablen von Teilsystemen vorgegeben werden, so ist die Anzahl der Mikrozustände mit diesen Nebenbedingungen

$$\Omega(E', A_1, \dots, A_n) = e^{\frac{1}{k} S'(E', A_1, \dots, A_n)} .$$

Die Wahrscheinlichkeit(sdichte) eines derartigen Makrozustandes ist also

$$w(A_1, \dots, A_n) = \frac{\Omega(E', A_1, \dots, A_n)}{\Omega(E')} = \frac{1}{\Omega(E')} e^{\frac{1}{k} S'(E', A_1, \dots, A_n)} .$$

Die Makrovariablen  $A_i$  werden im Gleichgewichtszustand Erwartungswerte  $A_i^0$  annehmen, für welche die Entropie maximal wird, d.h., für welche es die meisten Mikrozustände gibt. Entwicklung um die Gleichgewichtswerte  $A_i^0$  bis zur zweiten Ordnung ergibt eine Gaußverteilung für die (kleinen) Abweichungen  $\Delta A_i = A_i - A_i^0$  der Variablen  $A_i$  von ihren Gleichgewichtswerten:

$$w(\Delta A_1, \dots, \Delta A_n) = \frac{(\det C)^{1/2}}{(2\pi)^{n/2}} e^{-\frac{1}{2k} \sum_{i,j=1}^n \Delta A_i C_{ij} \Delta A_j} \quad (5.2.1)$$

mit

$$C_{ij} = - \left. \frac{\partial^2 S'}{\partial A_i \partial A_j} \right|_{A_k = A_k^0} = C_{ji} \quad (5.2.2)$$

Die Matrix  $C_{ij}$  muss positiv definit sein, wenn  $A_i^0$  einen stabilen Gleichgewichtszustand beschreibt. Korrelationen und Streuung der Abweichungen berechnen sich sofort zu

$$\langle \Delta A_i \Delta A_j \rangle = C_{ij}^{-1} := \chi_{ij} \quad .$$

Die Größen  $\chi_{ij}$  heißen verallgemeinerte Suszeptibilitäten. Die Matrix  $\chi_{ij}$  ist ebenfalls positiv definit.

Zunächst bezeichnet die Matrix  $C_{ij}$  Zustandsgrößen des großen Systems  $\Sigma'$ , da Ableitungen der Gesamtentropie  $S'$  auftreten. Sind aber speziell  $A_i$  die extensiven Variablen ( $E, V, N$ ), so gilt im Gleichgewicht

$$\frac{\partial S'}{\partial A_i} = \frac{\partial S}{\partial A_i} \quad ,$$

d.h., die intensiven Größen ( $T, p, \mu$ ) sind im Gleichgewicht für  $\Sigma$  und  $\Sigma'$  gleich. Um nun auch Schwankungen der Entropie  $S$  (des kleinen Systems) bzw. der intensiven Variablen  $T, p$  und  $\mu$  untersuchen zu können, machen wir die Annahme, dass sich das kleinere System  $\Sigma$  in einem lokalen Gleichgewichtszustand befindet, sodass die bekannten thermodynamischen Relationen zwischen den verschiedenen Zustandsgrößen bestehen. Damit folgt

$$\begin{aligned} \ln w &= \frac{1}{2k} \left\{ \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) \Delta E + \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \Delta V + \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right) \Delta N \right\} + \text{const.} \\ &= \frac{1}{2k} \left\{ \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \Delta E + \Delta \left( \frac{p}{T} \right) \Delta V - \Delta \left( \frac{\mu}{T} \right) \Delta N \right\} + \text{const.} \quad . \end{aligned}$$

Indem wir  $\Delta E = T\Delta S - p\Delta V + \mu\Delta N$  ausnutzen, erhalten wir

$$\ln w = - \frac{1}{2kT} \{ \Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N \} + \text{const.} \quad (5.2.3)$$

In dieser Formel ist je nach Wahl der unabhängigen Zustandsgrößen die jeweils konjugierte Variable entsprechend zu ersetzen. Beschränken wir uns auf Schwankungen zu konstanter Teilchenzahl ( $\Delta N = 0$ ), so können wir vier Paare von unabhängigen Variablen  $(T, V), (T, p), (S, p)$  bzw.  $(S, V)$  untersuchen. Unter Ausnutzung der

Maxwell'schen Relationen und Einsetzen der Definitionen der auftretenden spezifischen Wärme, Kompressibilität usw. (vgl. Abschnitt 2.8.1) folgt:

$$\begin{aligned}
 \ln w &= -\frac{1}{2kT} \left\{ C_V \frac{\Delta T^2}{T} + \frac{1}{V\kappa_T} \Delta V^2 \right\} + \text{const.} \\
 &= -\frac{1}{2kT} \left\{ \frac{C_p}{T} \Delta T^2 - 2 \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Delta T \Delta p + V\kappa_T \Delta p^2 \right\} + \text{const.} \\
 &= -\frac{1}{2kT} \left\{ \frac{T}{C_p} \Delta S^2 + V\kappa_S \Delta p^2 \right\} + \text{const.} \\
 &= -\frac{1}{2kT} \left\{ \frac{T}{C_V} \Delta S^2 + 2 \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \Delta S \Delta V + \frac{1}{V\kappa_S} \Delta V^2 \right\} + \text{const.} .
 \end{aligned}$$

Man sieht

- $T$  und  $V$  sowie  $p$  und  $S$  schwanken unkorreliert.
- Volumenschwankungen sind groß, wenn die Kompressibilität groß ist.
- Alle Schwankungen steigen tendenziell mit der Temperatur.

In der Nähe von Phasenübergängen können sehr große Kompressibilitäten und spezifische Wärmen auftreten. Hier ist mit besonders großen Schwankungen zu rechnen.

## 5.3 Der Virialsatz und die Paarverteilungsfunktion

### 5.3.1 Der Virialsatz für klassische und quantenmechanische Systeme

Eine der wenigen streng gültigen allgemeinen Aussagen über makroskopische Systeme mit Wechselwirkung ist der Virialsatz, der in der statistischen Mechanik das Virial in die Zustandsgleichungen eingehen lässt. Genau genommen handelt es sich um einen Spezialfall des Gleichverteilungssatzes, wobei allerdings die räumliche Begrenzung des Systems besonders berücksichtigt wird.

Wir untersuchen den klassischen und quantenmechanischen Fall gesondert.

#### Klassische Mechanik

Wir betrachten die kanonische Zustandssumme bei einem dilatierten Volumen (d.h.  $V \rightarrow \alpha^3 V$ ). Diese Dilatation lässt sich in der Zustandssumme durch eine Reskalierung der Ortskoordinaten ausdrücken ( $q = \alpha q'$ ):

$$\begin{aligned}
 N! h^{3N} Z(T, \alpha^3 V, N) &= \int_{\alpha^3 V} dq \int dp e^{-\beta \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(q) \right)} \\
 &= \alpha^{3N} \int_V dq' \int dp e^{-\beta \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(\alpha q') \right)} .
 \end{aligned}$$

Ableiten nach  $\alpha$  an der Stelle  $\alpha = 1$  ergibt

$$pV = NkT - \frac{1}{3} \left\langle q \frac{\partial U}{\partial q} \right\rangle . \quad (5.3.1)$$

$\left\langle q \frac{\partial U}{\partial q} \right\rangle$  ist das Virial der inneren Kräfte. (Das Virial der Wandkräfte ist gerade  $3pV$ .) Mit dem Gleichverteilungssatz  $E_{\text{kin}} = \frac{3}{2}NkT$  erhalten wir

$$pV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{kin}} \rangle - \frac{1}{3} \left\langle q \frac{\partial U}{\partial q} \right\rangle . \quad (5.3.2)$$

### Quantenmechanik

Um die kanonischen Vertauschungsrelationen nicht zu verletzen, müssen wir die Dilatation  $Q \rightarrow \alpha Q$  durch eine Dilatation  $P \rightarrow \frac{1}{\alpha} P$  der Impulse ergänzen. Es folgt die Relation:

$$Z(T, \alpha^3 V, N) = \text{Sp} e^{-\beta \left( \frac{1}{\alpha^2} \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + U(\alpha Q) \right)} .$$

Wegen der Zyklidizität der Spur gilt allgemein

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \text{Sp} e^{A(\alpha)} = \text{Sp} \frac{\partial A}{\partial \alpha} e^{A(\alpha)} ,$$

sodass wir durch Ableitung nach  $\alpha$  die Beziehung

$$3V \frac{\partial Z(T, V, N)}{\partial V} = Z(T, V, N) \left( 2\beta \langle E_{\text{kin}} \rangle - \beta \left\langle Q \frac{\partial U}{\partial Q} \right\rangle \right)$$

finden, also wieder

$$pV = \frac{2}{3} \langle E_{\text{kin}} \rangle - \frac{1}{3} \left\langle Q \frac{\partial U}{\partial Q} \right\rangle . \quad (5.3.3)$$

Diese Beziehung gilt daher klassisch wie quantenmechanisch. Man überzeugt sich leicht, dass auch im klassischen Fall eine Dilatation von Ort  $q \rightarrow \alpha q$  und Impuls  $p \rightarrow (1/\alpha)p$  direkt den Virialsatz liefert. Reskaliert man nur den Impuls, so erhält man im klassischen Fall den Gleichverteilungssatz für die kinetische Energie.

Wenn  $U$  homogen vom Grade  $D$  ist, gilt

$$\left\langle Q \frac{\partial U}{\partial Q} \right\rangle = D \langle U \rangle . \quad (5.3.4)$$

Für ein ideales Gas erhalten wir auf jeden Fall

$$E = \frac{3}{2} pV . \quad (5.3.5)$$

Hier geht nur die quadratische Abhängigkeit der kinetischen Energie eines einzelnen Teilchens von seinem Impuls ein. Im ultrarelativistischen Falle ergäbe sich

$$E = 3pV . \quad (5.3.6)$$

### 5.3.2 Die Paarverteilungsfunktion

Für den klassisch-mechanischen Fall betrachten wir das Virial genauer. Ist  $U$  von der Form

$$U(q) = \sum_{i<j} W(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) ,$$

so folgt

$$\left\langle q \frac{\partial U}{\partial q} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \cdot \nabla W(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \rangle .$$

Die auftretenden  $N(N-1)$  Terme haben alle denselben Erwartungswert. Bei der Berechnung des Erwartungswertes eines jeden Terms können alle Impulsintegrationen und  $N-2$  Ortsintegrationen unmittelbar ausgeführt werden. Die *Paarverteilungsfunktion*

$$n_2(\mathbf{q}^{(1)}, \mathbf{q}^{(2)}) = \frac{N(N-1)}{\lambda^{3N} N! Z} \int d^3 q^{(3)} \dots d^3 q^{(N)} e^{-\beta U} \quad (5.3.7)$$

gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte an, irgendein Teilchen bei  $\mathbf{q}^{(1)}$  und irgendein anderes Teilchen bei  $\mathbf{q}^{(2)}$  zu finden. Mit ihr ist

$$\left\langle q \frac{\partial U}{\partial q} \right\rangle = \frac{1}{2} \int d^3 x d^3 y n_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) [(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \cdot \nabla W(\mathbf{x} - \mathbf{y})] .$$

Für ein homogenes isotropes System ist  $n_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = n_2(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|)$ , sodass der Virialsatz für ein klassisches System lautet

$$pV = NkT - \frac{V}{6} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 n_2(r) r \frac{\partial W}{\partial r} . \quad (5.3.8)$$

Ganz entsprechend findet man für die Energie  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$

$$E = \frac{3}{2} NkT + \frac{V}{2} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 n_2(r) W(r) . \quad (5.3.9)$$

Die Paarverteilungsfunktion bestimmt also die thermische und die kalorische Zustandsgleichung, mithin alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems. Sie ist zugleich eine sehr anschauliche Größe, für die sich Modellannahmen plausibel machen lassen, und es gibt mikroskopische Näherungsverfahren zu ihrer Berechnung.

Die Einteilchenverteilungsfunktion (mittlere Dichte) ist

$$n_1(\mathbf{q}^{(1)}) = \frac{N}{\lambda^{3N} N! Z} \int d^3 q^{(2)} \dots d^3 q^{(N)} e^{-\beta U} . \quad (5.3.10)$$

Für  $|\mathbf{x} - \mathbf{y}| \rightarrow \infty$  sollte gelten

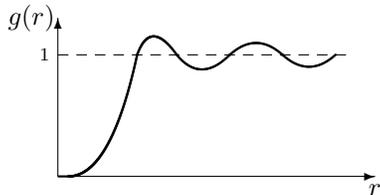
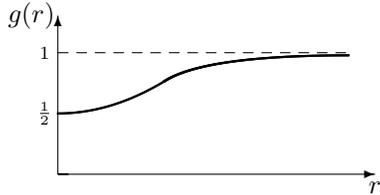
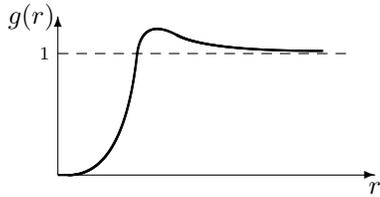
$$n_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \rightarrow n_1(\mathbf{x}) n_1(\mathbf{y}) ,$$

da die Korrelation zwischen zwei Teilchen für große Abstände verloren geht. Für homogene Systeme ist  $n_1(\mathbf{x}) = N/V = \rho$ . Somit gilt für

$$g(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|) := \frac{n_2(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|)}{n_1(\mathbf{x}) n_1(\mathbf{y})} = \frac{1}{\rho^2} n_2(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|) \quad (5.3.11)$$

$g(r) \rightarrow 1$  für  $r \rightarrow \infty$ . In Abb. 5.2 ist der typische Verlauf von  $g$  für einige Systeme skizziert. Die Zweiteilchenkorrelationsfunktion ist:

$$g_2(q) = g(q) - 1 \quad .$$



### Abb. 5.2:

(a) Klassisches nicht-ideales Gas:  
Es gibt eine starke Abstoßung bei  $r \approx r_0$  und schwache Anziehung außerhalb. Der mittlere Abstand zwischen zwei Teilchen hängt kaum von den verbleibenden Teilchen ab, somit kann die Korrelation durch

$$g(r) - 1 \approx \exp(-\beta U(r))$$

approximiert werden.

(b) Ideales Fermi-Gas, Spin 1/2:  
Es gibt ein „Austauschloch“, da die Hälfte aller Paare gleichgerichteten Spin hat und deshalb nicht dieselben Ortskoordinaten haben kann.

(c) Flüssigkeit:  
Es existiert eine „Nahordnung“ als Vorstadium der Kristallisation. In diesem Fall ist die Wechselwirkung der beiden Teilchen mit den anderen Teilchen wesentlich für die Einstellung einer Ordnungskorrelation.

### 5.3.3 Messung der Paarverteilungsfunktion durch Streuung

Wir haben im letzten Abschnitt gesehen, wie die Funktion  $n_2$  die thermische und kalorische Zustandsgleichung bestimmt. Wir wollen im Folgenden kurz darstellen,

wie man diese Funktion durch Streuexperimente (elastische Neutronen- oder Röntgenstreuung) direkt messen kann.

Ein Teilchen der Substanz werde von einer einlaufenden Welle mit Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}$  getroffen und streue diese zu einer auslaufenden Welle mit Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}'$ . Befindet sich das Teilchen am Punkte  $\mathbf{x} = 0$ , so sei die Streuamplitude für diesen Prozess  $\langle \mathbf{k}' | T^{(1)} | \mathbf{k} \rangle$ . Befindet sich das Teilchen am Punkte  $\mathbf{x}$ , so erhält man die Streuamplitude durch Anwendung des Translationsoperators  $U(\mathbf{x}) = \exp(-i/\hbar \mathbf{P} \cdot \mathbf{x})$ :

$$\langle \mathbf{k}' | U^+(\mathbf{x}) T^{(1)} U(\mathbf{x}) | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | T^{(1)} | \mathbf{k} \rangle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} .$$

Hierbei ist  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  der Impulsübertrag. Den Phasenfaktor kennt man aus der Optik auch als die Differenz der optischen Weglänge zwischen den bei  $\mathbf{x} = 0$  und bei  $\mathbf{x}$  gestreuten Strahlen.

Kann man Doppelstreuung vernachlässigen, so erhält man für die Amplitude der Streuung an  $N$  Teilchen, die sich in den Punkten  $\mathbf{x}_i$  befinden:

$$\langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{k}' | T^{(1)} | \mathbf{k} \rangle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} .$$

Der Betrag der Streuamplitude liefert den Wirkungsquerschnitt. Sei

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = |\langle \mathbf{k}' | T^{(1)} | \mathbf{k} \rangle|^2 \quad (5.3.12)$$

der Einteilchenquerschnitt, so ist der Wirkungsquerschnitt für die Streuung an einer Probe der Substanz gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} \left\langle \sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} \right\rangle .$$

Der Erwartungswert bezieht sich dabei auf eine Mittelung über alle Positionen der Teilchen in der Substanz. Unter Vernachlässigung der Terme mit  $i = j$  in der Summe können wir diese Mittelung durch die Paarverteilung ausdrücken:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} \int d^3x d^3x' e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} n_2(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \\ &= \frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} V \int d^3r e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} n_2(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

Durch Vergleich mit dem Einteilchenquerschnitt misst man also direkt die Fouriertransformierte  $\tilde{n}_2(\mathbf{q})$  der Paarverteilungsfunktion  $n_2$ . Die bekannte Bragg'sche Bedingung für die Streuung an einem Kristall ist ein Spezialfall hiervon. In diesem Falle ist  $\tilde{n}_2(\mathbf{q})$  nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn  $\mathbf{q}$  ein reziproker Gittervektor ist.

## 5.4 Entwicklung nach Potenzen von $\hbar$

Wir haben bereits in Abschnitt (4.1.2) die klassische Näherung der kanonischen Zustandssumme berechnet. Hier wollen wir nun allgemein eine Entwicklung nach Potenzen von  $\hbar$  angeben. Wir beschränken uns wieder auf den Fall  $N = 1$ , die Verallgemeinerung auf mehrere Teilchen liefert keine nennenswerten Schwierigkeiten.

Der Dichtematrix  $\hat{\rho}$  ordnen wir die Funktion

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | \hat{\rho} | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \quad \text{mit} \quad \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \quad (5.4.1)$$

zu. (Die ungewöhnliche Normierung wird sich für die folgende Rechnung als nützlich erweisen.) In klassischer Näherung ist  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p})$  die klassische Phasenraumdicke. In jedem Fall gilt

$$\int d^3x d^3p \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \text{Sp } \hat{\rho} = 1 \quad .$$

Für die kanonische Gesamtheit  $\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}}$  mit

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + W(Q)$$

genügt  $\langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle$  offenbar der „Schrödingergleichung“

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W(\mathbf{x}) \right\} \langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle \quad . \quad (5.4.2)$$

Im Sinne der bekannten WKB-Näherung setzen wir an

$$\langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} S} \quad (5.4.3)$$

und erhalten für  $S$  die Gleichung

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \frac{\hbar}{i} \left\{ \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + W(\mathbf{x}) \right\} - \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \frac{1}{2m} \Delta S \quad . \quad (5.4.4)$$

Entwickeln wir  $S$  nach Potenzen von  $(\hbar/i)$

$$S = \sum_n \left( \frac{\hbar}{i} \right)^n S_n \quad , \quad (5.4.5)$$

so finden wir für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_0}{\partial \beta} &= 0 \\ \frac{\partial S_1}{\partial \beta} &= \frac{1}{2m} (\nabla S_0)^2 + W(x) \\ \frac{\partial S_2}{\partial \beta} &= \frac{1}{m} \nabla S_0 \cdot \nabla S_1 - \frac{1}{2m} \Delta S_0 \\ \frac{\partial S_3}{\partial \beta} &= \frac{1}{2m} (\nabla S_1)^2 + \frac{1}{m} \nabla S_0 \cdot \nabla S_2 - \frac{1}{2m} \Delta S_1 \end{aligned}$$

und allgemein

$$\frac{\partial S_n}{\partial \beta} = \frac{1}{2m} \sum_{k=0}^{n-1} \nabla S_k \cdot \nabla S_{n-k-1} - \frac{1}{2m} \Delta S_{n-2} \quad (n \geq 2) \quad . \quad (5.4.6)$$

Hieraus erhalten wir zunächst

$$S_0(\beta) = S_0(0) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{x} \quad , \quad (5.4.7)$$

wegen

$$\langle \mathbf{p} | e^{-0\hat{H}} | \mathbf{x} \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \quad .$$

Weiter folgt rekursiv

$$S_1 = \beta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + W(\mathbf{x}) \right) = \beta H_{\text{klass}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (5.4.8)$$

$$S_2 = \frac{\beta^2}{2m} \mathbf{p} \cdot \nabla W \quad (5.4.9)$$

$$S_3 = \frac{\beta^3}{6m} (\nabla W)^2 + \frac{\beta^3}{6m^2} (\mathbf{p} \cdot \nabla)^2 W - \frac{\beta^2}{4m} \Delta W \quad . \quad (5.4.10)$$

Also ist

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} \left( \sum_n \left( \frac{\hbar}{i} \right)^n S_n \right) + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}} \\ &= e^{-S_1 - \frac{\hbar}{i} S_2 - \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 S_3} + \mathcal{O}(\hbar^3) \\ &= e^{-\beta H_{\text{klass}}(\mathbf{x}, \mathbf{p})} \left\{ 1 - \frac{\hbar}{i} S_2 - \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \left( S_3 - \frac{1}{2} S_2^2 \right) \right\} + \mathcal{O}(\hbar^3) \quad . \end{aligned}$$

Damit finden wir für die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \int d^3x \int d^3p \langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle \frac{1}{h^3} \\ &= Z_0 \left\{ 1 - \frac{\hbar}{i} \langle S_2 \rangle_0 - \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \langle S_3 - \frac{1}{2} S_2^2 \rangle_0 \right\} + \mathcal{O}(\hbar^3) \quad . \quad (5.4.11) \end{aligned}$$

$Z_0$  ist die klassische Zustandssumme und  $\langle \cdot \rangle_0$  ist der Mittelwert bezüglich der klassischen kanonischen Verteilung.  $S_2$  ist ungerade in  $\mathbf{p}$ , also  $\langle S_2 \rangle_0 = 0$  wie zu erwarten, da  $Z$  reell sein muss.

Für die freie Energie

$$F = -kT \ln Z$$

bedeutet das

$$F = F_0 + kT \hbar^2 \left\langle \frac{1}{2} S_2^2 - S_3 \right\rangle_0 + \mathcal{O}(\hbar^3) \quad . \quad (5.4.12)$$

Mit den oben gewonnenen Ausdrücken für  $S_2$  und  $S_3$  und den Identitäten

$$\begin{aligned}\langle p_i p_j \rangle &= mkT \delta_{ij} && \text{(Gleichverteilungssatz)} \\ \langle \Delta W \rangle_0 &= \frac{1}{kT} \langle (\nabla W)^2 \rangle_0 && \text{(partielle Integration)}\end{aligned}$$

erhalten wir schließlich

$$F = F_0 + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \langle (\nabla W)^2 \rangle_0 + \mathcal{O}(\hbar^3) . \quad (5.4.13)$$

Man überzeugt sich leicht davon, dass in der angegebenen Entwicklung nur gerade Potenzen von  $\hbar$  auftreten. Für  $N > 1$  kommen noch Terme hinzu, die von der Statistik der Teilchen herrühren. Sie beginnen mit der Ordnung  $\hbar^3$ , wie wir bald sehen werden (Abschnitt 6.3 Gl. (6.3.13)).

Zur Abschätzung der Größenordnung kann man ansetzen

$$\langle (\nabla W)^2 \rangle_0 \approx \frac{1}{r_0^2} \langle W^2 \rangle_0 ,$$

wobei  $r_0$  der Moleküldurchmesser ist. Also gilt

$$\frac{1}{F_0} \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \langle (\nabla W)^2 \rangle_0 \approx \frac{1}{12} \left( \frac{\lambda}{r_0} \right)^2 \frac{\langle W^2 \rangle_0}{kTF_0} .$$

# 6 Systeme von Teilchen ohne Wechselwirkung

In diesem Kapitel betrachten wir verschiedene Systeme von Teilchen ohne Wechselwirkung (freie Bosonen, freie Fermionen, Photonen, Phononen, Gase aus zweiatomigen Molekülen, etc.). Dass dabei interessante, oft nicht-triviale Effekte auftreten, liegt in erster Linie an der Quantennatur dieser Systeme. Für freie Fermionen wird auch der Para- und Diamagnetismus in äußeren Magnetfeldern behandelt.

## 6.1 Freie Teilchen und Quasiteilchen

Systeme von Teilchen ohne Wechselwirkung sind nicht nur von prinzipiellem, sondern auch von größtem praktischen Interesse:

- Bei hohen Temperaturen und geringen Dichten verhalten sich (fast) alle Systeme wie ideale Gase.
- Systeme von Fermionen sind auch bei sehr hohen Drucken und niedrigen Temperaturen als wechselwirkungsfreie Systeme beschreibbar.
- Selbst bei Systemen mit bedeutender Wechselwirkung sind niedrig gelegene Anregungen als nicht miteinander wechselwirkende „Quasiteilchen“ darstellbar.

Beispiele für Teilchen, die einer starken Wechselwirkung unterliegen, jedoch trotzdem in guter Näherung als quasifrei angesehen werden können, sind Elektronen in schweren Atomen, die in der Hartree-Fock-Theorie als unabhängige Teilchen in einem gemeinsamen effektiven äußeren Potential beschrieben werden. Ähnliches gilt für das Schalenmodell der Kerne. Beispiele für Quasiteilchen sind Polaronen, d.h. lokalisierte Anregungen in einem Ionenkristall, bestehend aus einem Elektron, und der zugehörigen Verzerrung des Kristallgitters in seiner Nähe. Ähnliches gilt für Phononen, die kollektiven Schwingungen eines Körpers in linearer Näherung entsprechen.

Zur Konkretisierung des Begriffs der Quasiteilchen geht man vom Spektrum des Hamiltonoperators des Systems aus. Sieht man von Randeffekten ab, so besitzen Systeme im Gleichgewicht im Allgemeinen eine Translationsinvarianz (bei Gittern handelt es sich um eine diskrete Invarianz) und der Hamiltonoperator kommutiert mit dem Generator  $\mathbf{P}$  der Translationen, dem „Impulsoperator“. Die Eigenwerte des Hamiltonoperators lassen sich daher durch die Eigenwerte von  $\mathbf{P}$  indizieren. Man spricht von einem Quasiteilchen, wenn das Energiespektrum näherungsweise folgende Gestalt hat: Oberhalb des Grundzustandes ( $\epsilon_0 = 0$ ) gibt es eine „Massenschale“, d.h. eine isolierte Menge von Eigenwerten  $\epsilon(\mathbf{p})$ , wobei diese Menge für endliche Systeme diskret sein wird, allerdings vergleichsweise dicht auf einer solchen Schale. Aus Stabilitätsgründen kann man erwarten, dass  $\epsilon(\mathbf{0}) \leq \epsilon(\mathbf{p})$  und man definiert

$$(m^*)^{-1} = \left. \frac{d^2\epsilon}{d\mathbf{p}^2} \right|_{\mathbf{p}=\mathbf{0}} \quad (6.1.1)$$

als die „Masse“ des Quasiteilchens. Eine endliche Differenz zwischen der Grundzustandsenergie  $\epsilon_0$  und dem ersten angeregten Zustand bezeichnet man auch als „Energilücke“ oder „Massenlücke“ (mass gap). Bei sehr tiefen Temperaturen werden nur die niedrigsten Eigenzustände des Hamiltonoperators angeregt sein, diese zeigen dann ein dynamisches Verhalten, das dem von nahezu freien Teilchen mit der Masse  $m^*$  entspricht. Kollektive Anregungen können wie in der Quantenmechanik Wellenpakete zu einem Impuls  $\mathbf{p}$  bilden, die dann im Raum lokalisiert sind und Teilchencharakter zeigen.

Quasiteilchen sind meist entweder Fermionen oder Bosonen. Ihr Verhalten ist im Wesentlichen durch die Dispersionsfunktion  $\epsilon(\mathbf{p})$  und durch ihren Spin bestimmt. Erst in jüngerer Zeit wurden auch Systeme untersucht, bei denen Quasiteilchen eine verallgemeinerte Statistik (und einen nicht ganz- bzw. halbzahligen Spin) haben können (sogenannte Anyonen). Diese Systeme sind effektiv 2-dimensionale statistische Modelle.

Inwieweit Quasiteilchen als „frei“ angesehen werden können, hängt von der Form des Spektrums ab. Für freie Teilchen ist das Spektrum durch den Einteilchensektor bestimmt: Oberhalb von  $\epsilon = 2\epsilon(0)$  existiert ein Kontinuum von Eigenzuständen, die Mehrteilchenzuständen mit relativem Impuls entsprechen. Bei ganzzahligen Vielfachen von  $\epsilon(0)$  zeigt das Spektrum jeweils einen Sprung. Existieren weitere diskrete Eigenwerte  $\epsilon_i$  für  $\mathbf{p} = 0$  im Bereich  $\epsilon(0) < \epsilon_i < 2\epsilon(0)$ , so spricht man von gebundenen Zuständen und die Quasiteilchen zeigen eine Wechselwirkung.

Ist das Spektrum des Hamiltonoperators oberhalb des Grundzustandes kontinuierlich, zeigt aber Ähnlichkeit mit dem Spektrum masseloser Teilchen, so spricht man von masselosen Quasiteilchen (z.B. Phononen). Die oft beobachtete Unabhängigkeit von Quasiteilchen hat ihre Ursache entweder in der Lokalisiertheit der elementaren Anregungen (und der Kurzreichweitigkeit der effektiven Wechselwirkungen) oder (bei kollektiven Anregungen) im Superpositionsprinzip.

Bei endlichen Temperaturen bricht das Konzept von stabilen Quasiteilchen streng genommen zusammen, da es thermische Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen geben kann. Oft beschreibt jedoch auch bei endlichen Temperaturen ein sogenannter „effektiver Hamiltonoperator“ das dynamische Verhalten des Systems ausreichend gut, und sein Spektrum zeigt die typischen Eigenschaften von nahezu

freien Teilchen. In diesen Fällen kann die effektive Masse  $m^*$  auch von der Temperatur abhängen (ein Beispiel ist die Landau–Theorie der kritischen Phänomene, vgl. Abschnitt 9.7).

Das Quasiteilchen ist eine oft sehr gute Näherung, die aber auch – gerade für höher angeregte Zustände – ihre Grenzen hat:

- Quasiteilchen brauchen nicht völlig stabil zu sein. Sie können durch Delokalisierung und/oder Dissipation zerfallen. Dieses Verhalten wird mit steigender Temperatur zunehmen.
- Eng damit verbunden ist die Tatsache, dass Quasiteilchen nicht ganz unabhängig sind, sondern (etwa durch Nichtlinearitäten) eine gewisse Wechselwirkung haben. Man kann für nicht zu hohe Anregungen versuchen, diese Wechselwirkungen noch störungstheoretisch zu berücksichtigen. Bei hohen Energien bricht das Konzept des Quasiteilchens endgültig zusammen.

## 6.2 Besetzungszahlen

Wir betrachten nun ein System von  $N$  unabhängigen Teilchen. Die Zustände eines jeden Teilchens sind Vektoren in einem Hilbertraum  $\mathcal{H}_1$ . Es sei  $\{|i\rangle\}$  ein Orthonormalsystem von Energieeigenzuständen in  $\mathcal{H}_1$ . Das  $N$ -Teilchensystem ist dann durch das  $N$ -fache Tensorprodukt, symmetrisiert für Bosonen, antisymmetrisiert für Fermionen, zu beschreiben. Jeder Zustand ist nun durch den Satz  $\{n_i\}$  der Besetzungszahlen der Niveaus  $i$  charakterisiert;  $n_i$  gibt einfach an, wie viele Teilchen sich im Zustand  $|i\rangle$  befinden. Für Fermionen ist  $n_i \in \{0, 1\}$ , für Bosonen  $n_i \in \{0, 1, 2, \dots\}$ .

Für Gesamtenergie und Teilchenzahl gilt:

$$\begin{aligned} N &= \sum_i n_i \\ E &= \sum_i n_i \epsilon_i \quad (\epsilon_i : \text{Energie des Einteilchenzustandes } |i\rangle) . \end{aligned}$$

Bei der Berechnung der kanonischen Zustandssumme ist die Einschränkung auf konstante Teilchenzahl  $\sum_i n_i = N$  lästig, weshalb man besser mit der großkanonischen Gesamtheit rechnet:

$$\begin{aligned} w(\{n_i\}) &= \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E - \mu N)} = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} \\ &= \frac{1}{Z_G} \prod_i e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)} . \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

Man sieht, dass für  $i \neq j$  die Besetzungszahlen  $n_i$  und  $n_j$  statistisch unabhängig sind. Die Verteilung für eine Besetzungszahl  $n_i$  ist

$$w_i(n_i) = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)} \quad (6.2.2)$$

mit

$$Z_i = \sum_{n_i} e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)} \quad (6.2.3)$$

$$= \begin{cases} 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} & = 1 + ze^{-\beta\epsilon_i} & \text{für Fermionen} \\ \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} & = \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_i}} & \text{für Bosonen} \end{cases} \quad (6.2.4)$$

( $z = e^{\beta\mu}$  ist die Fugazität (4.2.7)). Ein Vergleich dieser Formeln mit der (kanonischen) Zustandssumme des Quantenoszillators zeigt, dass ein System von freien Bosonen mit Energiespektrum  $\{\epsilon_i\}$  für ein einzelnes Teilchen äquivalent ist zu einem System von unendlich vielen harmonischen Oszillatoren mit „Frequenzen“  $\omega_i = (\epsilon_i - \mu)/\hbar$  (nach Subtraktion der Grundzustandsenergien). Die Besetzungszahlen der Oszillatoren entsprechen den Teilchenzahlen. Diese Äquivalenz bildet den Ausgangspunkt für die sogenannte 2. Quantisierung. Wir werden diesen Punkt im Zusammenhang mit dem Photonengas sowie den Phononen nochmals aufgreifen.

Für die mittlere Besetzungszahl  $\bar{n}_i$ , die mittlere Varianz  $\overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2$  und für die Entropie  $S_i$  finden wir:

*Mittlere Besetzungszahl:*

$$\bar{n}_i = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_i} \pm 1} \quad (6.2.5)$$

Das obere Vorzeichen gilt (jetzt und im Folgenden) für Fermionen, das untere für Bosonen.

Für Fermionen ist  $0 \leq \bar{n}_i \leq 1$  für beliebiges  $z \geq 0$ . Für Bosonen folgt aus  $\bar{n}_i \geq 0$  die Einschränkung  $0 \leq z \leq 1$ , d.h.  $\mu \leq 0$ . Dabei haben wir als niedrigsten Energiewert  $\epsilon_0 = 0$  angenommen, anderenfalls gilt  $\mu \leq \epsilon_0$ .

*Varianz der Besetzungszahl:*

$$\sigma_{n_i}^2 = \overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2 = \left( z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \ln Z_i = \bar{n}_i (1 \mp \bar{n}_i) \quad (6.2.6)$$

*Entropie des  $i$ -ten Energieniveaus:*

$$\frac{1}{k} S_i = - \sum_{n_i} w_i(n_i) \ln w_i(n_i) = \begin{cases} -(1 - \bar{n}_i) \ln(1 - \bar{n}_i) - \bar{n}_i \ln \bar{n}_i \\ +(1 + \bar{n}_i) \ln(1 + \bar{n}_i) - \bar{n}_i \ln \bar{n}_i \end{cases} \quad (6.2.7)$$

Man beachte die Teilchen–Loch–Symmetrie  $n_i \leftrightarrow (1 - n_i)$  für Fermionen.

Für das  $N$ -Teilchensystem ergeben sich  $\ln Z_G$ ,  $N$ ,  $E$  und  $S$  einfach additiv zu

$$\ln Z_G = \sum_i \pm \ln \left( 1 \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right) = \sum_i \pm \ln \left( 1 \pm z e^{-\beta\epsilon_i} \right) \quad (6.2.8)$$

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_i} \pm 1} = \sum_i \bar{n}_i \quad (6.2.9)$$

$$E = \sum_i \frac{\epsilon_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} = \sum_i \frac{\epsilon_i}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_i} \pm 1} = \sum_i \bar{n}_i \epsilon_i \quad (6.2.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} S &= \ln Z_G + \beta(E - \mu N) \\ &= \sum_i \left\{ \beta \bar{n}_i (\epsilon_i - \mu) \pm \ln \left( 1 \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right) \right\} = \sum_i \frac{1}{k} S_i \end{aligned} \quad (6.2.11)$$

Diese Relationen sind Funktionen der Fugazität  $z$  – das ist der Preis, den wir für die Benutzung der zunächst einfacheren großkanonischen Gesamtheit zahlen –, und wir müssen zur Herleitung der kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen  $z$  als Funktion der Dichte ( $N/V$ ) eliminieren. Dies kann auch für wechselwirkungsfreie Teilchen meist nur in Form von Entwicklungen um die Grenzfälle  $z \rightarrow 0$  (geringe Teilchenzahlen  $\simeq$  klassischer Grenzfall) und  $z \rightarrow \infty$  für Fermionen bzw.  $z \rightarrow 1$  für Bosonen (hohe Teilchenzahlen, d.h. große Dichten) geschehen.

### 6.3 Kontinuumsimes und klassischer Grenzfall

Für Systeme von Teilchen mit dem Spin  $s$  ( $2s+1$  Spinzustände) in einem Volumen  $V$  ersetzen wir die Summation  $\sum_i$  gemäß (vgl. (4.1.13))

$$\sum_i \longrightarrow \sum_{m_s=-s}^s \frac{V}{h^3} \int d^3p$$

durch eine Integration über Impulse und eine Summation über Spinzustände. Damit erhalten wir für rotationssymmetrisches  $\epsilon(\mathbf{p})$

$$\ln Z_G = \frac{pV}{kT} = \pm(2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln \left( 1 \pm z e^{-\beta\epsilon(p)} \right) \quad (6.3.1)$$

$$N = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\epsilon(p)} \pm 1} \quad (6.3.2)$$

$$E = (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{\epsilon(p)}{z^{-1} e^{\beta\epsilon(p)} \pm 1} . \quad (6.3.3)$$

Im Bosonenfall gibt es allerdings ein Problem mit der Divergenz bei  $z \rightarrow 1$ , die von dem Niveau  $\epsilon(0) = 0$  herrührt. Wir werden darauf noch zurückkommen (Abschnitt 6.7).

Wir berechnen den nicht-relativistischen Fall  $\epsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$  genauer. Indem wir die dimensionslose Variable  $x$  durch  $x^2 = \beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$  einführen, erhalten wir

$$\frac{1}{V} \ln Z_G = \frac{p}{kT} = \pm(2s+1) \frac{1}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left( 1 \pm z e^{-x^2} \right) \quad (6.3.4)$$

$$=: \pm(2s+1) \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(\pm z) \quad (6.3.5)$$

$$\frac{N}{V} \lambda^3 = (2s+1) \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \frac{1}{z^{-1} e^{x^2} \pm 1} \quad (6.3.6)$$

$$=: \pm(2s+1) f_{3/2}(\pm z) \quad (6.3.7)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G = \frac{3}{2} pV . \quad (6.3.8)$$

Die letzte Beziehung erhält man direkt aus der ersten durch Ableitung nach  $\beta$  ( $\lambda$  ist die thermische de Broglie-Wellenlänge (Gl. 5.1.5)), oder auch durch partielle Integration. (Im ultrarelativistischen Falle  $\epsilon(p) = cp$  hätten wir  $E = 3pV$  erhalten.) Hierbei sind die Funktionen  $f_{5/2}, f_{3/2}$  definiert durch

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left( 1 + z e^{-x^2} \right) \quad (6.3.9)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n+1} z^n}{n} e^{-nx^2} = \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n+1} z^n}{n^{5/2}} \quad (6.3.10)$$

$$f_{3/2}(z) = z \frac{d}{dz} f_{5/2}(z) \quad (6.3.11)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{z^{-1} e^{x^2} + 1} = \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n+1} z^n}{n^{3/2}} . \quad (6.3.12)$$

Der klassische Grenzfall  $\lambda^3/v \ll 1$  gehört zu  $z \ll 1$ . Wir entwickeln bis zur ersten nicht-trivialen Ordnung in  $z$ :

$$u := \frac{\lambda^3}{(2s+1)v} = z \mp \frac{z^2}{2^{3/2}} \quad , \quad \frac{pv}{kT} = \frac{1}{u} \left( z \mp \frac{z^2}{2^{5/2}} \right) .$$

Die Umkehrung  $z = u \pm \frac{u^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(u^3)$  der ersten Relation ergibt für  $\frac{pv}{kT}$

$$\frac{pv}{kT} = 1 \pm \frac{\lambda^3}{(2s+1)2^{5/2}v} . \quad (6.3.13)$$

Der Vergleich mit dem klassischen idealen Gas (5.1.10) (bzw. (2.7.14)) zeigt, dass für wechselwirkungsfreie Fermionen z.B. der Druck – unter sonst gleichen Bedingungen – erhöht ist, während er für Bosonen entsprechend herabgesetzt ist. Die

Statistik der Fermionen, die eine Doppelbesetzung von Zuständen verbietet, führt so zu einer effektiven Abstoßung. Umgekehrt werden bei Bosonen wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen Zustände mit Mehrfachbesetzung im Vergleich stärker gewichtet, was zu einer effektiven Anziehung führt.

Außerdem beachte man, dass die Korrektur zum klassischen idealen Gas von der Ordnung  $\hbar^3$  ist. Wie in Abschnitt 5.4 schon angekündigt, werden in dieser Ordnung die Austauschterme aufgrund der Statistik wesentlich.

Die so gefundene Form von  $pv/kT$  ist der Anfang der sogenannten *Virialentwicklung*

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n(T)}{v^n} , \quad (6.3.14)$$

auf die wir in Kapitel (7.2) noch näher eingehen werden.

## 6.4 Entartetes Fermi-Gas

Für ein Fermi-Gas betrachten wir nun den Grenzfall  $T \rightarrow 0$ ,  $v$  fest, d.h.  $\lambda^3/v \rightarrow \infty$ . Es lohnt sich,  $\epsilon$  als eine Integrationsvariable einzuführen:

$$\begin{aligned} \frac{pV}{kT} &= (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \ln \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon(p) - \mu)} \right) \\ &= (2s+1) \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \ln \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \right) \\ N &= (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(p) - \mu)} + 1} \\ &= (2s+1) \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = (2s+1) \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) \\ E &= (2s+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \frac{\epsilon(p)}{e^{\beta(\epsilon(p) - \mu)} + 1} = (2s+1) \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \epsilon \bar{n}(\epsilon) . \end{aligned}$$

Hierbei ist die Zustandsdichte  $g(\epsilon)$  gegeben durch

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} p^2(\epsilon) dp ,$$

bzw.

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= \frac{4\pi V}{h^3} \frac{p^2(\epsilon)}{d\epsilon/dp} \\ &= \begin{cases} \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2} m^{3/2} \sqrt{\epsilon} = A\sqrt{\epsilon} & \text{(nicht relativistisch } \epsilon = \frac{p^2}{2m}) \\ \frac{4\pi V}{h^3} \frac{\epsilon^2}{c^3} = A'\epsilon^2 & \text{(extrem relativistisch } \epsilon = cp) . \end{cases} \quad (6.4.1) \end{aligned}$$

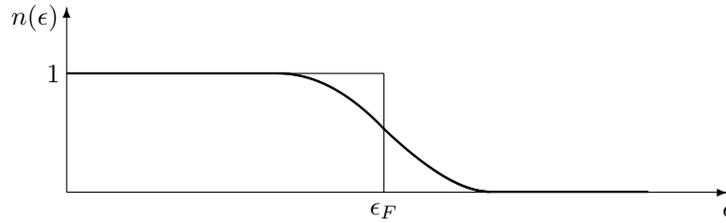
$N \neq 0$  für  $T \rightarrow 0$  ist nur möglich für  $\mu > 0$ , also  $z \rightarrow \infty$ .

Die Funktion (siehe Abb. 6.1)

$$\bar{n}(\epsilon) = 1/(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)$$

hat für  $T \rightarrow 0$  Kastenform:

$$\bar{n}(\epsilon)|_{\beta=\infty} = \Theta(\mu - \epsilon) ,$$



**Abb. 6.1:** Besetzung der Energieniveaus für Fermionen bei verschwindender Temperatur.

während für  $T > 0$  die Kante bei  $\epsilon = \mu$  „aufgeweicht“ wird.

$\bar{n}(\epsilon)$  ist die mittlere Besetzungszahl eines jeden Einzelniveaus der Energie  $\epsilon$ . Für verschwindende Temperatur sind in Übereinstimmung mit der Fermi-Statistik nur die niedrigsten Energieniveaus bis zur *Fermi-Energie*  $\epsilon_F$  aufgefüllt. Für  $T \rightarrow 0$  ist außerdem

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{2s+1}{h^3} V \frac{4\pi}{3} p_F^3 = (2s+1) \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon) \\
 &= \begin{cases} (2s+1) A \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} & \text{nicht relativistisch} \\ (2s+1) A' \frac{1}{3} \epsilon_F^3 & \text{extrem relativistisch} \end{cases}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_0 &= (2s+1) \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon g(\epsilon) \\
 &= \begin{cases} (2s+1) A \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} & \text{nicht relativistisch} \\ (2s+1) A' \frac{1}{4} \epsilon_F^4 & \text{extrem relativistisch} \end{cases} .
 \end{aligned}$$

( $A$  und  $A'$  sind volumenabhängige Konstanten). Die erste Gleichung definiert die Fermi-Energie als Funktion der Dichte. Es gilt

$$\epsilon_F \propto \rho^{2/3} \quad (\text{nicht relativistisch}) \quad (6.4.2)$$

$$\text{und} \quad \epsilon_F \propto \rho^{1/3} \quad (\text{extrem relativistisch}) \quad (6.4.3)$$

Für die Energie bei  $T = 0$  erhalten wir

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (\text{nicht relativistisch}) \quad (6.4.4)$$

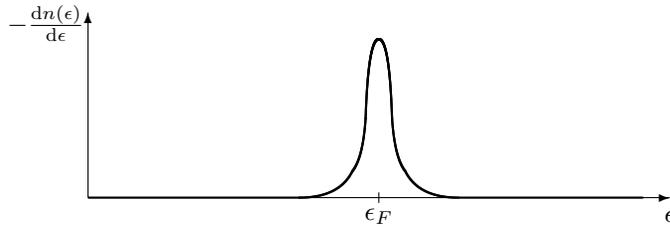
$$\text{und} \quad E_0 = \frac{3}{4} N \epsilon_F \quad (\text{extrem relativistisch}) \quad (6.4.5)$$

Für  $T \rightarrow 0$  folgt nicht etwa  $p \rightarrow 0$ , sondern wir finden einen *Nullpunktsdruck*  $p_0$  gemäß (6.3.8)

$$p_0 = \frac{2}{3} \frac{E_0}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \quad \text{bzw.} \quad p_0 = \frac{1}{3} \frac{E_0}{V} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \epsilon_F \quad (6.4.6)$$

Dieser Nullpunktsdruck für Elektronensysteme (bzw. Neutronensysteme) verhindert den Kollaps eines Weißen Zwerges (bzw. Neutronensterns) aufgrund der Gravitation.

Für endliche Temperaturen  $kT \ll \epsilon_F$  lassen sich die Eigenschaften des Fermi-Gases z.B. durch asymptotische Entwicklung der Funktionen  $f_{5/2}(z)$  und  $f_{3/2}(z)$  für große  $z$  berechnen. Wir ziehen jedoch einen anderen, äquivalenten Weg vor, bei dem die Schritte, die zur asymptotischen Entwicklung führen, physikalisch motiviert werden. In dem betrachteten Temperaturbereich rührt die Temperaturabhängigkeit von der „Aufweichung“ der Fermi-Kante bei  $\epsilon_F$  von  $\bar{n}(\epsilon)$  für endliche Temperaturen her (siehe Abb. 6.2).



**Abb. 6.2:** Aufweichung der Fermi-Kante bei kleinen Temperaturen.

Für  $kT \ll \epsilon_F$  wird die Funktion  $-\bar{n}/d\epsilon$  bei  $\epsilon = \mu$  ein steiles Maximum haben, außerhalb eines kleinen Intervalls um  $\epsilon = \mu$  aber sehr klein sein. Es liegt nahe, die Funktion  $-\bar{n}/d\epsilon$  durch partielle Integration in die Ausdrücke für  $N$  und  $E$  einzuführen und dann alle glatten Funktionen um  $\epsilon = \mu$  zu entwickeln:

$$\begin{aligned} N &= (2s+1) \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) = (2s+1) \int_0^\infty d\epsilon G(\epsilon) \left( -\frac{d\bar{n}}{d\epsilon} \right) \\ E &= (2s+1) \int_0^\infty d\epsilon \epsilon g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) = (2s+1) \int_0^\infty d\epsilon H(\epsilon) \left( -\frac{d\bar{n}}{d\epsilon} \right) , \end{aligned}$$

mit

$$G(\epsilon) = \int_0^\epsilon d\epsilon' g(\epsilon') \quad \text{und} \quad H(\epsilon) = \int_0^\epsilon d\epsilon' \epsilon' g(\epsilon') .$$

Durch Entwicklung von  $G$  und  $H$  um  $\epsilon = \mu$  findet man

$$N = \sum_n G_n \int_0^\infty d\epsilon (\epsilon - \mu)^n \left( -\frac{d\bar{n}}{d\epsilon} \right) \quad (6.4.7)$$

$$E = \sum_n H_n \int_0^\infty d\epsilon (\epsilon - \mu)^n \left( -\frac{d\bar{n}}{d\epsilon} \right) , \quad (6.4.8)$$

mit

$$G_n = \frac{2s+1}{n!} \left. \frac{d^n G}{d\epsilon^n} \right|_{\epsilon=\mu} \quad \text{und} \quad H_n = \frac{2s+1}{n!} \left. \frac{d^n H}{d\epsilon^n} \right|_{\epsilon=\mu} .$$

Zur Berechnung der Integrale definieren wir die Funktion

$$J_n = \int_{-\infty}^\infty d\epsilon (\epsilon - \mu)^n \left( -\frac{d\bar{n}}{d\epsilon} \right) . \quad (6.4.9)$$

Die Ersetzung der unteren Integrationsgrenze durch  $-\infty$  lässt  $N$  bzw.  $E$  bis auf exponentiell kleine Terme unverändert. Da

$$\left(-\frac{d\bar{n}}{d\epsilon}\right) = \frac{\beta e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{\left(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1\right)^2}$$

eine gerade Funktion von  $\epsilon - \mu$  ist, folgt  $J_n = 0$  für ungerades  $n$ .

Für  $n = 0$  ist  $J_0 = -\bar{n}(\epsilon)|_{-\infty}^{+\infty} = 1$ . Für gerades  $n$  führen wir die Integrationsvariable  $x = \beta(\epsilon - \mu)$  ein und erhalten  $J_n = (kT)^n I_n$ . Hierbei ist (für  $n$  gerade)

$$\begin{aligned} I_n &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{x^n e^x}{(e^x + 1)^2} = 2 \int_0^{+\infty} dx \frac{x^n e^x}{(e^x + 1)^2} \\ &= -2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{+\infty} dx \frac{x^{n-1}}{e^{\alpha x} + 1} \Big|_{\alpha=1} = 2n \int_0^{+\infty} dy \frac{y^{n-1}}{e^y + 1} \\ &= 2n (n-1)! \left(1 - \frac{1}{2^{n-1}}\right) \zeta(n) . \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung leitet man durch Einsetzen von

$$\frac{1}{e^y + 1} = \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^{r+1} e^{-ry}$$

her. Die  $\zeta$ -Funktion ist definiert durch

$$\zeta(s) = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r^s} .$$

Es ist

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} , \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} , \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{975} , \quad \dots$$

insbesondere also  $I_2 = \pi^2/3$ .

### Nicht-relativistischer Grenzfall freier Fermionen bei niedrigen Temperaturen

Im nicht-relativistischen Fall  $\epsilon(p) = p^2/(2m)$  ist

$$\begin{aligned} G(\epsilon) &= A \int_0^{\epsilon} d\epsilon' \epsilon'^{1/2} = \frac{2}{3} A \epsilon^{3/2} \\ &= \frac{2}{3} A \left\{ \mu^{3/2} + \frac{3}{2}(\epsilon - \mu)\mu^{1/2} + \frac{3}{8}(\epsilon - \mu)^2\mu^{-1/2} + \dots \right\} \\ H(\epsilon) &= A \int_0^{\epsilon} d\epsilon' \epsilon'^{3/2} = \frac{2}{5} A \epsilon^{5/2} \\ &= \frac{2}{5} A \left\{ \mu^{5/2} + \frac{5}{8}(\epsilon - \mu)\mu^{3/2} + \frac{15}{8}(\epsilon - \mu)^2\mu^{1/2} + \dots \right\} . \end{aligned}$$

In niedrigster nicht-trivialer Ordnung ergibt sich damit

$$\begin{aligned} N &= (2s+1) \frac{2}{3} A \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right\} \\ E &= (2s+1) \frac{2}{5} A \mu^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right\} . \end{aligned}$$

Wir müssen noch  $\mu$  zugunsten von  $N$  eliminieren. Mit  $N = (2s+1) \frac{2}{3} A \epsilon_F^{3/2}$  ergibt sich

$$\epsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right\} , \text{ also } \mu = \epsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right\}$$

und

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} pV = \frac{3}{5} N \frac{\mu^{5/2}}{\epsilon_F^{3/2}} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right\} \\ &= \frac{3}{5} N \epsilon_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right\} . \end{aligned} \quad (6.4.10)$$

Damit sind die thermische und die kalorische Zustandsgleichung bekannt. Weiter ist

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\pi^2 kT}{2 \epsilon_F} \quad (6.4.11)$$

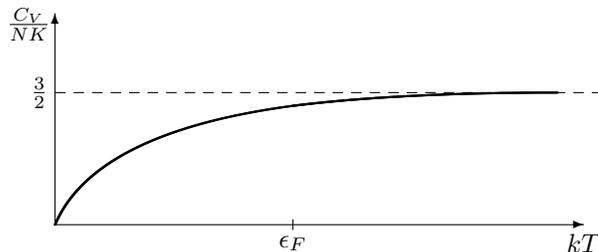
linear in  $T$  für  $kT \ll \epsilon_F$  und

$$\frac{S}{k} = \frac{E + pV - N\mu}{kT} = \frac{\frac{5}{3}E - N\mu}{kT} = \frac{\pi^2}{2} N \frac{kT}{\epsilon_F} \longrightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 .$$

Nutzen wir die Beziehung  $\epsilon_F \propto \rho^{2/3}$ , so folgt für die thermische Zustandsgleichung

$$p \sim \rho^{5/3} \left( 1 + \alpha \frac{(kT)^2}{\rho^{4/3}} \right) . \quad (6.4.12)$$

Weitere Terme der Entwicklung in  $kT/\epsilon_F$  würden höhere Potenzen von  $1/\rho$  beitragen. Die  $T$ -Abhängigkeit der spezifischen Wärme hat die in Abbildung (6.3) gezeigte Form.



**Abb. 6.3:** Die spezifische Wärme für nicht-relativistische freie Fermionen bei kleinen Temperaturen.

Anmerkungen:

- Wir haben gesehen, dass für  $kT \ll \epsilon_F$  nur das Verhalten der Zustandsdichte  $g(\epsilon)$  in der Nähe der Fermi-Kante wichtig ist. Es kann in niedrigster Ordnung durch eine einzige Zahl, die effektive Masse  $m^*$  charakterisiert werden, sodass das Verhalten für  $kT \ll \epsilon_F$  immer das eines idealen Gases mit der Masse  $m^*$  ist.
- Der lineare Anstieg von  $C_V$  lässt sich anschaulich verstehen. Für  $kT \ll \epsilon_F$  ist

$$E(T) = E_0 + n_a \Delta\epsilon .$$

Hierbei ist die Anregungsenergie  $\Delta\epsilon \sim kT$ , und die Zahl der angeregten Teilchen

$$n_a \sim \frac{4\pi V}{h^3} p_F^2 \Delta p_F = \frac{4\pi V}{3h^3} p_F^3 3 \frac{\Delta p_F}{p_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{2s+1} \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_F} ,$$

also

$$E(T) \sim E_0 + \frac{3}{2} \frac{N}{2s+1} \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} . \tag{6.4.13}$$

In metallischen Leitern dominiert für  $T \rightarrow 0$  der Anteil der Elektronen die spezifische Wärme, da alle anderen Anteile mit  $T$  rascher verschwinden.

### Extrem relativistische Fermionen bei tiefen Temperaturen

Für ein extrem relativistisches Gas mit  $\epsilon(p) = cp$  lassen sich  $N$  und  $E$  für  $T \rightarrow 0$  als Funktion des chemischen Potentials nahezu geschlossen berechnen, da die Entwicklungen ((6.4.7),(6.4.8)) nach wenigen Termen abbrechen:

$$\begin{aligned} N &= (2s+1) \frac{A'}{3} \mu^3 \left\{ 1 + \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 \right\} \\ E &= (2s+1) \frac{A'}{4} \mu^4 \left\{ 1 + 2 \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^2 + \frac{7}{15} \left( \frac{\pi kT}{\mu} \right)^4 \right\} . \end{aligned}$$

Der Fehler ist von der Ordnung  $\exp(-\beta\epsilon_F)$  durch die Abänderung der Integrationsgrenzen für  $J_n$  (vgl. (6.4.9)). Die Elimination des chemischen Potentials  $\mu$  durch die Teilchenzahl ergibt in führender nichttrivialer Ordnung für die Zustandsgleichungen

$$E = 3pV = \frac{3}{4}N\epsilon_F \left( 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right) \quad (6.4.14)$$

$$C_V = Nk\pi^2 \frac{kT}{\epsilon_F} \quad (6.4.15)$$

$$p \sim \rho^{4/3} \left( 1 + \gamma \frac{(kT)^2}{\rho^{2/3}} \right) . \quad (6.4.16)$$

Die Abhängigkeit des Drucks von der Dichte ist „weicher“ als im nicht-relativistischen Fall. Im Innern eines Weißen Zwerges liegen solche Verhältnisse vor.

## 6.5 Magnetische Eigenschaften idealer Fermi-Gase

Ideale Fermi-Gase zeigen Paramagnetismus und (für geladene Fermionen) Diamagnetismus. Wir wollen zur Vereinfachung beide Erscheinungen getrennt behandeln.

### 6.5.1 Paramagnetismus von idealen Fermi-Gasen

Bei klassischen Systemen wächst die paramagnetische Magnetisierbarkeit mit  $T \rightarrow 0$  über alle Grenzen, da für niedrige Temperaturen die Ausrichtung der magnetischen Momente im äußeren Feld nicht durch die thermischen Fluktuationen behindert wird. Für Fermionensysteme bleibt die Magnetisierbarkeit endlich, da eine Gleichverteilung der Spins nur durch Neubesetzung von hohen bisher unbesetzten Niveaus möglich ist. In Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ist für  $s = 1/2$  die Energie der Teilchen von Impuls und Spinrichtung abhängig:

$$\epsilon(\mathbf{p}, \sigma) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu_B B \sigma = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \tilde{B} \sigma . \quad (6.5.1)$$

Für Elektronen gilt:

$$\sigma = \pm 1, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} .$$

Somit folgt:

$$\begin{aligned}\ln Z_G &= \frac{4\pi V}{h^3} \int dp p^2 \left\{ \ln \left( 1 + ze^{-\beta(\epsilon(p) - \tilde{B})} \right) \right. \\ &\quad \left. + \ln \left( 1 + ze^{-\beta(\epsilon(p) + \tilde{B})} \right) \right\} \\ N &= \frac{4\pi V}{h^3} \int dp p^2 \left\{ \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(p) + \tilde{B} - \mu)} + 1} + \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(p) - \tilde{B} - \mu)} + 1} \right\} \\ E &= \frac{4\pi V}{h^3} \int dp p^2 \left\{ \frac{\epsilon + \tilde{B}}{e^{\beta(\epsilon(p) + \tilde{B} - \mu)} + 1} + \frac{\epsilon - \tilde{B}}{e^{\beta(\epsilon(p) - \tilde{B} - \mu)} + 1} \right\} .\end{aligned}$$

$\ln Z_G, N$  und  $E$  sind gerade Funktionen von  $\tilde{B}$ . Die Magnetisierung hingegen ist ungerade in  $\tilde{B}$ :

$$\begin{aligned}M &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_G = \frac{\mu_B}{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{B}} \ln Z_G \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \mu_B \int dp p^2 \left\{ \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(p) + \tilde{B} - \mu)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(p) - \tilde{B} - \mu)} + 1} \right\} .\end{aligned}$$

Wir betrachten zunächst den Fall  $kT \gg \epsilon_F \pm \tilde{B}$ , d.h.  $z = e^{\beta\mu} \ll 1$ . Dann ist

$$\ln Z_G = N = \frac{4\pi V}{h^3} z \left( \int dp p^2 e^{-\beta\epsilon(p)} \right) \left( e^{\beta\tilde{B}} + e^{-\beta\tilde{B}} \right)$$

und

$$M = \frac{4\pi V}{h^3} z \mu_B \left( \int dp p^2 e^{-\beta\epsilon(p)} \right) \left( e^{\beta\tilde{B}} - e^{-\beta\tilde{B}} \right) ,$$

d.h.

$$\frac{M}{N} = \mu_B \tanh \left( \frac{\mu_B \tilde{B}}{kT} \right) . \quad (6.5.2)$$

Man beachte, dass dieses Ergebnis unabhängig ist von der Form von  $\epsilon(p)$ , da sich das Impulsintegral für  $M$  und  $N$  in der führenden Ordnung in  $z$  heraushebt.

Für  $\mu_B B \ll kT$  ist also

$$M = \frac{BN\mu_B^2}{kT} , \quad \chi = \frac{\partial M}{\partial B} = N \frac{\mu_B^2}{kT} \quad (\text{Curie'sches Gesetz}) . \quad (6.5.3)$$

Wir betrachten nun den Fall  $T \rightarrow 0$ . Die Besetzungszahlen  $\bar{n}(\epsilon, \sigma)$  sind beide kastenförmig aber mit verschiedener Fermi-Kante. Wir erhalten

$$N = \frac{4\pi V}{3h^3} \left\{ p_F^3(-\tilde{B}) + p_F^3(\tilde{B}) \right\} \quad (6.5.4)$$

$$E = \frac{4\pi V}{3h^3} \left\{ \tilde{B} p_F^3(-\tilde{B}) - \tilde{B} p_F^3(\tilde{B}) + \frac{3}{10m} (p_F^5(-\tilde{B}) + p_F^5(\tilde{B})) \right\} \quad (6.5.5)$$

$$\frac{M}{N} = \mu_B \left\{ \frac{p_F^3(-\tilde{B}) - p_F^3(\tilde{B})}{p_F^3(-\tilde{B}) + p_F^3(\tilde{B})} \right\} \quad (6.5.6)$$

mit

$$\frac{p_F^2(\tilde{B})}{2m} = \mu - \tilde{B} \quad .$$

Konsequentes Entwickeln bis zur zweiten Ordnung von  $\tilde{B}$  ergibt

$$M = \frac{3}{2} N \frac{\mu_B^2 B}{\epsilon_F} \quad , \quad \chi = \frac{3}{2} N \frac{\mu_B^2}{\epsilon_F} \quad , \quad (6.5.7)$$

ein endliches Resultat für  $T \rightarrow 0$ . Der Grund für das lineare Anwachsen der Magnetisierung mit  $B$ , bzw. für das Nichtverschwinden der magnetischen Suszeptibilität, liegt darin, dass eine Veränderung des Magnetfeldes auch bei  $T = 0$  eine relative Veränderung der beiden Besetzungszahlen (für Spin „auf“ und „ab“) bewirkt. Für nicht zu großes Magnetfeld ( $\mu_B B < \epsilon_F$ ) ist es energetisch günstiger, auch Energieniveaus zu entgegengerichtetem („ungünstigen“) Spin zu besetzen.

Für Fermionen, die in einem Kristallgitter gebunden sind, tritt das Problem der Statistik nicht auf (ihre Positionen sind an den Gitterpunkten lokalisiert, d.h. sie befinden sich in verschiedenen Zuständen), und man erhält für alle Temperaturen das Ergebnis der Gleichung (6.5.2). Für  $T \rightarrow 0$  wird die Magnetisierung somit maximal ( $M/N = \mu_B$ ), mit exponentiell kleinen Korrekturen in  $(\mu_B B/kT)$ , d.h. verschwindender Suszeptibilität. Dies entspricht der Vorstellung, dass alle Spins gleichmäßig ausgerichtet sind, und bei tiefen Temperaturen durch thermische Fluktuationen auch nicht umgeklappt werden. Für das entartete Fermionsystem spielt somit die Beweglichkeit der Fermionen für das Nichtverschwinden der Suszeptibilität eine wichtige Rolle.

Da  $\epsilon_F$  mit der Dichte der Fermionen anwächst, verringert sich die Magnetisierung  $M/N$  pro Teilchen mit wachsender Dichte. Verkleinert man das Volumen für eine gegebene Anzahl von Fermionen, so nimmt die Magnetisierung ab.

### 6.5.2 Diamagnetismus eines idealen Fermi-Gases

Wir haben gesehen, dass es in der klassischen Mechanik keinen Diamagnetismus gibt. In der Quantenmechanik verhindert die Quantisierung von Drehimpuls und magnetischem Moment eine vollständige Kompensation des diamagnetischen Effektes.

Der Hamiltonoperator eines freien Teilchens ohne magnetisches Moment im äußeren Magnetfeld hat die Gestalt

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \quad ,$$

und für ein homogenes Magnetfeld  $\mathbf{B}$  können wir  $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{Q}$  setzen. Dann ist

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{Q} \times \mathbf{B})^2 \quad .$$

Indem wir  $\mathbf{B}$  in 3-Richtung legen, sehen wir

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \frac{1}{2} \omega_c L_3 + \frac{m \omega_c^2}{2 \cdot 4} (Q_1^2 + Q_2^2) \quad ,$$

wobei  $\omega_c = eB/mc$  die *Zyklotronfrequenz* ist (d.h. die klassische Umlauffrequenz im Magnetfeld  $B$ ). Der Hamiltonoperator ist der eines zweidimensionalen harmonischen Oszillators zusammen mit dem einer freien Bewegung in 3-Richtung. Die Eigenwerte (*Landau-Niveaus*) lassen sich aus den Eigenwerten der miteinander kommutierenden Operatoren

$$P_3 \quad , \quad \frac{1}{2m}(P_1^2 + P_2^2) + \frac{m\omega_c^2}{2} \frac{Q_1^2 + Q_2^2}{4} \quad \text{und} \quad L_3$$

sofort bestimmen:

$$\begin{aligned} \epsilon(p_3, \nu, \nu') &= \frac{p_3^2}{2m} + \frac{\hbar\omega_c}{2}(\nu + \nu' + 1) - \frac{\hbar\omega_c}{2}(\nu' - \nu) \\ &= \frac{p_3^2}{2m} + \hbar\omega_c \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad . \end{aligned} \quad (6.5.8)$$

Der Entartungsgrad  $g$  ist durch die Anzahl der möglichen Werte von  $\nu'$  gegeben, er ist für alle Landau-Niveaus gleich. Um  $g$  genauer zu bestimmen, suchen wir Anschluß an die Berechnung der Bewegung ohne Magnetfeld. Wir arbeiten mit dem äquivalenten Potential  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$  und setzen in der Ortsdarstellung

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i(k_2y + k_3z)} \varphi(x)$$

an. Dann erhalten wir als Schrödinger-Gleichung:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} k_3^2 + \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m}{2} \omega_c^2 (x - x_0)^2 \right] \right\} \varphi(x) = \epsilon \varphi(x) \quad \left( x_0 = -\frac{\hbar k_2}{m\omega_c} \right) .$$

Somit ergibt sich wieder die Landau-Energie, und der Entartungsgrad  $g$  folgt aus der Bedingung

$$x_0 = \frac{\hbar}{m\omega_c} \frac{2\pi n}{L} \leq L \quad ,$$

d.h.:

$$g = \frac{L^2 m \omega_c}{h} = \frac{L^2 e B}{hc} \quad . \quad (6.5.9)$$

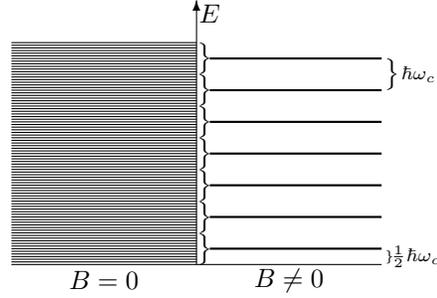
Hierbei ist  $L = V^{2/3}$  die Ausdehnung des Volumens.

Dieser Entartungsgrad besitzt eine anschauliche Bedeutung: Die Landau-Niveaus haben einen konstanten Abstand  $\hbar\omega_c$ . Da sich die Gesamtanzahl der Zustände beim Einschalten des Magnetfeldes nicht ändert, muss ihre Entartung gleich der Anzahl der Zustände sein, die bei  $B = 0$  in diesem Energieintervall liegen (siehe Abb. (6.4)). Für ein Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten ist die Energiedichte konstant:

$$\frac{dn(E)}{dE} = \frac{2\pi m L^2}{h^2} \quad ,$$

und des folgt somit wiederum:

$$g = \frac{dn(E)}{dE} \hbar\omega_c = \frac{L^2 m \omega_c}{h} \quad .$$



**Abb. 6.4:** Energieniveaus für ein System freier Fermionen mit und ohne äußeres Magnetfeld.

Wir berechnen jetzt

$$\begin{aligned}\ln Z_G &= \frac{2gL}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \sum_{\nu=0}^{\infty} \ln \left( 1 + z e^{-\beta \epsilon(p, \nu)} \right) \\ N &= \frac{2gL}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon(p, \nu)} + 1} \\ E &= \frac{2gL}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\epsilon(p, \nu)}{z^{-1} e^{\beta \epsilon(p, \nu)} + 1} .\end{aligned}$$

Für hohe Temperaturen ( $z \ll 1$ ) ist

$$\begin{aligned}N = \ln Z_G &= \frac{2gL}{h} z \int_{-\infty}^{+\infty} dp \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} + \hbar\omega_c(\nu + \frac{1}{2}))} \\ &= \frac{2gL}{\lambda} z \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega_c(\nu + \frac{1}{2})} = \frac{4\pi L^3 m}{\beta h^2 \lambda} z x \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} ,\end{aligned}$$

mit  $x = \hbar\omega_c \beta$ . Für  $x \ll 1$  finden wir damit

$$\frac{M}{N} = - \left( \frac{\hbar e}{2mc} \right)^2 \frac{B}{3kT} , \quad \chi = - \frac{\mu_B^2}{3kT} \quad \left( \mu_B = \frac{\hbar e}{2mc} \right) . \quad (6.5.10)$$

Wir finden also wirklich eine negative Suszeptibilität (Diamagnetismus) und eine Curie'sche  $1/T$ -Abhängigkeit von  $\chi$  für  $T \rightarrow \infty$ .

Im Gegensatz dazu ist die diamagnetische Suszeptibilität von Atomen, in denen die Ladungen ja gebunden sind, annähernd temperaturunabhängig. Hier ist nämlich

$$\chi_{\text{dia}} \sim \left\langle \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{\alpha} (Q_1^{(\alpha)})^2 + Q_2^{(\alpha)2} \right\rangle ,$$

(die Summation ist über alle Elektronen des Atoms auszuführen). Die Anregungsenergie der Atomzustände ist von der Größenordnung  $10\text{eV} \simeq 10^5\text{K}$ , sodass für

nicht zu hohe Temperaturen nur der Grundzustandserwartungswert zu nehmen ist.

Wir betrachten nun den entgegengesetzten Grenzfall  $T \rightarrow 0$  ( $z \rightarrow \infty$ ). Dann ist

$$\bar{n}(p, \nu) = \begin{cases} 0 & \text{für } \nu > \nu(\mu) = \frac{\mu}{\hbar\omega_c} - \frac{1}{2} \\ \theta(p_F(\nu) - |p|) & \text{für } \nu < \nu(\mu) \end{cases}$$

mit

$$p_F(\nu) = \sqrt{2m \left( \mu - \hbar\omega_c \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right)} .$$

Somit

$$\begin{aligned} N &= \frac{2gL}{h} \sum_{\nu=0}^{\nu(\mu)} \sqrt{2m \left( \mu - \hbar\omega_c \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right)} \\ &= \frac{2mL^3}{h^2} \omega_c \sum_{\nu=0}^{\nu(\mu)} \sqrt{2m \left( \mu - \hbar\omega_c \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right)} . \end{aligned} \quad (6.5.11)$$

Für sehr große Werte von  $g$ , also von  $\omega_c$ , sind nur Zustände mit  $\nu = 0$  besetzt. Wenn  $\omega_c$ , d.h.  $B$ , einen kritischen Wert unterschreitet, müssen auch Zustände mit  $\nu = 1$  besetzt sein, für noch kleinere Werte von  $B$  auch Zustände mit  $\nu = 2$  usw.. Das Unterschreiten der kritischen Werte von  $B$  wird sich jeweils in einer raschen Veränderung der diamagnetischen Polarisierbarkeit bemerkbar machen. Dieser Effekt heißt *de Haas–van Alphen–Effekt*.

Zur Vereinfachung der Diskussion vernachlässigen wir die Bewegung in  $z$ -Richtung ganz. Dann sind die Energieniveaus diskret:  $\epsilon(\nu) = \hbar\omega_c(\nu + \frac{1}{2})$ . Für  $g > N$  sind alle Teilchen im Niveau mit  $\nu = 0$ , für  $g < N < 2g$  sind Niveaus mit  $\nu = 0$  und mit  $\nu = 1$  besetzt. Für

$$(\nu + 1)g < N < (\nu + 2)g \quad , \quad \text{d.h.} \quad \frac{1}{\nu + 2} < \frac{B}{B_0} < \frac{1}{\nu + 1} \quad \left( B_0 = \frac{N\hbar c}{L^2 e} \right)$$

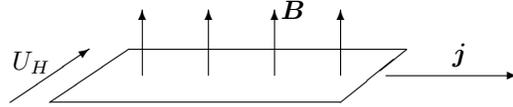
sind alle Niveaus bis zur Quantenzahl  $\nu$  voll besetzt, und das Energieniveau  $\epsilon_{\nu+1}$  ist teilweise besetzt. Die zugehörige Energie,

$$E = g \sum_{\nu'=0}^{\nu} \epsilon(\nu') + (N - (\nu + 1)g) \epsilon(\nu + 1) \quad (\nu = -1, 0, \dots) \quad , \quad (6.5.12)$$

ist ein quadratisches Polynom in  $B$  (für  $\nu = -1$  trägt die Summe nichts bei). Also ist  $\chi = -\partial^2 E / \partial B^2$  intervallweise konstant mit Sprüngen an den Rändern der Intervalle  $[B_0/(\nu + 2), B_0/(\nu + 1)]$  (der Fall  $\nu = -1$  entspricht  $B > B_0$ ). Die Berücksichtigung der Bewegung in  $z$ -Richtung gleicht die Sprünge etwas aus, ohne aber die rasche Veränderlichkeit von  $\chi$  an den kritischen Werten von  $B$  ganz zu beseitigen.

Der de Haas–van Alphen–Effekt ist an der Suszeptibilität der Leitungselektronen eines metallischen Leiters bei tiefen Temperaturen und großen Magnetfeldern wirklich beobachtbar. Seine praktische Bedeutung liegt unter anderem in der Möglichkeit der Ausmessung von Fermi-Flächen.

## 6.6 Der Quanten-Hall-Effekt



**Abb. 6.5:** Hall-Spannung in einem stromdurchflossenen Leiter, der sich in einem äußeren Magnetfeld befindet.

Der Quanten-Hall-Effekt ist ebenfalls durch die Eigenschaften der Landau-Niveaus entscheidend bestimmt. Allgemein versteht man unter dem Hall-Effekt eine Spannung  $U_H$ , die auftritt, wenn die strömenden Ladungsträger in einem Leiter sich in einem zusätzlichen äußeren Magnetfeld befinden. Er lässt sich als Auswirkung der Lorentzkraft verstehen (vgl. Abb. 6.5): Die im Leiter mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Ladungsträger erfahren im Magnetfeld  $B$  eine Lorentzkraft

$$K = \frac{e}{c} v B \quad .$$

Ersetzt man  $v$  durch die Stromdichte  $j = env$ , so erhält man für die zugehörige elektrische Feldstärke:

$$E = \frac{K}{e} = j \frac{B}{enc} = \rho_H j \quad .$$

Wir finden somit für den klassischen Hall-Widerstand:

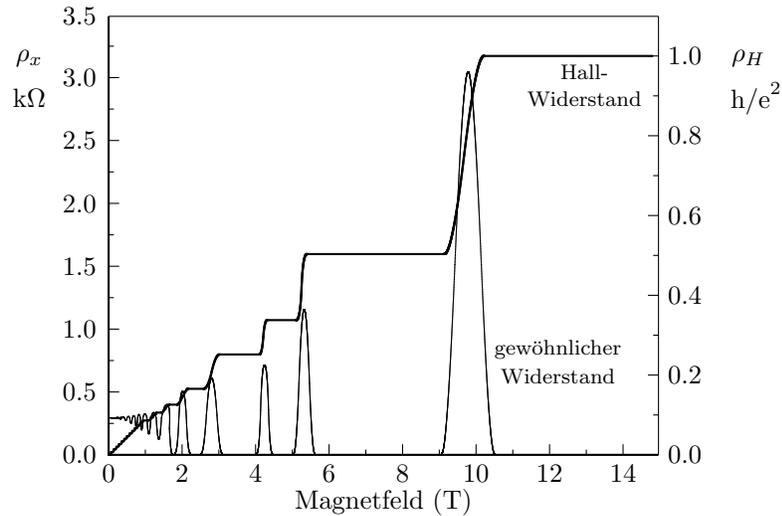
$$\rho_H = \frac{B}{enc} \quad . \tag{6.6.1}$$

$\rho_H$  sollte also proportional zu  $B$  sein. In dünnen Schichten beobachtet man bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern ein ganz anderes Verhalten (vgl. Abb. 6.6).

$\rho_H$  als Funktion von  $B$  hat Plateaus der Höhe  $\frac{1}{f} \frac{h}{e^2}$  um Werte von  $B$ , die rationalen Werten von  $f = \frac{hcn}{eB}$  entsprechen. Der normale Widerstand wird bei diesen Werten sehr klein. Lage und Konstanz des Plateaus sind außerordentlich genau reproduzierbar. Zumindest für  $f = 1$  (sogenannter ganzzahliger Quanten-Hall-Effekt) kann man sich das Auftreten eines Plateaus wie folgt plausibel machen:

Wenn  $L$  der Anschlag des Leiters ist, so beträgt die Gesamtzahl der Ladungsträger  $N = L^2 n$ . Der Entartungsgrad des Landau-Niveaus ist  $g = \frac{eB}{hc} L^2$ . Also ist

$$f = \frac{N}{g} = \frac{nhc}{eB} \quad .$$



**Abb. 6.6:** Abhängigkeit des Hall-Widerstandes ( $\rho_H$ ) bei niedrigen Temperaturen (in diesem Fall  $T = 30$  mK) und hohen Magnetfeldern.

$f = 1$  entspricht einem voll aufgefüllten Landau-Niveau. Wegen der Energielücke zum zweiten Landau-Niveau ist es einleuchtend, dass für  $f = 1$  der normale Widerstand klein ist (Behinderung von Dissipation durch Anregung). Der Hall-Widerstand errechnet sich wegen

$$n = \frac{eBf}{hc}$$

zu

$$\rho_H = \frac{1}{f} \frac{h}{e^2} . \tag{6.6.2}$$

Es bleibt das Auftreten eines Plateaus in der Nähe von Werten von  $B$ , die  $f = 1$  entsprechen, zu verstehen. Es zeigt sich, dass die Breite der Plateaus mit der Zahl der Störstellen wächst. Störstellen können Elektronen oder Löcher binden und unbeweglich machen. Wenn nun der Füllfaktor  $f = 1$  geringfügig überschritten wird, so können durch Störstellen die überschüssigen Elektronen abgefangen werden, so dass effektiv wieder  $f = 1$  vorliegt. Bei Unterschreiten von  $f = 1$  werden Löcher immobilisiert.

Die Erklärung der Plateaus bei gewissen rationalen Werten von  $f$  (fraktioneller Hall-Effekt) ist wesentlich schwieriger und Gegenstand aktueller Forschung.

## 6.7 Das ideale Bose-Gas

### 6.7.1 Der thermodynamische Limes für Bosonen

In Abschnitt 6.3 haben wir gesehen, dass für Bosonen in den Ausdrücken

$$\begin{aligned}\ln Z_G &= -\sum_i \ln \left( 1 - ze^{-\beta\epsilon_i} \right) \\ N &= \sum_i \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_i} - 1} \\ E &= \sum_i \frac{\epsilon_i}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_i} - 1}\end{aligned}$$

für  $\epsilon_0 = 0$  und  $z \rightarrow 1$  die Ersetzung (für  $V \rightarrow \infty$ ) der Summation durch eine Impulsintegration problematisch ist. Diesem Problem werden wir nun nachgehen.

Zunächst ist unwesentlich, ob der Grundzustand  $\epsilon_0$  bei  $\epsilon_0 = 0$  liegt oder nicht. Eine Verschiebung des Energienullpunktes  $\epsilon_i \rightarrow \epsilon_i + \alpha$  bewirkt dieselbe Verschiebung des chemischen Potentials  $\mu \rightarrow \mu + \alpha$ , also  $z \rightarrow ze^{\alpha/kT}$ .  $\epsilon_i - \mu$  ist immer unabhängig vom Energienullpunkt. Wir verlieren also nichts an Allgemeinheit, wenn wir  $\epsilon_0 = 0$  für den Einteilchengrundzustand annehmen. Die Ersetzung der Summation durch eine Integration über den Impuls ist gerechtfertigt, wenn sich mit  $V \rightarrow \infty$  eine stetige Verteilung der Einteilchenzustände pro Impulsintervall einstellt. Hierzu ist notwendig, dass für jedes Energieniveau  $\epsilon_i$  die mittlere Besetzungszahl pro Volumen  $\bar{n}_i/V$  für  $V \rightarrow \infty$  gegen Null strebt. Wir diskutieren das für das erste angeregte Niveau  $\epsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2$ . Für alle höheren Niveaus verläuft die Rechnung ebenso. Offenbar ist

$$\begin{aligned}\frac{\bar{n}_1}{V} &= \frac{\bar{n}_1}{L^3} = \frac{1/L^3}{z^{-1}e^{\beta\epsilon_1} - 1} \leq \frac{1/L^3}{e^{\beta\epsilon_1} - 1} = \frac{1}{L^3} \frac{1}{\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2} (1 + \mathcal{O}(1/L^2)) \\ &\sim \frac{1}{L} \rightarrow 0 \quad \text{für } L = V^{1/3} \rightarrow \infty ,\end{aligned}$$

und zwar gleichmäßig in  $L$ . Im thermodynamischen Limes  $N, V \rightarrow \infty$ ,  $N/V$  fest, ist also die Ersetzung der Summation durch eine Impulsintegration für alle angeregten Niveaus gerechtfertigt. Für  $\epsilon_0 = 0$  hingegen ist

$$\frac{\bar{n}_0}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} . \quad (6.7.1)$$

Für festes  $z$  ist zwar  $\bar{n}_0/V \rightarrow 0$  für  $V \rightarrow \infty$ , es kann aber geschehen, dass im thermodynamischen Limes mit  $V \rightarrow \infty$  zugleich  $z \rightarrow 1$  geht. Dann liefert der Grundzustand  $\epsilon_0$  für sich einen Beitrag, der dem aller anderen Niveaus zusammen vergleichbar sein kann.

### 6.7.2 Zustandsgleichungen des idealen Bose-Gases — Bose–Einstein–Kondensation

Wir sind also genötigt, den Beitrag des Grundzustandes zu isolieren und zu schreiben

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{1}{V} \ln Z_G = -\frac{1}{V} \ln(1-z) - \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln \left( 1 - ze^{-\beta\epsilon(p)} \right) \\ \frac{N}{V} &= \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon(p)} - 1} . \end{aligned}$$

Zu dem Ausdruck für  $E$  liefert  $\epsilon_0 = 0$  keinen Beitrag. Wegen des Faktors  $p^2$  im Integranden ist außerdem die Fortsetzung der  $p$ -Integration bis  $p = 0$  unbedenklich. Mit den Funktionen

$$\begin{aligned} h_{3/2}(z) &= -f_{3/2}(-z) = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{3/2}} \\ \text{und} \quad h_{5/2}(z) &= -f_{5/2}(-z) = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}} \end{aligned}$$

(vergleiche (6.3.9), (6.3.11)) erhalten wir

$$\frac{p}{kT} = -\frac{1}{V} \ln(1-z) + \frac{1}{\lambda^3} h_{5/2}(z) \tag{6.7.2}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{1}{\lambda^3} h_{3/2}(z) . \tag{6.7.3}$$

Im Intervall  $0 \leq z \leq 1$  sind  $h_{5/2}(z)$  und  $h_{3/2}(z) = z \frac{d}{dz} h_{5/2}(z)$  monoton steigend und beschränkt mit

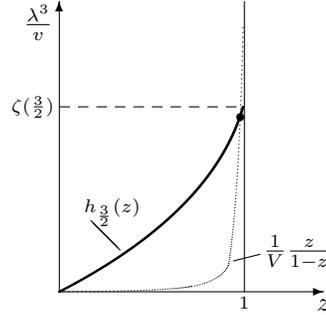
$$h_{5/2}(1) = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,342\dots \quad \text{und} \quad h_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612\dots .$$

Allerdings divergiert die Ableitung von  $h_{3/2}(z)$  für  $z \rightarrow 1$ :  $h'_{3/2}(1) = h_{1/2}(1) = +\infty$ . Wir sehen zunächst, dass für  $\lambda^3/v > h_{3/2}(1)$  auf jeden Fall  $\frac{\bar{n}_0}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} > 0$ , der Grundzustand also makroskopisch besetzt sein muss. Durch  $\lambda^3/v = h_{3/2}(1)$  wird ein Gebiet großer Dichten und niedriger Temperaturen im Zustandsraum abgegrenzt, innerhalb dessen *Kondensation* in das niedrigste Energieniveau stattfinden muss. Wir wollen dieses Gebiet mit  $K$  und sein Komplement mit  $\neg K$  bezeichnen.

Die Zustandsgleichung erhält man nun, indem man

$$\frac{\lambda^3}{v} = \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1-z} + h_{3/2}(z)$$

nach  $z$  auflöst und das Ergebnis in den Ausdruck für  $p/(kT)$  einsetzt. Wir sind hierbei an dem Limes  $V \rightarrow \infty$ ,  $N/V$  fest, interessiert. Das Ergebnis der Auflösung lässt sich graphisch bestimmen (siehe Abb. 6.7).



**Abb. 6.7:**  $\lambda^3/v$  als Funktion der Fugazität. Aufgetragen ist ebenfalls die Funktion  $h_{3/2}(z)$  und der Beitrag des Grundzustands  $z/(V(1-z))$ . Man erkennt, dass für  $\lambda^3/v > \zeta(3/2)$  der Grundzustand makroskopisch besetzt sein muss.

Wir erhalten für  $V \rightarrow \infty$

$$z = \begin{cases} 1 & \text{in } K & \left( \text{genauer } z = \frac{N}{1+N}, N \rightarrow \infty \right) \\ h_{3/2}^{-1}\left(\frac{\lambda^3}{v}\right) & \text{in } \neg K, \text{ d.h. } \frac{\lambda^3}{v} = h_{3/2}(z) & \text{in } \neg K \end{cases} \quad (6.7.4)$$

Für  $\bar{n}_0/V$  bedeutet das

$$\frac{\bar{n}_0}{V} = \begin{cases} \frac{1}{v} - \frac{1}{\lambda^3} h_{3/2}(1) & \text{in } K \\ 0 & \text{in } \neg K \end{cases} \quad (6.7.5)$$

oder

$$\frac{\bar{n}_0}{N} = v \frac{\bar{n}_0}{V} = \begin{cases} 1 - \frac{v}{\lambda^3} h_{3/2}(1) = 1 - \frac{v}{v_c} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{in } K \\ 0 & \text{in } \neg K \end{cases} \quad (6.7.6)$$

Hierbei ist  $v_c = \lambda^3/h_{3/2}(1) = v_c(T)$  das Volumen, bei dem bei gegebener Temperatur Kondensation einsetzt, und  $T_c$  die Temperatur, bei der für vorgegebenes  $v$  die Kondensation beginnt.

In  $K$  gilt  $v = v_c(N - \bar{n}_0)/N$ , d.h.  $V = vN = v_c(N - \bar{n}_0)$ . Wenn wir annehmen, dass in  $K$  ein Gemisch einer normalen und einer kondensierten Phase vorliegt, so hat die kondensierte Phase verschwindendes spezifisches Volumen. Wir können nun leicht die übrigen thermodynamischen Größen des idealen Bose-Gases angeben.

*Druck:*

Für  $\frac{p}{kT}$  erhalten wir im Limes  $V \rightarrow \infty$

$$\frac{p}{kT} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} h_{5/2}(1) & \text{in } K \\ \frac{1}{\lambda^3} h_{5/2}(z) & \text{in } \neg K \end{cases} . \quad (6.7.7)$$

In  $\neg K$  ist das offensichtlich, in  $K$  folgt es aus  $\frac{1}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{\bar{n}_0}{V} < \infty$  (d.h.  $\frac{1}{V} \propto \frac{1-z}{z}$ ) und  $\lim_{z \nearrow 1} (1-z) \ln(1-z) = 0$ .

Der Druck in  $K$  wird ausschließlich von dem nichtkondensierten Teil der Bosonen erzeugt. Für die Teilchen im Grundzustand ändert sich die Energie bei Volumenänderung nicht, sie üben somit keinen Druck aus.

*Energie:*

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} p v = \begin{cases} \frac{3}{2} kT \frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(1) \\ \frac{3}{2} kT \frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(z) \end{cases} . \quad (6.7.8)$$

Im Gebiet  $K$  ist somit  $E = E(V, T)$ , d.h. die Energie hängt nicht von der Teilchenzahl ab. Eine Erhöhung der Teilchenzahl (bei gleichbleibenden anderen Bedingungen) füllt nur den Grundzustand weiter an.

Die Energie pro Volumen kann somit in  $K$  nur eine Funktion der Temperatur sein ( $E/V = f(T)$ ). Zusammen mit  $E/V = (3/2)p$  lässt sich die Form  $f(T) \propto T^{5/2}$  aus rein thermodynamischen Überlegungen ableiten (siehe den folgenden Abschnitt, wo eine entsprechende Überlegung für Photonen zum Stefan-Boltzmann-Gesetz führt (Seite 160).

*Chemisches Potential:*

$$\frac{\mu}{kT} = \begin{cases} 0 \\ \ln z \end{cases} .$$

Das chemische Potential in  $K$  verschwindet: Es kostet keine Energie, dem System Teilchen zuzufügen, die ohnehin nur den Grundzustand anfüllen.

*Entropie*

$$\frac{S}{Nk} = \frac{E + pV - \mu N}{NkT} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(1) \\ \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(z) - \ln z \end{cases} . \quad (6.7.9)$$

*Freie Energie:*

Die freie Energie lässt sich direkt nach  $F = E - TS$  berechnen, oder aber auch aus der großkanonischen Zustandssumme:

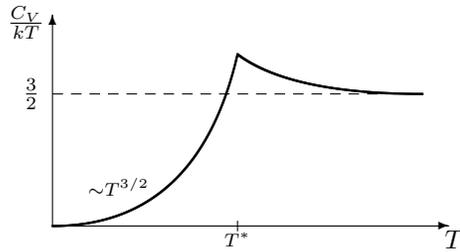
$$\beta F = -\ln Z_G + N \ln z = -pV/kT + N \ln z \quad .$$

Damit folgt:

$$\frac{F}{NkT} = \begin{cases} -\frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(1) \\ \ln z - \frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(z) \end{cases} \quad (6.7.10)$$

Spezifische Wärme

$$\frac{C_V}{Nk} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(1) \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{v}{\lambda^3} \frac{h_{3/2}^2(z)}{h_{1/2}(z)} \end{cases} \quad (6.7.11)$$



**Abb. 6.8:** Spezifische Wärme für das ideale Bose-Gas.

Zur Berechnung von  $C_V$  im Bereich  $\sim K$  haben wir auch die Temperaturabhängigkeit (bei festgehaltenem Volumen) von  $z$  zu berücksichtigen:

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{1}{Nk} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} \frac{3}{2} \frac{v}{\lambda^3} h_{5/2}(z) + \frac{3}{2} T \frac{v}{\lambda^3} h_{3/2}(z) \frac{1}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_V \quad .$$

Aus

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} h_{3/2}(z) \quad (\text{in } \sim K)$$

folgt durch Differentiation nach  $T$  bei festem  $v$ :

$$\frac{3}{2} \frac{1}{T \lambda^3} h_{3/2}(z) + \frac{1}{z \lambda^3} h_{1/2}(z) \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_V = 0 \quad .$$

Anmerkungen:

1. Sämtliche erhaltenen Ausdrücke sind am Rand von  $K$  stetig. (Für die spezifische Wärme folgt dies daraus, dass  $h_{1/2}(z) \xrightarrow{z \rightarrow 1} \infty$ , während  $h_{3/2}(z)$  endlich bleibt.)

2. Der Grenzfall des klassischen idealen Gases gehört in  $\bar{K}$ . Es ist dann  $z \ll 1$  also  $h_{5/2}(z) \approx z$  und  $z = \lambda^3/v$ . Somit ergibt sich

$$\frac{pv}{kT} = 1 \quad , \quad \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT \quad , \quad C_V = \frac{3}{2}Nk \quad ,$$

wie zu erwarten. Die nächste Korrektur in  $z$  haben wir in Abschnitt 6.3 berechnet (Gl. 6.3.13).

3. Für  $T \rightarrow 0$  kommt man in das Gebiet  $K$ . Man findet:

$$\frac{E}{N} \sim (kT)^{5/2} \quad , \quad C_V \sim (kT)^{3/2} \quad , \quad S \sim (kT)^{3/2} \quad . \quad (6.7.12)$$

Für  $T \rightarrow 0$  verschwinden diese Größen in Übereinstimmung mit dem dritten Hauptsatz. Man vergleiche die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur mit dem entsprechenden Resultat für Fermionen (Gl. (6.4.11) und (6.4.15)), dort galt  $C_V \sim kT$ .

Wir wollen schließlich die Kondensation im Niveau  $\epsilon_0 = 0$  als Phasenübergang, die sogenannte *Bose-Einstein-Kondensation*, diskutieren. Aus der Gleichgewichtsbedingung für die Koexistenz der Phasen 1 und 2 (Gl. (2.10.12))

$$\mu^1(p, T) = \mu^2(p, T)$$

ergibt sich die *Dampfdruckkurve*  $p = p(T)$ . Sie gibt für die Temperatur  $T$  den Druck an, bei dem die beiden Phasen zusammen existieren. Ein Phasenübergang heißt *Phasenübergang erster Ordnung* oder *diskontinuierlicher Phasenübergang*, wenn die ersten Ableitungen von  $\mu^1, \mu^2$  nach  $p$  und  $T$  verschieden sind, andernfalls heißt der Phasenübergang *kontinuierlich*.

Für die Dampfdruckkurve gilt bei einem Phasenübergang erster Ordnung die *Clausius-Clapeyron'sche Gleichung* (vgl. 2.10.17):

$$\frac{dp}{dT} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T^{-1} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \frac{s^1 - s^2}{v^1 - v^2} = \frac{1}{T} \frac{Q/N}{v^1 - v^2} \quad ,$$

wobei  $Q$  die latente Wärme ist.

Ein kontinuierlicher Phasenübergang hat  $Q = 0$ . Ein Phasenübergang erster Ordnung hat oft einen kritischen Punkt  $T_c$ , an dem er zu einem kontinuierlichen Phasenübergang übergeht und jenseits dessen er verschwindet. Wir werden zeigen, dass es hier einen solchen kritischen Punkt nicht gibt.

Die Gleichung  $\mu^1(p, T) = \mu^2(p, T)$  kann man auch so deuten, dass es für ein System auch bei Koexistenz von zwei Phasen ein gemeinsames chemisches Potential gibt. Die Unstetigkeiten der Ableitungen ergeben dann die Differenzen der spezifischen Volumina und Entropien der beiden Phasen.

Wir wollen nun die Sprünge der Ableitungen von  $\mu$  am Rande des Kondensationsgebietes für die Bose–Einstein–Kondensation berechnen:

$$\text{In } K : \quad \mu \equiv 0, \quad \text{also} \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$\text{In } \neg K : \quad \mu = \ln z, \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s \quad , \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v \quad .$$

Im Gebiet  $\neg K$  liegt sicher nur eine Phase 1, die nicht–kondensierte Phase vor. Also erhalten wir

$$s^1 - s^2 = s^1 = s \quad , \quad s^2 = 0 \quad ; \quad v^1 - v^2 = v^1 = v \quad , \quad v^2 = 0$$

und

$$\frac{dp}{dT} = \left. \frac{s}{v} \right|_{\text{auf } \partial K} = \frac{5}{2} \frac{k}{\lambda^3} h_{5/2}(1) \sim T^{3/2} \quad . \quad (6.7.13)$$

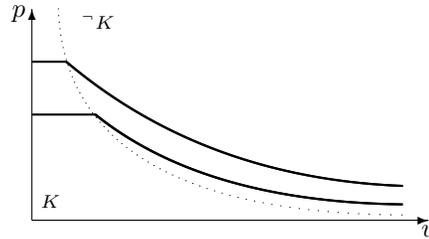
Dieselbe Dampfdruckkurve folgt natürlich auch direkt aus

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} h_{5/2}(1) \quad (\text{auf } \partial K) \quad .$$

Die latente Wärme ist

$$\frac{Q}{N} = sT = \frac{5}{2} kT \frac{v_c(T)}{\lambda^3} h_{5/2}(1) = \frac{5}{2} kT \frac{h_{5/2}(1)}{h_{3/2}(1)} \sim T \quad . \quad (6.7.14)$$

Es gibt somit keinen kritischen Punkt, der einem Phasenübergang höherer Ordnung entspricht (bei  $T = 0$  liegt kein Phasenübergang vor). Die Grenze des Kondensationsbereiches  $\lambda^3/v = h_{3/2}(1)$ , d.h.  $T^{3/2}v = \text{const.}$ , hat in der  $p$ - $v$ -Ebene wegen  $p \sim T^{5/2}$  die Gestalt  $pv^{5/3} = \text{const.}$ . Qualitativ sind die Isothermen in Abb. 6.9 angegeben.



**Abb. 6.9:** Isothermen für ein ideales Bose-Gas.

Der bekannte  $\lambda$ -Übergang von  $^4\text{He}$  in den suprafluiden Zustand wird oft als Bose–Einstein–Kondensation gedeutet, die durch die Wechselwirkung der  $^4\text{He}$ -Atome modifiziert ist.

Für diese Deutung sprechen folgende Tatsachen:

- Der bosonische Charakter von  ${}^4\text{He}$  ist entscheidend, das fermionische Isotop  ${}^3\text{He}$  zeigt bei vergleichbaren Temperaturen keinen  $\lambda$ -Übergang.
- Für ein ideales Bose-Gas erhält man mit  $m = m_{{}^4\text{He}}$  unter Normalbedingungen für die kritische Temperatur den Wert  $T_c \approx 3,14\text{ K}$ , d.h. dieselbe Größenordnung wie die gemessene Übergangstemperatur  $T_\lambda = 2,18\text{ K}$ .

Andererseits gibt es auch wichtige Unterschiede zwischen Bose-Einstein-Kondensation und  $\lambda$ -Übergang.

- Der  $\lambda$ -Übergang ist ein kontinuierlicher Phasenübergang ohne latente Wärme.
- Die spezifische Wärme von  ${}^4\text{He}$  hat bei  $T = T_\lambda$  eine logarithmische Singularität
- Für  $T \rightarrow 0$  verhält sich die spezifische Wärme von  ${}^4\text{He}$  wie  $C_V \sim T^3$  (Phononengas), während ein ideales Bose-Gas  $C_V \sim T^{3/2}$  hat.

Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen sind also für die quantitativen Eigenschaften des Phasenübergangs wichtig. Dies zeigt sich auch daran, dass  ${}^3\text{He}$  ebenfalls einen Phasenübergang besitzt, allerdings bei sehr viel kleineren Temperaturen  $T \approx 10^{-3}\text{ K}$ . Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bilden sich gebundene Zustände von Fermionen. Diese sind Bosonen und können kondensieren. Ein phänomenologisches Modell des Phasenübergangs in  ${}^4\text{He}$  wird in Abschnitt 6.10 beschrieben.

## 6.8 Das Planck'sche Strahlungsgesetz

Das elektromagnetische Feld ist ein System mit unendlich-vielen Freiheitsgraden. Seine Anregungen sind in der Beschreibung der klassischen Physik Wellenfelder, die sich in ebene Wellen  $e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{x})}$  mit  $k = \omega/c$  zerlegen lassen. In der Quantentheorie werden die Anregungen durch *Photonen* beschrieben; das sind Teilchen mit Impuls  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  und Energie  $\epsilon = \hbar\omega = pc$ . Photonen haben somit keine Ruhemasse und bewegen sich stets mit Lichtgeschwindigkeit. Die Anregung des elektromagnetischen Feldes kann man direkt beobachten, indem man einen evakuierten Hohlraum vom Volumen  $V$  erhitzt und die spektrale Verteilung der thermischen *schwarzen Strahlung* registriert. Die thermodynamische Beschreibung der Anregungen ist die eines Gases freier Photonen. Es gibt keinen Erhaltungssatz für die Zahl der Photonen, daher besteht auch kein Grund, ein chemisches Potential  $\mu$  einzuführen; in allen Formeln aus den Abschnitten 6.2 und 6.3 ist  $z = 1$  zu setzen. Die Zustandssumme ist dann die kanonische Zustandssumme. Man kann auch sagen, dass sich die Teilchenzahl  $N$  so einstellt, dass die freie Energie minimal wird, was wieder auf  $\partial F/\partial N = \mu = 0$  führt.

Für ein völlig isoliertes Photonengas ohne Anwesenheit von geladener Materie gilt zwar im Sinne der QED eine Photonenzahlerhaltung, allerdings können Photonen von geladenen Teilchen absorbiert bzw. emittiert werden, was zu einer Erzeugung bzw. Vernichtung von Photonen führt. Somit besteht immer eine Wechselwirkung mit den Wänden des Systems (in Wänden aus neutralen Teilchen könnte man ein Photonengas nicht festhalten). Man kann also das Verschwinden des chemischen Potentials auch so auffassen, dass ein Photonengas immer im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden seiner Berandung ist, und sich bei Vorgabe von  $V$  und  $T$  die Teilchenzahl entsprechend diesem Gleichgewicht einstellt.

Photonen mit  $\mathbf{p} = \mathbf{0}$  gibt es nicht (in einem endlichen System ist immer  $p \geq h/L$ ), es tritt also keine Bose-Einstein-Kondensation auf. Für Gesamtenergie und Teilchenzahl finden wir (Photonen haben als masselose Teilchen mit Spin 1 zwei Spineinstellungen.)

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{\beta cp} - 1} \\ &= \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = \frac{2}{\pi^2 (\hbar c)^3} \zeta(3) (kT)^3 \end{aligned} \quad (6.8.1)$$

$$\frac{E}{V} = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = \frac{\pi^2}{15(\hbar c)^3} (kT)^4 =: \sigma T^4 \quad (6.8.2)$$

*Stefan-Boltzmann-Gesetz* .

$\sigma$  heißt *Stefan-Konstante*. Ferner gilt

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad \text{und} \quad \frac{S}{k} = \frac{E + pV}{kT} = \frac{4}{3} \frac{E}{kT} = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{k} VT^3 \quad (6.8.3)$$

Da bei Vorgabe der Temperatur  $T$  und des Volumens  $V$  der Zustand bestimmt ist, können intensive Zustandsgrößen nur Funktionen von  $T$  sein. Das erlaubt im Allgemeinen ihre Bestimmung aus rein thermodynamischen Überlegungen. So ergibt sich das Stefan-Boltzmann-Gesetz für  $E/V$  sofort aus den Zustandsgleichungen

$$E(T, V) = Vf(T) \quad , \quad pV = \frac{1}{3} E$$

und der Maxwell'schen Relation (2.7.4)

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad .$$

Setzen wir  $E = Vf(T)$  ein, so folgt:

$$4f(T) = T \frac{df}{dT} \quad \implies \quad f(T) \propto T^4 \quad .$$

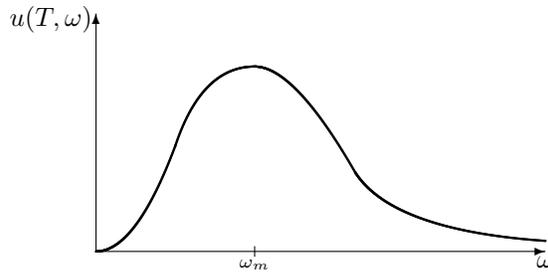
Für eine Zustandsgleichung  $pV = (3/2)E$  führt die gleiche Überlegung zu  $f(T) \propto T^{5/2}$  (Bose-Gas in der kondensierten Phase).

Die mittlere Besetzungszahl für ein gegebenes Niveau zur Frequenz  $\omega$  ist

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} .$$

Hieraus, bzw. auch direkt aus (6.8.2), ergibt sich sofort für den Anteil des Frequenzintervalls um  $\omega$  zur Energie pro Volumen (vgl. Abb. 6.10) das *Planck'sche Strahlungsgesetz*:

$$u(T, \omega) := \frac{1}{V} \frac{dE}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (6.8.4)$$



**Abb. 6.10:** Planck'sches Strahlungsgesetz: Energiedichte als Funktion der Frequenz in einem Photonengas.

Die Strahlungsstromdichte ist  $|\mathbf{j}_E| = uc$ . Das Maximum von  $u(\omega, T)$  liegt bei

$$\hbar\omega_m = 2,82kT \quad \text{Wien'sches Verschiebungsgesetz} . \quad (6.8.5)$$

(Aus der Stefan–Konstante lässt sich  $k^4/\hbar^3$ , aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz  $k/\hbar$  bestimmen, aus beiden zusammen also  $k$  und  $\hbar$  getrennt. Somit erhält man aus der Gaskonstanten  $R = kL$  die Loschmidt–Zahl auf rein makroskopische Weise.)

Als Grenzfälle des Planck'schen Strahlungsgesetzes für sehr hohe und sehr tiefe Temperaturen findet man jeweils:

1.  $\hbar\omega \gg kT$ :

$$u(T, \omega) \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad \text{Wien'sches Strahlungsgesetz} \quad (6.8.6)$$

2.  $\hbar\omega \ll kT$ :

$$u(T, \omega) \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT \quad \text{Rayleigh–Jeans'sches Strahlungsgesetz} . \quad (6.8.7)$$

Dieser Grenzfall enthält das Planck'sche Wirkungsquantum  $\hbar$  nicht mehr, es lässt sich durch eine einfache Dimensionsbetrachtung herleiten:

In der Tat ergibt es sich aus einer rein klassischen Überlegung aus dem Gleichverteilungssatz  $u = nkT$ , wobei  $n/2$  die Zahl der transversalen stehenden Wellenmoden pro Frequenzintervall ist:

$$n = \frac{2 \cdot 4\pi}{(2\pi c)^3} \omega^2 = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} .$$

Das Rayleigh–Jeans'sche Gesetz ergibt einen unendlichen Wert für die Gesamtenergie des Strahlungsfeldes, da für große Frequenzen, d.h. kleine Wellenlängen, die Beiträge zur Energie anwachsen (*Ultraviolett Katastrophe*). Hier zeigt sich erneut das Versagen der klassischen statistischen Mechanik für Systeme mit unendlich vielen Freiheitsgraden.

## 6.9 Phononen und spezifische Wärme von Festkörpern

Die Anregungen eines kristallinen Festkörpers mit  $N$  Atomen sind in linearer Näherung harmonische Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen. Nach Einführung von Normalkoordinaten ergeben sich  $3N$  unabhängige Normalschwingungen mit Frequenzen  $\omega_i (i = 1, \dots, 3N)$ . Das System ist also äquivalent zu  $3N$  harmonischen Oszillatoren mit den Schwingungsfrequenzen  $\{\omega_i\}$ . Im Quantenfall ist die kanonische Zustandssumme somit gegeben durch

$$\ln Z = -\frac{F}{kT} = -\sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\beta \hbar \omega_i}{2} + \ln \left( 1 - e^{-\beta \hbar \omega_i} \right) \right\} .$$

Indem man für die Frequenzen  $\omega_i$  eine Verteilungsfunktion  $g(\omega)$  einführt, erhält man

$$\ln Z = -\int_0^\infty d\omega g(\omega) \left\{ \frac{\beta \hbar \omega}{2} + \ln \left( 1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \right\} \quad (6.9.1)$$

$$E = \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left\{ \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right\} \quad (6.9.2)$$

$$\frac{C_V}{k} = \beta^2 \int_0^\infty d\omega g(\omega) \frac{(\hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} . \quad (6.9.3)$$

### 6.9.1 Ansätze für die Verteilungsfunktion $g(\omega)$ in Festkörpern

Für die Bestimmung von  $g(\omega)$  ist man im Allgemeinen auf Vereinfachungen angewiesen. Zwei Ansätze sollen im Folgenden kurz besprochen werden:

1. Einstein'scher Ansatz:

Es gibt nur eine mittlere Frequenz  $\omega_E$ :  $g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$ . Dann ist

$$E = 3N \left\{ \frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{kT}} - 1} \right\}, \quad (6.9.4)$$

somit

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{k} &\rightarrow 3N && \text{für } T \rightarrow \infty \quad (\text{Gesetz von Dulong-Petit}) \\ \frac{C_V}{k} &\rightarrow e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} && \text{für } T \rightarrow 0 \quad (\text{Beobachtet wird } C_V \sim T^3) . \end{aligned}$$

2. Debye'scher Ansatz:

Die wichtigsten Anregungsmoden sind Schallwellen. Die kleinsten auftretenden Wellenlängen sind von der Größenordnung der Gitterkonstante, es gibt insgesamt  $3N$  Moden. Diese Annahme führt auf

$$g(\omega) = 3 \frac{4\pi V}{(2\pi c)^3} \omega^2 \theta(\omega_D - \omega) , \quad (6.9.5)$$

(es gibt 3 Polarisationsrichtungen), wobei  $c$  die (mittlere) Schallgeschwindigkeit ist, und die Abschneidefrequenz  $\omega_D$  durch

$$3N = \int_0^\infty d\omega g(\omega) = \frac{4\pi V}{(2\pi c)^3} \omega_D^3$$

bestimmt wird. Damit ist

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \theta(\omega_D - \omega) \quad (6.9.6)$$

und

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= E_0 + \frac{9N(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{kT}} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = E_0 + 3NkT D\left(\frac{\hbar\omega_D}{kT}\right) , \end{aligned} \quad (6.9.7)$$

mit

$$D(x) := \frac{3}{x^3} \int_0^x dx' \frac{x'^3}{e^{x'} - 1} .$$

Die Grenzfälle für große und kleine Temperaturen sind:

(a)  $kT \ll \hbar\omega_D$ , d.h.  $x \gg 1$ :

$$D(x) \sim \frac{\pi^4}{5} x^{-3}$$

$$E = E_0 + \frac{3}{5} \pi^4 N \frac{(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \quad (6.9.8)$$

$$\frac{C_V}{k} = \frac{12}{5} \pi^4 N \frac{(kT)^3}{(\hbar\omega_D)^3} . \quad (6.9.9)$$

Der beobachtete Verlauf von  $C_V$  für  $T \rightarrow 0$  wird richtig wiedergegeben.

(b)  $kT \gg \hbar\omega_D$ , d.h.  $x \ll 1$

$$D(x) \sim 1$$

$$E = E_0 + 3NkT \quad , \quad C_V = 3Nk \quad . \quad (6.9.10)$$

Man beachte, dass das Verhalten der spezifischen Wärme für sehr kleine bzw. sehr große Temperaturen nur von sehr allgemeinen qualitativen Eigenschaften der Verteilungsfunktion abhängt:

1. Für sehr kleine Temperaturen ist  $C_V$  durch das Verhalten der Verteilungsfunktion für kleine Frequenzen bestimmt. Man kann zwei Fälle unterscheiden:

(a)  $g(\omega) \sim \omega^p$  für  $(\omega \rightarrow 0)$ ,  
in diesem Fall gilt

$$C_V \sim (kT)^{p+1} \quad (T \rightarrow 0) \quad .$$

(b)  $g(\omega)$  verschwindet unterhalb einer minimalen Frequenz  $\omega_0 > 0$  (es beschreibt eine „Massenlücke“), dann folgt

$$C_V \sim e^{-\beta\hbar\omega_0} \quad (kT \ll \hbar\omega_0) \quad .$$

2. Das Verhalten für sehr hohe Temperaturen wird dadurch bestimmt, dass man für die Schwingungsfrequenzen in einem Festkörper immer eine obere Schranke  $\omega_D$  annehmen kann, womit das Gesetz von Dulong–Petit folgt:

$$C_V \sim 3Nk \quad (kT \gg \hbar\omega_D) \quad .$$

### 6.9.2 Berechnung von $g(\omega)$ für Kristalle

Abschließend betrachten wir die Dynamik der Gitterschwingungen genauer und zeigen zumindest den Weg, der aus der Kenntnis der mikroskopischen Struktur des Kristalls zur Bestimmung von  $g(\omega)$  führt.

Das Gitter besteht aus einer periodischen Anordnung von Elementarzellen, deren Mittelpunkte durch die Ortsvektoren

$$\mathbf{r}_{\mathbf{n}} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3))$$

gekennzeichnet werden.  $\mathbf{a}_i$  sind die elementaren Gitterperiodenvektoren. Wir führen eine dazu duale Basis  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  ein, mit  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ . Es ist

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\det(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}, \dots$$

Die Vektoren  $\mathbf{b}_i$  heißen duale Gittervektoren. Wir werden sie später zur Kennzeichnung der Wellenvektoren benötigen.

In jeder Elementarzelle sollen sich  $B$  Atome befinden. Die Auslenkungen der Atome in der Zelle um  $\mathbf{r}_n$  aus der Gleichgewichtslage sei dann durch die Vektoren  $\xi_{n,i}$ ,  $i = (1, \dots, B)$  beschrieben. Wir werden im Folgenden die Indizes zu den Komponenten, wie auch die Indizes  $i$  zur Numerierung der Atome in einer Elementarzelle unterdrücken, und die Auslenkungen durch einen  $3B$ -komponentigen Vektor  $\xi_n$  kennzeichnen. Die Lagrangefunktion der Gitterschwingungen lautet

$$L = \frac{1}{2} \sum_n \dot{\xi}_n M_n \dot{\xi}_n - \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \xi_n K_{n,n'} \xi_{n'}$$

Hierbei sind  $M_n$  und  $K_{n,n'}$  symmetrische  $3B \times 3B$ -Matrizen. Außerdem ist

$$M_n = \text{diag}(m_1, m_1, m_1, \dots, m_B, m_B, m_B),$$

unabhängig von  $n$ , und

$$K_{n,n'} = K_{n',n} =: K_{n-n'} = K_{n'-n}$$

Die Bewegungsgleichung

$$M_n \ddot{\xi}_n + \sum_{n'} K_{n-n'} \xi_{n'} = 0$$

lösen wir durch den Ansatz

$$\xi_n(t) = e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{n}} v_{\boldsymbol{\kappa}}(t) \quad (\boldsymbol{\kappa} = (\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3), \kappa_i \in \mathbb{R})$$

und erhalten:

$$M \ddot{v}_{\boldsymbol{\kappa}} + \tilde{K}(\boldsymbol{\kappa}) v_{\boldsymbol{\kappa}} = 0 \quad \text{mit} \quad \tilde{K}(\boldsymbol{\kappa}) = \sum_n K_n e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{n}}$$

Dies ist nur noch eine Schwingungsgleichung für  $3B$ -Komponenten, die Eigenfrequenzen  $\omega_{\alpha}^2(\boldsymbol{\kappa})$  ( $\alpha = 1, \dots, 3B$ ) ergeben sich aus

$$\det(M\omega^2 - \tilde{K}(\boldsymbol{\kappa})) = 0$$

Die allgemeinste Schwingung ist eine Überlagerung von Wellen der Form

$$\xi_{n,\alpha}(t) = A_{\alpha} e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{n}} e^{\pm i\omega_{\alpha}(\boldsymbol{\kappa})t}$$

Offenbar ist

$$\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{n} = \left( \sum_{i=1}^3 \kappa_i \mathbf{b}_i \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^3 n_j \mathbf{a}_j \right) =: \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\mathbf{n} .$$

In der Quantentheorie ist  $\hbar \mathbf{k}$  der Impuls einer Elementaranregung mit der Anregungsenergie  $\hbar \omega_\alpha(\mathbf{k})$ . Diesen Anregungen kann man als Teilchen, sogenannte *Phononen*, interpretieren. Hier wird die schon erwähnte Analogie zur zweiten Quantisierung deutlich: Die Besetzungszahl zur Frequenz  $\omega(\mathbf{k})$  gibt die Anzahl der Phononen mit dieser Energie (bzw. diesem Impuls) an.

$\mathbf{k}$  ist nur bis auf ganzzahlige Vielfache von reziproken Gittervektoren bestimmt. Die Funktionen  $\omega_\alpha(\mathbf{k})$  heißen *Dispersionsfunktionen*. Sie bestimmen den Zusammenhang zwischen Impuls und Energie der Phononen. Der im vorherigen Abschnitt erwähnte Begriff der „Massenlücke“ bedeutet, dass eine Mindestenergie (Ruheenergie) notwendig ist, um Teilchen anzuregen, falls  $\omega(\mathbf{k}) \xrightarrow{k \rightarrow 0} \omega(\mathbf{0}) \neq 0$ .

Es gibt  $3B$  „Zweige“ von Phononen mit verschiedenen Dispersionsgesetzen. Wegen der Translationsinvarianz von  $L$  gibt es drei Eigenmoden zur Frequenz  $\omega = 0$ , für welche  $\xi_\mathbf{n}$  unabhängig von  $\mathbf{n}$  ist (also  $\mathbf{k} = 0$ ). Dazu gibt es drei sogenannte *akustische Zweige*  $\omega_1(\mathbf{k}), \omega_2(\mathbf{k}), \omega_3(\mathbf{k})$  für welche  $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_\alpha(\mathbf{k}) = 0$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ). Diese entsprechen somit „masselosen“ Teilchen. In der Debye'schen Näherung werden nur die drei akustischen Zweige bei der Berechnung der Zustandssumme berücksichtigt.

Die Gruppengeschwindigkeit eines Wellenpaketes vom Typ  $\alpha$  ist

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \omega_\alpha}{\partial \mathbf{k}} .$$

Im Allgemeinen sind  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{k}$  nicht parallel.

Aus der Kenntnis der Frequenzmoden  $\omega_\alpha(\mathbf{k})$  berechnet sich die spektrale Verteilungsfunktion  $g(\omega)$  nach dem schon in früheren Kapiteln benutzten Verfahren: Man definiert  $n(\omega)$  als die Anzahl der Frequenzmoden  $\omega'$  mit  $\omega' < \omega$ , und erhält daraus  $g(\omega) = \partial n(\omega) / \partial \omega$ . Dies ist zunächst eine Distribution, aber für genügend große Kristallgitter wird das Spektrum so dicht, dass sich  $g(\omega)$  mit genügender Genauigkeit durch eine stetige Funktion approximieren lässt.

## 6.10 Suprafluides ${}^4\text{He}$

Wir wollen in diesem Abschnitt ein phänomenologisches Modell des Phasenübergangs in  ${}^4\text{He}$  beschreiben. Dies ist gleichzeitig ein Beispiel für eine effektive Theorie von Quasiteilchen, die für sehr tiefe Temperaturen das Verhalten eines Systems bestimmen. Der kontinuierliche Übergang erfolgt von der flüssigen Phase  $\text{He}_I$  in eine superflüssige (suprafluide) Phase  $\text{He}_{II}$ , die sich unter anderen durch verschwindend kleine Viskosität auszeichnet. Die spezifische Wärme hat bei der Übergangstemperatur eine logarithmische Singularität. Mit dem Übergang ist keine latente Wärme verbunden.

Viele Eigenschaften des suprafluiden  $\text{He}_{II}$  werden durch das einfache phänomenologische *Zweiflüssigkeitsmodell von Tisza* beschrieben:  $\text{He}_{II}$  ist eine Mischung

von zwei Komponenten, nämlich einer normalen Flüssigkeit und eines suprafluiden Kondensates, das sich gegenüber der normalen Komponente und gegenüber den Gefäßwänden reibungsfrei bewegen kann. Die kondensierte Komponente hat verschwindende Entropie. Erklärt werden mit diesem Modell unter anderem

- der mechanokalorische Effekt: Beim Ausströmen von Flüssigkeit aus einem Gefäß durch eine sehr dünne Kapillare erhöht sich die Temperatur im Gefäß, da nur Kondensat abfließt;
- der Springbrunneneffekt als Umkehrung dazu: Ein Temperaturunterschied induziert einen Fluss, der einen Druckgradienten erzeugt (thermomechanischer Effekt). Erhitzt man eine dünne Kapillare am Ausgang eines Behälters mit suprafluidem  $^4\text{He}$ , so kann man einen Springbrunnen von flüssigem Helium beobachten;
- das Phänomen des zweiten Schalles: Außer normalen Schallwellen gibt es noch eine zweite Schwingungsform, bei der die normale und die kondensierte Phase gegeneinander schwingen.

Der Anteil des Kondensates wächst von  $\rho_S/\rho = 0$  bis  $\rho_S/\rho = 1$ , wenn  $T$  von  $T_\lambda$  nach  $T = 0$  abgesenkt wird. Das Verhältnis  $\rho_S/\rho$  kann nach Andronikaschwili direkt gemessen werden, indem man die Temperaturabhängigkeit des Trägheitsmomentes eines Bündels paralleler Scheiben, die im  $\text{He}_{II}$  rotieren, beobachtet. Es ergibt sich

$$1 - \frac{\rho_S}{\rho} \sim \left( \frac{T}{T_\lambda} \right)^{5\dots 6} .$$

Es wäre aber unangemessen, die Aufteilung von  $\text{He}_{II}$  in zwei Komponenten in der Weise wörtlich zu nehmen, dass man glaubte, einzelne He-Atome einer der beiden Komponenten zuordnen zu können.

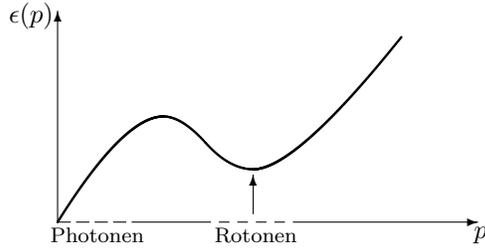
In der Nähe des absoluten Nullpunktes gilt folgende mikroskopische Beschreibung: Es ist überwiegend Kondensat vorhanden. Die Anregungen des Kondensates werden durch bosonische Quasiteilchen beschrieben. Die normalflüssige Komponente ist mit dem Quasiteilchengas zu identifizieren (also nicht mit einem Anteil der He-Atome). Die Dispersionsfunktion  $\epsilon(p)$  der Quasiteilchen hat nach Messungen und theoretischen Überlegungen etwa folgende Gestalt (vgl. Abb. 6.11):

$$\epsilon(p) = \begin{cases} cp & \text{im „Phononengebiet“} \\ \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2m^*} & \text{im „Rotonengebiet“} \end{cases} . \quad (6.10.1)$$

Die physikalischen Werte der Parameter sind:

$$\begin{aligned} c &\approx 226 \text{ m/s} & p_0/\hbar &\approx 2\text{\AA}^{-1} \\ \Delta/k &\approx 9 \text{ K} > T_\lambda & m^*/m_{^4\text{He}} &\approx 0.3 \end{aligned} .$$

Bei Temperaturen  $T < T_\lambda$  sind im Wesentlichen nur Zustände im Phononengebiet und im Rotonengebiet besetzt, sodass man näherungsweise Phononen und Rotonen als zwei verschiedene Sorten von Quasiteilchen behandeln kann.



**Abb. 6.11:** Dispersionsfunktion  $\epsilon(p)$  in suprafluidem  ${}^4\text{He}$ .

Wir geben nun ein Argument, das von Landau stammt, dafür, dass die Dispersionskurve  $\epsilon(p)$  zu Suprafluidität führt.

Es ströme  $\text{He}_{II}$  mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  in einem Gefäß. Reibung der kondensierten Komponente kann sich nur darin äußern, dass im Kondensat durch Wechselwirkung mit den Wänden Quasiteilchen erzeugt werden. Erzeugung durch Zerfall von Quasiteilchen ist wegen deren Stabilität unmöglich.

Wir betrachten die Erscheinung zunächst in einem System, in dem das Kondensat ruht und die Wände sich mit der Geschwindigkeit  $-\mathbf{v}$  bewegen. Im Kondensat befinde sich ein Quasiteilchen mit dem Impuls  $\mathbf{p}$ . Dann ist  $\mathbf{p}$  der Gesamtimpuls der Flüssigkeit und  $\epsilon(p)$  die Anregungsenergie durch Erzeugung des Quasiteilchens:  $E = E_0 + \epsilon(p)$ . Durch Galileitransformation in das System, in dem die Gefäßwände ruhen, erhält man hieraus

$$E' = E + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} + \frac{M}{2} \mathbf{v}^2 = E_0 + \frac{M}{2} \mathbf{v}^2 + \epsilon(p) + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} .$$

Hierbei ist  $M$  die Gesamtmasse der Flüssigkeit,  $\frac{M}{2} \mathbf{v}^2$  ihre kinetische Energie.

Im neuen Bezugssystem ist also die Anregungsenergie

$$\epsilon' = \epsilon(p) + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} .$$

Bei einem Reibungseffekt muss  $\epsilon' < 0$  sein, also

$$\epsilon(p) < p v \quad , \quad \text{d.h.} \quad v > \frac{\epsilon(p)}{p} .$$

Bei der angegebenen Dispersionskurve gibt es eine untere Schranke  $\frac{\epsilon(p)}{p} \geq v_0$ , sodass für  $v < v_0$ , keine Reibung durch Erzeugung von Quasiteilchen möglich ist.

Mittlere Teilchenzahl, Energie und spezifische Wärme des Quasiteilchengases lassen sich leicht berechnen. Für die Phononen können wir die Rechnungen aus 6.8 übernehmen (Gl. (6.8.1) und (6.8.2)), wobei  $c$  diesmal die Schallgeschwindigkeit

ist:

$$\frac{N_{\text{ph}}}{V} = \frac{\zeta(3)}{(\pi\hbar c)^3} (kT)^3 \quad ; \quad \frac{E_{\text{ph}}}{V} = \frac{\pi^2}{30(\hbar c)^3} (kT)^4 \quad ; \quad (6.10.2)$$

$$\frac{C_{\text{ph}V}}{kV} = \frac{2\pi^2}{15(\hbar c)^3} (kT)^3 \quad . \quad (6.10.3)$$

(Man beachte einen Faktor 1/2 relativ zu den entsprechenden Gleichungen für Photonen, da die den Phononen entsprechenden Quasiteilchen keinen Spin tragen.) Für die Rotonen erhalten wir für  $T < T_\lambda$ :

$$\ln Z_{\text{rot}} = N_{\text{rot}} = \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta(\frac{(p-p_0)^2}{2m^*} + \Delta)} = \frac{4\pi V p_0^2}{h^2 \lambda} e^{-\beta\Delta} \quad ,$$

und damit

$$E_{\text{rot}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{\text{rot}} = \left(\frac{1}{2}kT + \Delta\right) N_{\text{rot}} \quad (6.10.4)$$

$$\frac{1}{k} C_{\text{rot}}^{\text{rot}} = \left(\frac{3}{4} + \frac{\Delta}{kT} + \left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2\right) N_{\text{rot}} \quad . \quad (6.10.5)$$

Für  $T \rightarrow 0$  dominiert der Phononenanteil von  $C_V$  und ergibt das beobachtete  $T^3$ -Verhalten. Die effektive Masse des Quasiteilchengases berechnet sich aus seinem Gesamtimpuls. Es sei  $\mathbf{v}$  die Driftgeschwindigkeit gegenüber dem Kondensat. Das ist der Impuls für  $v \ll c$

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{p} \bar{n}(\epsilon(p) - \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) = - \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{p} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) \frac{\partial \bar{n}}{\partial \epsilon} \\ &= -\frac{1}{3} \mathbf{v} \sum_{\mathbf{p}} p^2 \frac{\partial \bar{n}}{\partial \epsilon} =: M \mathbf{v} = \rho V \mathbf{v} \quad . \end{aligned}$$

Hierbei haben wir die Rotationsinvarianz von  $\epsilon(p)$  ausgenutzt. Ersetzen wir wiederum die Summation durch eine Impulsintegration (vgl. (4.1.13)), so folgt für die effektive Massendichte:

$$\rho = -\frac{1}{3h^3} \int d^3p p^2 \frac{\partial \bar{n}}{\partial \epsilon} \quad .$$

Damit erhalten wir für Phononen ( $\epsilon(p) = cp$ )

$$\rho_{\text{ph}} = -\frac{4\pi}{3h^3 c} \int d^3p p^4 \frac{\partial \bar{n}}{\partial \epsilon} = \frac{16\pi}{3h^3 c} \int d^3p p^3 \bar{n}(p) = \frac{4}{3} \frac{E_{\text{ph}}}{V c^2} \quad , \quad (6.10.6)$$

und für Rotonen wegen  $\partial \bar{n} / \partial \epsilon = -\bar{n} / (kT)$  (es gilt im beobachteten Temperaturbereich Bose-Statistik)

$$\rho_{\text{rot}} = \frac{p_0^2}{3kT} \frac{N_{\text{rot}}}{V} \quad . \quad (6.10.7)$$

Die Übergangstemperatur wird der Größenordnung nach reproduziert, wenn  $\rho_{\text{rot}}$  mit der gesamten Dichte von  $\text{He}_{II}$  übereinstimmt.

## 6.11 Ideale Gase mit zusätzlichen inneren Freiheitsgraden

Wir betrachten ein Gas aus Molekülen, die nicht miteinander wechselwirken können, wohl aber höhere Anregungsstufen besitzen. Die Einteilchenenergie ist also von der Form

$$\epsilon(\mathbf{p}, n) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + w(n) \quad ,$$

wobei  $n$  zusätzliche Quantenzahlen andeutet. Wir haben gesehen, dass sich eine Verschiebung des Energienullpunktes ohne jeden physikalischen Effekt durch eine Umdefinition der Fugazität berücksichtigen lässt, so dass wir o.B.d.A.

$$w(n) \geq w(0) = 0$$

annehmen dürfen. Die großkanonische Zustandssumme

$$\frac{pV}{kT} = \ln Z_G = \pm \frac{V}{h^3} \int d^3p \sum_n \ln \left( 1 \pm z e^{-\beta(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + w(n))} \right)$$

ist eine monoton ansteigende Funktion von  $z$ , ebenso wie  $N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G$ .

Wir konzentrieren uns auf den Fall  $z \ll 1$ , der, wie wir sofort sehen, dem quasiklassischen Fall  $\lambda^3/v \ll 1$  entspricht. Für  $z \ll 1$  ist nämlich

$$\frac{pV}{kT} = \ln Z_G = N = \frac{zV}{h^3} \int d^3p \sum_n e^{-\beta(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + w(n))} = \frac{zV}{\lambda^3} Z_w$$

mit

$$Z_w = \sum_n e^{-\beta w(n)} \geq 1 \quad .$$

Also

$$z = \frac{1}{Z_w} \frac{\lambda^3 N}{V} \leq \frac{\lambda^3}{v} \quad .$$

Die thermische Zustandsgleichung

$$\frac{pV}{kT} = N$$

ist somit in dieser Näherung (lineare Ordnung in  $z$ ) immer die ideale Gasgleichung, unabhängig von der Art der zusätzlichen Freiheitsgrade. Weiter gilt

$$\begin{aligned} E &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G = \frac{3}{2} kT \frac{zV}{\lambda^3} Z_w - \frac{zV}{\lambda^3} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_w \\ &= \frac{3}{2} N kT - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_w = \frac{3}{2} N kT + E_w \quad . \quad (6.11.1) \end{aligned}$$

Die zusätzlichen Freiheitsgrade geben einen additiven Zusatzbeitrag zur Energie. Nur die Translationsfreiheitsgrade sind für  $\lambda^3/v \ll 1$  klassisch behandelt.

**Anwendung: Ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen**

Als einfachstes Beispiel für innere Freiheitsgrade betrachten wir die Rotations- und Vibrationsmoden bei zweiatomigen Molekülen. Bei Vernachlässigung aller Anharmonizitäten und jeglicher Kopplung zwischen Rotation und Vibration ist

$$w(\nu, j) = \hbar\omega\nu + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} \quad (\nu, j = 0, 1, \dots) \quad , \quad (6.11.2)$$

wobei  $I$  das Trägheitsmoment des Atoms um seine Rotationsachse ist (für ein klassisches System aus zwei Massen  $M_1, M_2$  im Abstand  $R$  ist  $I = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} R^2$ .)

Die Zustandssumme  $Z_w$  faktorisiert somit in den Rotations- und den Vibrationsanteil:

$$Z_w = Z_R Z_V$$

mit

$$\begin{aligned} Z_R &= \sum_j (2j+1) e^{-\frac{\beta \hbar^2 j(j+1)}{2I}} \\ &= \sum_j (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)\Theta_R}{2T}} \quad \left( \Theta_R = \frac{\hbar^2}{kI} \right) \end{aligned} \quad (6.11.3)$$

(jedes Rotationsniveau ist  $(2j+1)$ -fach entartet) und

$$Z_V = \sum_\nu e^{-\beta \hbar \omega \nu} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_V/T}} \quad \left( \Theta_V = \frac{\hbar \omega}{k} \right) \quad . \quad (6.11.4)$$

Die Beiträge zur Energie für Vibrationen sind:

$$E_V = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( 1 - e^{-\Theta_V/T} \right) = \frac{k\Theta_V}{e^{\Theta_V/T} - 1} \quad , \quad (6.11.5)$$

damit erhält man für die spezifische Wärme das schon bekannte Verhalten:

$$\frac{\partial E_V}{\partial T} \sim e^{-\frac{\Theta_V}{T}} \quad \text{für } T \rightarrow 0 \quad , \quad \frac{\partial E_V}{\partial T} \sim k \quad \text{für } T \gg \Theta_V \quad .$$

Entsprechend folgt für Rotationen:

$$E_R = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_R \quad .$$

Für Moleküle aus zwei gleichen Atomen ist noch die Statistik der Bestandteile zu berücksichtigen. Die Gesamtwellenfunktion muss für zwei identische fermionische Anteile antisymmetrisch, für bosonische Anteile symmetrisch sein. Da die Wellenfunktion zum Drehimpuls  $j$  eine Parität  $(-1)^j$  hat, ergibt sich folgende Regel: Die Summation erfolgt

- über alle geraden Werte von  $j$  („Parafall“) für fermionische Atomkerne, wenn die Spinwellenfunktion antisymmetrisch ist und für bosonische Atomkerne, wenn die Spinwellenfunktion symmetrisch ist;
- über alle ungeraden Werte von  $j$  („Orthofall“) für Fermionen mit symmetrischer und für Bosonen mit antisymmetrischer Spinwellenfunktion.

Der Parafall liegt beispielsweise vor für  $O_2$  und für  $H_2$  mit  $S = 0$  (Singulett, Parawasserstoff). Der Orthofall ist für  $H_2$  mit  $S = 1$  (Triplet, Orthowasserstoff) gegeben. Für das Molekül HD gibt es keine Einschränkung von  $j$ .

Wegen der Kleinheit der Spinwechselwirkung dauert es sehr lange, bis sich für  $H_2$  Singulett- und Tripletzustand ins Gleichgewicht setzen, sodass sich Wasserstoffgas wie eine Mischung aus zwei Gasen (Orthowasserstoff und Parawasserstoff) mit verschiedenen spezifischen Wärmen verhält.

Für  $T \gg \Theta_R$  erhält man eine gute Näherung, wenn man die Summation in  $Z_R$  durch eine Integration ersetzt:

$$\begin{aligned} Z_R &= \left[ \frac{1}{2} \right] \int dj (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)\Theta_R}{2T}} \\ &= - \left[ \frac{1}{2} \right] \int dj \frac{d}{dj} \frac{2T}{\Theta_R} e^{-\frac{j(j+1)\Theta_R}{2T}} = \left[ \frac{1}{2} \right] \frac{2T}{\Theta_R} . \end{aligned} \quad (6.11.6)$$

(Der Faktor  $\left[ \frac{1}{2} \right]$  ist im Ortho- und Parafall hinzuzufügen.) In allen Fällen ist

$$E_R = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_R = kT \quad \text{für } T \gg \Theta_R . \quad (6.11.7)$$

Wir finden somit den Gleichverteilungssatz wieder. Insbesondere haben wir damit für den quantisierten Drehimpuls gezeigt, dass für genügend hohe Temperaturen zwei thermodynamische Freiheitsgrade zur spezifischen Wärme beitragen. Klassisch konnte dies durch die Bewegung auf einer Kugeloberfläche (zwei kinetische Freiheitsgrade) gedeutet werden.

In nebenstehender Tabelle sind für die zweiatomigen Gase Wasserstoff, Deuterium und Sauerstoff einige Werte für  $\Theta_R$  und  $\Theta_V$  angeführt.

	$\Theta_R(K)$	$\Theta_V(K)$
$H_2$	85	5958
$D_2$	43	4210
$O_2$	2,1	2228

Im Allgemeinen wird der Siedepunkt eines zweiatomigen Gases oberhalb von  $\Theta_R$  liegen, d.h. die Rotationsmoden sind im gasförmigen Zustand praktisch immer angeregt (Wasserstoff und Deuterium bilden eine Ausnahme:  $K_{H_2} = 20, 35$  K,  $K_{D_2} = 23, 65$  K) Die Vibrationsfreiheitsgrade hingegen sind für die meisten zweiatomigen Systeme, die sich unter Normalbedingungen wie ein ideales Gas verhalten, nicht angeregt, woraus die allgemeine Regel ( $c_V/k = 5/2$  für zweiatomige Gase) folgt. Erst bei Temperaturen, die oft von einer ähnlichen Größenordnung wie die Bindungsenergien sind, tragen auch die Vibrationsmoden bei. (Für Wasserstoff ist die Bindungsenergie  $E_{H_2} = 4,74$  eV, mit der Entsprechung  $1\text{eV}/k_B \approx 11600$  K).

# 7 Näherungsverfahren

Nur in Ausnahmefällen sind Zustandssummen exakt berechenbar. Oft jedoch unterscheidet sich die physikalische Situation nur wenig von der eines Systems mit auswertbarer Zustandssumme. Man versucht dann, die Abweichung vom auswertbaren Fall durch einen kleinen Parameter  $\alpha$  zu beschreiben und nach steigenden Potenzen von  $\alpha$  zu entwickeln. Wir geben einige Beispiele:

1. Störungsrechnung:  $H = H_0 + \lambda W$ , Entwicklung nach  $\lambda$
2. Quasiklassische Entwicklung: Entwicklungsparameter  $\hbar$  (vgl. Abschnitt 5.4)
3. Hochtemperaturentwicklung:  $T_0/T$
4. Tieftemperaturentwicklung:  $T/T_0$  (oft  $e^{-\beta E_0}$ )
5. Entwicklung um den kritischen Punkt:  $(T - T_c)/T_c$
6.  $1/N$ -Entwicklung ( $N$  ist die Zahl der Komponenten eines geeigneten Feldes)
7.  $\epsilon$ -Entwicklung:  $\epsilon = D - 3$ ,  $D$  ist die Zahl der Raumdimensionen
8. Virialentwicklung:  $v_0/v$

Die sogenannte *Molekularfeldnäherung* beschreibt die Wechselwirkung eines Teilchens mit allen übrigen als die Energie in einem effektiven, äußeren, selbstkonsistent zu bestimmenden mittleren Feld. Wir werden sie später behandeln. Leider ist es schwer, die Molekularfeldnäherung zum Ausgangspunkt einer systematischen Entwicklung zu machen.

## 7.1 Störungstheorie

Für  $H = H_0 + \lambda W$  berechnen wir die kanonische Zustandssumme durch Entwicklung nach Potenzen von  $\lambda$  bzw.  $W$ . Wir behandeln den klassischen und den quantenmechanischen Fall getrennt.

### 7.1.1 Klassische Störungstheorie

Für die kanonische Zustandssumme erhält man direkt durch Entwicklung der Exponentialfunktion:

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta(H_0 + \lambda W)} \\
 &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta\lambda W)^n}{n!} \\
 &= Z^{(0)} \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \langle (-\beta W)^n \rangle_0 \right) . \quad (7.1.1)
 \end{aligned}$$

Dabei ist  $Z^{(0)}$  die (auswertbare) Zustandssumme zur „ungestörten“ Energie  $H_0$ :

$$Z^{(0)} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H_0} ,$$

und  $\langle \cdot \rangle_0$  kennzeichnet den Erwartungswert bezüglich dieses ungestörten Systems:

$$\langle A \rangle_0 = \frac{1}{Z^{(0)}} \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p A e^{-\beta H_0} .$$

Bis zur zweiten Ordnung ist

$$\ln Z = \ln Z^{(0)} - \beta\lambda \langle W \rangle_0 + \frac{\lambda^2 \beta^2}{2} (\langle W^2 \rangle_0 - \langle W \rangle_0^2) ,$$

es folgt also z.B. für die freie Energie:

$$F = F_0 + \lambda \langle W \rangle_0 - \frac{\beta}{2} \lambda^2 \langle (\Delta W)^2 \rangle_0 . \quad (7.1.2)$$

### 7.1.2 Quantenmechanische Störungstheorie

Wiederum soll die kanonische Zustandssumme

$$Z = \text{Sp} e^{-\beta(H_0 + \lambda W)} = \text{Sp} e^{-\beta H_0} G(\beta)$$

durch Entwicklung um das ungestörte, durch den Hamiltonoperator  $H_0$  definierte System bestimmt werden. Die Berechnung von

$$G(\beta) = e^{\beta H_0} e^{-\beta(H_0 + \lambda W)} \quad (7.1.3)$$

erfolgt ganz analog zur quantenmechanischen Störungstheorie im Wechselwirkungsbild:  $G(\beta)$  erfüllt die Differentialgleichung:

$$\frac{d}{d\beta} G(\beta) = -\lambda e^{\beta H_0} W e^{-\beta(H_0 + \lambda W)} = -\lambda W(\beta) G(\beta) \quad (7.1.4)$$

mit

$$W(\beta) = e^{\beta H_0} W e^{-\beta H_0} \quad , \quad W(0) = W \quad . \quad (7.1.5)$$

Wenn  $W$  mit  $H_0$  kommutiert, ist  $W(\beta)$  unabhängig von  $\beta$ . Allgemein lässt sich  $G(\beta)$  durch Iteration der zugehörigen Integralgleichung

$$G(\beta) = \mathbb{1} - \lambda \int_0^\beta d\beta' W(\beta') G(\beta') \quad (7.1.6)$$

zumindes als Reihenentwicklung nach Potenzen der Wechselwirkung berechnen. Dazu ersetzen wir diese Integralgleichung durch eine Iterationsgleichung

$$G_{n+1}(\beta) = \mathbb{1} - \lambda \int_0^\beta d\beta' W(\beta') G_n(\beta') \quad ,$$

die sukzessive mit der Anfangsbedingung  $G_0 = \mathbb{1}$  eine Folge  $G_n(\beta)$  liefert, die formal zur gesuchten Lösung ( $G = \lim_{n \rightarrow \infty} G_n$ ) konvergiert:

$$\begin{aligned} G(\beta) &= \mathbb{1} - \lambda \int_0^\beta d\beta' W(\beta') + \lambda^2 \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta'' W(\beta') W(\beta'') + \\ &+ (-1)^n \lambda^n \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \cdots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_n W(\beta_1) W(\beta_2) \cdots W(\beta_n) + \dots \quad . \end{aligned}$$

Wir definieren das  $\beta$ -geordnete Produkt  $T_\beta\{\cdot\}$ , bei dem die Faktoren  $W(\beta_i)$  nach abnehmenden Argumenten geordnet werden, z.B.

$$T_\beta\{W(\beta_1)W(\beta_2)\} = \theta(\beta_1 - \beta_2)W(\beta_1)W(\beta_2) + \theta(\beta_2 - \beta_1)W(\beta_2)W(\beta_1) \quad ,$$

bzw. allgemein:

$$T_\beta\{W(\beta_1) \dots W(\beta_n)\} = \sum_{\sigma \in \mathcal{S}_n} \theta(\beta_{\sigma_1} \geq \dots \geq \beta_{\sigma_n}) W(\beta_{\sigma_1}) \dots W(\beta_{\sigma_n}) \quad . \quad (7.1.7)$$

Die Summation läuft über alle Permutationen, die verallgemeinerte  $\theta$ -Funktion ergibt aber nur einen Beitrag, wenn die Argumente  $\{\beta_i\}$  der Größe nach geordnet sind, im Allgemeinen also nur für einen Term. Sollten mehrere  $\beta_i$ -Werte gleich sein, so kommutieren die zugehörigen Operatoren  $W(\beta_i)$ , das Produkt der Operatoren ändert sich also nicht, allerdings ist dies durch einen entsprechenden Normierungsfaktor zu berücksichtigen. Das  $\beta$ -geordnete Produkt ist total symmetrisch als Funktion von  $\{\beta_i\}$ .

Mit Hilfe dieses geordneten Produkts vereinfacht sich der Ausdruck für die gesuchte Lösung zu

$$\begin{aligned} G(\beta) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \lambda^n \int_0^\beta d\beta_1 \dots \int_0^\beta d\beta_n T_\beta\{W(\beta_1) \dots W(\beta_n)\} \\ &= T_\beta \left\{ \exp -\lambda \int_0^\beta d\beta' W(\beta') \right\} \quad . \quad (7.1.8) \end{aligned}$$

Die obere Integrationsgrenze ist nun jeweils  $\beta$ . Der Faktor  $n!$  trägt dieser Überzählung Rechnung.

Wegen

$$\begin{aligned} & \text{Sp } e^{-\beta H_0} T_\beta \{W(\beta_1) \dots W(\beta_n)\} \\ &= \text{Sp } e^{-\beta H_0} e^{\alpha H_0} T_\beta \{W(\beta_1) \dots W(\beta_n)\} e^{-\alpha H_0} \\ &= \text{Sp } e^{-\beta H_0} T_\beta \{W(\beta_1 + \alpha) \dots W(\beta_n + \alpha)\} \end{aligned}$$

dürfen bei der Berechnung von  $Z$  alle Argumente von  $W(\beta_i)$  um denselben Betrag verschoben werden. Bis zur zweiten Ordnung in  $W$  ergibt sich so

$$\begin{aligned} Z &= \text{Sp } e^{-\beta H_0} G(\beta) \\ &= Z^{(0)} - \lambda \text{Sp } e^{-\beta H_0} \int_0^\beta d\beta' W(\beta') \\ &\quad + \frac{\lambda^2}{2} \text{Sp } e^{-\beta H_0} \int_0^\beta d\beta' \int_0^\beta d\beta'' T_\beta \{W(\beta')W(\beta'')\} + \dots \\ &= Z^{(0)} \left( 1 - \lambda \left\langle \int_0^\beta d\beta' W(0) \right\rangle_0 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\lambda^2}{2} \left\langle \int_0^\beta d\beta' \int_0^\beta d\beta'' T_\beta \{W(\beta' - \beta'')W(0)\} \right\rangle_0 + \dots \right) \\ &= Z^{(0)} \left( 1 - \beta \lambda \langle W \rangle_0 + \frac{\beta}{2} \lambda^2 \int_0^\beta d\alpha \langle W(\alpha)W(0) \rangle_0 + \dots \right) \end{aligned}$$

und damit

$$F = F_0 + \lambda \langle W \rangle_0 - \frac{\lambda^2}{2} \int_0^\beta d\alpha \langle \Delta W(\alpha) \Delta W(0) \rangle_0 + \dots \quad (7.1.9)$$

mit

$$\Delta W(\alpha) = W(\alpha) - \langle W(\alpha) \rangle_0 = W(\alpha) - \langle W \rangle_0 .$$

Wenn  $W(\alpha)$  nicht von  $\alpha$  abhängt, stimmt dies mit dem klassischen Ergebnis (7.1.2) überein.

Die Vorteile der Störungsrechnung sind oft mehr begrifflicher als praktischer Art. Insbesondere erlauben sie ein allgemeines Verständnis des Zusammenhangs von Suszeptibilitäten und Fluktuationen. Dieser Zusammenhang soll kurz erläutert werden.

Wir fügen zum vollen Hamiltonoperator  $H \equiv H_0$  eine kleine regelbare Störung  $W = -\sum_i x_i A_i$  mit hermiteschen Operatoren  $A_i$  hinzu. Die Reaktion auf solche

(physikalisch realisierbare) Störungen kann zur Messung gewisser Eigenschaften des Systems verwendet werden. Dann ist offenbar

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x_i} \right|_{x=0} = - \langle A_i \rangle \quad (7.1.10)$$

und

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x=0} = - \left. \frac{\partial \langle A_i \rangle}{\partial x_j} \right|_{x=0} = - \left. \frac{\partial \langle A_j \rangle}{\partial x_i} \right|_{x=0} =: - \chi_{ij} \quad , \quad (7.1.11)$$

mit der symmetrischen Suszeptibilitätsmatrix

$$\chi_{ij} = \int_0^\beta d\alpha \langle \Delta A_i(\alpha) \Delta A_j(0) \rangle \quad , \quad (7.1.12)$$

deren Zusammenhang mit Fluktuationen nun offenbar wird: Je größer die Fluktuationen um die Gleichgewichtslage sind, umso empfindlicher („suszeptibel“) reagiert das System auf eine äußere Störung der entsprechenden Freiheitsgrade.

$\chi_{ij}$  ist eine nicht-negative Matrix. Anschaulich bedeutet dies, dass der Gleichgewichtszustand stabil ist. Zum Beweis zeigen wir:

$$\sum_{ij} x_i x_j \chi_{ij} = \beta \int_0^\beta d\alpha \langle \Delta W(\alpha) \Delta W(0) \rangle \geq 0 \quad .$$

In der Tat ist

$$\langle \Delta W(\alpha) \Delta W(0) \rangle = \langle \Delta W(\frac{\alpha}{2}) \Delta W(-\frac{\alpha}{2}) \rangle = \langle \Delta W(\frac{\alpha}{2}) \Delta W(\frac{\alpha}{2})^+ \rangle \geq 0$$

wegen

$$W(\gamma)^+ = W(-\gamma) \quad .$$

Spezialfälle des hier allgemein gefundenen Zusammenhangs, insbesondere für klassische Größen  $A_i$ , sind uns schon in 5.2 und in anderen früheren Abschnitten begegnet (vgl. Gl. (5.1.4)).

### 7.1.3 Konvergenz der Störungsreihe — Asymptotische Entwicklungen

Bei jeder Entwicklung nach einem Parameter stellt sich die Frage nach der Konvergenz einer solchen Entwicklung. Wir werden später am Beispiel des Ising-Modells (Abschnitt 8.6.1) sehen, wie die Konvergenz einer Hoch- bzw. Tieftemperaturentwicklung (innerhalb eines endlichen Konvergenzradius) gezeigt werden kann und aus welchen Gründen solche Beweise wichtig sind. Auch für die Virialentwicklung werden wir das Problem der Konvergenz untersuchen (Abschnitt 7.4). Daher beschränken wir uns in diesem Abschnitt auf allgemeine Überlegungen, die jedoch insbesondere im Zusammenhang mit der Störungsreihe auftreten.

Die Konvergenz der Störungsreihe hängt entscheidend von dem Störpotential  $W$  im Verhältnis zum ungestörten Anteil  $H_0$  ab. In der Quantenmechanik ist für Operatoren  $H_0$  und  $W$  eine hinreichende Bedingung für die Existenz eines nicht-verschwindenden Konvergenzradius der Störungsreihe z.B. das folgende:

1. Der Definitionsbereich von  $H_0$  muss in dem von  $W$  liegen:  $D(H_0) \subset D(W)$ ,  
und
2. es muss zwei Zahlen  $a$  und  $b$  geben, sodass für alle  $\psi \in D(H_0)$  gilt:

$$\|W\psi\| \leq a \|H_0\psi\| + b \|\psi\| \quad . \quad (7.1.13)$$

Die Wirkung von  $W$  auf beliebige Zustände ist also durch die von  $H_0$  abschätzbar, man sagt auch,  $W$  ist  $H_0$ -beschränkt.

In vielen Fällen, klassisch wie quantenmechanisch, wird man feststellen, dass die Störungsreihe überhaupt keinen (nichtverschwindenden) Konvergenzradius hat. Ein Beispiel ist der anharmonische Oszillator

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2 + \lambda x^4 \quad .$$

Oft kann man schon aus physikalischen Gründen auf die Nichtexistenz eines Konvergenzradius der Störungsreihe schließen: Ändern sich die Eigenschaften des Systems für beliebig kleine, aber unphysikalische Werte der Kopplung sprunghaft — im obigen Fall z.B. für  $\lambda < 0$  — so wird die Störungsreihe nicht konvergieren. Der klassische anharmonische Oszillator hat für  $\lambda < 0$  Streulösungen mit asymptotisch unendlicher kinetischer Energie, in der Quantenmechanik wird man für die Schrödinger-Gleichung keine quadratintegrablen Eigenfunktionen mehr finden. Obwohl also das System für  $\lambda = 0$  wohldefiniert ist, findet man für jeden noch so kleinen Wert  $\lambda < 0$  eine Instabilität.

Es erhebt sich in einem solchen Fall die Frage nach dem Sinn der Störungsreihe. Wir wollen hier zeigen, dass für eine numerische Approximation auch nichtkonvergente Störungsreihen durchaus sinnvoll sein können. Dies führt uns zum Begriff der asymptotischen Reihe.

Sei  $f(\lambda)$  eine Funktion, die für  $\lambda \geq 0$  definiert ist. Eine formale Reihenentwicklung  $\sum_n a_n \lambda^n$  heißt *asymptotische Entwicklung* um  $\lambda = 0$  für die Funktion  $f(\lambda)$ , wenn für jedes endliche  $N$  gilt:

$$\left| f(\lambda) - \sum_{n=0}^N a_n \lambda^n \right| = \mathcal{O}(\lambda^{N+1}) \quad \text{für } \lambda > 0 \quad (7.1.14)$$

bzw.

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0^+} \frac{1}{\lambda^N} \left| f(\lambda) - \sum_{n=0}^N a_n \lambda^n \right| = 0 \quad . \quad (7.1.15)$$

Diese Bedingung bedeutet, dass für genügend kleine Werte von  $\lambda$  und nicht zu große Werte von  $N$  die Reihe  $\sum_{n=0}^N a_n \lambda^n$  eine Approximation der Funktion  $f(\lambda)$  darstellt. Sie impliziert jedoch nicht, dass für gegebenes  $\lambda > 0$  der Grenzwert  $\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N a_n \lambda^n$  existiert, bzw. falls er existiert, dass er dem Wert der Funktion  $f(\lambda)$  entspricht. Besitzt eine Funktion eine Taylorreihe, so ist diese gleich der asymptotischen Entwicklung, die damit einen endlichen Konvergenzradius hat.

Wir wollen Eigenschaften asymptotischer Entwicklungen an einem einfachen Beispiel erläutern. Dazu betrachten wir die Funktion

$$Z(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2 - \lambda x^4} . \quad (7.1.16)$$

Man überzeugt sich leicht, dass für  $\lambda \geq 0$  dieses Integral existiert, und der Wert des Gauß'schen Integrals ( $\lambda = 0$ ) eine obere Schranke darstellt. ( $Z(\lambda)$  ist für  $\lambda > 0$  eine monoton fallende, positive Funktion.) Für  $\lambda < 0$  hingegen ist das Integral immer unendlich (d.h., der Grenzwert des Integrals mit endlichen Integrationsgrenzen  $\pm\Lambda$  existiert nicht für  $\Lambda \rightarrow \infty$ ).

Wir bestimmen nun eine formale Reihe in Potenzen von  $\lambda$  durch die Entwicklung der Exponentialfunktion:

$$Z(\lambda) \text{ „}=\text{“ } \sum_n \frac{(-\lambda)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{4n} e^{-x^2} = \sum_n a_n \lambda^n \quad (7.1.17)$$

mit

$$a_n = \frac{(-1)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{4n} e^{-x^2} = \frac{(-1)^n}{n!} \Gamma(2n + 1/2) .$$

Das Gleichheitszeichen in (7.1.17) ist nur formal, denn die Reihe auf der rechten Seite ist nicht konvergent. Zur Berechnung wurde die Reihenfolge von Summation und Integration vertauscht, was nur bei absoluter Konvergenz sowohl der Summe als auch des Integrals erlaubt ist. Die Koeffizienten  $a_n$  dieser formalen Reihe wachsen stärker als jede Potenz, genauer:

$$|a_n| \xrightarrow{n \rightarrow \infty} n! 4^n ,$$

sodass die Reihe keinen nichtverschwindenden Konvergenzradius hat. Trotzdem ist das Kriterium für eine asymptotische Entwicklung erfüllt:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0^+} \frac{1}{\lambda^N} \left| Z(\lambda) - \sum_{n=0}^N a_n \lambda^n \right| = 0 .$$

Bricht man die Reihe nach  $N$  Termen ab, so findet man für genügend kleine Werte von  $\lambda$  eine Approximation an die Funktion  $Z(\lambda)$  mit einem Fehler der Ordnung  $\lambda^{N+1}$ . Hält man andererseits den Wert für  $\lambda \ll 1$  fest, so findet man mit wachsendem  $N$  zunächst eine zunehmende Approximation für  $Z(\lambda)$ . Wird  $N$  jedoch zu groß, wird die Näherung schlechter und die Reihe divergiert. Die Größenordnung für  $N$ , bei der die Divergenz der Reihe bemerkbar wird, ist ungefähr  $N \approx 1/\lambda$ .

Man kann sich leicht überzeugen, dass zu einer gegebenen Funktion  $f(\lambda)$  die zugehörige asymptotische Reihe eindeutig ist: Die Bedingung für die asymptotische Gleichheit zweier Reihen

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda^N} \left| \sum_{n=0}^N a_n \lambda^n - \sum_{n=0}^N b_n \lambda^n \right| = 0$$

für jedes  $N$  ergibt  $a_n = b_n$  für alle  $n$ . Andererseits können zwei verschiedene Funktionen dieselbe asymptotische Reihe besitzen. Als Beispiel betrachte man die Funktion  $f(\lambda) = \exp(-1/\lambda)$ . Die zugehörige asymptotische Reihe hat als Koeffizienten  $a_n \equiv 0$  (man überzeuge sich, dass das Kriterium für asymptotische Reihen erfüllt ist) und ist somit auch asymptotisch für  $f(\lambda) \equiv 0$ . Dieses Beispiel zeigt ebenfalls, dass eine asymptotische Reihe nicht notwendigerweise divergieren muss.

Abschließend soll noch ein weiteres Beispiel einer asymptotischen Entwicklung erwähnt werden, das gerade in der statistischen Mechanik oft Anwendung findet: die *Stirling'sche Formel*. Diese stellt eine Abschätzung der  $\Gamma$ -Funktion (bzw. der Fakultätsfunktion  $n! = \Gamma(n+1)$ ) für große Argumente dar. Ausgehend von der Integraldarstellung der  $\Gamma$ -Funktion

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^\infty dx x^n e^{-x} = \int_0^\infty dx e^{-x + n \ln x}$$

bestimmt man zunächst den stationären Punkt  $\bar{x}$  des Integranden:

$$\frac{d}{dx}(-x + n \ln x) = -1 + \frac{n}{x} \stackrel{!}{=} 0 \quad \implies \quad \bar{x} = n \quad .$$

In der neuen Variablen  $y = x - \bar{x}$  entwickelt man den Integranden:

$$\begin{aligned} \Gamma(n+1) &= e^{-\bar{x} + n \ln \bar{x}} \int_{-n}^\infty dy e^{-y + n \ln(1 + y/\bar{x})} \\ &= \frac{n^n}{e^n} \int_{-n}^\infty dy e^{-\frac{y^2}{2n} - \sum_{k=3}^\infty \frac{(-y)^k}{kn^{k-1}}} \\ &= \frac{n^n}{e^n} \sqrt{2\pi n} (1 + \mathcal{O}(1/n)) \quad . \end{aligned} \tag{7.1.18}$$

Die asymptotische Reihe in  $1/n$  erhält man ähnlich wie in obigem Beispiel durch Entwicklung der Exponentialfunktion (bis auf den quadratische Anteil) und Vertauschung von Summe und Integral. Außerdem kann man für große Werte von  $n$  die untere Grenze des Integrals durch  $-\infty$  ersetzen. Die exponentiell kleinen Korrekturen in  $n$  tragen zur asymptotischen Entwicklung nicht bei.

## 7.2 Die Virialentwicklung

Eine kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Molekülen eines Gases sollte, unabhängig von ihrer Stärke, bei genügender Verdünnung vernachlässigbar werden. Die Virialentwicklung ist eine Entwicklung nach Potenzen der Teilchendichte  $n = 1/v$ , die diese Vorstellung genauer fasst.

### 7.2.1 Die Virialentwicklung bis zur zweiten Ordnung

Wir haben gesehen, dass für geringe Dichten  $z \sim \lambda^3/v$  gilt. Eine Entwicklung nach Potenzen von  $1/v$  sollte also auch eine Entwicklung in der Fugazität sein. Aus der

großkanonischen Zustandssumme

$$Z_G = \sum_n z^n Z_n$$

folgt bis zur zweiten Ordnung in  $z$ :

$$\begin{aligned} Z_G &= 1 + zZ_1 + z^2Z_2 + \dots \\ \ln Z_G &= \frac{pV}{kT} = zZ_1 + z^2 \left( Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2 \right) + \dots \\ N &= z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G = zZ_1 + 2z^2 \left( Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2 \right) + \dots, \end{aligned}$$

wobei  $Z_n$  die kanonischen  $n$ -Teilchen-Zustandssummen sind.

Elimination von  $z$  ergibt

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v} - \left( \frac{N}{Z_1} \right)^2 \frac{1}{V} \left( Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2 \right) + \dots$$

Klassisch wie quantenmechanisch exakt ist

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \text{also} \quad \frac{N}{Z_1} = \frac{\lambda^3}{v}.$$

Die Zweiteilchenzustandssumme ist in klassischer Näherung gegeben durch

$$\begin{aligned} Z_2 &= \frac{1}{2h^6} \int_V d^3q_1 d^3q_2 \int d^3p_1 d^3p_2 e^{-\beta \left( \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + w(q_1 - q_2) \right)} \\ &= \frac{V}{2\lambda^6} \int_V d^3q e^{-\beta w(q)}. \end{aligned}$$

Damit ist

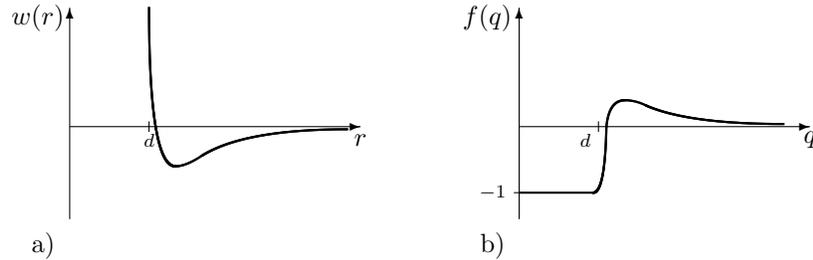
$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v} - \frac{1}{2v^2} \int d^3q \left( e^{-\beta w(q)} - 1 \right) =: \frac{1}{v} + \frac{1}{v^2} B_2(T, V).$$

Dabei haben wir den *zweiten Virialkoeffizienten* definiert:

$$B_2(T, V) = -\frac{1}{2} \int d^3q \left( e^{-\beta w(q)} - 1 \right). \quad (7.2.1)$$

Man beachte, dass der thermodynamische Limes  $\lim_{V \rightarrow \infty} B_2(T, V)$  existiert, wenn  $w$  für  $|q| \rightarrow \infty$  rasch genug verschwindet, während für  $Z_2$  gilt:  $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} Z_2 \rightarrow \infty$ . Das liegt daran, dass in  $B_2$  nur die Größe  $f(q) = e^{-\beta w(q)} - 1$  mit  $\lim_{|q| \rightarrow \infty} f(q) = 0$  auftritt.

Im typischen Fall ist das Potential  $w$  durch einen stark abstoßenden Kern für  $q \approx d$  („hard core“) und eine schwache Anziehung für  $q > d$  gekennzeichnet (siehe Abb. 7.1).



**Abb. 7.1:** (a) Typisches Wechselwirkungspotential zwischen Molekülen; (b) die zugehörige Funktion  $f(q)$ .

Da mit steigender Temperatur der Einfluss der schwachen Anziehung abnimmt, der Effekt der harten Abstoßung aber im Wesentlichen derselbe bleibt, erwartet man, dass  $B_2(T, V)$  langsam mit  $T$  wächst. Ein viel benutzter Ansatz für  $w$  ist das *Lennard-Jones-Potential*

$$w(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] . \quad (7.2.2)$$

$B_2$  ist gut messbar und ergibt Aufschluss über das Wechselwirkungspotential.

Anmerkungen:

- Die angegebene Formel für  $B_2$  gilt in klassischer Näherung. Die niedrigste Quantenkorrektur zu  $Z_2$ , also zu  $B_2$ , berechnet man nach Abseparation des Schwerpunktes sofort mit der Methode aus Abschnitt 5.4:

$$B_2^{\text{qm}}(T, V) = B_2^{\text{klass}}(T, V) + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \int_V d^3q (\nabla w)^2 e^{-\beta w} . \quad (7.2.3)$$

Für ein ideales Gas ( $w \equiv 0$ ) kennen wir den zweiten Virialkoeffizienten schon (Gl. 6.3.13):

$$B_2^{\text{ideal}}(T, V) = \pm \frac{\lambda^3}{2^{5/2}(2s+1)} \quad (7.2.4)$$

(das obere Vorzeichen bezieht sich auf Fermionen).  $B_2^{\text{ideal}}$  ist von der Ordnung  $\hbar^3$ .

- Die Zustandsgleichung

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v} + \frac{B_2}{v^2} \quad (7.2.5)$$

stimmt nach partieller Integration mit der Zustandsgleichung überein, die sich aus dem Virialsatz (5.3.8) ergibt, wenn man für die Zweiteilchenkorrelationsfunktion die Näherung  $g_2(r) \approx e^{-\beta w(r)}$  („Barometrische Höhenformel“) einsetzt. Das erklärt die Bezeichnung „Virialentwicklung“.

- In der betrachteten Näherung ist die Berechnung der Zustandsgleichung auf ein Zweiteilchensystem zurückgeführt. Wir werden sehen, wie in der vollen Virialentwicklung die  $l$ -te Ordnung in  $1/v$  sich aus der Berechnung eines Komplexes („Clusters“) von  $l$  wechselwirkenden Teilchen ergibt.
- $B_2$  verschwindet auf jeden Fall für  $\beta = 0$ , d.h. bei unendlich hohen Temperaturen. In diesem Grenzfall verhalten sich alle Systeme wie ideale Gase. Es kann jedoch für ein gegebenes Potential eine endliche Temperatur  $\beta^*$  geben, bei welcher  $B_2$  ebenfalls verschwindet (der anziehende und abstoßende Anteil heben sich bei der Integration in (7.2.1) gerade auf). Bei einer solchen Temperatur sind die Zustandsgleichungen näherungsweise die eines wechselwirkungsfreien Systems (bzw. die Korrekturen sind höherer Ordnung). Man bezeichnet diese Temperatur oft als  $\Theta$ -Punkt eines Systems.

### 7.2.2 Kombinatorik der Virialentwicklung in beliebiger Ordnung

Allgemein ist

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) =: \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{z^N}{\lambda^{3N}} Q_N(T, V) \quad . \quad (7.2.6)$$

Hierbei ist im klassischen Falle

$$Q_N(T, V) = \int_V d^3 q_1 \dots d^3 q_N e^{-\beta \sum_{i<j} w(q_i - q_j)} \quad (7.2.7)$$

und im quantenmechanischen Falle

$$Q_N(T, V) = \lambda^{3N} \int_V d^3 q_1 \dots d^3 q_N \langle q_1, \dots, q_N | e^{-\beta \hat{H}} | q_1, \dots, q_N \rangle \quad . \quad (7.2.8)$$

(In Gleichung 7.2.6 wurde ein Faktor  $1/\lambda^{3N}$  aus  $\text{Sp } e^{-\beta H}$  herausgezogen, sodass dieser in 7.2.8 wieder auftritt.)

Sowohl klassisch wie quantenmechanisch ist

$$Q_N(T, V) = \int_V d^3 q_1 \dots d^3 q_N W_N(q_1, \dots, q_N) \quad ,$$

mit gewissen symmetrischen Funktionen  $W_N(q_1, \dots, q_N)$ . Für den Logarithmus der Zustandssumme erhält man ebenfalls eine Entwicklung nach Potenzen von  $z/\lambda^3$ :

$$\ln Z_G = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!} \frac{z^r}{\lambda^{3r}} U_r(T, V) = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!} \frac{z^r}{\lambda^{3r}} \int d^3 q_1 \dots d^3 q_r U_r(q_1, \dots, q_r)$$

mit symmetrischen Funktionen  $U_r(q_1, \dots, q_r)$ , die noch zu bestimmen sind.

Unsere Aufgabe wird zunächst darin bestehen, die Kombinatorik zwischen den Funktionen  $Q_N$  (bzw.  $W_N$ ) und  $U_r(T, V)$  (bzw.  $U_r(q_1, \dots, q_r)$ ) zu erarbeiten. Für  $N = 1, 2, 3$  findet man aus  $Z_G = e^{\ln Z_G}$  die Beziehungen:

$$\begin{aligned} W_1(q_1) &= U_1(q_1) \\ W_2(q_1, q_2) &= U_2(q_1, q_2) + U_1(q_1)U_1(q_2) \\ W_3(q_1, q_2, q_3) &= U_3(q_1, q_2, q_3) + U_2(q_1, q_2)U_1(q_3) + U_2(q_2, q_3)U_1(q_1) \\ &\quad + U_2(q_1, q_3)U_1(q_2) + U_1(q_1)U_1(q_2)U_1(q_3) \quad . \end{aligned}$$

Durch Umkehrung lassen sich sofort die Funktionen  $U_r$  aus den Funktionen  $W_r$  bestimmen. Um den Zusammenhang zwischen  $W_r$  und  $U_r$  allgemein zu formulieren geben wir folgende Definitionen:

*Definition:* Eine *Partition*  $P$  der Menge  $\{1, 2, \dots, N\}$  ist eine Zerlegung dieser Menge in disjunkte Teilmengen  $I_1, \dots, I_K$  ( $1 \leq K \leq N$ ):

$$\{1, 2, \dots, N\} = \bigcup_{k=1}^K I_k \quad , \quad I_k \cap I_l = \emptyset \quad (k \neq l) \quad .$$

Die Menge aller derartigen Partitionen bezeichnen wir mit  $\mathcal{P}^N$ , die Menge aller Partitionen in  $K$  Teilmengen mit  $\mathcal{P}_K^N$ . Für eine Partition  $P \in \mathcal{P}_K^N$  bezeichne  $r_i = |I_i|$  die Mächtigkeit der Menge  $I_i$ , die zu  $P$  gehört, und  $n_{r_i}$  sei die Anzahl der Mengen in  $P$  mit der Mächtigkeit  $r_i$ . In  $\mathcal{P}_K^N$  gibt es offenbar

$$\frac{N!}{r_1! \dots r_K!} \frac{1}{\prod n_{r_i}!}$$

verschiedene Partitionen zu gegebenen Mächtigkeiten  $r_i$  der Teilmengen. Zu einer gegebenen Partition  $p \in \mathcal{P}^N$  sei schließlich  $U_{|I|}(I)$  die Funktion  $U_{|I|}(q_{i_1}, \dots, q_{i_{|I|}})$ , bei der als Argumente gerade die  $q_i$ 's vorkommen, deren Index in  $I$  liegt.

Wir behaupten, dass

$$W_N(q_1, \dots, q_N) = \sum_{P \in \mathcal{P}^N} \prod_{I \in P} U_{|I|}(I) \quad (7.2.9)$$

gilt. Diese Zerlegung von  $W_N$  heißt *Zerlegung in zusammenhängende Teile*. Die Funktionen  $U_r$  sind also genau die zusammenhängenden Teile der  $W_N$ , sie heißen auch *Clusterfunktionen*. Für  $N = 1, 2, 3$  wurde diese Zerlegung oben explizit ausgeschrieben.

Zum Beweis suchen wir in

$$Z_G = \exp \left\{ \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!} \frac{z^r}{\lambda^{3r}} U_r(T, V) \right\}$$

den Koeffizienten von  $\frac{1}{N!} \frac{z^N}{\lambda^{3N}}$ . Dieser ist mit den eben definierten Bezeichnungen aber

$$Q_N(T, V) = \sum_k \frac{1}{k!} \sum_{\substack{r_1, \dots, r_k=1 \\ r_1 + \dots + r_k = N}} \frac{N!}{r_1! \dots r_k!} \prod_{i=1}^k U_{r_i}(T, V) \quad .$$

Die Summation über  $\{r_i\}$  ( $r_i = 1, 2, \dots; \sum_{i=1}^k r_i = N$ ) kann ersetzt werden durch eine Summation über Partitionen von  $N$  in  $k$  Summanden, wobei jede Partition  $\{r_1, \dots, r_k\}$  ( $r_1 \leq r_2 \leq \dots r_k$ ) genau  $k!/\prod_i n_{r_i}$ -fach gezählt wird ( $n_{r_i}$  gibt an, wie oft die Zahl  $r_i$  in der Partition auftritt):

$$Q_N(T, V) = \sum_k \sum_{\substack{\{r_i\} \\ \text{Partition von } N}} \frac{N!}{r_1! \dots r_k!} \frac{1}{\prod_i n_{r_i}!} \prod_{i=1}^k U_{r_i}(T, V) \quad .$$

Da der Koeffizient von  $\prod_{i=1}^k U_{r_i}(T, V)$  gerade die Anzahl der verschiedenen Partitionen von  $\{q_1, \dots, q_N\}$  zu einem festen Satz  $\{r_1, \dots, r_k\}$  ist, gilt für die Integranden die Behauptung.

Die Bedeutung der zusammenhängenden Teile ergibt sich aus folgender Überlegung: Zu einer Partition  $P \in \mathcal{P}^N$  gehört eine Einteilung der Argumente  $q_1, \dots, q_N$  in disjunkte Teilmengen  $I_i$  ( $i = 1, \dots, k$ ). Unter einem *Clusterlimes* zur Partition  $P$  wollen wir folgendes verstehen: Wir entfernen die Argumente aus verschiedenen  $I_i$  voneinander, sodass  $|q_a - q_b| \rightarrow \infty$  wenn  $q_a \in \hat{I}_i, q_b \in \hat{I}_j$  mit  $\hat{I}_i \cap \hat{I}_j = \emptyset$  und  $q_a - q_b$  fest, wenn  $q_a$  und  $q_b$  in derselben Teilmenge  $\hat{I}_i$  liegen.

Die Funktionen  $W_N(q_1, \dots, q_N)$  haben die sogenannte *Clustereigenschaft* der asymptotischen Faktorisierung:

$$W_N(q_1, \dots, q_N) \xrightarrow{\text{Clusterlimes}} \prod_{I \in P} W_{|I|}(I) \quad . \quad (7.2.10)$$

Im klassischen wie auch im quantenmechanischen Fall haben die Funktionen  $W_N$  diese Eigenschaft, wenn  $w(q)$  für  $|q| \rightarrow \infty$  schnell genug verschwindet. Es gilt z.B.

$$\lim_{|q_1 - q_2| \rightarrow \infty} W_2(q_1, q_2) = W_1(q_1)W_2(q_2) \quad , \quad \text{also} \quad \lim_{|q_1 - q_2| \rightarrow \infty} U(q_1, q_2) = 0 \quad .$$

Durch Induktion zeigt man allgemein: Alle Funktionen  $U_r(q_1, \dots, q_r)$  verschwinden genau dann in jedem Clusterlimes zu jeder Partition  $P \in \mathcal{P}_K$  mit  $K > 1$ , wenn alle Funktionen  $W_N(q_1, \dots, q_N)$  die Clustereigenschaft haben.

Wegen dieses Satzes darf man erwarten, dass der Grenzwert

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V d^3 q_1 \dots d^3 q_r U_r(q_1, \dots, q_r)$$

existiert. Für die Funktionen  $W_N$  existiert dieser Grenzwert im Allgemeinen nicht.

### 7.2.3 Kombinatorik der klassischen Virialentwicklung

Die Berechnung der Clusterfunktionen  $U_r(q_1, \dots, q_N)$  vereinfacht sich im klassischen Fall:

Indem wir

$$f_{ij} = f_{ji} = e^{-\beta w(q_i - q_j)} - 1 = f(q_i - q_j) \quad (7.2.11)$$

eingeführen, erhalten wir

$$\begin{aligned}
 W_N(q_1, \dots, q_N) &= \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \\
 &= \prod_{i < j} \sum_{\alpha_{ij}=0,1} f_{ij}^{\alpha_{ij}} = \sum_{\{\alpha_{ij}\}=0,1} \prod_{i < j} f_{ij}^{\alpha_{ij}} .
 \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite stehen nach Ausdistribution genau  $2^{\binom{N(N-1)}{2}}$  Terme, von denen jeder ein Produkt von Faktoren  $f_{ij}$  ist. Jeder gleichartige Term kann in eindeutiger Weise durch einen *numerierten Graphen* beschrieben werden: Man zeichnet  $N$  Punkte („Vertices“) und verbindet die Punkte  $i$  und  $j$  genau dann durch eine Linie, wenn in dem Term der Faktor  $f_{ij}$  auftritt. Jeder Graph ist eindeutig durch die Vorgabe der symmetrischen Matrix  $\alpha_{ij}$  definiert, wobei

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{Vertex } i \text{ und } j \text{ sind durch eine Linie verbunden} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Die Summation  $\sum_{\{\alpha_{ij}\}=0,1}$  lässt sich somit als Summation über alle Graphen deuten.

Beispiel ( $N = 6$ ):

$$\begin{array}{ccc}
 \textcircled{1} & \textcircled{2} & \textcircled{3} \\
 \diagdown & | & \\
 \textcircled{4} & \textcircled{5} & \textcircled{6}
 \end{array} \simeq (f_{24} f_{45} f_{25}) f_{36} .$$

Für  $N = 1, 2, 3$  sind die vollständigen Entwicklungen nach numerierten Graphen:

$$\begin{aligned}
 W_1(q_1) &= \textcircled{1} \\
 W_2(q_1, q_2) &= \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} + \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\
 W_3(q_1, q_2, q_3) &= \begin{array}{cccc}
 \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} & \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} & \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} & \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\
 \diagdown \quad \diagup & \diagdown & \diagdown & \diagdown \\
 \textcircled{3} & \textcircled{3} & \textcircled{3} & \textcircled{3} \\
 + & + & + & + \\
 \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} & \textcircled{1} \quad \textcircled{2} & \textcircled{1} \quad \textcircled{2} & \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\
 \quad \quad \quad & \diagdown & \diagdown & \quad \quad \quad \\
 \quad \quad \quad & \textcircled{3} & \textcircled{3} & \textcircled{3}
 \end{array} .
 \end{aligned}$$

Ein Graph heißt *zusammenhängend*, wenn je zwei seiner Vertices direkt oder indirekt durch Linien verbunden sind, anderenfalls unzusammenhängend. Die Funktion, die zu einem unzusammenhängenden Graphen gehört, zerfällt offenbar in ein Produkt von Funktionen, die den „zusammenhängenden Teilen“ des Graphen entsprechen. Durch Induktion zeigt man leicht:

*Satz:* Die Funktion  $U_r(q_1, \dots, q_r)$  ist gegeben durch die Summe aller verschiedenen zusammenhängenden numerierten Graphen mit  $r$  Vertices.

Also z.B.

$$\begin{aligned}
 U_2(q_1, q_2) &= \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\
 U_3(q_1, q_2, q_3) &= \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \textcircled{3} \end{array} .
 \end{aligned}$$

(Man sieht daraus erneut, dass  $U_r(q_1, \dots, q_r)$  in jedem nicht-trivialen Clusterlimes verschwindet.)

Zu dem Integral

$$U_r(T, V) = \int_V d^3q_1 \dots d^3q_r U_r(q_1, \dots, q_r)$$

liefern alle numerierten Graphen, die sich nur in der Numerierung ihrer Vertices unterscheiden, denselben Beitrag. Es liegt also nahe, die Integrale durch unnumerierte Graphen („Clusterintegrale“) zu bezeichnen.

Beispiel:

$$U_2(T, V) = \textcircled{\hspace{0.5cm}} \text{---} \textcircled{\hspace{0.5cm}} = \int_V d^3q_1 d^3q_2 f(q_1 - q_2) = V \int_V d^3q f(q)$$

$$U_3(T, V) = \begin{array}{c} \textcircled{\hspace{0.5cm}} \text{---} \textcircled{\hspace{0.5cm}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{\hspace{0.5cm}} \end{array} + 3 \begin{array}{c} \textcircled{\hspace{0.5cm}} \quad \textcircled{\hspace{0.5cm}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{\hspace{0.5cm}} \end{array}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \begin{array}{c} \textcircled{\hspace{0.5cm}} \text{---} \textcircled{\hspace{0.5cm}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{\hspace{0.5cm}} \end{array} &= \int_V d^3q_1 d^3q_2 d^3q_3 f(q_1 - q_2) f(q_2 - q_3) f(q_1 - q_3) \\
 &= V \int_V d^3x d^3y f(x) f(y) f(x + y)
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{c} \textcircled{\hspace{0.5cm}} \quad \textcircled{\hspace{0.5cm}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{\hspace{0.5cm}} \end{array} = V \int_V d^3x d^3y f(x) f(y) = V \left\{ \int_V d^3x f(x) \right\}^2 .$$

(Man überzeuge sich, dass die Clusterintegrale faktorisieren, wenn der zugehörige Graph durch Herausnahme eines Vertex unzusammenhängend gemacht werden kann. Graphen, die auch nach Wegnahme eines Vertex stets zusammenhängend bleiben, heißen *Sterngraphen*.)

### 7.2.4 Die Virialkoeffizienten

Wir können nun die allgemeine Virialentwicklung formulieren. Unter Abspaltung des stets auftretenden Faktors  $V$  definieren wir

$$b_l(T, V) = \frac{1}{l! V} \int_V d^3 q_1 \dots d^3 q_l U_l(q_1, \dots, q_l) \quad . \quad (7.2.12)$$

(Nach den Überlegungen des letzten Abschnitts erwarten wir, dass für diese Größen  $b_l(T, V)$  der Grenzwert

$$\lim_{V \rightarrow \infty} b_l(T, V) =: b_l(T) \quad (7.2.13)$$

existiert.) Mit dieser Definition ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \ln Z_G &= \frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} \tilde{z}^l b_l(T, V) \quad \left( \tilde{z} = \frac{z}{\lambda^3} \right) \\ \frac{N}{V} = n = \frac{1}{v} &= \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G = \sum_{l=1}^{\infty} l \tilde{z}^l b_l(T, V) \end{aligned}$$

und, wie man sofort nachrechnet,

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \\ &= \frac{3}{2} nkT + kT^2 \sum_{l=1}^{\infty} b'_l(T, V) \tilde{z}^l \quad \left( b'_l = \frac{\partial b_l}{\partial T} \right) \\ \frac{F}{kT} &= -\frac{pV}{kT} + \frac{\mu N}{kT} = -\frac{pV}{kT} + N \ln(\tilde{z} \lambda^3) \quad . \end{aligned}$$

Auflösen von  $n$  nach  $\tilde{z}$  und Einsetzen in die Entwicklung von  $p/kT$  liefert die Virialentwicklung von  $p/kT$ . Wir betrachten dabei nur den thermodynamischen Limes  $V \rightarrow \infty$ :

$$\frac{p}{kT} =: \sum_{l=1}^{\infty} n^l B_l(T) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{B_l(T)}{v^l} \quad . \quad (7.2.14)$$

$B_l(T)$  heißt  $l$ -ter Virialkoeffizient.

Die Auflösung von  $\tilde{z}$  nach  $n$  liefert eine Entwicklung der Form:

$$\tilde{z} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k(T, V) n^k \quad ,$$

wobei  $a_1 = 1$  ist, und die anderen Koeffizienten sich iterativ aus dem Satz von Gleichungen

$$a_k(T, V) = - \sum_{l=2}^{\infty} \sum_{\substack{p_1, \dots, p_l=1 \\ \sum_i p_i=k}} l b_l(T, V) a_{p_1}(T, V) \dots a_{p_l}(T, V)$$

bestimmen lassen. Einsetzen in  $p/kT = \sum_{l=1}^{\infty} \tilde{z}^l b_l$  liefert für die Virialkoeffizienten

$$B_l(T, V) = \sum_{k|l} a_{k/l}(T, V) b_k(T, V) \quad ,$$

wobei die Summe über alle Teiler von  $l$  zu führen ist. Für die ersten vier Virialkoeffizienten findet man so:

$$\begin{aligned} B_1 &= b_1 = 1 \quad ; \quad B_2 = -b_2 \\ B_3 &= 4b_2^2 - 2b_3 \quad ; \quad B_4 = -20b_2^3 + 18b_2b_3 - 3b_4 \quad . \end{aligned} \quad (7.2.15)$$

Die Virialentwicklung von  $E$  und  $F$  erhält man ganz analog. Das Ergebnis ist

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT - kT^2 \sum_{l=2}^{\infty} \frac{n^{l-1}}{l-1} B'_l(T) \quad (7.2.16)$$

$$\frac{F}{NkT} = \ln(n\lambda^3) + \sum_{l=2}^{\infty} \frac{n^{l-1}}{l-1} B_l(T) \quad . \quad (7.2.17)$$

Man prüft nach, dass in der Tat

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{F}{NkT} \\ \text{und} \quad \frac{p}{kT} &= -\frac{\partial}{\partial V} \frac{F}{kT} = \frac{N}{V^2} \frac{\partial}{\partial n} \frac{F}{kT} = \frac{1}{N} n^2 \frac{\partial}{\partial n} \frac{F}{kT} \end{aligned}$$

ist.

## 7.3 Das van der Waals—System

### 7.3.1 Die van der Waals'sche Zustandsgleichung

In diesem Abschnitt wollen wir die Zustandsgleichung genauer untersuchen, die man aus der Virialentwicklung bis zur zweiten Ordnung erhält. Für den zweiten Virialkoeffizienten  $B_2(T)$  benutzen wir dabei eine physikalisch sinnvolle Approximation.

Allgemein ist der zweite Virialkoeffizient durch

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d^3x \left( e^{-\beta w(\mathbf{x})} - 1 \right) = -\frac{1}{2} \int d^3x f(\mathbf{x}) \quad (7.3.1)$$

gegeben. Hat das Potential einen abstoßenden harten Kern bei  $|\mathbf{x}| = d$  und einen schwach anziehenden, rasch abklingenden Anteil für  $|\mathbf{x}| > d$ , dann ist näherungsweise

$$f(\mathbf{x}) = \begin{cases} -1 & \text{für } |\mathbf{x}| \leq d \\ -\beta w & \text{für } |\mathbf{x}| > d \end{cases} \quad ,$$

also

$$B_2(T) = \frac{2}{3} \pi d^3 + \frac{\beta}{2} \int_d^{\infty} d^3x w(\mathbf{x}) =: v_0 - \frac{a}{kT} \quad . \quad (7.3.2)$$

$v_0$  ist gerade das vierfache Eigenvolumen eines Moleküls. In dieser Näherung ist

$$\begin{aligned} F &= NkT \left\{ \ln \frac{\lambda^3}{v} + \frac{v_0}{v} - \frac{a}{vkT} \right\} \\ &= NkT \left\{ \ln \frac{\lambda^3}{v} + \frac{v_0}{v} \right\} - \frac{Na}{v} \end{aligned} \quad (7.3.3)$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v} \left( 1 + \frac{v_0}{v} \right) - \frac{a}{v^2 kT} \quad (7.3.4)$$

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT - \frac{a}{v} . \quad (7.3.5)$$

Für kleine Werte von  $T$  und  $v$  sind diese Zustandsgleichungen offenbar unsinnig, da z.B.  $p/kT \rightarrow -\infty$ . Allerdings ist auch gar nicht zu erwarten, dass die Virialentwicklung zweiter Ordnung in diesem Bereich zuverlässig ist. Wir geben nun eine Interpolation für kleine  $v$ , sodass wenigstens, wie zu verlangen,  $p \rightarrow \infty$  für  $v \rightarrow v_0$  gilt. Wir ersetzen

$$\ln \frac{\lambda^3}{v} + \frac{v_0}{v} \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{\lambda^3}{v - v_0} .$$

In niedrigster Ordnung von  $1/v$  stimmen beide Ausdrücke überein. Die neue Zustandsgleichung ist gegeben durch

$$F = NkT \ln \frac{\lambda^3}{v - v_0} - \frac{Na}{v} \quad (7.3.6)$$

$$\text{also} \quad \frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{F}{NkT} \right) = \frac{1}{v - v_0} - \frac{a}{v^2 kT} \quad (7.3.7)$$

$$\text{d.h.} \quad \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - v_0) = kT \quad (7.3.8)$$

$$\text{und} \quad \frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT - \frac{a}{v} . \quad (7.3.9)$$

Diese Gleichungen definieren das *van der Waals'sche System*, insbesondere Gleichung (7.3.8) bezeichnet man als *van der Waals'sche Zustandsgleichung*. Die hier gewählte Interpolation ist keineswegs zwingend. Dieselbe Zustandsgleichung ergibt sich allerdings auch aus einer störungstheoretischen Überlegung. Wir spalten die Hamiltonfunktion auf in  $H = H_0 + W$ , wobei  $H_0$  die freie Hamiltonfunktion und den harten abstoßenden Kern und  $W$  den schwach anziehenden Teil des Potentials enthält. Dann ist  $W$  wirklich  $H_0$ -beschränkt (siehe Abschnitt 7.1.3) und eine Störungsentwicklung anwendbar.

In erster Näherung ist (vgl. 7.1.2 )

$$F = F_0 + \langle W \rangle_0$$

mit

$$\frac{F_0}{kT} = - \ln Z^{(0)} , \quad Z^{(0)} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N e^{-\beta W_{\text{H.K.}}} ,$$

wobei  $W_{\text{H.K.}}$  das Potential des harten Kerns ist. Wir setzen näherungsweise

$$Z^{(0)} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V - Nv_0}{\lambda^3} \right)^N, \text{ also } -\ln Z^{(0)} = N \ln \frac{\lambda^3}{v - v_0} .$$

Weiter ist (vgl. Abschnitt 5.3.1)

$$\langle W \rangle_0 = \int_V d^3q_1 d^3q_2 w(q_1 - q_2) n_2^{(0)}(q_1 - q_2) = n_1^2 V \int d^3q w(q) g^{(0)}(q) .$$

Indem wir  $g^{(0)}(q) = \theta(|\mathbf{q}| - d)$  setzen, erhalten wir

$$\langle W \rangle_0 = \frac{N}{v} 4\pi \int_d^\infty dr r^2 w(r) =: -\frac{Na}{v} ,$$

also insgesamt wieder

$$F = NkT \ln \frac{\lambda^3}{v - v_0} - \frac{Na}{v} .$$

Die van der Waals'schen Zustandsgleichungen berücksichtigen also den repulsiven harten Kern der Moleküle nicht-perturbativ, während der schwach anziehende Anteil des Potentials als Korrektur eingeht.

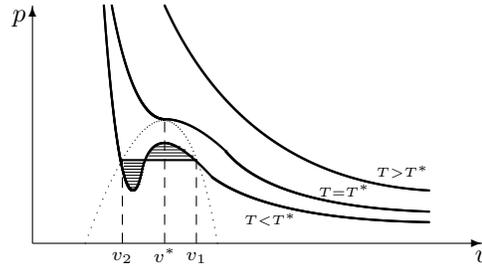
Die thermische Zustandsgleichung des van der Waals-Systems (7.3.8) lässt sich als erste Korrektur einer idealen Gasgleichung verstehen, wobei den beiden zusätzlich auftretenden Termen folgende physikalische Interpretation gegeben werden kann:

1. Der Term  $v_0$  berücksichtigt die abstoßende Wechselwirkung für kleine Abstände in Form eines harten Kerns und entspricht einem effektiven Volumen pro Teilchen. Das mittlere spezifische Volumen, welches einem Teilchen für seine freie Bewegung zur Verfügung steht, ist also durch  $v - v_0$  gegeben.
2.  $a/v^2$  ist eine Korrektur zum Druck, bedingt durch den (schwach) attraktiven Anteil des Potentials. Durch die anziehende Wechselwirkung zwischen den Teilchen verringert sich der Druck im Vergleich zu freien Teilchen (das System setzt einer Verkleinerung des Volumens weniger Widerstand entgegen).

### 7.3.2 Die Maxwell-Konstruktion

In Abbildung 7.2 ist qualitativ die Form der Isothermen für die van der Waals'sche Zustandsgleichung wiedergegeben. Oberhalb einer kritischen Temperatur  $T^*$  ähneln die Isothermen denen des idealen Gases, unterhalb von  $T^*$  haben sie ein Maximum und ein Minimum, und die Isotherme zur Temperatur  $T^*$  hat einen Wendepunkt bei  $v = v^*$ . Den kritischen Punkt bestimmt man aus

$$\frac{\partial p}{\partial v}(T^*, v^*) = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2}(T^*, v^*) = 0 .$$



**Abb. 7.2:** Isothermen der van der Waals'schen Gleichung.

Die Isothermen für  $T < T^*$  sind physikalisch unbrauchbar, insbesondere bedeutet die negative Kompressibilität zwischen den Extrempunkten eine Instabilität. In Wirklichkeit deutet die van der Waals'sche Gleichung für  $T < T^*$  einen Phasenübergang erster Ordnung in eine flüssige Phase an. Es gibt dann für  $T < T^*$  einen Koexistenzbereich von Gas und Flüssigkeit, in dem die Isotherme waagrecht verläuft, da bei Verkleinerung des Volumens statt einer Druckerhöhung eine Kondensation von Gas in Flüssigkeit erfolgt. Für  $T = T^*$  haben Flüssigkeit und Gas dieselbe Dichte und für  $T > T^*$  gibt es keinen Phasenübergang mehr. Die Isothermen der van der Waals'schen Gleichung sind nach der *Maxwell'schen Konstruktion* zu modifizieren: Für  $T < T^*$  ist ein horizontales Stück gerade so in die Isothermen einzusetzen, dass die beiden schraffierten Flächen (vgl. Abb. 7.2) gleich sind. Zur Rechtfertigung beachtet man, dass für den abgebildeten isothermen Kreisprozess gilt:

$$0 = \oint dE = \oint TdS - \oint pdV = T \oint dS - \oint pdV = - \oint pdV \quad . \quad (7.3.10)$$

Ein Mangel dieses Arguments ist, dass der Prozess längs der van der Waals'schen Isotherme nicht realisierbar ist. Besser geht man von der Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

aus. In homogener Phase ist

$$\mu(T, p) = \frac{F + pV}{N} \quad ,$$

also lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$F_2 - F_1 = p(V_1 - V_2) \quad . \quad (7.3.11)$$

Die Differenz der freien Energie von Flüssigkeit und Gas darf nun rein formal auch durch Integration längs der van der Waals'schen Isothermen berechnet werden (da die freie Energie eine Zustandsgröße ist, hängt das Integral nicht vom Weg ab):

$$F_2 - F_1 = \int_1^2 dF = \int_1^2 (-SdT - pdV) = - \int_{V_1}^{V_2} p(T, V)dV = p(V_1 - V_2) \quad .$$

Die letzte Gleichung impliziert gerade die Maxwell–Konstruktion: Bei Koexistenz beider Phasen muss die Fläche zwischen  $V_1$  und  $V_2$  unter der Isothermen gleich der Fläche unter der Geraden  $p = \text{const.}$  sein. Eine weitere Begründung der Maxwell’schen Konstruktion werden wir später angeben (Abschnitt 7.7).

### 7.3.3 Universalität von Zustandsgleichungen

Die van der Waalssche Zustandsgleichung nimmt eine universelle Form an, wenn man die Parameter  $v_0$  und  $a$ , deren Wert von Substanz zu Substanz verschieden ist, durch die Werte am kritischen Punkt  $v^*$  und  $T^*$  ausdrückt und die Relativgrößen

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad , \quad \tilde{p} = \frac{p}{p^*} \quad , \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad , \quad \tilde{e} = \frac{e}{e^*}$$

einführt:

$$\left( \tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) (3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T} \quad ; \quad \tilde{e} = 4\tilde{T} - \frac{3}{\tilde{v}} \quad . \quad (7.3.12)$$

Experimentell ist diese universelle Zustandsgleichung qualitativ recht gut, quantitativ aber nicht sehr genau erfüllt. Eine ihrer Vorhersagen ist  $p^*v^* = \frac{3}{8}kT^*$ , während in Wirklichkeit (weitgehend substanzunabhängig)  $p^*v^* \approx 3,4kT^*$  gilt. Auch wird das Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes (definiert durch die kritischen Exponenten) von den van der Waals’schen Gleichungen nicht gut wiedergegeben. Wir werden diesen Punkt in einem späteren Abschnitt (9.3) untersuchen.

Die Existenz einer universellen Zustandsgleichung

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}) \quad , \quad \tilde{e} = \tilde{e}(\tilde{T}, \tilde{v}) \quad (7.3.13)$$

ist allerdings experimentell recht gut bestätigt und lässt sich im Anwendungsbereich der klassischen statistischen Mechanik wie folgt verstehen. Es wird angenommen, dass für alle Substanzen das Wechselwirkungspotential  $w(r)$  qualitativ denselben Verlauf hat und dass Unterschiede nur in seiner Stärke  $\epsilon$  und seiner Reichweite  $\sigma$  auftreten. Für alle Substanzen ist also

$$w(r) = \epsilon \tilde{w}(r/\sigma)$$

mit geeigneten von Substanz zu Substanz verschiedenen Parametern  $\epsilon$  und  $\sigma$ . In der Zustandssumme

$$Z_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_V d^{3N} q \, e^{-\beta \epsilon \tilde{w}(q/\sigma)} = \frac{\sigma^{3N}}{N! \lambda^{3N}} \int_{V/\sigma^3} d^{3N} x \, e^{-(\beta \epsilon) \tilde{w}(x)}$$

lassen sich verschiedene Werte von  $\sigma$  und  $\epsilon$  durch Umskalierung von  $V$  und  $T$  absorbieren. Wenn eine quantenmechanische Behandlung erforderlich ist, dann hängt die Zustandssumme außerdem noch von einem dimensionslosen Parameter

$$\hat{\lambda} = \frac{h}{\sigma \sqrt{2m\epsilon}}$$

ab, der in klassischer Näherung verschwindet. Allgemein ist also mit einer Zustandsgleichung

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}, \hat{\lambda}) \quad , \quad \tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}(\tilde{T}, \tilde{v}, \hat{\lambda}) \quad (7.3.14)$$

zu rechnen. Für viele Substanzen ist  $\hat{\lambda} \ll 1$ , sodass eine universelle Zustandsgleichung für sie gilt. Für  ${}^4\text{He}$  ist aber wegen des kleinen Wertes von  $\epsilon$  der Parameter  $\hat{\lambda}$  größer. Allgemein darf man natürlich die Gültigkeit der universellen Zustandsgleichung nur für die Gasphase und die sich anschließende flüssige Phase erwarten. In den festen Phasen werden sich auch feinere Züge des Potentials als nur seine Stärke und Reichweite entscheidend bemerkbar machen, wie man aus der großen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen für verschiedene Substanzen in diesem Bereich sieht.

## 7.4 Die Sätze von Lee und Yang und der Gültigkeitsbereich der Virialentwicklung

Wir wollen uns in diesem Abschnitt mit dem Problem der Konvergenz der Virialentwicklung beschäftigen. Wir werden sehen, dass diese Frage eng mit dem Problem der Analytizität der freien Energie und dadurch mit der Existenz von Phasenübergängen zusammenhängt. Die mathematische Analyse der Konvergenzfrage wird für allgemeine Potentiale sehr schwierig sein, sodass wir hier einen einfacheren Fall untersuchen.

Wir betrachten ein System, bei dem das Wechselwirkungspotential  $w(r)$  einen harten Kern mit dem Radius  $d > 0$  hat. Bei festem Volumen  $V$  sind dann in der großkanonischen Zustandssumme

$$Z_G(T, V, z) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} z^n Z_n(T, V)$$

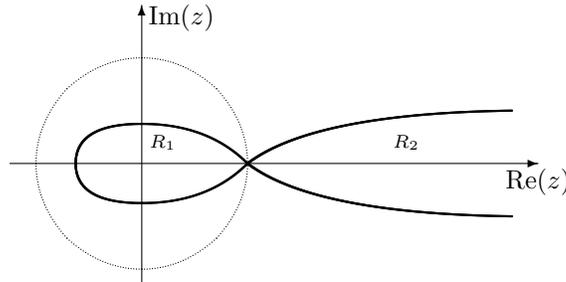
nur endlich viele Terme von Null verschieden, da in ein gegebenes Volumen nur eine Maximalzahl  $n_{\max}(V)$  hineinpasst. Wegen  $Z_n(T, V) \geq 0$  ist für  $z \geq 0$  die großkanonische Zustandssumme  $Z_G$  als Funktion von  $z$  monoton wachsend und positiv.  $Z_G$  kann als Polynom in  $z$  analytisch in die ganze komplexe  $z$ -Ebene fortgesetzt werden. In der  $z$ -Ebene ist  $Z_G(T, V, z)$  eine ganze holomorphe Funktion mit endlich vielen ( $\leq n_{\max}(V)$ ) Nullstellen, von denen keine auf der positiven reellen  $z$ -Achse liegt. Es gibt sogar ein offenes Gebiet  $G$ , das die positive reelle  $z$ -Achse enthält und frei von Nullstellen von  $Z_G$  ist. In  $G$  sind dann auch

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{V} \ln Z_G(T, V, z)$$

und

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G(T, V, z)$$

holomorph. Für reelle  $z \geq 0$  sind diese beiden Funktionen monoton wachsend in  $z$ . Insbesondere ist die Umkehrung von  $N/V$  nach  $z$  stets möglich. Außerdem ist offenbar  $p > 0$ ,  $V/n_{\max} \leq v \leq \infty$  und  $\partial p / \partial v \leq 0$ . Bemerkenswert ist, dass für



**Abb. 7.3:** Schematische Verteilung der Nullstellen der großkanonischen Zustandssumme in der komplexen  $z$ -Ebene. Im thermodynamischen Limes können sich die Nullstellen der positiven reellen Achse beliebig nähern und so zu einer Nichtanalytizität der freien Energie führen.

endliches  $V$  keinerlei Unstetigkeiten irgendwelcher Zustandsgrößen, insbesondere also keine Phasenübergänge möglich sind.

Erst im thermodynamischen Limes  $V \rightarrow \infty, T, z$ , fest, können wegen  $n_m(V) \rightarrow \infty$  Nullstellen von  $Z_G(T, V, z)$  sich beliebig der reellen positiven  $z$ -Achse nähern, was unter Umständen zu Unstetigkeiten in gewissen Ableitungen von  $\ln Z_G$  und somit zu Phasenübergängen führt. (Vgl. Abb. 7.3)

Für rasch genug mit  $r \rightarrow \infty$  abfallendes Wechselwirkungspotential  $w(r)$  geben die berühmten Sätze von T.D. Lee und C.N. Yang Auskunft über die Eigenschaften des thermodynamischen Limes.

*Satz 1:*

Der Grenzwert

$$F_\infty(T, z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_G(T, V, z) \tag{7.4.1}$$

existiert, unabhängig von der Form von  $V$  (solange nur  $|\partial V| = \mathcal{O}(V^{2/3})$ ), und ist für reelle  $z \geq 0$  eine stetige, monoton nicht-abnehmende Funktion von  $z$ .

Sofern es ein offenes Gebiet  $R$  gibt, das ein offenes Intervall der positiven reellen  $z$ -Achse enthält und für beliebige  $V$  frei von Nullstellen von  $Z_G(T, V, z)$  ist, gilt sogar

*Satz 2:*

In  $R$  konvergiert  $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_G(T, V, z)$  gleichmäßig, und die Grenzfunktion  $F_\infty(T, z)$  ist in  $R$  analytisch.

Insbesondere ist in  $R$

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \left( z \frac{\partial}{\partial z} \right)^r \ln Z_G(T, V, z) &= \left( z \frac{\partial}{\partial z} \right)^r \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_G(T, V, z) \\ &= \left( z \frac{\partial}{\partial z} \right)^r F_\infty(T, z) \end{aligned}$$

analytisch und für positiv-reelle  $z$  monoton steigend. Auf dem Rande von  $R$  können Unstetigkeiten der Ableitungen von  $F_\infty(T, z)$  auftreten.

Die Zustandsgleichung im thermodynamischen Limes ist

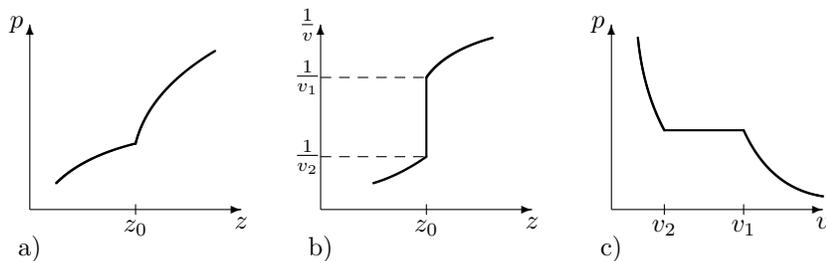
$$\frac{p}{kT} = F_\infty(T, z) \quad , \quad \frac{1}{v} = z \frac{\partial}{\partial z} F_\infty(T, z) \quad .$$

Wenn der Punkt  $z = 0$  in einem solchen Gebiet  $R_1$  liegt, dann folgt, dass in der Virialentwicklung der thermodynamische Limes existiert und gliedweise ausgeführt werden kann:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \sum_l \tilde{z}^l b_l(T, V) = \sum_l \tilde{z}^l b_l(T) = F_\infty(T, z) \quad .$$

Der Konvergenzradius der Potenzreihe von  $F_\infty$  um  $z = 0$  ist höchstens so groß wie der nächstgelegene Randpunkt von  $R_1$  auf der positiven reellen  $z$ -Achse, kann aber wegen näher gelegener Nullstellen außerhalb der positiven reellen  $z$ -Achse auch kleiner sein. Die Virialentwicklung (7.2.14) hat jedenfalls einen positiven Konvergenzradius  $\rho > 0$  in  $1/v$ ; bei  $v = 1/\rho$  braucht allerdings kein Phasenübergang zu liegen.

Randpunkte von Gebieten  $R_1$  auf der positiven reellen Achse, also Häufungspunkte von Nullstellen von  $Z_G$ , sind mögliche Punkte für Phasenübergänge. Für den typischen Fall eines Phasenüberganges erster Ordnung sind die Verhältnisse in Abb. 7.4 dargestellt.



**Abb. 7.4:** Typisches Verhalten der Zustandsgrößen bei einem Phasenübergang erster Ordnung.

Wir geben ein lehrreiches Beispiel zur Gültigkeit der Virialentwicklung im ther-

modynamischen Limes. Es sei

$$Z_G(z, V) = (1 + z)^V (1 + z^{\alpha V}) \quad (V, \alpha \text{ ganz } , > 0) .$$

Die Nullstellen von  $Z_G$  liegen alle auf dem Einheitskreis ( $|z| = 1$ ), und für  $V \rightarrow \infty$  gibt es keine nullstellenfreie offene Umgebung von  $z = 1$ .

Offenbar ist

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_G = F_\infty = \begin{cases} \ln(1 + z) & \text{für } z \leq 1 \\ \ln(1 + z) + \alpha \ln z & \text{für } z > 1 \end{cases} . \quad (7.4.2)$$

$F_\infty$  ist stetig in  $z$ . Ferner erhält man für die „Dichte“

$$\frac{1}{v} = z \frac{\partial}{\partial z} F_\infty(z) = \begin{cases} \frac{z}{1 + z} & \text{für } z < 1 \\ \frac{z}{1 + z} + \alpha & \text{für } z > 1 \end{cases} \quad (7.4.3)$$

( $1/v$  ist offensichtlich unstetig bei  $z = 1$ ). Diese Gleichungen lassen sich nach  $z$  auflösen:

$$z = \begin{cases} \frac{1}{v - 1} & \text{für } v \geq v_1 = 2 \\ 1 & \text{für } v_2 = \frac{2}{1 + 2\alpha} \leq v \leq v_1 \\ \frac{1 - \alpha v}{(\alpha + 1)v - 1} & \text{für } v \leq v_2 \end{cases} . \quad (7.4.4)$$

Somit lässt sich  $z$  in (7.4.2) eliminieren und man erhält für die thermische Zustandsgleichung:

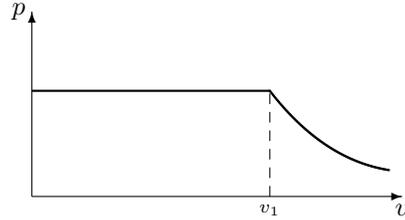
$$\frac{p}{kT} = \begin{cases} \ln \frac{v}{v - 1} & \text{für } v > v_1 \\ \ln 2 & \text{für } v_2 \leq v \leq v_1 \\ \ln \frac{v}{(\alpha + 1)v - 1} + \alpha \ln \frac{1 - \alpha v}{(\alpha + 1)v - 1} & \text{für } v \leq v_2 \end{cases} . \quad (7.4.5)$$

Man erkennt das in Abb. 7.4(c) wiedergegebene qualitative Verhalten für die thermische Zustandsgleichung.

Wir vergleichen nun diese (exakten) Resultate mit Ergebnissen, die man ausschließlich aus der Virialentwicklung von  $Z_G$  erhält. Im thermodynamischen Limes lautet die Virialentwicklung der Funktion  $F_\infty$  um  $z = 0$ :

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1}}{l} z^l = F_\infty^{(0)} .$$

Diese Reihe divergiert für  $z > 1$ , sodass allein bei Zugrundelegung der Virialentwicklung  $F_\infty^{(0)} = \infty$  für  $z > 1$ . Es ergibt sich eine Zustandsgleichung wie in Abbildung 7.5. Das Wiederansteigen der Isotherme wird nicht wiedergegeben. Noch



**Abb. 7.5:** Zustandsgleichung bei ausschließlicher Zugrundelegung der Virialentwicklung, die den Wiederanstieg der Isothermen nicht beschreibt.

schlechter fährt man, wenn man versucht, durch analytische Fortsetzung über den Konvergenzbereich der Entwicklung von  $F_\infty^{(0)}$  hinauszukommen und  $F_\infty^{(0)} = \ln(1+z)$  setzt. Dann erhält man als Zustandsgleichung  $\frac{p}{kT} = \ln \frac{v}{v-1}$  ohne Signal für einen Phasenübergang bei  $v_1 = 2$ .

Der Sprung der Höhe  $\alpha$  von  $z(\partial F_\infty/\partial z)$  bei  $z = 1$  stammt aus den Eigenschaften der Funktion  $\ln Z_G(T, V, z)/V$  für endliche  $V$  und ist aus dem thermodynamischen Limes von  $F_\infty$  im Bereich  $0 \leq z < 1$  in keiner Weise wiederzugewinnen.

## 7.5 Zeitunabhängige klassische Korrelationsfunktionen im Gleichgewicht

### 7.5.1 Das erzeugende Funktional

Im Abschnitt 5.3.2 haben wir die Paarverteilungsfunktion  $n_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  (Gl. 5.3.7) sowie die Einteilchenverteilungsfunktion  $n_1(\mathbf{x})$  (Gl. 5.3.10) eingeführt. Entsprechend lassen sich die  $r$ -Teilchenverteilungsfunktion  $n_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_r)$  definieren. Sie geben die Wahrscheinlichkeit dafür an, in kleinen Volumina um die (verschiedenen) Punkte  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_r$  jeweils ein Teilchen zu antreffen. Ihre Normierung ist

$$\int d^3x_1 \dots d^3x_r n_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_r) = N(N-1) \dots (N-r+1) . \quad (7.5.1)$$

Wir hatten in Abschnitt 5.3.2 auch die Zweiteilchenkorrelationsfunktion

$$g_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{n_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - n_1(\mathbf{x}_1)n_1(\mathbf{x}_2)}{n_1(\mathbf{x}_1)n_1(\mathbf{x}_2)} \quad (7.5.2)$$

definiert. Strenggenommen ist also zwischen der Paarverteilungsfunktion und der Zweiteilchenkorrelationsfunktion zu unterscheiden. Leider hat sich diese scharfe Trennung nicht allgemein durchgesetzt, und die  $r$ -Teilchenverteilungsfunktionen werden ebenfalls oft „Korrelationsfunktionen“ genannt. Wir werden uns daher im Folgenden dem gängigen Sprachgebrauch anschließen und die Funktionen  $n_r$  ebenfalls als Korrelationsfunktionen bezeichnen.

Die expliziten Darstellungen in Abschnitt 5.3.2 gingen von der kanonischen Gesamtheit aus. Äquivalente Ausdrücke (bis auf Terme  $\mathcal{O}(1/N)$ ) ergeben sich mit der großkanonischen Gesamtheit:

$$n_1(\mathbf{x}_1) = \frac{1}{Z_G} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N z^N}{\lambda^{3N} N!} \int d^3 x_2 \dots d^3 x_N e^{-\beta W_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)} \quad (7.5.3)$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ n_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_r) &= \\ & \frac{1}{Z_G} \sum_{N=r}^{\infty} \frac{z^N}{\lambda^{3N} (N-r)!} \int d^3 x_{r+1} \dots d^3 x_N e^{-\beta W_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)} . \end{aligned} \quad (7.5.4)$$

Die Normierung der Korrelationsfunktionen in der großkanonischen Gesamtheit ist entsprechend der Normierung in der kanonischen Gesamtheit (7.5.1), allerdings ist die rechte Seite durch ihren Erwartungswert zu ersetzen.

Wir wählen im Folgenden eine potentielle Energie der Form:

$$W_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{x}_i) . \quad (7.5.5)$$

Außer der Paarwechselwirkung kann also auch noch ein äußeres Potential  $U(\mathbf{x})$  existieren, das auf die Teilchen wirkt. Für  $U(\mathbf{x}) \equiv \text{const.}$  ist als Folge der Translationsinvarianz natürlich die lokale Dichte  $n_1(\mathbf{x}) \equiv n_1$  konstant. Wegen  $z^N = e^{\beta \mu N} = \exp(\beta \sum_{i=1}^N \mu)$  kann durch eine Ersetzung  $U \mapsto U - \mu$  der Fugazitätsterm zum äußeren Potential geschlagen werden.

Verstehen wir unter

$$\rho(\mathbf{x}) := \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad (7.5.6)$$

die mikroskopische Teilchendichte, so lassen sich die Korrelationsfunktionen als Erwartungswerte schreiben:

$$n_1(\mathbf{x}) = \langle \rho(\mathbf{x}) \rangle , \quad n_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \rangle \quad \text{usw.} . \quad (7.5.7)$$

Die erste Variation nach dem äußeren Potential  $U$  ergibt

$$\begin{aligned} \delta e^{-\beta \sum_i U(\mathbf{x}_i)} &= -\beta \sum_i \delta U(\mathbf{x}_i) e^{-\beta \sum_i U(\mathbf{x}_i)} \\ &= -\beta \int d^3 x \rho(\mathbf{x}) e^{-\beta \sum_i U(\mathbf{x}_i)} \delta U(\mathbf{x}) , \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta U(\mathbf{x})} e^{-\beta \sum_i U(\mathbf{x}_i)} &= \frac{\delta}{\delta U(\mathbf{x})} e^{-\beta \int d^3 y U(\mathbf{y}) \rho(\mathbf{y})} \\ &= -\beta \rho(\mathbf{x}) e^{-\beta \sum_i U(\mathbf{x}_i)} . \end{aligned}$$

Hieraus ersehen wir, dass sich alle Korrelationsfunktionen durch Variationsableitung nach dem äußeren Potential  $U(\mathbf{x})$  gewinnen lassen:

$$n_1(\mathbf{x}) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_G[U]} \frac{\delta}{\delta U(\mathbf{x})} Z_G[U] , \quad (7.5.8)$$

$$n_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \left(-\frac{1}{\beta}\right)^2 \frac{1}{Z_G[U]} \frac{\delta^2}{\delta U(\mathbf{x}) \delta U(\mathbf{x}')} Z_G[U] \quad \text{usw.} \quad (7.5.9)$$

In diesem Sinne ist  $Z_G[U]$  (aufgefasst als Funktional des äußeren Potentials  $U(x)$ ) das erzeugende Funktional der Korrelationsfunktionen.

Die Korrelationsfunktionen  $n_r(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_r)$  haben für im Unendlichen genügend rasch verschwindende Wechselwirkungspotentiale die Clustereigenschaft (vgl. (7.2.10)). Ähnlich wie für die Koeffizientenfunktionen in der Virialentwicklung lassen sich auch für Korrelationsfunktionen die zusammenhängenden Anteile sukzessiv definieren:

$$\begin{aligned} n_1^c(\mathbf{x}) &= n_1(\mathbf{x}) \\ n_2^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= n_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - n_1^c(\mathbf{x}_1)n_1^c(\mathbf{x}_2) \\ n_3^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= n_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) - n_2^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)n_1^c(\mathbf{x}_3) - n_2^c(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)n_1^c(\mathbf{x}_1) \\ &\quad - n_2^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3)n_1^c(\mathbf{x}_2) - n_1^c(\mathbf{x}_1)n_1^c(\mathbf{x}_2)n_1^c(\mathbf{x}_3) \\ &\quad \vdots \\ n_N^c(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= n_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) - \sum_{\substack{P' \in \mathcal{P} \\ P' \neq \{1, \dots, N\}}} \prod_{I \in P'} n_{|I|}^c(I) . \end{aligned}$$

(Die Summation ist über alle Partitionen  $P'$  von  $\{1, \dots, N\}$  zu nehmen, außer der trivialen Partition  $P = \{\{1, \dots, N\}\}$ .)

Ein erzeugendes Funktional der zusammenhängenden Anteile  $n_r^c$  der Korrelationsfunktionen ist dann gegeben durch  $K[U] = \ln Z_G[U]$ . Es ist z.B.

$$n_1^c(\mathbf{x}) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_G[U]} \frac{\delta}{\delta U(\mathbf{x})} Z_G[U] = -\frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta U(\mathbf{x})} K[U] \quad (7.5.10)$$

$$\begin{aligned} n_2^c(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= n_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}') - n_1(\mathbf{x})n_1(\mathbf{x}') \\ &= \langle \Delta n(\mathbf{x}) \Delta n(\mathbf{x}') \rangle \quad (\Delta n(\mathbf{x}) = n(\mathbf{x}) - n_1(\mathbf{x})) \\ &= \left(-\frac{1}{\beta}\right)^2 \frac{\delta^2}{\delta U(\mathbf{x}) \delta U(\mathbf{x}')} K[U] \quad (7.5.11) \end{aligned}$$

Die letzte Zeile ist ein Spezialfall des allgemeinen Zusammenhangs zwischen Fluktuationen und Suszeptibilitäten.

Fassen wir  $n_1^c(\mathbf{x}; U)$  als Funktional des äußeren Potentials auf, so erhalten wir durch Variationsableitung offensichtlich alle weiteren zusammenhängenden Korre-

lationsfunktionen:

$$n_2^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; U) = -\frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta U(\mathbf{x}_2)} n_1^c(\mathbf{x}_1; U) \quad (7.5.12)$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ n_r^c(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_r; U) &= \left(-\frac{1}{\beta}\right)^{r-1} \frac{\delta^{r-1}}{\delta U(\mathbf{x}_2) \dots \delta U(\mathbf{x}_r)} n_1^c(\mathbf{x}_1; U) \quad . \quad (7.5.13) \end{aligned}$$

Die Kenntnis der 1-Teilchen Korrelationsfunktion, d.h. der Dichteverteilung, für beliebiges äußeres Potential  $U(x)$  bestimmt somit alle Korrelationsfunktionen.

### 7.5.2 Die Virialentwicklung der Korrelationsfunktionen

Der Graphenformalismus der Virialentwicklung lässt sich sofort auf die neue Situation verallgemeinern. In einem numerierten Graphen erhält nun jeder Vertex ( $i$ ) einen Faktor  $e^{-\beta U(\mathbf{x}_i)}$ , eine Linie, die ( $i$ ) mit ( $j$ ) verbindet, erhält wie zuvor einen Faktor

$$f_{ij} = f(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = e^{-\beta w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} - 1 \quad .$$

Das erzeugende Funktional  $K$  ist dann wieder durch zusammenhängende unnumerierte Graphen gegeben:

$$K = \tilde{z} \circlearrowleft + \frac{\tilde{z}^2}{2!} \circlearrowleft \text{---} \circlearrowleft + \frac{\tilde{z}^3}{3!} \left( \begin{array}{c} \circlearrowleft \text{---} \circlearrowleft \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circlearrowleft \end{array} + 3 \begin{array}{c} \circlearrowleft \quad \circlearrowleft \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circlearrowleft \end{array} \right) + \dots \quad .$$

Jede Variationsableitung nach  $U(\mathbf{x})$  tilgt eine Integration in den Graphen. Wir wollen das durch Vertices ausdrücken, die das entsprechende Argument enthalten:

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{x}) &= -\frac{1}{\beta} \frac{\delta K}{\delta U(\mathbf{x})} \\ &= \tilde{z} \circlearrowleft \otimes + \tilde{z}^2 \circlearrowleft \text{---} \circlearrowleft \otimes \\ &\quad + \frac{\tilde{z}^3}{3!} \left( 3 \begin{array}{c} \circlearrowleft \text{---} \circlearrowleft \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circlearrowleft \otimes \end{array} + 3 \begin{array}{c} \circlearrowleft \quad \circlearrowleft \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circlearrowleft \otimes \end{array} + 6 \begin{array}{c} \circlearrowleft \quad \circlearrowleft \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circlearrowleft \otimes \end{array} \right) \\ n_2^c(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \tilde{z}^2 \circlearrowleft \text{---} \circlearrowleft \otimes \otimes \\ &\quad + \frac{\tilde{z}^3}{3!} \left( 6 \begin{array}{c} \circlearrowleft \text{---} \circlearrowleft \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circlearrowleft \otimes \quad \circlearrowleft \otimes \end{array} + 6 \begin{array}{c} \circlearrowleft \quad \circlearrowleft \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circlearrowleft \otimes \quad \circlearrowleft \otimes \end{array} + 6 \begin{array}{c} \circlearrowleft \quad \circlearrowleft \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circlearrowleft \otimes \quad \circlearrowleft \otimes \end{array} + 6 \begin{array}{c} \circlearrowleft \quad \circlearrowleft \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circlearrowleft \otimes \quad \circlearrowleft \otimes \end{array} \right) \quad . \end{aligned}$$



1. Ansatz von Kirkwood:

$$n_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \frac{n_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) n_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) n_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)}{n_1(\mathbf{x}_1) n_1(\mathbf{x}_2) n_1(\mathbf{x}_3)} . \quad (7.5.15)$$

Alle Dreierkorrelationen werden als Produkte von Zweierkorrelationen angesehen. Zur Konsistenz des Ansatzes sieht man, dass beide Seiten der Gleichung dieselben Clusterlimites haben. Das System schließt mit diesem Ansatz nach der zweiten Gleichung ab. Es vereinfacht sich weiter für  $U(\mathbf{x}) \equiv \text{const.}$ , also  $n_1(\mathbf{x}) = \text{const.}$

2. Faktorierungsansatz:

$$n_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = n_1(\mathbf{x}) n_1(\mathbf{x}') . \quad (7.5.16)$$

Das System schließt schon mit der ersten Gleichung ab, welche nun lautet

$$\nabla \ln n_1(\mathbf{x}) = -\beta \nabla \left\{ U(\mathbf{x}) + \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n_1(\mathbf{x}') \right\}$$

d.h.

$$n_1(\mathbf{x}) = \text{const} \cdot e^{\beta \{ \mu - U(\mathbf{x}) - \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n_1(\mathbf{x}') \}} . \quad (7.5.17)$$

Das chemische Potential  $\mu$  ist hierbei so zu bestimmen, dass die Normierungsbedingung erfüllt ist:

$$\int d^3 x n_1(\mathbf{x}) = N .$$

## 7.6 Die Molekularfeldnäherung für die Verteilungsfunktionen

Unabhängig von ihrer oben gegebenen Herleitung ist die Gleichung

$$n_1(\mathbf{x}) = e^{\beta(\mu - U(\mathbf{x}) - \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n_1(\mathbf{x}'))} \quad (7.6.1)$$

ein möglicher Ausgangspunkt für die Theorie der sogenannten *Molekularfeldnäherung* („mean field approximation“). Es liegt ihr die schon mehrfach erwähnte Vorstellung zugrunde, dass man den Einfluss aller anderen Teilchen auf ein herausgegriffenes Teilchen durch ein effektives Potential simulieren kann. Genauer besteht die Näherung darin, das Potential auf ein herausgegriffenes Teilchen

$$W(\mathbf{x}) = U(\mathbf{x}) + \sum_{i=2}^N w(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) = U(\mathbf{x}) + \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}')$$

durch seinen Mittelwert

$$U_{\text{eff}} = \langle W(\mathbf{x}) \rangle = U(\mathbf{x}) + \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n_1(\mathbf{x}') \quad (7.6.2)$$

zu ersetzen. Die Dichte  $n_1(\mathbf{x})$  muss dann selbstkonsistent so gewählt werden, dass das mit Hilfe von  $n_1(\mathbf{x})$  bestimmte mittlere Potential wieder auf eben dieselbe Dichte  $n_1(\mathbf{x})$  zurückführt. Dies ist gerade die Bedeutung der obigen Gleichung.

### 7.6.1 Zum Gültigkeitsbereich der Molekularfeldnäherung

Wie schon an früherer Stelle erwähnt, gibt es in der Molekularfeldnäherung keinen Parameter, der die Güte der Näherung kontrolliert, und der – zumindest im Prinzip – beliebig klein gewählt werden kann. Somit können auch keine „höheren Ordnungen“ der Entwicklung angegeben werden. Das macht es schwierig, Kriterien für die Anwendbarkeit der Molekularfeldnäherung aufzustellen. Zur Untersuchung dieser Frage wählen wir für die Einteilchenkorrelationsfunktion  $n_1(\mathbf{x})$  eine Darstellung, die den Schritt zur Molekularfeldnäherung verdeutlicht.

Anders als in (7.5.3) bezeichnen wir die Integrationsargumente mit  $\{x_1, \dots, x_{N-1}\}$ , während das Argument der Einteilchenkorrelationsfunktion keinen Index trägt:

$$\begin{aligned}
 n_1(\mathbf{x}) &= \frac{1}{Z_G} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N z^N}{\lambda^{3N} N!} \int d^3 x_1 \dots d^3 x_{N-1} \\
 &\quad e^{-\beta(\sum_{i=1}^{N-1} w(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) + U(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \sum_{i=1}^{N-1} U(\mathbf{x}_i))} \\
 &= \frac{z}{\lambda^3} \frac{1}{Z_G} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^{N-1}}{\lambda^{3(N-1)} (N-1)!} \int d^3 x_1 \dots d^3 x_{N-1} \\
 &\quad e^{-\beta(\int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}') + U(\mathbf{x}))} \\
 &\quad e^{-\beta(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \sum_{i=1}^{N-1} U(\mathbf{x}_i))} \\
 &= \frac{z}{\lambda^3} \left\langle \exp \left( -\beta \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}') \right) \right\rangle e^{-\beta U(\mathbf{x})} .
 \end{aligned}$$

Die Erwartungswerte sind in der großkanonischen Gesamtheit zu verstehen. Die Molekularfeldnäherung besteht nun in der folgenden für dieses Verfahren charakteristischen Ersetzung:

$$\left\langle \exp \left( -\beta \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}') \right) \right\rangle \mapsto \exp \left( -\beta \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \langle \rho(\mathbf{x}') \rangle \right) , \quad (7.6.3)$$

der Erwartungswert der Exponentialfunktion wird also durch die Exponentialfunktion des Erwartungswertes ersetzt. Diese Näherung sollte erlaubt sein, wenn der relative Faktor ungefähr Eins ist:

$$\left\langle \exp \left( -\beta \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') [\rho(\mathbf{x}') - n_1(\mathbf{x}')] \right) \right\rangle \approx 1 . \quad (7.6.4)$$

Wir können dieser Forderung verschiedene (zum Teil äquivalente) Bedingungen für den Gültigkeitsbereich der Molekularfeldnäherung entnehmen:

- Langreichweitiges Potential:

Die Näherung

$$\int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}') \approx \int d^3 x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n_1(\mathbf{x}')$$

ist gerechtfertigt, wenn eine „Verschmierung“ des Wechselwirkungspotentials  $w(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  mit der mikrokanonischen Verteilungsfunktion durch eine Integration über eine glatte Funktion ( $n_1(\mathbf{x})$ ) ersetzt werden kann. Dies verlangt, dass das Potential über den typischen mittleren Abstand der Teilchen, wie er in der Verteilungsfunktion auftritt, wenig schwankt.

- Hohe Dichten:

Einen ähnlichen Effekt hat auch eine hohe Dichte der Teilchen. Allgemein ist das Kriterium, dass der mittlere Abstand der Teilchen klein im Vergleich zur Reichweite bzw. dem typischen Abstand von Schwankungen des Potentials ist.

- Kleine Korrelationen:

Die erste Korrektur zur Approximation (7.6.4) ist durch

$$\begin{aligned} & \beta^2 \int d^3x_1 d^3x_2 w(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1) w(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2) \langle \rho(\mathbf{x}_1) \rho(\mathbf{x}_2) - n_1(\mathbf{x}_1) n_1(\mathbf{x}_2) \rangle \\ & = \beta^2 \int d^3x_1 d^3x_2 w(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1) w(\mathbf{x} - \mathbf{x}_2) n_2^c(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \end{aligned}$$

gegeben. Die Korrelationen sollten sehr klein sein, oder aber von sehr kurzer Reichweite im Vergleich zum Wechselwirkungspotential. Dieses Kriterium führt also näherungsweise auf den Faktorisierungsansatz für die Born-Green-Gleichungen zurück.

Ganz allgemein können wir somit festhalten, dass die Molekularfeldnäherung gültig ist, wenn viele Teilchen am Aufbau des mittleren Potentials beteiligt sind. Man darf dann erwarten, dass die Fluktuationen des effektiven Potentials durch Herausmittlung der Einflüsse vieler Teilchen klein bleiben. Die Molekularfeldnäherung ist also gerade in den Fällen anwendbar, in denen die Virialentwicklung versagt, beispielsweise für Systeme mit Coulombwechselwirkung wie Plasmen und Elektrolyte.

### 7.6.2 Die Molekularfeldnäherung für die Zweiteilchenkorrelationsfunktion

Die Lösung der Gleichung für  $n_1(\mathbf{x})$  ist nicht einfach. Die Variationsableitung nach  $U(\mathbf{x})$  an der Stelle  $U \equiv 0$ , also die Korrelationsfunktion  $n_2^c(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$  in Abwesenheit eines äußeren Feldes, ist aber in der Molekularfeldnäherung verhältnismäßig leicht berechenbar: Zu einer Variation  $\delta U$  um  $U \equiv 0$  erfüllt die zugehörige Variation  $\delta n_1(\mathbf{x})$  die lineare Integralgleichung

$$\delta n_1(\mathbf{x}) = -\beta n_1 \left( \delta U(\mathbf{x}) + \int d^3x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta n_1(\mathbf{x}') \right) . \quad (7.6.5)$$

Diese lässt sich durch Fouriertransformation unter Anwendung des Faltungstheorems lösen:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}) &= -\beta n_1 \left( \delta\tilde{U}(\mathbf{k}) + (2\pi)^{3/2} \tilde{w}(\mathbf{k}) \delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}) \right) \\ \implies \delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}) &= \frac{n_1(-\beta\delta\tilde{U}(\mathbf{k}))}{1 + (2\pi)^{3/2} \beta n_1 \tilde{w}(\mathbf{k})} . \end{aligned} \quad (7.6.6)$$

Durch Variation nach dem Potential können wir nun die 2-Teilchen Korrelationsfunktion bestimmen:

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\delta n_1(\mathbf{x})}{\delta U(\mathbf{x}')} = n_2^c(\mathbf{x}, \mathbf{x}') .$$

Diese Gleichung überträgt sich direkt auf die Fourierkoeffizienten, da aus

$$\delta n_1(\mathbf{x}) = -\beta \int d^3x' n_2^c(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta U(\mathbf{x}')$$

auch

$$\delta\tilde{n}_1(\mathbf{k}) = -(2\pi)^{3/2} \beta \tilde{n}_2(\mathbf{k}) \delta\tilde{U}(\mathbf{k}) \quad \text{bzw.} \quad -\frac{1}{\beta} \frac{\delta\tilde{n}_1(\mathbf{k})}{\delta\tilde{U}(\mathbf{k})} = (2\pi)^{3/2} \tilde{n}_2(\mathbf{k})$$

folgt.

Somit erhalten wir für die Fouriertransformierte von  $n_2^c(\mathbf{x})$ :

$$\tilde{n}_2^c(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{n_1}{1 + (2\pi)^{3/2} \beta n_1 \tilde{w}(\mathbf{k})} . \quad (7.6.7)$$

Langreichweitigkeit von  $w(\mathbf{x})$  bedeutet starkes Ansteigen von  $\tilde{w}(\mathbf{k})$  für  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ . Gerade dadurch aber wird  $\tilde{n}_2^c(\mathbf{k})$  klein für  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ , also  $n_2^c(\mathbf{x})$  kurzreichweitig. In einem Coulombplasma sammeln sich in der Tat gerade wegen der langen Reichweite der Coulombkräfte in der Nähe eines jeden Ions Ionen der entgegengesetzten Ladung und schirmen dadurch das Coulombpotential ab.

### 7.6.3 Die Molekularfeldnäherung für ein Gas gleichartig geladener Teilchen

Wir berechnen nun  $n_2^c(\mathbf{x})$  für ein Coulombpotential  $w(\mathbf{x}) = \frac{e^2}{|\mathbf{x}|}$  in der Molekularfeldnäherung. Es ist

$$\tilde{w}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \frac{e^2}{k^2} , \quad (7.6.8)$$

also

$$\tilde{n}_2^c = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{n_1}{1 + \frac{4\pi\beta n_1 e^2}{k^2}} . \quad (7.6.9)$$

Durch eine Fouriertransformation erhalten wir somit die 2-Teilchen-Korrelationsfunktion in der Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned}
n_2^c(\mathbf{x}) &= \frac{n_1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2} \\
&= \frac{n_1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \left(1 - \frac{\kappa^2}{k^2 + \kappa^2}\right) \\
&= n_1 \delta(\mathbf{x}) - \frac{n_1 \kappa^2}{4\pi} \frac{e^{-\kappa|\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|} \quad \left(\kappa^2 = \frac{4\pi n_1 e^2}{kT}\right) . \quad (7.6.10)
\end{aligned}$$

Nun ist  $n_2^c(\mathbf{x})$  von vornherein für  $\mathbf{x} \neq 0$  definiert. Somit finden wir

$$n_2(\mathbf{x}) = n_2^c(\mathbf{x}) + n_1^2 = n_1^2 \left(1 - \beta e^2 \frac{e^{-\kappa|\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|}\right) . \quad (7.6.11)$$

Die Korrelation hat im Gegensatz zum Coulombpotential eine endliche Reichweite  $1/\kappa$  (*Debye'scher Abschirmradius*) mit  $\kappa = \sqrt{4\pi\beta e^2 n_1}$ .

Mit Hilfe von  $n_2(\mathbf{x})$  können wir nun die Zustandsgleichung für ein Coulombplasma in Molekularfeldnäherung berechnen. Wir schlagen dazu folgenden auch allgemein interessanten Weg ein: Mit einem Abschaltparameter  $\alpha$  für die Wechselwirkung ist  $H(\alpha) = H_0 + \alpha W$  und  $H = H(1)$ . Also

$$F = F_0 + F - F_0 = F_0 + \int_0^1 d\alpha \frac{\partial F(\alpha)}{\partial \alpha} .$$

Andererseits gilt ganz allgemein:

$$\frac{\partial F(\alpha)}{\partial \alpha} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(\alpha)}{\partial \alpha} = \langle W \rangle_\alpha ,$$

wobei  $\langle \cdot \rangle_\alpha$  der Erwartungswert mit der Verteilung zu  $H(\alpha)$  ist. Weiter ist

$$\langle w \rangle_\alpha = \frac{1}{2} \int d^3x d^3x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n_2^\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \frac{V}{2} \int d^3r w(\mathbf{r}) n_2^\alpha(\mathbf{r}) ,$$

in unserem Fall ist also

$$\langle w \rangle_\alpha = 2\pi V e^2 n_1^2 \int dr r^2 \frac{1}{r} \left( \mathcal{X} - \frac{\alpha \beta e^2}{r} e^{-\sqrt{\alpha} \kappa r} \right) . \quad (7.6.12)$$

Der durchgestrichene Term wird durch eine konstante Hintergrundladungsdichte kompensiert, die dafür sorgt, dass das Plasma als ganzes neutral bleibt. Im nächsten Abschnitt werden wir diese „Renormierung“ (die Subtraktion eines formal unendlichen Beitrags) rechtfertigen, indem wir die freie Energie für das Coulomb-Gas mit Teilchen beiderlei Ladungen berechnen.

Das Ergebnis der Rechnung ist

$$F = F_0 - NkT \frac{\kappa^3}{12\pi n_1} . \quad (7.6.13)$$

Hieraus berechnen sich  $E = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)$  und  $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$  zu

$$E = \frac{3}{2}NkT \left(1 - \frac{\kappa^3}{12\pi n_1}\right) \quad (7.6.14)$$

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{\kappa^3}{24\pi n_1}\right) . \quad (7.6.15)$$

Die hier gegebene Näherung sollte zuverlässig sein für

$$\frac{\kappa^3}{n_1} = \frac{v}{\kappa^{-3}} \ll 1 ,$$

d.h. wenn der mittlere Molekülabstand sehr viel kleiner als die Abschirmlänge des Potentials ist.

Das ist konsistent mit unserer Ausgangsannahme. Da allerdings der Abschirmradius mit wachsender Dichte rasch abnimmt ( $\kappa^{-1} \propto n_1^{-1/2}$ ), ist diese Bedingung nicht etwa für große, sondern für kleine Dichten (und hohe Temperaturen) erfüllt.

#### 7.6.4 Die Molekularfeldnäherung für ein Coulomb-Gas

Wir haben im vorhergehenden Abschnitt die Molekularfeldnäherung für ein Gas mit einer Coulomb-Wechselwirkung berechnet. Dabei sind wir ausgegangen von einer abstoßenden Kraft zwischen allen Teilchen, d.h. alle Teilchen tragen die gleiche Ladung. Ein physikalisch realistischeres System erhält man, wenn man Teilchen mit Ladungen beiderlei Vorzeichen zulässt. Dies bezeichnet man als Coulomb-Gas.

Die großkanonische Zustandssumme eines solchen zweikomponentigen Gases ist:

$$Z_G[U^+, U^-] = \sum_{N_1, N_2} \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2}}{N_1! N_2! \lambda_1^{3N_1} \lambda_2^{3N_2}} \int d^3x_1 \dots d^3x_{N_1} d^3y_1 \dots d^3y_{N_2} e^{-\beta W(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{y}_{N_2})} ,$$

mit

$$W(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{y}_{N_2}) = \frac{1}{2} \left( \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j|} \right) - \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{y}_j|} + \sum_i U^+(\mathbf{x}_i) + \sum_j U^-(\mathbf{y}_j) . \quad (7.6.16)$$

Dabei haben wir für die beiden Ladungsträger verschiedene Massen zugelassen (verschiedene de Broglie-Wellenlängen), verschiedene Fugazitäten, und verschiedene äußere Potentiale.

$Z_G[U^+, U^-]$  ist wiederum erzeugendes Funktional für die Korrelationsfunktionen, wobei man die verschiedenen Ladungsträger durch Indizes unterscheidet:

$$\begin{aligned} n_1^+(\mathbf{x}) &= \left(-\frac{1}{\beta}\right) \frac{1}{Z_G} \frac{\delta}{\delta U^+(\mathbf{x})} Z_G \\ n_1^-(\mathbf{x}) &= \left(-\frac{1}{\beta}\right) \frac{1}{Z_G} \frac{\delta}{\delta U^-(\mathbf{x})} Z_G \\ n_2^{++}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \left(-\frac{1}{\beta}\right)^2 \frac{1}{Z_G} \frac{\delta^2}{\delta U^+(\mathbf{x}) \delta U^+(\mathbf{y})} Z_G \\ n_2^{--}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \left(-\frac{1}{\beta}\right)^2 \frac{1}{Z_G} \frac{\delta^2}{\delta U^-(\mathbf{x}) \delta U^-(\mathbf{y})} Z_G \\ n_2^{+-}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \left(-\frac{1}{\beta}\right)^2 \frac{1}{Z_G} \frac{\delta^2}{\delta U^+(\mathbf{x}) \delta U^-(\mathbf{y})} Z_G \\ &\vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \end{aligned}$$

Die zusammenhängenden Anteile der Korrelationsfunktionen können wiederum durch  $\ln Z_G[U^+, U^-]$  generiert werden.

Folgt man für dieses System den einzelnen Rechenschritten, die wir für ein einkomponentiges Gas durchgeführt haben, so findet man in Analogie zu (7.6.7) mit  $n_1 = n_1^+ + n_1^-$ :

$$\begin{aligned} n_2^{c++}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{1 + (2\pi)^{3/2} \beta n_1 \tilde{w}(\mathbf{k})} \left( n_1^+ + (2\pi)^{3/2} \beta n_1^+ n_1^- \tilde{w}(\mathbf{k}) \right) \\ n_2^{c+-}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{1 + (2\pi)^{3/2} \beta n_1 \tilde{w}(\mathbf{k})} \left( (2\pi)^{3/2} \beta n_1^+ n_1^- \tilde{w}(\mathbf{k}) \right) \\ n_2^{c--}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{1 + (2\pi)^{3/2} \beta n_1 \tilde{w}(\mathbf{k})} \left( n_1^- + (2\pi)^{3/2} \beta n_1^+ n_1^- \tilde{w}(\mathbf{k}) \right) \quad . \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnen  $n_1^+$  bzw.  $n_1^-$  die konstanten Einteilchendichten ( $U \equiv 0$ ) für die positiven bzw. negativen Ladungsträger. Nach einer Fouriertransformation erhalten wir die Verallgemeinerung zu (7.6.11):

$$n_2^{++}(\mathbf{x}) = (n_1^+)^2 \left( 1 - e^2 \beta \frac{e^{-\kappa|\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|} \right) \quad (7.6.17)$$

$$n_2^{+-}(\mathbf{x}) = n_1^+ n_1^- \left( 1 - e^2 \beta \frac{e^{-\kappa|\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|} \right) \quad (7.6.18)$$

$$n_2^{--}(\mathbf{x}) = (n_1^-)^2 \left( 1 - e^2 \beta \frac{e^{-\kappa|\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|} \right) \quad , \quad (7.6.19)$$

mit dem Debye'schen Abschirmradius:

$$\kappa = 4\pi e^2 \beta (n_1^+ + n_1^-) \quad . \quad (7.6.20)$$

Für den Erwartungswert des Potentials finden wir nun:

$$\langle W \rangle = \frac{V}{2} \int d^3x \left[ (n_1^+ - n_1^-)^2 - (n_1^+ + n_1^-)^2 e^2 \beta \frac{e^{-\kappa|\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|} \right]. \quad (7.6.21)$$

Man erkennt, dass für ein insgesamt neutrales Gas ( $n_1^+ = n_1^-$ ) der abstandsunabhängige (unendliche) Beitrag verschwindet und das Ergebnis mit der Rechnung des vorherigen Abschnitts übereinstimmt (Gl. (7.6.12) mit  $\alpha = 1$ ). Die freie Energie – und somit auch die thermische und kalorische Zustandsgleichung – ist identisch mit dem früheren Resultat (7.6.13), wobei  $n_1 = n_1^+ + n_1^-$  zu setzen ist.

## 7.7 Die Funktionalintegraldarstellung der Zustandssumme

Unser Ziel ist es, die Molekularfeldnäherung indirekt in der Hamiltonfunktion statt in den Korrelationsfunktionen vorzunehmen. Dies führt auf eine andere Darstellung der großkanonischen Zustandssumme

$$Z_G = \sum_N \frac{\tilde{z}^N}{N!} \int_V d^{3N}x e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}.$$

Wir denken uns das Volumen  $V$  in kleine, aber makroskopische Zellen um die Punkte  $\mathbf{x}_\alpha$  mit Volumen  $\Delta V$  eingeteilt. Die potentielle Energie ist bekannt, wenn die Anzahl  $N_\alpha$  in jeder Zelle gegeben ist. Ein Satz solcher Besetzungszahlen hat  $N! / \prod_\alpha N_\alpha!$  Realisierungen.

Den Einfluss des harten Kerns des Potentials bei der Integration innerhalb jeder Zelle berücksichtigen wir durch einen Faktor

$$\gamma(N_\alpha) = (\Delta V - N_\alpha v_0)^{N_\alpha}.$$

Dann ist

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{N_\alpha\}} \prod_\alpha \frac{\gamma(N_\alpha)}{N_\alpha!} e^{-\beta(\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} w_{\alpha\alpha'} N_\alpha N_{\alpha'} - \tilde{\mu} \sum_\alpha N_\alpha)} \\ &= \sum_{\{N_\alpha\}} e^{-\Phi\{N_\alpha\}} \quad (\tilde{\mu} = \mu - 3 \ln \lambda), \end{aligned}$$

wobei die Funktion  $\Phi\{N_\alpha\}$  der Besetzungszahlen gegeben ist durch

$$\Phi\{N_\alpha\} = - \sum_\alpha N_\alpha \left\{ \ln \frac{\Delta V - N_\alpha v_0}{N_\alpha} + 1 + \beta \tilde{\mu} \right\} + \frac{1}{2} \beta \sum_{\alpha, \alpha'} w_{\alpha\alpha'} N_\alpha N_{\alpha'}.$$

Bei fortschreitender Verfeinerung ergibt sich ein sogenanntes *Funktionalintegral* über alle Dichteverteilungen  $n(\mathbf{x})$  (definiert durch  $N_\alpha = n(\mathbf{x}) \Delta V$ ), das wir symbolisch schreiben als

$$Z_G = \int \mathcal{D}n(\mathbf{x}) e^{-\Phi\{n\}} \quad (7.7.1)$$

mit dem Funktional

$$\begin{aligned} \Phi\{n\} = & - \int d^3x n(\mathbf{x}) \left\{ \ln \left( \frac{1}{n(\mathbf{x})} - v_0 \right) + 1 + \beta\tilde{\mu} \right\} \\ & + \frac{\beta}{2} \int d^3x d^3x' w(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}') . \end{aligned} \quad (7.7.2)$$

Wegen der großen Zahl der Freiheitsgrade hat  $-\Phi$  ein so steiles Maximum um die Gleichgewichtskonfiguration, sodass es zur Berechnung von  $\ln Z_G$  genügt, den minimalen Wert von  $\Phi$  anzusetzen:

$$\ln Z_G = \frac{pV}{kT} = - \frac{F - \nu N}{kT} = - \Phi\{n\} |_{\min} .$$

Hierbei lautet die Bedingung für die Stationarität von  $\Phi$ :

$$\ln \left( \frac{1}{n(x)} - v_0 \right) + 1 + \beta\tilde{\mu} - \beta \int d^3x' w(x - x') n(x') - \frac{1}{1 - v_0 n(x)} = 0 .$$

Wir suchen zunächst Gleichgewichtskonfigurationen mit konstanter Dichte.

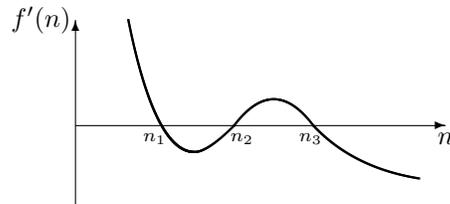
Für solche Konfigurationen ist offenbar

$$f = \frac{\Phi}{V} = -n \left\{ \ln \left( \frac{1}{n} - v_0 \right) + 1 + \beta\tilde{\mu} \right\} - \frac{\beta}{2} W_0 n^2 \quad (7.7.3)$$

$$f' = \frac{\Phi'}{V} = - \left\{ \ln \left( \frac{1}{n} - v_0 \right) + 1 + \beta\tilde{\mu} \right\} - \beta W_0 n + \frac{1}{1 - v_0 n} \stackrel{!}{=} 0 \quad (7.7.4)$$

$$f'' = \frac{\Phi''}{V} = \frac{1}{n(1 - v_0 n)^2} - \beta W_0 \quad \left( W_0 = - \int d^3x w(x) \right) . \quad (7.7.5)$$

Ein Minimum von  $\Phi$  liegt uns vor, wenn am stationären Punkt  $\Phi'' > 0$  gilt. Diese Bedingung ist für große  $\beta W_0$  verletzt. Eine genaue Diskussion zeigt, dass es zwei Fälle gibt:



**Abb. 7.6:** Verhalten von  $\Phi'/V$  bei zwei möglichen Gleichgewichtskonfigurationen  $n_1$  und  $n_3$ .

1.  $f'$  ist streng monoton fallend. In diesem Falle kann man zeigen, dass die konstante stationäre Lösung tatsächlich ein absolutes Minimum von  $\Phi$  ist.

2.  $f'$  hat genau ein Maximum und ein Minimum (vgl. Abb. 7.6). In diesem Falle entspricht  $n_2$  keinem Gleichgewichtszustand konstanter Dichte.

Wir betrachten zunächst Fall (1). Einsetzen von (7.7.4) in (7.7.3) ergibt im Gleichgewicht

$$\frac{1}{V} \ln Z_G = \frac{p}{kT} = \frac{1}{1/n - v_0} - \frac{\beta}{2} W_0 n^2$$

oder

$$\left( p + \frac{1}{2} \frac{W_0}{v^2} \right) (v - v_0) = kT . \quad (7.7.6)$$

Das ist gerade die van der Waals'sche Zustandsgleichung.

Im Falle (2) entsprechen  $n_1$  und  $n_3$  möglichen Gleichgewichtskonfigurationen konstanter Dichte. Außerdem aber gibt es noch Gleichgewichtskonfigurationen mit räumlich variabler Dichte, die die Koexistenz von zwei Phasen beschreiben. Um sie zu finden, formen wir  $\Phi\{n\}$  um in

$$\begin{aligned} \Phi\{n\} &= - \int d^3x \left\{ \ln \left( \frac{1}{n(x)} - v_0 \right) + 1 + \beta \tilde{\mu} + \frac{\beta}{2} W_0 n(x) \right\} \\ &\quad - \frac{\beta}{4} \int d^3x d^3x' w(x-x') (n(x) - n(x'))^2 \\ &= \Phi_0\{n\} - \frac{\beta}{4} \int d^3x d^3x' w(x-x') (n(x) - n(x'))^2 . \end{aligned} \quad (7.7.7)$$

Indem wir uns auf Dichten beschränken, die im Vergleich zu  $w$  langsam variieren, dürfen wir in eine Taylor'sche Reihe entwickeln und erhalten:

$$\begin{aligned} \Phi\{n\} &= \Phi_0\{n\} - \frac{\beta}{4} \int d^3x d^3x' w(x-x') (n(x) - n(x'))^2 \\ &= \Phi_0\{n\} + \frac{\beta}{4} A \int d^3x (\nabla n)^2 \end{aligned} \quad (7.7.8)$$

mit

$$A = - \frac{1}{3} \int d^3x' w(x') x'^2 .$$

Hierbei ist  $\Phi_0$  von der Form

$$\Phi_0\{n\} = \int d^3x f(n(x)) ,$$

und für konstante  $n$  gilt  $\Phi\{n\} = \Phi_0\{n\}$ . Die Stationaritätsbedingung lautet

$$\frac{A\beta}{4} \Delta n(x) - f'(n(x)) = 0 . \quad (7.7.9)$$

Zur Orientierung beschränken wir uns auf Lösungen, die nur von einer Koordinate  $z$  abhängen und für  $z \rightarrow \pm\infty$  gegen Konstante gehen:

$$\frac{A\beta}{4} n''(z) - f'(n(z)) = 0 .$$

Dann muss offenbar  $\lim_{z \rightarrow \pm\infty} n(z)$  Nullstelle von  $f'$  sein. Für uns ist der Fall  $\lim_{z \rightarrow \pm\infty} n(z) = n_{3,1}$  von Interesse (zwei verschiedene Phasen in Halbräumen).

Durch Integration erhält man hieraus

$$-\frac{A\beta}{4} \int_{-\infty}^{\infty} n'(z)n''(z) dz + \int_{-\infty}^{\infty} dz f'(n(z))n'(z) = \int_{n_1}^{n_3} f'(n)dn = 0 .$$

Wegen  $f = -\frac{F - \mu N}{VkT}$  bedeutet das

$$\int_{n_1}^{n_3} \left(\frac{F}{V}\right)' dn = \mu(n_3 - n_1) \quad (7.7.10)$$

und liefert eine neue Rechtfertigung der Maxwell'schen Konstruktion.



## 8 Gittermodelle

Wir haben bisher hauptsächlich Systeme bei sehr hohen Temperaturen bzw. geringen Dichten beschrieben: die Virialentwicklung für Systeme von Teilchen mit kurzreichweitigen Kräften und die Molekularfeldnäherung für Teilchen mit langreichweitigen Kräften. Die Virialentwicklung erlaubt auch ein Verständnis für den Phasenübergang gasförmig — flüssig. Wir wollen nun Modelle beschreiben, die eine periodische Ordnungsstruktur aufweisen und eher Systemen bei tiefen Temperaturen entsprechen. Dabei geht es uns weniger um ein Verständnis, wie diese Struktur zustande kommt, als vielmehr um die Untersuchung des statistischen Verhaltens von Freiheitsgraden, die periodische Kopplungen aufweisen.

Ein erstes Beispiel haben wir bereits in der Theorie des Phononengases kennengelernt: Moleküle befinden sich aufgrund ihrer Wechselwirkung in einem gitterförmigen Zustand. Die lokalen Freiheitsgrade sind die relativen Auslenkungen vom Gleichgewichtszustand (fester Abstand zu den Nachbarmolekülen), die kollektiv zu Schwingungen angeregt werden können. Diese entsprechen klassisch der Schallausbreitung, quantenmechanisch den Phononen.

In diesem Abschnitt werden wir Modelle untersuchen, bei welchen jedem Gitterpunkt ein Freiheitsgrad zugeordnet werden kann und diese Freiheitsgrade entsprechend der Gitterstruktur eine Wechselwirkung mit den Nachbarfreiheitsgraden haben. Das bekannteste Modell ist das Ising-Modell, bei welchem jeder Gitterpunkt zwei Zustände („Spin up“ und „Spin down“) einnehmen kann. Dieses Modell ist eine extreme Vereinfachung für die Beschreibung von ferromagnetischem Verhalten, zeigt aber in mehr als einer Dimension einen Phasenübergang 2. Ordnung von einer magnetisierten (geordneten) Phase in eine unmagnetisierte Phase. Wir beginnen zunächst mit einer qualitativen Beschreibung des Phasenübergangs in einem Ferromagneten.

## 8.1 Der Phasenübergang im Ferromagneten — Beispiel einer Symmetriebrechung

Eine der frühen Motivationen, Gittermodelle zu studieren, war der Wunsch nach einem besseren Verständnis des Phasenübergangs in einem Ferromagneten. Wir werden im nächsten Kapitel Phasenübergänge allgemeiner untersuchen und bei dieser Gelegenheit auch phänomenologische Modelle für diesen Phasenübergang beschreiben, insbesondere die Weiss'sche Theorie als Molekularfeldnäherung für den Ferromagneten, Abschnitt 9.4. Wir beschränken uns daher hier auf eine qualitative Beschreibung.

In einem Ferromagneten existiert eine Wechselwirkung, die die Parallelstellung benachbarter Spins begünstigt: Elektronen mit parallelem Spin haben wegen der Fermi-Statistik im Mittel einen größeren Abstand voneinander als Elektronen mit antiparallelem Spin, was effektiv zu einer Verringerung des Coulomb-Potentials führt. Für niedrige Temperaturen werden ganze makroskopische Bereiche (*Weiss'sche Bezirke*) auch ohne äußeres Magnetfeld eine vollständige Ausrichtung aller Spinmagnetmomente aufweisen:  $\langle \mathbf{M} \rangle \neq 0$ .<sup>1</sup> Man spricht in diesem Fall von einer *geordneten Phase*. Für höhere Temperaturen jenseits einer Übergangstemperatur wird diese spontane Ausrichtung der Spins durch die thermischen Fluktuationen zerstört, man erhält eine *ungeordnete Phase* mit verschwindender Magnetisierung:  $\langle \mathbf{M} \rangle = 0$ . Bei einer kritischen Temperatur, der Curie-Temperatur, hat ein Ferromagnet einen Phasenübergang von einer geordneten in eine ungeordnete Phase („order—disorder transition“).

Der Erwartungswert der Magnetisierung verschwindet somit identisch für hohe Temperaturen, während er unterhalb der kritischen Temperatur von Null verschieden ist. Einen Parameter mit dieser Eigenschaft nennt man einen *Ordnungsparameter*. Da er in einer Phase identisch Null ist, kann er bei der kritischen Temperatur nicht analytisch sein.

Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins hängt nur von ihrer relativen Richtung zueinander ab, nicht jedoch von der absoluten Richtung im Raum. Sie ist daher invariant unter globalen Drehungen aller Spins um denselben Winkel: die Hamiltonfunktion ist rotationsinvariant. Der ungeordnete Zustand bei hoher Temperatur hat ebenfalls diese Eigenschaft, d.h. nur der rotationsinvariante Anteil einer Funktion trägt zu ihrem Erwartungswert bei. Insbesondere verschwindet der Erwartungswert der Magnetisierung  $\langle \mathbf{M} \rangle = 0$ . In einem solchen Fall, wenn der Zustand eines Systems dieselbe Symmetrie besitzt wie das Energiefunktional, spricht man auch von einer *symmetrischen Phase*. Für tiefe Temperaturen wird spontan durch die Einstellung einer globalen Magnetisierung ( $\langle \mathbf{M} \rangle \neq 0$ ) eine Richtung ausgezeichnet. Geschieht dies ohne den Einfluss eines äußeren Feldes (d.h. eines Anteils in der Hamiltonfunktion, der ebenfalls nicht rotationsinvariant ist), so spricht man von einer *spontanen Symmetriebrechung*: Der geordnete Zustand bei tiefen Temperaturen besitzt nicht die Symmetrie der Hamiltonfunktion.

Der Phasenübergang bei Ferromagneten von hohen zu tiefen Temperaturen ist

<sup>1</sup>Dass im Allgemeinen nicht die ganze Probe homogen magnetisiert ist, liegt an der langreichweitigen Dipol-Dipol-Restwechselwirkung.

also verbunden mit einer spontanen Symmetriebrechung durch die Ausrichtung der globalen Magnetisierung. Die meisten Phasenübergänge in Festkörpern zeigen dieses Verhalten: Es existiert eine ungeordnete symmetrische Phase bei hohen Temperaturen, sowie eine geordnete Phase bei tiefer Temperatur, für welche die Symmetrie gebrochen ist. Lange Zeit glaubte man sogar, dass mit einem Phasenübergang zweiter oder höherer Ordnung immer eine Symmetriebrechung verbunden sei; man kennt jedoch mittlerweile Modelle, für die das nicht der Fall ist (siehe z.B. das  $U(1)$ -Modell in zwei Dimensionen 8.3.2).

## 8.2 Allgemeine Definitionen zu Gittermodellen

Unter einem Gitter versteht man allgemein eine periodische Anordnung von Punkten. Wir werden im Folgenden ausschließlich kubische Gitterformen betrachten. Ein *Gitterpunkt* in einem dreidimensionalen kubischen Gitter kann durch drei ganze Zahlen gekennzeichnet werden  $\mathbf{n} \simeq (n_1, n_2, n_3)$ ,  $n_i \in \mathbf{Z}$ . Die Menge aller Gitterpunkte bezeichnen wir mit  $P$ . Oft ist es sinnvoll,  $d$ -dimensionale Gitter zu betrachten. Insbesondere 2-dimensionale Gitter spielen nicht nur als mathematische Modelle eine wesentliche Rolle, sondern finden auch Anwendung z.B. in der Oberflächenphysik. Für ein endliches Volumen wählt man eine obere und untere Grenze:  $-L/2 < n_i \leq +L/2$ . Im thermodynamischen Limes geht  $L$  gegen Unendlich.

Zwei Gitterpunkte  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{n}'$  heißen benachbart, wenn sie sich in einer ihrer Koordinaten um  $\pm 1$  unterscheiden:  $\mathbf{n}' = (n_1, \dots, n_i \pm 1, \dots, n_d) = \mathbf{n} \pm \mathbf{e}_i$ . Zwei benachbarte Gitterpunkte definieren eine *Gitterlinie*, mit  $E$  bezeichnen wir die Menge aller Gitterlinien. Vier Gitterpunkte der Form  $(n_1, \dots, n_i + \epsilon_i, \dots, n_j + \epsilon_j, \dots, n_d)$  mit  $\epsilon_i, \epsilon_j = 0, 1$  definieren in der  $i$ - $j$ -Ebene eine *Plakette*.

Jedem Gitterpunkt — manchmal auch jeder Gitterlinie oder jeder Plakette — wird ein lokaler Freiheitsgrad zugeordnet, der unterschiedliche Werte in einer Menge  $S$  annehmen kann. Für das Ising-Modell ist z.B.  $S = \{+1, -1\}$ , weitere Beispiele folgen später. Eine *Konfiguration* ist die Vorgabe eines Wertes für den lokalen Freiheitsgrad an jedem Punkte, d.h. eine Abbildung

$$\text{Konfiguration } C : P \mapsto S \quad \mathbf{n} \mapsto s(\mathbf{n}) .$$

Oft werden sowohl den Gitterpunkten als auch den Gitterlinien lokale Freiheitsgrade zugeordnet, die im Allgemeinen in verschiedenen Bildräumen liegen.

Der *Konfigurationsraum*  $\Omega$  ist die Menge aller Konfigurationen, also die Menge aller dieser Abbildungen. (Im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie bilden die Konfigurationen die Menge der Elementarereignisse. Funktionen von  $C$  — insbesondere die Werte einer Konfiguration an bestimmten Gitterpunkten oder -linien — bilden die Menge der Zufallsvariablen.)

Ein *Energiefunktional* ordnet jeder Konfiguration eine Zahl zu, die für die Festlegung der Grundzustandsenergie  $E_0 = 0$  positiv ist. Das ausgezeichnete an Gittermodellen ist, dass die Gitterstruktur Nachbarschaftsverhältnisse kennzeichnet und die Wechselwirkungsenergie von der Art der Nachbarschaftsverhältnisse abhängen kann. Im Allgemeinen setzt sie sich aus lokalen Beiträgen zusammen. So ist die

Energie bei lokalen Freiheitsgraden auf den Gitterpunkten oft von der Form

$$E[C] = \sum_{\langle \mathbf{n}, \mathbf{n}' \rangle} \epsilon(s_{\mathbf{n}}, s_{\mathbf{n}'}) + \sum_{\mathbf{n}} b(s_{\mathbf{n}}) \quad . \quad (8.2.1)$$

Dabei bezeichnet  $\langle \mathbf{n}, \mathbf{n}' \rangle$  Paare von nächsten Nachbarn auf dem Gitter, die erste Summe erstreckt sich also über alle Gitterlinien. Ein Energiefunktional definiert einen Boltzmann-Faktor

$$\hat{p}(C) = \exp(-\beta E[C]) \quad , \quad (8.2.2)$$

die *Zustandssumme*

$$Z[\beta] = \sum_C \exp(-\beta E[C]) \quad , \quad (8.2.3)$$

sowie ein *Erwartungswertfunktional* für Funktionen von Konfigurationen:

$$\omega(f) = \langle f \rangle = \frac{1}{Z} \sum_C f(C) \exp(-\beta E[C]) \quad . \quad (8.2.4)$$

Aus der Zustandssumme erhält man die freie Energie  $F$  bzw. die freie Energie pro Volumen:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad \quad \frac{F}{V} = -\frac{1}{\beta L^d} \ln Z \quad . \quad (8.2.5)$$

Die so definierten thermodynamischen Größen sind immer bei endlichem Volumen zu berechnen. So ist z.B. die freie Energie pro Volumen noch eine Funktion von  $L$ . Für den *thermodynamischen Limes*  $L \rightarrow \infty$  (einem Grenzwert, für welchen die Boltzmann-Faktoren oft nicht für alle Konfigurationen definierbar sind) konvergiert die Folge  $F(L)/L^d$  jedoch gegen einen Grenzwert  $F_\infty$ . Dies ist die thermodynamische freie Energiedichte. Ähnliches gilt für das Erwartungswertfunktional.

## 8.3 Beispiele für Gittermodelle

Es folgen einige Beispiele von Gittermodellen. Das Ising-Modell wird als Prototyp von Gittermodellen in den späteren Abschnitten ausführlicher behandelt. Für die anderen Beispiele beschränken wir uns auf eine knappe Diskussion.

### 8.3.1 Das Ising-Modell

Das Ising-Modell liefert eine idealisierte Beschreibung von Ferromagneten. Für jeden Gitterpunkt  $i \simeq \mathbf{n}$  ist eine Variable  $s_i$  definiert, die die beiden Werte  $s_i = +1$  und  $s_i = -1$  annehmen kann ( $S \simeq \{+1, -1\}$ , Spin „aufwärts“ und „abwärts“). Außerdem führt man eine Wechselwirkung für jedes Paar  $\langle i, j \rangle$  benachbarter Gitterpunkte ein, die gleichgerichtete Spins energetisch bevorzugt. Das Energiefunktional in einem äußeren Magnetfeld  $B$  ist

$$E_{\text{Ising}}[\{s\}] = -\kappa \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j - B \sum_i s_i \quad (\kappa > 0) \quad . \quad (8.3.1)$$

Die Zustandssumme ist dann gegeben durch

$$Z(\beta, B) = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{\beta \kappa \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j + \beta B \sum_i s_i} . \quad (8.3.2)$$

Weitere Deutungen des Ising-Modells sind:

- Der Anti-Ferromagnet  
Für  $\kappa < 0$  sind entgegengesetzte Spinorientierungen auf benachbarten Gitterpunkten energetisch bevorzugt. Bei niedrigen Temperaturen stellt sich spontan ein geordneter Zustand ein, bei welchem die Spinrichtung alterniert.
- Das Gittergas  
Die Gitterplätze  $i$  können besetzt ( $s_i = 1$ ) oder unbesetzt  $s_i = -1$  sein, wobei es sich anbietet, als lokalen Freiheitsgrad  $\tilde{s}_i = \frac{1}{2}(s_i + 1)$  zu wählen ( $S = \{0, 1\}$ ). Die Anzahl der Moleküle ist dann  $N = \sum_i \tilde{s}_i$ .
- Binäre Legierungen  
Seien  $A$  und  $B$  zwei Komponenten einer binären Legierung. Jeder Gitterpunkt  $i$  kann durch ein Molekül  $A$  ( $s_i = +1$ ) oder  $B$  ( $s_i = -1$ ) besetzt sein. Für  $\kappa > 0$  ist es energetisch günstiger, wenn gleichartige Moleküle benachbart sind. Es ist dann ein Phasenübergang zwischen Mischung und Trennung („Ausscheidung“) der Komponenten  $A$  und  $B$  möglich.

Das Ising-Modell auf einem 2-dimensionalen Gitter für verschwindendes Magnetfeld hat nicht zuletzt dadurch eine besondere Bedeutung in der statistischen Mechanik erlangt, dass 1944 von Onsager eine exakte Formel für die freie Energie gefunden wurde. Damit war zum ersten Mal ein Modell gelöst worden, das einen Phasenübergang aufweist.

### 8.3.2 Weitere Modelle mit Freiheitsgraden an den Gitterpunkten

#### Das $k$ -Zustands-Potts-Modell

Der Freiheitsgrad an jedem Gitterpunkt kann  $k$  Werte annehmen, die Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Gitterpunkten hängt nur davon ab, ob die Konfigurationen dort gleich sind oder nicht:

$$S = \{1, \dots, k\} \quad , \quad E[C] = -\kappa \sum_{\mathbf{n}} \sum_i^d \delta_{s(\mathbf{n}), s(\mathbf{n} + \mathbf{e}_i)} . \quad (8.3.3)$$

Diese Modell bildet eine einfache Verallgemeinerung des Ising-Modells. Es ist eher von theoretischem Interesse: Man studiert an diesem Modell charakteristische Eigenschaften des Phasenübergangs, insbesondere die Ordnung des Phasenübergangs sowie die sogenannten kritischen Exponenten (vgl. Abschnitt 9.2), in Abhängigkeit von der Anzahl  $k$  der möglichen lokalen Zustände. Praktische Anwendungen sind z.B. mehrkomponentige Legierungen.

### Das $\mathbf{Z}_k$ -Modell

Auch in diesem Fall kann der Freiheitsgrad an jedem Gitterpunkt  $k$  Werte annehmen, die Wechselwirkungsenergie hängt jedoch von der relativen Orientierung dieser Freiheitsgrade ab.

$$S = \mathbf{Z}_k \simeq \left\{ \frac{2\pi\varphi}{k} \mid (\varphi = 1, \dots, k) \right\} , \quad (8.3.4)$$

$$E[C] = -\kappa \sum_{\mathbf{n}} \sum_i^d \cos \left( \frac{2\pi}{k} [\varphi(\mathbf{n}) - \varphi(\mathbf{n} + \mathbf{e}_i)] \right) . \quad (8.3.5)$$

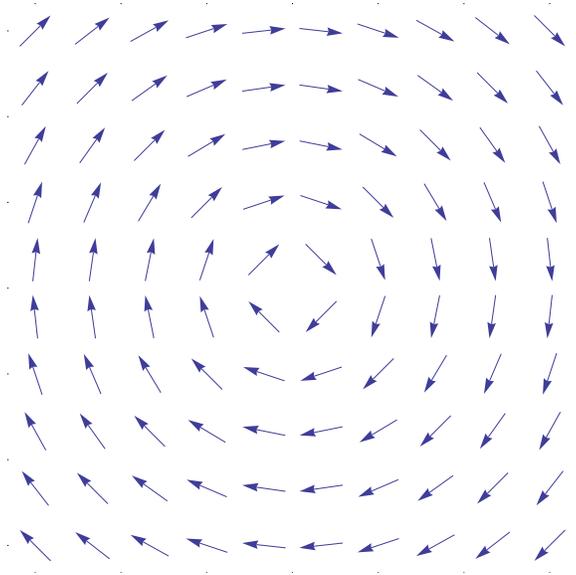
Das  $\mathbf{Z}_2$ -Modell ist äquivalent zum Ising-Modell, das  $\mathbf{Z}_3$ -Modell zum 3-Zustands-Potts-Modell.

### Das $U(1)$ -Modell

Dieses Modell kann als Grenzfall  $k \rightarrow \infty$  des  $\mathbf{Z}_k$ -Modells aufgefasst werden:

$$S = U(1) \simeq \{2\pi\varphi \mid (\varphi \in [0, 1])\} \simeq S^1 \text{ (Kreis)} , \quad (8.3.6)$$

$$E[C] = -\kappa \sum_{\mathbf{n}} \sum_i^d \cos[\varphi(\mathbf{n}) - \varphi(\mathbf{n} + \mathbf{e}_i)] . \quad (8.3.7)$$



**Abb. 8.1:** Wirbelkonfiguration (Vortex) für ein  $U(1)$ -Modell auf einem 2-dimensionalen Gitter.

Das  $U(1)$ -Modell auf einem 2-dimensionalen Gitter besitzt einen Phasenübergang, der in mehrfacher Hinsicht außergewöhnlich ist. Wir hatten schon im Zusammenhang mit der Bose-Einstein-Kondensation (6.7.2) erwähnt, dass die Ordnung eines Phasenübergangs durch die Ableitbarkeit der freien Energie charakterisiert wird. Der Phasenübergang im  $U(1)$ -Modell ist von unendlicher Ordnung, d.h. die freie Energie ist beliebig oft stetig differenzierbar, allerdings am kritischen Punkt  $\beta^*$  nicht analytisch. Außerdem hängt der Phasenübergang nicht mit einer Symmetriebrechung zusammen, sondern mit topologischen Eigenschaften des Modells:

Es gibt Konfigurationen mit Quasiteilchencharakter, sogenannte *Wirbel* oder auch *Vortizes* (siehe Abb. 8.1), die sich effektiv wie die geladenen Teilchen eines Coulomb-Gases verhalten. Der Phasenübergang kann als Kondensation dieser Teilchen gedeutet werden. Die Tieftemperaturphase ist „masselos“, d.h. die Korrelationsfunktionen für die Spin-Variable fallen wie eine Potenz mit dem Abstand ab. Dieser Übergang wird nach ihren „Entdeckern“ Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang genannt.

**Das klassische Heisenberg-Modell oder auch  $O(d)$ -Modell**

Dieses Modell kommt der klassischen Vorstellung eines Ferromagneten am nächsten: Die Freiheitsgrade nehmen Werte auf einer Kugeloberfläche in einem  $d$ -dimensionalen Raum ein. Sie können als die möglichen Richtungen eines Elementarmagneten in einem Ferromagneten gedeutet werden.

$$S \simeq \{ \boldsymbol{\sigma} \in \mathbf{R}^d \mid |\boldsymbol{\sigma}| = 1 \} \simeq S^{d-1} \quad (\text{Kugeloberfläche}) \quad , \quad (8.3.8)$$

$$E[C] = -\kappa \sum_{\mathbf{n}} \sum_i^d \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{n}) \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{n} + \mathbf{e}_i) \quad . \quad (8.3.9)$$

Die Bezeichnung  $O(d)$ -Modell bezieht sich auf die Invarianz dieses Modells: Für eine Drehung  $R \in O(d)$  ändert die Transformation an jedem Gitterpunkt  $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{n}) \rightarrow R\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{n})$  die Energie nicht.

**SOS-Modelle (SOS  $\simeq$  „solid on solid“)**

$$S = \{ h \mid h \in \mathbf{Z} \} \quad , \quad E[C] = \kappa \sum_{\mathbf{n}} \sum_i^d |h(\mathbf{n}) - h(\mathbf{n} + \mathbf{e}_i)| \quad . \quad (8.3.10)$$

SOS-Modelle beschreiben Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen Phasen.  $h$  ist die relative Höhe der Grenzfläche über einer idealisierten flachen Grenzebene. Die Energie ist bis auf einen konstanten additiven Term proportional zur Gesamtfläche. Auch dieses Modell zeigt in zwei Dimensionen einen Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang.

**Gauß'sches Modell**

$$S = \mathbf{R}^n \quad , \quad E[C] = \kappa \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^d (\mathbf{X}(\mathbf{n}) - \mathbf{X}(\mathbf{n} + \mathbf{e}_i))^2 \quad . \quad (8.3.11)$$

Das Gauß'sche Modell beschreibt klassische Gitterschwingungen, nachdem die Impulsfreiheitsgrade zu den lokalen Verschiebungen der Gitterpunkte ausintegriert wurden. Die Korrelationsfunktionen sind immer langreichweitig, d.h. fallen wie eine Potenz mit dem Abstand ab.

### 8.3.3 Gittereichtheorien

In sogenannten Gittereichtheorien sind die lokalen Freiheitsgrade den Gitterlinien zugeordnet. Sie sind Elemente einer unitären Matrix-Darstellung einer (im Allgemeinen kompakten) Gruppe  $S_E \simeq G$ . Bezeichnen wir mit  $g(\mathbf{n}, i) \in G$  den lokalen Freiheitsgrad auf der Linie  $\langle \mathbf{n}, \mathbf{n} + \mathbf{e}_i \rangle$ , so ist

$$E_g = -\kappa \operatorname{Sp} \sum_{\mathbf{n}, i, j} (g(\mathbf{n}, i) g(\mathbf{n} + \mathbf{e}_i, j) g^{-1}(\mathbf{n} + \mathbf{e}_j, i) g^{-1}(\mathbf{n}, j) + \text{h.c.}) \quad (8.3.12)$$

(„h.c.“ steht für „hermitesch konjugiert“, auch bei komplexen Darstellungen ist so die Energie reell.) Es ist somit das Produkt der Gruppenvariable für die vier Linien um eine Plakette zu bilden und über alle Plaketten des Gitters zu summieren. Der Name „Eichtheorie“ rührt daher, dass unter einer Ersetzung der Konfiguration

$$\begin{aligned} \{g(\langle \mathbf{n}, \mathbf{n}' \rangle)\} &\longmapsto \{\tilde{g}(\langle \mathbf{n}, \mathbf{n}' \rangle)\} \\ \text{mit} \quad \tilde{g}(\langle \mathbf{n}, \mathbf{n}' \rangle) &= U(\mathbf{n})g(\langle \mathbf{n}, \mathbf{n}' \rangle)U^{-1}(\mathbf{n}') \end{aligned} \quad (8.3.13)$$

die Energie unverändert bleibt. Dabei ist  $\{U(\mathbf{n})\}$  eine beliebige (den Gitterpunkten zugeordnete) Konfiguration von Gruppenelementen. Das Modell besitzt somit eine „lokale“ Invarianz.

Zusätzlich zu den Freiheitsgraden auf den Gitterlinien kann man auch Freiheitsgrade auf den Gitterpunkten definieren. Für  $s(\mathbf{n}) \in V$ , wobei der (möglicherweise komplexe) Vektorraum  $V$  der Darstellungsraum der Gruppe  $G$  ist, ist die Wechselwirkungsenergie

$$E_s = -\kappa \sum_{\mathbf{n}, i} s^*(\mathbf{n}) \cdot g(\mathbf{n}, i) s(\mathbf{n}, i) - \sum_{\mathbf{n}} V(s(\mathbf{n})^* \cdot s(\mathbf{n})) \quad (8.3.14)$$

ebenfalls invariant unter den lokalen „Eichtransformationen“, wenn man zusätzlich die Ersetzungen

$$\{s(\mathbf{n})\} \longmapsto \{U(\mathbf{n})s(\mathbf{n})\} \quad (8.3.15)$$

vornimmt.

Gittereichtheorien spielen eine wichtige Rolle in der Elementarteilchenphysik, da man sie als Regularisationen von (sogenannten euklidischen, d.h. zu imaginären Zeiten fortgesetzten) Quantenfeldtheorien auffassen kann. Diese Regularisierung ist nicht an eine Störungsreihe in Kopplungskonstanten gebunden und somit ein wesentliches Hilfsmittel zur Bestimmung von nicht-perturbativen Größen (z.B. Massen oder Wellenfunktionen von Elementarteilchen). Die Gitter bilden Diskretisierungen der „Raum-Zeit“, d.h. sind für realistische Modell 4-dimensional. Die Freiheitsgrade auf den Gitterlinien  $\{g(\mathbf{n}, i)\}$  werden zu den Eichfeldern, die Freiheitsgrade auf

den Gitterpunkten  $\{s(\mathbf{n})\}$  sind skalare Felder (bzw. Spin- $\frac{1}{2}$  Felder mit Werten in einer Grassmann-Algebra). Wegen der Komplexität der Modelle stoßen analytische Methoden rasch an ihre Grenzen, sodass man auf numerische Methoden (Monte Carlo Simulationen) angewiesen ist (siehe Abschnitt 8.7).

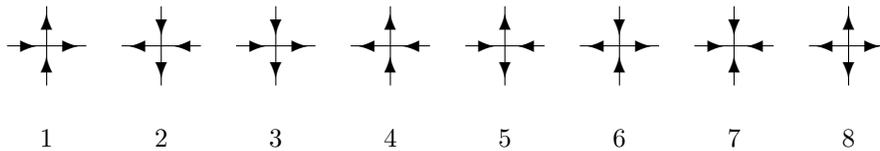
### 8.3.4 Vertex-Modelle

Die Lösung des sogenannten *symmetrischen 8-Vertex-Modells* in 2 Dimensionen durch Baxter 1972 war nach der Lösung des Ising-Modells durch Onsager der vielleicht größte Erfolg in der Suche nach integrierbaren statistischen Systemen. Das Ising-Modell ist ein Spezialfall des 8-Vertex-Modells, ebenso wie fast alle weiteren bekannten integrierbaren Modelle.

Die übliche Formulierung der Vertex-Modelle hängt entscheidend von der Struktur des Gitters ab, insbesondere ist das 6- bzw. 8-Vertex-Modell auf einem regulären, quadratischen Gitter definiert. Die Freiheitsgrade sind den gerichteten Linien zugeordnet und nehmen die Werte  $\pm 1$  an:

$$\sigma_{\langle i,j \rangle} = -\sigma_{\langle j,i \rangle} \in \{\pm 1\} \quad .$$

Üblicherweise interpretiert man  $\sigma_{\langle i,j \rangle}$  als einen gerichteten Pfeil auf der Gitterlinie  $\langle i,j \rangle$ , und zwar zeigt er in die Richtung, für welche  $\sigma$  positiv ist. Das Gewicht einer Konfiguration hängt davon ab, in welcher Form die Pfeile an einem Gitterpunkt (Vertex) zusammenkommen. Ganz allgemein kann es an einem Vertex  $2^4 = 16$  verschiedene Kombinationen von Pfeil-Richtungen geben. Das *8-Vertex-Modell* ist dadurch definiert, dass man nur folgende 8 Möglichkeiten von Anordnungen an einem Vertex zulässt, die dadurch ausgezeichnet sind, dass die Gesamtzahl der ein- bzw. auslaufenden Pfeile gerade ist:



Jeder dieser Kombinationen an einem Vertex  $i$  kann man ein Gewicht

$$\omega_\alpha[\{\sigma_{\langle i,j \rangle}\}] = e^{-\frac{\epsilon_\alpha}{kT}} \quad \alpha = 1, \dots, 8 \quad (8.3.16)$$

zuordnen, und die Zustandssumme des Modells ist dann gegeben durch

$$Z = \sum_{\{\sigma_{\langle i,j \rangle} = \pm 1\}} \prod_{i \in P} \omega_{\alpha_i} = \sum_C e^{-(n_1 \epsilon_1 + \dots + n_8 \epsilon_8)/kT} \quad . \quad (8.3.17)$$

Dabei ist  $n_\alpha$  die Anzahl der lokalen Anordnungen vom Typ  $\alpha$  in einer erlaubten Konfiguration  $C$ .

Da Konfiguration 7 und 8 die einzigen „Senken“ bzw. „Quellen“ für einen durch die Pfeile angegebenen Fluss darstellen, muss auf jedem geschlossenen Gitter gelten  $n_7 = n_8$ . Für periodische Randbedingungen in horizontaler Richtung muss zusätzlich  $n_5 = n_6$  gelten, da die Anzahl von „Senken“ und „Quellen“ auch in der horizontalen Richtung des Gitters gleich sein müssen. Da somit nur die Kombinationen  $\epsilon_5 + \epsilon_6$  bzw.  $\epsilon_7 + \epsilon_8$  für das Gewicht in einer erlaubten Konfiguration auftreten, kann man ohne Einschränkung der Allgemeinheit die Wahl treffen:

$$\omega_5 = \omega_6 \quad \text{und} \quad \omega_7 = \omega_8 \quad . \quad (8.3.18)$$

Ein interessanter Spezialfall ergibt sich, wenn außerdem noch

$$\omega_1 = \omega_2 \quad \text{und} \quad \omega_3 = \omega_4 \quad (8.3.19)$$

gegeben ist. In diesem Fall bleibt das Gewicht einer Konfiguration bei einer globalen Richtungsänderung aller Pfeile unverändert. Es ist dieser Spezialfall, das sogenannte *symmetrische 8-Vertex-Modell*, für den Baxter die freie Energie berechnet hat. Setzt man  $\omega_7 = \omega_8 = 0$  — d.h. verbietet Konfigurationen, bei welchem nicht an jedem Vertex die Anzahl der einlaufenden und auslaufenden Pfeile gleich ist — so erhält man das sogenannte *6-Vertex-Modell*, welches schon 1967 von E.H. Lieb gelöst wurde.

Die physikalische Motivation für die Vertex-Modelle stammt aus der Theorie der Kristalle mit Wasserstoff-Bindungen. Das bekannteste Beispiel ist Eis, wobei die Sauerstoff-Atome ein Gitter mit Koordinationszahl 4 bilden, zwischen je zwei Sauerstoff-Atomen befindet sich ein Wasserstoff-Ion. Diese Ionen sind meist näher an einem ihrer beiden Nachbaratome. Es entsteht so ein elektrischer Dipol zwischen zwei Sauerstoff-Atomen, der durch eine Richtung gekennzeichnet werden kann. Von Slater (1941) stammt der Vorschlag, dass die vier Ionen um ein Sauerstoff-Atom die sogenannte „Eis-Regel“ erfüllen sollen: Zwei Ionen befinden sich nahe an einem Atom, die beiden anderen sind entfernter. Die Eis-Regel bedeutet lokale elektrische Neutralität. In diesem Fall sind gerade die 6 Kombinationen des 6-Vertex-Modells erlaubt, daher nennt man die 6-Vertex-Modelle auch manchmal „ice-type models“.

Zwei bekannte Spezialfälle des 6-Vertex-Modells sind:

- Das Eis-Modell:

In diesem Fall gibt die Eis-Regel die einzige Einschränkung für eine Konfiguration, die verbleibenden Gewichte sind gleich:

$$\omega_1 = \dots = \omega_6 = 1 \quad \omega_7 = \omega_8 = 0 \quad .$$

- Das F Modell:

Rys schlug 1963 ein Modell für anti-ferroelektrische Systeme vor mit Gewichten:

$$\omega_1 = \dots = \omega_4 < 1 \quad \omega_5 = \omega_6 = 1 \quad \omega_7 = \omega_8 = 0 \quad . \quad (8.3.20)$$

Der Zustand minimaler Energie dieses Modells ist durch Konfigurationen gegeben, bei welchem nur die Anordnungen 5 und 6 auftreten. Man erkennt, dass in diesem Fall die Richtungen der elektrischen Dipole entlang vertikaler bzw. horizontaler Linien im Gitter alternieren.

## 8.4 Der Transfermatrixformalismus

Der Transfermatrixformalismus erlaubt es, das Problem der Summation über alle Konfigurationen, wie es in der Zustandssumme auftritt, auf ein algebraisches Problem zu übertragen, nämlich die Berechnung der Eigenwerte einer Matrix. Zur Bestimmung der freien Energie im thermodynamischen Limes wird sogar nur der höchste Eigenwert dieser Matrix benötigt. Das 2-dimensionale Ising-Modell wurde ursprünglich von Onsager in dieser Form gelöst. Außerdem zeigt der Transfermatrixformalismus einen Zusammenhang zwischen Quantensystemen in  $(d - 1)$ -Dimensionen und Gittermodellen in  $d$  Dimensionen. Wir werden durch die Wahl der Notation diesen Zusammenhang verdeutlichen.

### 8.4.1 Der Operatorformalismus zu einer Gittertheorie

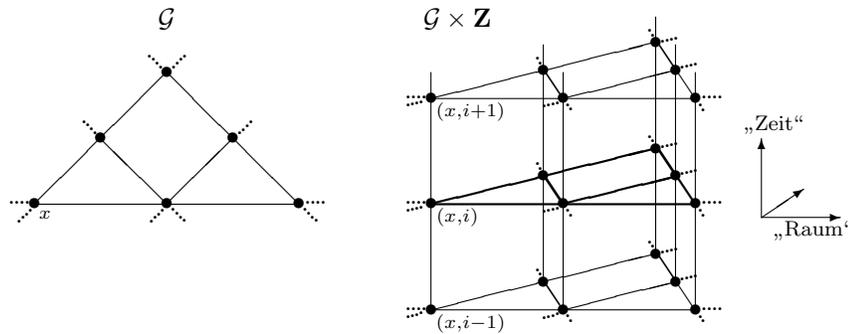


Abb. 8.2: Gitter des Typs  $\mathcal{G} \times \mathbf{Z}$  mit einer ausgezeichneten „Zeit“-Richtung.

Der Transfermatrixformalismus ist allgemein anwendbar auf Gitter des Typs  $\mathcal{G} \times \mathbf{Z}$ , wobei  $\mathcal{G}$  ein beliebiger Graph ist.<sup>2</sup> Die durch  $\mathbf{Z}$  durchnummerierte Koordinate heißt manchmal „Zeit“-Richtung, der Teil  $\mathcal{G}$  „räumliches“ Gitter (siehe Abb. 8.2). Sei  $x$  eine Durchnummerierung der Punkte von  $\mathcal{G}$ , so kennzeichnet  $(x, i)$  ( $i \in \mathbf{Z}$ ) einen Punkt im Gitter. Der Einfachheit halber seien im Folgenden die lokalen Freiheitsgrade auf den Gitterpunkten definiert.

Wir konstruieren zunächst den „Hilbertraum“ über den Konfigurationen auf dem räumlichen Gitter: Sei  $\mathcal{H}_x$  der komplexe Vektorraum über den lokalen Freiheitsgraden am Punkte  $x$ , d.h. für jedes  $x$  ist

$$\mathcal{H}_x \simeq \{ \psi \mid \psi : S \rightarrow \mathbb{C} \} .$$

Handelt es sich z.B. lokal um Spin-Zustände ( $s_x = \pm 1$ ), so ist  $\mathcal{H}_x$  der 2-dimensionale komplexe Vektorraum. Für ein reelles Feld ist  $\mathcal{H}_x$  der Vektorraum der quadratintegriblen Funktionen über der reellen Achse.

<sup>2</sup>Ein Graph ist eine Menge von Punkten und eine Menge von Linien, die jeweils zwei Punkte als benachbart kennzeichnen.

Eine ausgezeichnete Basis in  $\mathcal{H}_x$  ist durch die Elemente von  $S = \{s\}$ , d.h. die möglichen lokalen Zustände, gegeben:

$$|s\rangle \simeq \psi_s : S \rightarrow \mathbb{C} \quad \text{mit} \quad \psi_s(s') = \begin{cases} 1 & s = s' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (8.4.1)$$

Wir erhalten ein Skalarprodukt auf  $\mathcal{H}_x$ , indem wir diese Basis als orthonormal ansetzen:

$$\langle s|s'\rangle = \delta_{ss'} .$$

Für kontinuierliche Konfigurationsvariable sind diese Zustände nicht normierbar. Dieses Problem kann jedoch genau wie in der Quantenmechanik behandelt werden, sodass wir im Folgenden nicht darauf eingehen.

Wir definieren zu einem  $(d-1)$ -dimensionalen räumlichen Gitter einen Zustandsraum

$$\mathcal{H} = \bigotimes_{x \in \mathcal{G}} \mathcal{H}_x . \quad (8.4.2)$$

Dies ist gleichzeitig, ganz in Analogie zur Quantenmechanik, der Raum aller (komplexwertigen) Funktionen über den Konfigurationen auf  $\mathcal{G}$ . Das Skalarprodukt in  $\mathcal{H}$  ist das Produkt der Skalarprodukte in  $\mathcal{H}_x$ . Eine mögliche Basis in  $\mathcal{H}$  bilden die Zustände

$$|\{s(x)\}\rangle = \bigotimes_{x \in \mathcal{G}} |s(x)\rangle . \quad (8.4.3)$$

Im diskreten Fall sind das die charakteristischen Funktionen zu einer Konfiguration  $\{s(x)\}$ . In Anlehnung an die „Ortsraumbasis“ in der Quantenmechanik könnte man diese Basis die „Konfigurationsraumbasis“ nennen.

In der Konfigurationsraumbasis können wir in  $\mathcal{H}$  einen ausgezeichneten Satz von Operatoren definieren: Operatoren  $S(x)$ , die in dieser Basis diagonal sind, und Operatoren  $P(x)$ , die die Basis verschieben:

$$S(x)|s\rangle = s(x)|s\rangle \quad , \quad P(x)|\dots, s(x), \dots\rangle = |\dots, s^\delta(x), \dots\rangle . \quad (8.4.4)$$

Die Notation ist im Allgemeinen nur symbolisch:  $P$  verändert den Zustand zu einer Konfiguration in bestimmter Weise. Das kann bei reellen Feldern die Addition einer Konstanten sein ( $s^\delta \simeq s + \delta$ ), das kann aber auch (z.B. bei Gruppen) in der Multiplikation mit einem Gruppenelement bestehen ( $g^\delta = U(\delta)g$ ). Ebenso ist  $S(x)$  ein Operator für die Koordinaten einer Konfiguration, nicht für die Konfiguration selber. Jeder Operator auf  $\mathcal{H}$ , insbesondere auch die Transfermatrix, lässt sich durch die Operatoren  $S(x)$  und  $P(x)$  ausdrücken.

Im Ising-Modell sind z.B. in der Basis

$$|+\rangle \simeq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |-\rangle \simeq \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.4.5)$$

die Matrizen  $S$  und  $P$  durch

$$S = \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad P = \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.4.6)$$

gegeben.

### 8.4.2 Die Transfermatrix

Entsprechend der Aufspaltung des Gitters in ein räumliches Hypergitter und eine Zeitrichtung spalten wir auch die Energie auf; dabei wird vorausgesetzt, dass es nur Wechselwirkungsterme zwischen nächsten Nachbarn gibt:

$$\begin{aligned} \sum_{\langle(x,i),(x',i')\rangle} E[s(x,i), s(x',i')] &= \quad (8.4.7) \\ &= \sum_i \sum_x E[s(x,i), s(x,i+1)] + \sum_i \sum_{\langle x,x'\rangle} E[s(x,i), s(x',i)] . \end{aligned}$$

Wir definieren nun die *Transfermatrix*  $T$  als linearen Operator auf  $\mathcal{H}$  durch seine Matrixelemente in der Konfigurationsraumbasis:

$$\begin{aligned} T_{s,s'} &\equiv \langle s|T|s'\rangle \quad (8.4.8) \\ &= e^{-\beta \sum_x E[s(x), s'(x)]} e^{-\frac{1}{2}\beta \sum_{\langle x,x'\rangle} \{E[s(x), s(x')] + E[s'(x), s'(x')]\}} . \end{aligned}$$

Die so definierte Transfermatrix ist offensichtlich reell und symmetrisch, d.h. ihre Eigenwerte sind reell.

Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, dass der höchste Eigenwert von  $T$  positiv und nicht entartet ist. Im Allgemeinen sind die Eigenwerte von  $T$  nicht notwendigerweise positiv. Da  $T$  symmetrisch ist, sind jedoch die Eigenwerte von  $T^2$  immer positiv, sodass

$$T^2 = \exp(-2H)$$

eine hermitesche Matrix  $H$  definiert, die als Hamilton-Operator der Gittertheorie aufgefasst werden kann.

Für die Zustandssumme auf einem periodischen Raum-Zeit-Gitter, welches in Zeit-Richtung die Länge  $L$  hat, gilt offensichtlich

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s(x,i)\}} e^{-\beta \sum_{\langle(x,i),(x',i')\rangle} E(s(x,i), s(x',i'))} \\ &= \sum_{s_1(x), s_2(x), \dots, s_L(x)} T_{s_1 s_2} T_{s_2 s_3} \dots T_{s_L s_1} \\ &= \text{Sp } T^L = \sum_n \lambda_n^L , \quad (8.4.9) \end{aligned}$$

wobei  $\lambda_n$  die Eigenwerte von  $T$  sind. Die Definition der Spur bzw. der Matrixmultiplikation für  $T$  führt also zur Summation über alle Konfigurationen.

Auch Erwartungswerte lassen sich im Operatorformalismus ausdrücken, z.B.

$$\langle s(x,i) s(x',i') \rangle = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\text{Sp } S(x') T^{i'-i} S(x) T^{L-(i'-i)}}{\text{Sp } T^L} . \quad (8.4.10)$$

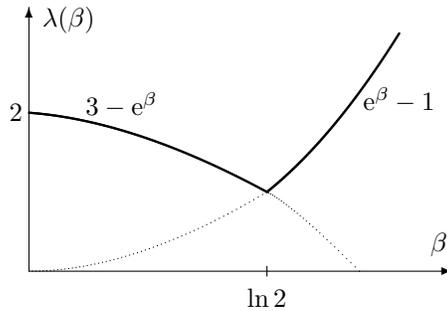
### 8.4.3 Die freie Energie im Transfermatrixformalismus

Seien  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \dots \geq \lambda_M$  die Eigenwerte der Transfermatrix. Dann gilt für die Zustandssumme bzw. die mittlere freie Energie  $F$  auf einem räumlichen Gitter

$$Z = \sum_{i=1}^M \lambda_i^L = \lambda_1^L \left( 1 + \sum_{i \neq 1}^M \left( \frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^L \right)$$

$$-\beta F = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \left[ L \ln \lambda_1 + \ln \left( 1 + \sum_{i \neq 1}^M \left( \frac{\lambda_i}{\lambda_1} \right)^L \right) \right] \approx \ln \lambda_1(\beta) . \quad (8.4.11)$$

Hierbei wurde vorausgesetzt, dass  $\lambda_i/\lambda_1 < 1$ , sodass die Korrekturterme für  $L \rightarrow \infty$  zu vernachlässigen sind.



**Abb. 8.3:** Niveauüberkreuzung der beiden Eigenwerte  $\lambda_{(1/2)} = 1 \pm (e^\beta - 2)$ . Der höchste Eigenwert  $\lambda_{\max}(\beta)$  ist bei  $\beta = \ln 2$  nicht-analytisch.

Eine Nicht-Analytizität der freien Energie, d.h. ein Phasenübergang, kann nur dann auftreten, wenn die zwei höchsten Eigenwerte entarten, z.B. bei einer Niveauüberkreuzung („level-crossing“). Wir wollen dazu ein einfaches Beispiel geben:

Sei

$$T = \begin{pmatrix} 1 & e^\beta - 2 \\ e^\beta - 2 & 1 \end{pmatrix} ,$$

dann ist

$$\lambda_{1/2} = 1 \pm (e^\beta - 2) .$$

Der größte Eigenwert, d.h. die „freie Energie“, ist somit

$$\lambda_{\max} = \begin{cases} e^\beta - 1 & \text{für } \beta \geq \ln 2 \\ 3 - e^\beta & \text{für } \beta < \ln 2 \end{cases} .$$

Offensichtlich hat  $\lambda_{\max}$  bzw.  $F$  eine Knickstelle bei  $\beta = \ln 2$ .

Es scheint zunächst keinen Grund zu geben, warum dieser Fall für eine Transfermatrix zu einem 1-dimensionalen statistischen System nicht auftritt. Das folgende Theorem von Frobenius und Perron garantiert jedoch, dass für Systeme mit endlich vielen Freiheitsgraden in einer Hyperebene dies nicht geschehen kann. Der Grund ist, dass für  $\beta < \infty$  ( $T \neq 0$ ) die Matrixelemente der Transfermatrix positiv sind.

**SATZ VON FROBENIUS UND PERRON:** Sei  $A$  eine positive  $(N \times N)$ -Matrix (d.h.  $A_{ij} > 0$  für alle  $i, j$ ). Dann gilt:

1.  $A$  hat einen reellen, positiven Eigenwert  $\lambda_{\max}$ . Dieser Eigenwert ist nicht entartet, und für alle anderen Eigenwerte gilt  $|\lambda| < \lambda_{\max}$ .
2. Es gibt einen Eigenvektor  $(x^1, \dots, x^N)$  zu  $\lambda_{\max}$  mit  $x^i > 0$ .

Der Satz gilt ganz allgemein für eine positive Matrix. Der Beweis soll hier jedoch nur für eine symmetrische Matrix skizziert werden. Diese Annahme vereinfacht den Beweis erheblich und ist für Transfermatrizen auch keine Einschränkung des allgemeinen Falls.

**BEWEIS:** Sei  $y$  irgendein Vektor und  $x$  der zugehörige Vektor mit Komponenten  $x^i = |y^i|$ . Dann gilt

$$(y, Ay) = \sum_{ij} A_{ij} y^i y^j \leq \sum_{ij} A_{ij} x^i x^j = (x, Ax) \quad . \quad (8.4.12)$$

Daraus folgt, dass

$$\lambda_{\max} = \max_{|x|=1} (x, Ax) \quad (8.4.13)$$

für  $x$  mit  $x^i > 0$  angenommen wird. Der Fall  $x^i = 0$  kann ausgeschlossen werden, indem man sich überzeugt, dass ein neuer Vektor mit  $x^i = \epsilon$  obigen Ausdruck linear in  $\epsilon$  vergrößert, die Norm jedoch nur quadratisch verändert. Gl. (8.4.13) bestimmt den maximalen Eigenwert  $\lambda_{\max}$  sowie den zugehörigen Eigenvektor. Dieser Eigenwert ist nicht entartet, da (8.4.12) zu einer echten Ungleichung wird, falls  $x \neq \pm y$ .  $\square$

Wir haben bei diesem Theorem eine endliche Matrix vorausgesetzt, d.h. es gilt z.B. für Spinsysteme auf endlichem räumlichen Gitter. Hat man lokal kontinuierliche Variable, so lässt sich das Theorem mit ähnlicher Beweisidee verallgemeinern, vorausgesetzt es gilt

$$\langle s' | T | s \rangle \leq C < \infty \quad \text{und} \quad \langle s' | T | s \rangle \geq \epsilon > 0 \quad \forall s, s' \quad .$$

Gerade diese zweite Bedingung ist jedoch für unendliche Systeme nicht mehr erfüllt. Schon beim Ising-Modell ist die Energie für ein unendliches räumliches Gitter nicht mehr beschränkt, und damit sind die Elemente der Transfermatrix nicht mehr positiv.

#### 8.4.4 Korrelationsfunktionen im Transfermatrixformalismus

Wir wollen nun im Rahmen des Transfermatrixformalismus untersuchen, unter welchen Umständen Korrelationsfunktionen langreichweitig werden können, und warum dies im Allgemeinen bei Phasenübergängen aufgeschieht.

Dazu betrachten wir zunächst den Fall, dass zwischen dem maximalen Eigenwert der Transfermatrix und dem folgenden Eigenwert eine nicht-verschwindende Differenz ist. Man spricht in diesem Fall auch oft von einer *Energielücke*, *Massenlücke*, oder auch von einem *Massengap* (vgl. die Diskussion zu Quasiteilchen, Abschnitt 6.1).

Wir betrachten ein Matricelement der Form  $(a, T^l b)$  und entwickeln die Vektoren  $a$  und  $b$  nach (normierten) Eigenvektoren  $\chi_i$  der Transfermatrix:

$$\begin{aligned} (a, T^l b) &= \sum_{i,j} \alpha_i \beta_j (\chi_i, T^l \chi_j) = \sum_i \alpha_i \beta_i \lambda_i^l \\ &= \lambda_1^l \left( \alpha_1 \beta_1 + \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^l \alpha_2 \beta_2 + \dots \right) . \end{aligned} \quad (8.4.14)$$

Für große Werte von  $l$  werden Korrelationen zwischen  $a$  und  $b$  — z.B. über ihre relative Richtung — exponentiell unterdrückt. Dies bedeutet auch, dass die Wahl von Randbedingungen sich nur „exponentiell“ tief in das Innere des Gitters bemerkbar macht. Setzt man eine entsprechende Entwicklung in Erwartungswerte der Form (8.4.10) ein, so folgt für große Werte von  $l$

$$\langle s(0) s(l) \rangle = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\text{Sp } S T^l S T^{L-l}}{\text{Sp } T^L} \rightarrow c_0 + c_1 \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^l + \dots \quad (8.4.15)$$

Dies ist das typische Verhalten für Korrelationsfunktionen mit kurzreichweisigem Verhalten.

Sind andererseits die zwei tiefsten Eigenwerte entartet, so gilt statt (8.4.14)

$$(a, T^l b) = \lambda_1^l (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 \dots) \quad .$$

Gewisse „Informationen“ über die relative Lage von  $a$  und  $b$  werden nun also über beliebig große Abstände  $l$  übertragen. Insbesondere spielen Randbedingungen nun eine Rolle. Zu den typischen Potenzgesetzen in Erwartungswerten der Form (8.4.10) kommt es allerdings nur, wenn der höchste Eigenwert zu einem Kontinuum des Spektrums von  $T$  gehört. Die Entartung des maximalen Eigenwerts bei nicht-kontinuierlichem Spektrum tritt typischerweise bei Systemen mit spontaner Symmetriebrechung auf, z.B. beim Ising-Modell für tiefe Temperaturen. Hier spielen die Randbedingungen eine wesentliche Rolle z.B. für die sich einstellende Magnetisierung.

## 8.5 Das 1-dimensionale Ising-Modell

Während die Zustandssumme des 2-dimensionalen Ising-Modells nur für  $B = 0$  exakt berechnet werden kann – in mehr als 2 Dimensionen sind keine exakten Lösungen bekannt – lässt sich das 1-dimensionale Modell in allgemeiner Form lösen. Wir wollen hier zwei verschiedene Verfahren angeben, die beide zu einer Lösung des 2-dimensionalen Ising-Modells verallgemeinert werden können. Die Lösung mit Hilfe der Transfermatrix wurde ursprünglich von Onsager gefunden. Die Lösung durch Summation über Wege werden wir im Abschnitt über das 2-dimensionale Ising-Modell (8.6.4) skizzieren.

### 8.5.1 Lösung im Transfermatrixformalismus

Die Zustandssumme des 1-dimensionalen Ising-Modells mit äußerem Magnetfeld ist:

$$Z(\beta) = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{\beta\kappa \sum_{i=1}^L s_i s_{i+1} + \beta B \sum_{i=1}^L s_i} . \quad (8.5.1)$$

Wir wählen periodische Randbedingungen, d.h.  $s_{L+1} \equiv s_1$ . Ein „raumartiges“ Gitter besteht im 1-dimensionalen Fall nur aus einem Punkt. Der Hilbertraum über den „räumlichen Konfigurationen“ ist ein zweidimensionaler Vektorraum mit der Basis (8.4.5).

Damit folgt für die zugehörige Transfermatrix:

$$\langle s|T|s' \rangle = e^{\beta\kappa s s' + \frac{\beta B}{2}(s + s')} \quad (8.5.2)$$

bzw.

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(\kappa + B)} & e^{-\beta\kappa} \\ e^{-\beta\kappa} & e^{\beta(\kappa - B)} \end{pmatrix} . \quad (8.5.3)$$

Die Eigenwerte dieser Matrix sind

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta\kappa} \cosh \beta B \pm \sqrt{e^{2\beta\kappa} \cosh^2 \beta B - 2 \sinh 2\beta\kappa} . \quad (8.5.4)$$

Offensichtlich ist  $\lambda_{\max} = \lambda_+$ .

Für den Spezialfall  $B = 0$  ist  $\lambda_{\max} = 2 \cosh \beta\kappa$ , und

$$Z = (2 \cosh \beta)^L + (2 \sinh \beta)^L \quad \text{bzw.} \quad F_{\infty} = -\frac{1}{\beta} \ln(2 \cosh \beta) . \quad (8.5.5)$$

### 8.5.2 Lösung durch Summation über Wege

Das folgende Verfahren scheint zunächst komplizierter als die oben beschriebene Methode, hat aber den Vorteil, dass man den Transfermatrixformalismus vermeidet. Außerdem werden wir im nächsten Abschnitt sehen, dass die Darstellung der Zustandssumme als „Summation über Wege“ eine direkte Verallgemeinerung in beliebig vielen Dimensionen hat. Wir beschränken uns auf den Fall  $B = 0$ .

Da das Produkt  $s_i s_{i+1}$  nur zwei mögliche Werte annehmen kann, gilt:

$$e^{\beta s_i s_{i+1}} = \cosh \beta + s_i s_{i+1} \sinh \beta = \begin{cases} e^{\beta} & \text{falls } s_i s_{i+1} = 1 \\ e^{-\beta} & \text{falls } s_i s_{i+1} = -1 \end{cases} . \quad (8.5.6)$$

Die Zustandssumme (8.5.1) lässt sich somit umformen zu

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \prod_i (\cosh \beta + s_i s_{i+1} \sinh \beta) \\ &= (\cosh \beta)^L \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \prod_i (1 + s_i s_{i+1} \tanh \beta) \\ &= (\cosh \beta)^L \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \left( 1 + \tanh \beta \sum_i (s_i s_{i+1}) + \right. \\ &\quad \left. + (\tanh \beta)^2 \sum_{i \neq j} (s_i s_{i+1})(s_j s_{j+1}) + \dots \right) . \end{aligned}$$

Für die einzelnen Terme in dieser Entwicklung wollen wir eine einfache graphische Darstellung einführen: Jedes Paar  $(s_i s_{i+1})$  wird durch eine Linie repräsentiert, die die Gitterpunkte  $i$  und  $i+1$  verbindet. Der erste Term in der Entwicklung entspricht dann einem Graphen mit  $N$  Punkten ohne Verbindungslinien. Der zweite Term der Entwicklung enthält nur Graphen, bei welchen genau ein Paar von Punkten durch Linien verbunden ist. Der dritte Term wird durch Graphen repräsentiert, bei denen zwei Linien zu verschiedenen Punktepaaren existieren usw.. Es ist jeweils über alle Kombinationsmöglichkeiten zu summieren. Der letzte Term in der Entwicklung besteht wiederum nur aus einem einzigen Graphen, bei dem sämtliche Linien eingezeichnet sind.

Aus den Identitäten

$$\sum_{s_i = \pm 1} 1 = \sum_{s_i = \pm 1} s_i^2 = 2 \quad \text{und} \quad \sum_{s_i = \pm 1} s_i = 0$$

folgt, dass nur solche Terme zur Summation über  $\{s_i = \pm 1\}$  beitragen, bei denen entweder  $s_i$  für jedes  $i$  gar nicht auftritt, oder aber als Quadrat. Betrachtet man nun die einzelnen Terme in der graphischen Darstellung, so stellt man fest, dass überhaupt nur zwei Terme einen nicht-verschwindenden Beitrag liefern, nämlich der erste (ohne Linien) und der letzte (alle Linien vorhanden). Somit folgt

$$Z = (\cosh \beta)^L \sum_{\{s_i = \pm 1\}} (1 + (\tanh \beta)^L) = (2 \cosh \beta)^L (1 + (\tanh \beta)^L) .$$

Dieses Ergebnis stimmt mit (8.5.5) überein. Die rechte Seite lässt sich bis auf einen Faktor so deuten, dass über alle geschlossenen Wege auf dem Gitter, bei denen keine Linie doppelt belegt ist, summiert wird, und jeder Weg mit einem Faktor  $(\tanh \beta)^l$  ( $l \equiv$  Länge des Weges) zu gewichten ist. Hier gibt es nur zwei Fälle: einen Weg der Länge 0 und einen Weg der Länge  $L$ , der sich einmal um das Gitter windet. Im thermodynamischen Limes tragen nur Wege bei, die sich nicht um das Gitter winden.

### 8.5.3 Der 1–dimensionale Anti–Ferromagnet

Im Ising–Modell werden Konfigurationen energetisch begünstigt, bei denen benachbarte Spins parallel sind. Es lassen sich jedoch auch Systeme denken, bei welchen anti–parallele Spins energetisch günstiger sind. Solche Systeme nennt man „Anti–Ferromagneten“. Im Ising–Modell kann man diese Systeme auch dadurch realisieren, dass man negative Temperaturen ( $\beta < 0$ ) betrachtet. Man beachte dabei, dass für Systeme mit endlich vielen lokalen Freiheitsgraden negative Temperaturen – d.h. Abnahme der Entropie bei Zunahme der Energie – möglich sind.

Für das 1–dimensionale anti–ferromagnetische Ising–Modell ( $B = 0$ ) sind die Eigenwerte der Transfermatrix:

$$\lambda_{\max} = 2 \cosh \beta \quad \lambda_{\min} = -2 \sinh \beta . \quad (8.5.7)$$

Dies ist ein Beispiel für ein System, bei welchem die Eigenwerte der Transfermatrix nicht positiv sind. Die freie Energie, durch den maximalen Eigenwert bestimmt, ist davon nicht betroffen. Allerdings folgt für die Korrelationsfunktion:

$$G(l) := \langle s_i s_{i+l} \rangle = (-1)^l (\tanh \beta)^l . \quad (8.5.8)$$

Die 2–Punkt–Funktion  $G(l)$  ist also nicht mehr positiv, sondern im Vorzeichen alternierend.

## 8.6 Das 2–dimensionale Ising–Modell

Das Modell wird zum ersten Mal 1920 in einer Arbeit von Lenz erwähnt, genauer untersucht hat es aber E. Ising 1925 in seiner Doktorarbeit. 1936 gelang Peierls ein Beweis für die Existenz einer Phase mit spontaner Magnetisierung und 1941 konnten Kramers und Wannier die Phasenübergangstemperatur für das 2–dimensionale Modell ohne Magnetfeld exakt berechnen. 1944 fand Onsager die erste Lösung des 2–dimensionalen Ising–Modells mit algebraischen Methoden. Heute sind viele Lösungsmethoden für das 2–dimensionale Ising–Modell bekannt. Seine besondere Bedeutung erlangt es nicht zuletzt dadurch, dass Näherungsverfahren oder numerische Methoden, wie z.B. Simulationen auf dem Computer, durch Vergleich mit der exakten Lösung getestet werden können.

In diesem Abschnitt sollen im Wesentlichen vier Aspekte des 2–dimensionalen Ising–Modells ohne Magnetfeld diskutiert werden: 1. Die Hoch– und Tieftemperaturentwicklung zur näherungsweise Bestimmung der freien Energie; 2. der Beweis für die Existenz eines Phasenübergangs; 3. die Methode von Kramers und Wannier zur Bestimmung des Phasenübergangs; 4. schließlich die Methode von Feynman zur Berechnung der freien Energie mit Hilfe einer geschickten Summation über Wege auf einem quadratischen Gitter.

### 8.6.1 Die Hoch– und Tieftemperaturentwicklung

Wie bei der Diskussion des 1–dimensionalen Ising–Modells (Abschnitt 8.5.2) benutzen wir die Relation

$$e^{\beta s_i s_j} = \cosh \beta + s_i s_j \sinh \beta = \cosh \beta (1 + s_i s_j \tanh \beta)$$

zu einer Umformung der Zustandssumme:

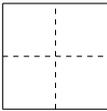
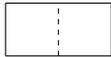
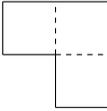
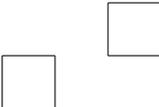
$$Z = (\cosh \beta)^{2L^2} \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \prod_{\langle i, j \rangle} (1 + s_i s_j \tanh \beta) . \quad (8.6.1)$$

( $2L^2$  ist die Anzahl der Gitterlinien auf einem quadratischen  $L \times L$ -Gitter.) Entwickelt man das Produkt so lässt sich wiederum jeder Term graphisch darstellen: Für jedes Paar benachbarter Spins ( $s_i s_j$ ) wird die entsprechende Gitterlinie markiert. Bei der Summation über alle Spin-Orientierungen tragen nur solche Graphen bei, die geschlossenen Wegen entsprechen. Genauer sollte man von „Polygonzügen“ sprechen, da jede Linie nur einmal besetzt werden kann, und es nicht auf die Orientierung ankommt, in der ein Weg durchlaufen wird. Umgekehrt kann jeder geschlossene Polygonzug auch als Beitrag in dieser Summe interpretiert werden. Das Gewicht für einen Polygonzug der Länge  $l$  ist  $(\tanh \beta)^l$ . Wir erhalten somit

$$Z = (\cosh \beta)^{2L^2} \sum_{\text{Polygone}} (\tanh \beta)^l = (2 \cosh^2 \beta)^{L^2} \sum_l P(l) (\tanh \beta)^l . \quad (8.6.2)$$

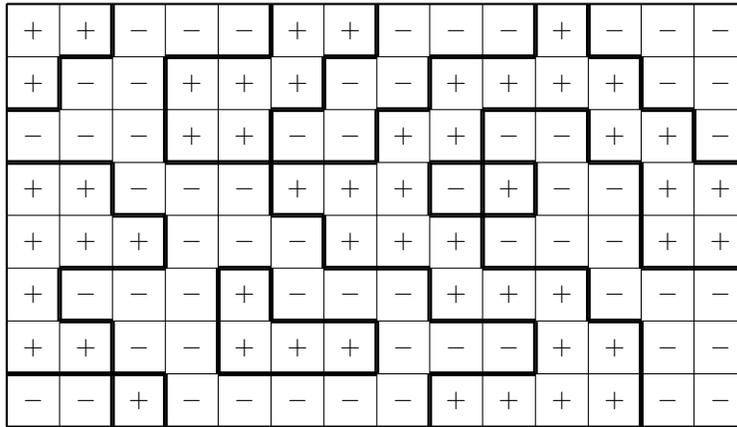
$P(l)$  ist die Anzahl geschlossener Polygonzüge der Länge  $l$ . Diese Darstellung der Zustandssumme des Ising-Modells als Summation über geschlossene Polygonzüge gilt für beliebige Dimensionen. Sie gilt sogar für Formulierungen des Ising-Modells auf beliebigen Graphen.

Eine Entwicklung der Zustandssumme nach Potenzen von  $\tanh \beta$  entspricht einer Hochtemperaturentwicklung. Die einfachsten geschlossenen Polygonzüge mit  $l \leq 8$  zusammen mit ihren Multiplizitäten (für  $L$  genügend groß, hier  $L \geq 4$ ) sind:

Länge	Anzahl	Gestalt	Länge	Anzahl	Gestalt
0	1		8	$L^2$	
4	$L^2$		$2 L^2$		
6	$2L^2$		$4 L^2$		
			$\frac{L^2(L^2 - 5)}{2}$		

Damit sind die ersten Terme der Zustandssumme, bzw. der freien Energie in der Hochtemperaturentwicklung ( $\tau = \tanh \beta$ ):

$$\begin{aligned}
 Z &= (2 \cosh^2 \beta)^{L^2} \left( 1 + L^2 \tau^4 + 2L^2 \tau^6 + L^2 \left( 7 + \frac{1}{2}(L^2 - 5) \right) \tau^8 + \dots \right) \\
 F_\infty &= - \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta L^2} \ln Z \\
 &= - \frac{1}{\beta} \left( \ln(2 \cosh^2 \beta) + \tau^4 + 2\tau^6 + \frac{9}{2} \tau^8 + \dots \right) . \tag{8.6.3}
 \end{aligned}$$



**Abb. 8.4:** Grenzlinien zwischen Bereichen gleichgerichteter Spins auf dem dualen Gitter.

Der nächste Schritt soll die Ableitung einer Tieftemperaturentwicklung ( $\beta \rightarrow \infty$ ) sein. Dazu ziehen wir einen konfigurationsunabhängigen Faktor vor die Zustandssumme

$$Z = e^{2\beta L^2} \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{\beta \sum_{\langle i,j \rangle} (s_i s_j - 1)} . \tag{8.6.4}$$

Das Gewicht einer Konfiguration wird nun bestimmt durch die Anzahl der Gitterlinien, die zwei benachbarte Punkte mit entgegengesetzten Spin-Orientierungen verbinden: jede solche Linie trägt zum Gesamtgewicht einen Faktor  $e^{-2\beta}$  bei. Für die folgenden Überlegungen ist es zweckmäßig, das sogenannte *duale* Gitter zu betrachten: Bei diesem sind die Rollen von Plaketten und Vertices vertauscht, und zwei Vertices im dualen Gitter sind durch eine Linie verbunden, wenn die zugehörigen Plaketten im ursprünglichen Gitter benachbart sind. Die Spin-Variablen sind nun auf den Plaketten des dualen Gitters definiert, und wir können Grenzlinien zwischen Gebieten mit Spin +1 und Spin -1 markieren (siehe Abb. 8.4). Diese Grenzlinien sind dual zu den Linien, welche in der Zustandssumme den Faktor

$e^{-2\beta}$  beitragen. Jede Konfiguration von Spin-Orientierungen ergibt eine Konfiguration von Grenzlinien mit dem Gewicht  $e^{-2\beta l}$ , wobei  $l$  die Gesamtlänge der Grenzlinien in einer Konfiguration ist. Umgekehrt determiniert eine Konfiguration von Grenzlinien genau zwei Spinkonfigurationen, die sich durch ein globales Vorzeichen unterscheiden.

Grenzlinien haben dieselben charakterisierenden Eigenschaften wie Polygonzüge: Es ist keine Richtung ausgezeichnet, und jede Linie ist maximal einmal besetzt. Somit können wir für die Zustandssumme auch schreiben

$$Z = 2 e^{2\beta L^2} \sum_{\text{Polygone}} e^{-2\beta l} . \quad (8.6.5)$$

Wiederum findet man für das 2-dimensionale Ising-Modell eine Darstellung als Summation über Polygonzüge, allerdings mit einem Gewicht, welches für  $\beta \rightarrow \infty$  verschwindet, d.h. wir erhalten eine Tieftemperaturentwicklung. Die ersten Terme in dieser Entwicklung ergeben für die freie Energie

$$-\beta F_\infty = 2\beta + e^{-8\beta} + 2e^{-12\beta} + \frac{9}{2}e^{-16\beta} + \dots . \quad (8.6.6)$$

Diese Äquivalenz der Hoch- und Tieftemperaturentwicklung des 2-dimensionalen Ising-Modells auf einem quadratischen Gitter bezeichnet man auch als „Selbstdualität“. Für allgemeine 2-dimensionale Gitter erhält man eine Darstellung des Ising-Modells durch Summation über Polygonzüge auf dem dualen Gitter. In mehr als zwei Dimensionen führt obige Argumentation zu Summationen über geschlossene Hyperflächen der Kodimension Eins, in drei Dimensionen also zur Summation über geschlossene Flächen, bei denen jede Plakette nur maximal einmal belegt ist.

### 8.6.2 Beweis für die Existenz eines Phasenübergangs

Das Ising-Modell hat in zwei und mehr Dimensionen einen Phasenübergang, der eine Phase mit spontaner Magnetisierung von einer Phase ohne spontane Magnetisierung trennt. Als Ordnungsparameter scheint sich zunächst der Erwartungswert der Spin-Orientierung anzubieten, allerdings ergibt sich das Problem, dass der Boltzmann-Faktor invariant unter der Ersetzung  $s_i \rightarrow -s_i$  ist, und somit auf endlichen Gittern der Erwartungswert  $\langle s_i \rangle$  immer verschwindet.

Es gibt mehrere Methoden, dieses Problem zu umgehen. Eine Möglichkeit ist die Einführung eines Magnetfeldes im Boltzmann-Faktor. Dadurch bricht man die Invarianz explizit, kann jedoch im thermodynamischen Limes das Magnetfeld 0 setzen. Eine andere, geeignetere Möglichkeit, die Magnetisierung zu definieren, ist:

$$\mu := \lim_{r \rightarrow \infty} \lim_{L \rightarrow \infty} \langle s_i s_{i+r} \rangle . \quad (8.6.7)$$

Man bestimmt also die Korrelation zwischen zwei „unendlich“ weit voneinander entfernten Spins. Bei spontaner Magnetisierung ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie gleichgerichtet sind, größer als daß sie entgegengesetzt ausgerichtet sind, also ist  $\mu > 0$ . Bei verschwindender mittlerer Magnetisierung besteht keine Korrelation zwischen „unendlich“ weit voneinander entfernten Spins, also ist  $\mu = 0$ .

Für  $T = 0$  tragen zur Zustandssumme nur zwei Konfigurationen bei: alle Spins sind einheitlich  $+1$  bzw.  $-1$ . In beiden Fällen ist die Magnetisierung  $\mu = 1$ . Dies gilt aber auch für das 1-dimensionale Ising-Modell, ohne dass dort eine Phase mit spontaner Magnetisierung existiert, da für beliebig kleine Temperaturen  $T \neq 0$  die Magnetisierung verschwindet. Zu zeigen ist, dass es einen endlichen Temperaturbereich oberhalb von  $T = 0$  gibt, in welchem die Magnetisierung von 0 verschieden ist. Der folgende Beweis ist typisch für Abschätzungen dieser Art in der statistischen Mechanik.

Wir formen zunächst die Definition von  $\mu$  um:

$$\begin{aligned} \mu &= 2 \lim_{r \rightarrow \infty} \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{Z} \left( \sum_{\{s\}}^+ e^{\beta \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j} - \sum_{\{s\}}^- e^{\beta \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j} \right) \\ &= 2 \lim_{r \rightarrow \infty} \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{e^{2\beta L^2}}{Z} \left( \sum_{\text{Polygone}}^+ e^{-2\beta l} - \sum_{\text{Polygone}}^- e^{-2\beta l} \right) . \end{aligned}$$

Der Index  $+$  bzw.  $-$  an der Summe bedeutet, dass nur über Konfigurationen summiert wird, bei denen  $s_r = 1$  und  $s_0 = +1$  bzw.  $-1$  festgehalten wird. Der Faktor 2 berücksichtigt, dass die Konfigurationen mit  $s_r = -1$  nicht gesondert gezählt werden. Wir stellen uns vor, dass der Spin bei  $r \simeq$  „Unendlich“ auf  $+1$  festgehalten wird und fragen nach der Differenz der Beiträge der Konfigurationen, bei denen der Spin  $s_0 = 1$  bzw.  $-1$  ist.

Wir wollen nun die Beiträge der beiden Summen genauer untersuchen und zeigen, daß für genügend kleine Temperaturen (großes  $\beta$ ) die zweite Summe ( $s_0 = -1$ ) kleiner ist als die erste, und somit  $\mu > 0$ . Dazu benutzen wir die Formulierung der Zustandssummen als Summen über Bereichsgrenzen. Für den Beweis der Existenz einer Phase mit spontaner Magnetisierung interessiert nur eine grobe Abschätzung dieser Summe. Die entscheidende Beobachtung ist, dass wir für einen Beitrag zur zweiten Summe ( $s_0 = -1$ ) mindestens eine Bereichsgrenze um den Spin bei 0 ziehen müssen, während dies für gleichgerichtete Spins ( $s_0 = 1$ ) nicht notwendig ist.

Es gilt die folgende Ungleichung:

$$\sum_{\text{Polygone}}^+ e^{-2\beta l} - \sum_{\text{Polygone}}^- e^{-2\beta l} > \sum_{\text{Polygone}}^+ e^{-2\beta l} \left( 1 - 2 \sum_{\text{Polygon um 0}} e^{-2\beta l'} \right) . \quad (8.6.8)$$

Die Summation über „Polygon um 0“ bedeutet eine Summation über alle Polygonzüge, die den Punkt 0 umschließen, einfach zusammenhängend sind und keine Selbstüberschneidungen oder Berührungen haben. Es gibt also nur ein Gebiet mit  $s = -1$  Spins um den Punkt 0, außerhalb dieses Gebietes gilt  $s = +1$ .

In die Abschätzung (8.6.8) gehen zwei Beobachtungen ein: Jede Konfiguration aus der Summe über Bereichsgrenzen mit  $s_0 = -1$  lässt sich aus einer solchen mit  $s_0 = +1$  erhalten, indem man eine geeignete geschlossene Bereichsgrenze um 0 legt. Da es manchmal mehrere solche Möglichkeiten gibt, zählt man zu viele Konfigurationen zu  $s_0 = -1$ , was zu der Ungleichung führt. Außerdem lässt sich um eine  $s_0 = +1$  Konfiguration nicht jede beliebige Bereichsgrenze um die 0 hinzufügen,

was in obiger Ungleichung ebenfalls nur die rechte Seite verkleinert. Der Faktor 2 berücksichtigt, dass man die Bereichsgrenzen auch um den Punkt  $r$  hätte legen können.

Es bleibt zu zeigen, dass es einen Temperaturbereich für große  $\beta$  gibt, sodass

$$\frac{1}{2} > \sum_{\text{Polygon um } 0} e^{-2\beta l} \quad .$$

Dazu benutzen wir folgende Abschätzungen:

Eine feste Bereichsgrenze um 0 der Länge  $l$  hat maximal einen Flächeninhalt von  $(l/4)^2 = l^2/16$ . Halten wir die geometrische Form der Bereichsgrenze fest, so gibt es ihrem Flächeninhalt entsprechend viele Möglichkeiten, sie um den Punkt 0 zu legen. Die Anzahl der Formen von Bereichsgrenzen ist durch  $4 \cdot 3^{l-1}$  beschränkt, das ist gleich der Anzahl der Wege der Länge  $l$ , die bei 0 beginnen (4 mögliche Startrichtungen) und bei jedem weiteren Schritt nicht zurücklaufen dürfen (3 mögliche Richtungen bei jedem Schritt). Dies berücksichtigt nicht, dass Bereichsgrenzen geschlossene Wege sind, oder dass diese sich nicht selbst schneiden dürfen. Mit dieser sehr groben Abschätzung erhalten wir:

$$\frac{1}{2} > \sum_{l=4,6,8,\dots}^{\infty} \frac{l^2}{12} 3^l e^{-2\beta l} = \frac{x^2(4-3x+x^2)}{3(1-x)^3} \quad (x = 9e^{-4\beta}) \quad .$$

Man kann sich leicht überzeugen, dass diese Ungleichung in einem endlichen  $\beta$ -Bereich erfüllt ist. Damit ist bewiesen, dass es eine Phase mit spontaner Magnetisierung gibt.

Man erkennt auch den Unterschied zum 1-dimensionalen Ising-Modell. Dort kann man zwischen dem Punkt 0 und dem Punkt  $r$  genau  $r$  Umklappstellen zwischenfügen, deren relatives Gewicht immer  $e^{-2\beta}$  ist. Für jeden Wert von  $\beta$  wird aber  $r$  für  $r \rightarrow \infty$  immer größer als  $e^{-2\beta}$  (Ausnahme:  $\beta = \infty$  bzw.  $T = 0$ ). In zwei Dimensionen werden große Bereichsgrenzen um 0 durch Boltzmann-Faktoren unterdrückt, die von der Länge der Bereichsgrenze abhängen. Ähnliche Argumente sind auch in mehr als zwei Dimensionen anwendbar, d.h. das Ising-Modell besitzt immer eine Phase spontaner Magnetisierung für  $d \geq 2$ .

Zur Vervollständigung des Beweises für die Existenz eines Phasenübergangs im Ising-Modell ist noch zu zeigen, dass für genügend hohe Temperaturen die spontane Magnetisierung verschwindet. Die Hochtemperaturentwicklung für die Korrelationsfunktion zweier Spins

$$\langle s_i s_j \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{s\}} s_i s_j e^{-\beta E}$$

besteht im Zähler aus allen Polygonzügen, von denen einer die Punkte  $i$  und  $j$  verbindet, während alle anderen geschlossen sind. Aus jedem Term in der Entwicklung von  $Z$  erhält man einen in der Entwicklung des Zählers, indem man eine erlaubte Verbindung von  $i$  nach  $j$  hinzunimmt, gewichtet mit  $(\tanh \beta)^l$ , wobei  $l$  die Länge dieser Verbindung ist. „Erlaubt“ heißt, dass dieser Verbindungsweg die vorhandenen

Bereichsgrenzen nur so schneiden darf, dass an jedem Gitterpunkt nur zwei oder vier Linien zusammenkommen. Dies führt zu der Ungleichung

$$\langle s_i s_j \rangle < \sum_{\text{Wege } i \rightarrow j} (\tanh \beta)^l .$$

Wir benutzen wieder obige grobe Näherung, obwohl es für die Anzahl der Wege zwischen zwei Punkten bessere Abschätzungen gibt; dann folgt:

$$\sum_{\text{Wege } i \rightarrow j} (\tanh \beta)^l < \frac{4}{3} \sum_{l \geq |i-j|} (3 \tanh \beta)^l = \frac{4}{3} \frac{(3 \tanh \beta)^{|i-j|}}{1 - 3 \tanh \beta} .$$

( $|i - j|$  ist die minimale Länge eines Verbindungsweges von  $i$  nach  $j$ .) Für genügend kleine Werte von  $\beta$  ist die Reihe konvergent und die Magnetisierung, die sich aus dem Limes  $|i - j| \rightarrow \infty$  ergibt, verschwindet.

### 8.6.3 Die Selbstdualität des 2–dimensionalen Ising–Modells

Die bisherigen Überlegungen waren wenig dimensionsspezifisch: Es gibt für  $d \geq 2$  immer eine Phase mit spontaner Magnetisierung, die Hochtemperaturentwicklung ist immer eine Entwicklung nach Polygonzügen und die Tieftemperaturentwicklung immer eine Entwicklung nach Bereichsgrenzen. Das besondere an zwei Dimensionen ist, dass die Entwicklung nach Bereichsgrenzen ebenfalls eine Entwicklung nach Polygonzügen ist. Diese Eigenschaft erlaubt eine exakte Bestimmung der kritischen Temperatur nach einer Idee, die erstmals von Kramers und Wannier angewandt wurde.

Sei die duale Temperatur durch

$$e^{-2\beta^*} = \tanh \beta \quad \text{bzw.} \quad \beta^* = -\frac{1}{2} \ln(\tanh \beta) \quad (8.6.9)$$

definiert, so folgt aus

$$Z(\beta) = 2 e^{2L^2\beta} \sum_{l=0}^{\infty} P(l) e^{-2\beta l} \quad \text{Tieftemp.–Entw.} \quad (8.6.10)$$

$$Z(\beta) = (2 \cosh^2 \beta)^{L^2} \sum_{l=0}^{\infty} P(l) (\tanh \beta)^l \quad \text{Hochtemp.–Entw.} \quad (8.6.11)$$

eine Beziehung zwischen  $Z(\beta)$  und  $Z(\beta^*)$ :

$$Z(\beta) = \frac{(2 \cosh \beta \sinh \beta)^{L^2}}{2} Z(\beta^*) . \quad (8.6.12)$$

Kennen wir  $Z(\beta)$ , so können wir  $Z(\beta^*)$  berechnen. Für große Werte von  $\beta$  ist  $\beta^*$  klein und umgekehrt. Die Beziehung verbindet also die Zustandssumme bei tiefen Temperaturen mit der Zustandssumme bei hohen Temperaturen. Die Dualitätstransformation ist eine Involution:

$$\beta^{**} = -\frac{1}{2} \ln(\tanh \beta^*) = -\frac{1}{2} \ln[\tanh(-\frac{1}{2} \ln(\tanh \beta))] = \beta .$$

Ausgedrückt durch die freie Energie pro Gitterpunkt lautet obige Beziehung (8.6.12):

$$F_\infty(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln(\sinh 2\beta) + F_\infty(\beta^*) \quad . \quad (8.6.13)$$

Unter der Annahme, dass das Ising-Modell in zwei Dimensionen nur einen einzigen Phasenübergang hat, d.h. dass es nur einen Wert für  $\beta$  gibt, an welchem die freie Energie pro Gitterpunkt nicht-analytisch ist, kann dieser Punkt nur der Fixpunkt der Dualitätstransformation  $\beta \rightarrow \beta^*$  sein<sup>3</sup>. Die Lösung der Gleichung

$$e^{-2\beta} = \frac{1 - e^{-2\beta}}{1 + e^{-2\beta}}$$

ergibt als Wert für die Temperatur des Phasenübergangs:

$$\beta_c = \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) \approx 0.440687 \quad .$$

#### 8.6.4 Die freie Energie des 2-dimensionalen Ising-Modells

Wir zeigen einen Lösungsweg für die Bestimmung der freien Energie des 2-dimensionalen Ising-Modells ohne äußeres Magnetfeld, der auf eine Idee von Feynman zurückgeht, und von der Darstellung der Zustandssumme als „Summation über Polygonzüge“ ausgeht. Als Vorbereitung betrachten wir zunächst den einfacheren Fall der Summation über alle geschlossenen, unorientierten Wege auf einem quadratischen Gitter, wobei jeder Weg der Länge  $l$  mit einem Faktor  $x^l$  gewichtet wird. Eine Methode, diese Summe zu berechnen, ist z.B. die folgende:

Wir bestimmen zunächst die Anzahl  $P(l)$  aller Wege mit einer Zusammenhangskomponente auf dem Gitter, deren Länge  $l$  ist, und die am Punkte 0 beginnen und enden. Für  $P(l)$  gibt es eine einfache Integraldarstellung:

$$P(l) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \left( e^{ik_1} + e^{-ik_1} + e^{ik_2} + e^{-ik_2} \right)^l \quad . \quad (8.6.14)$$

Im Hinblick auf spätere Überlegungen soll diese Formel detaillierter abgeleitet werden. Sei

$$\tilde{P}(l; k_1, k_2) = \sum_{n,m} P(l; n, m) e^{ink_1 + imk_2} \quad (8.6.15)$$

die erzeugende Funktion für die Anzahl  $P(l; n, m)$  der Wege vom Ursprung des Gitters zu einem Punkt  $(n, m)$ . Diese erzeugende Funktion erfüllt die Rekursionsformel

$$\tilde{P}(l; k_1, k_2) = \left( e^{ik_1} + e^{-ik_1} + e^{ik_2} + e^{-ik_2} \right) \tilde{P}(l-1, k_1, k_2) \quad . \quad (8.6.16)$$

Dies ist die Fouriertransformierte der Bedingung

$$P(l; n, m) = P(l-1; n-1, m) + P(l-1; n+1, m) \\ + P(l-1; n, m-1) + P(l-1; n, m+1) \quad ,$$

<sup>3</sup>Gäbe es zwei Phasenübergänge, so würden die entsprechenden kritischen Temperaturen durch die Dualitätstransformation ineinander überführt.

die zum Ausdruck bringt, dass die Anzahl der Wege der Länge  $l$  zum Punkt  $(n, m)$  gleich der Summe der Anzahl der Wege der Länge  $l - 1$  zu den Nachbarpunkten von  $(n, m)$  ist. Die Rekursionsformel (8.6.16) hat die offensichtliche Lösung

$$\tilde{P}(l; k_1, k_2) = \left( e^{ik_1} + e^{-ik_1} + e^{ik_2} + e^{-ik_2} \right)^l . \quad (8.6.17)$$

Eine zweite, anschauliche Begründung dieser Formel als Generator für die Anzahl möglicher Wege auf einem zwei-dimensionalen Gitter ergibt sich aus folgender Überlegung: Jeder Faktor in obiger Formel kann als „Buchhalter“ für eine Richtung interpretiert werden:

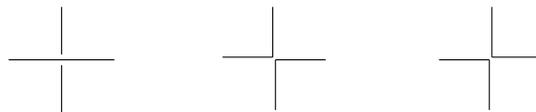
$$e^{ik_1} \simeq \rightarrow \quad e^{-ik_1} \simeq \leftarrow \quad e^{ik_2} \simeq \uparrow \quad e^{-ik_2} \simeq \downarrow .$$

Entwickelt man die rechte Seite von (8.6.17), so erhält man alle möglichen Kombinationen und Reihenfolgen von Richtungen. Jede dieser Kombinationen kann dabei eindeutig mit einem Weg auf dem Gitter identifiziert werden. Der Endpunkt  $(n, m)$  ergibt sich aus der Gesamtzahl von waagerechten ( $n$ ) bzw. senkrechten ( $m$ ) Schritten, d.h. aus dem Faktor  $e^{ink_1 + imk_2}$  (vgl. Gl. (8.6.15)). Die Integration über  $k_i$  in Gl. (8.6.14) projiziert aus der generierenden Funktion den Anteil  $P(l; 0, 0)$  heraus, d.h. die Anzahl der geschlossenen Wege der Länge  $l$ .

Da jeder Punkt des Gitters ein Anfangspunkt für einen geschlossenen Weg sein kann, ist noch mit einem Faktor  $L^2$  zu multiplizieren. Andererseits kann jeder Punkt eines geschlossenen Weges als Anfangspunkt gewählt werden, ein gegebener Weg wird also  $l$ -mal überzählt. Da über unorientierte Wege summiert werden soll, fügen wir noch einen Faktor  $1/2$  ein. Somit erhalten wir für die Summation über alle geschlossenen, unorientierten Wege (gewichtet mit einem Faktor  $x^l$ ):

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{L^2}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \sum_l \frac{1}{l} \left( e^{ik_1} + e^{-ik_1} + e^{ik_2} + e^{-ik_2} \right)^l x^l \\ &= -\frac{L^2}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \ln[1 - 2(\cos k_1 + \cos k_2)x] . \end{aligned} \quad (8.6.18)$$

Eigentlich ist zur Berechnung der Zustandssumme noch über Zusammenhangskomponenten zu summieren, was aber einer Exponentierung von  $Z_1$  entspricht. Das obige Ergebnis entspricht also der gesamten freien Energie eines solchen Systems.



**Abb. 8.5:** Verschiedene Wege an einem Kreuzungspunkt definieren denselben Polygonzug.

Für die Berechnung der Zustandssumme bzw. der freien Energie des Ising-Modells hat man über Polygonzüge zu summieren, die sich in zweierlei Hinsicht von unorientierten Wegen unterscheiden: Es gibt Wege, die einzelne Linien des Gitters mehrmals durchlaufen und somit keine Polygonzüge sind. Außerdem gibt es verschiedene Wege, die denselben Polygonzug definieren. Dies geschieht immer dann, wenn sich Wege schneiden: An solchen Schnittpunkten gibt es mehrere Möglichkeiten für die relative Orientierung bzw. den Durchlauf des Weges (vgl. Abb. 8.5). Man hat also obige Summation einzuschränken auf solche Wege, die auch gleichzeitig Polygonzüge sind. Außerdem möchte man das Überzählen von Polygonzügen vermeiden, indem man bei Wegen mit Selbstüberschneidung nur eine Orientierung herausgreift.

Die entscheidende Idee zur Lösung dieses Problems geht auf eine Vermutung von Feynman zurück (basierend auf Ideen von Kac und Ward), die später von S. Sherman bewiesen wurde. Feynmans Vermutung war: Gewichtet man in einer Summation über Wege (auch mit mehreren Zusammenhangskomponenten) jeden Weg mit einem Faktor  $(-1)^\Omega$ , wobei  $\Omega$  die Anzahl der Selbstüberschneidungen der Wege ist, so entspricht dies einer Summation über alle Polygonzüge. Außerdem hat man noch explizit Wege mit „Spikes“ auszuschließen, also solche, bei denen der Weg an einem Punkt zurückgeht. Die Behauptung ist, dass sich durch die „Gewichtung“<sup>4</sup> mit negativen Faktoren die unerwünschten oder überzähligen Wege gerade herausheben:

$$\sum_{\text{Wege ohne Spikes}} (-1)^\Omega x^l = \sum_{\text{Polygone}} x^l . \quad (8.6.19)$$

Der vollständige Beweis dieser Vermutung benutzt aufwendige Kombinatorik. Die Richtigkeit soll hier nur an einigen Beispielen plausibel gemacht werden.

Angenommen 4 Linien eines Polygonzuges treffen an einem Punkt zusammen, dann gibt es drei verschiedene unorientierte Wege, die denselben Polygonzug definieren (Abb. 8.5). Zwei dieser Wege sind an diesem Punkt ohne Überschneidung, ein Weg hat eine Überschneidung. Summiert man über diese drei Möglichkeiten mit der entsprechenden Gewichtung, so bleibt nur ein Weg übrig.

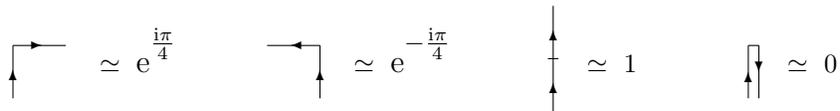
Ein anderes Beispiel sind Wege, die eine Linie zweimal belegen. In diesem Fall gibt es zu jedem Weg ohne Überschneidung einen zweiten Weg mit Überschneidung (Abb. 8.6), sodass sich beide unerwünschten Wege gegenseitig wegheben.

Die zweite Beobachtung Feynmans bestand darin, dass sich der Faktor  $(-1)^\Omega$  — der zunächst als eine globale Eigenschaft eines Weges erscheint — durch das Produkt lokaler Beiträge an einem Weg erhalten lässt. Um dies einzusehen, wählen wir folgende Konvention: Macht ein Weg an einem Punkt einen Knick nach rechts, so erhält er einen Faktor  $\omega_R = \exp(\frac{i\pi}{4})$ , macht er einen Knick nach links, so bekommt er einen Faktor  $\omega_L = \exp(-\frac{i\pi}{4})$ . Läuft er geradeaus, so ist das „Gewicht“  $\omega_1 = 1$ , geht er zurück, so erhält er das Gewicht  $\omega_0 = 0$ :

<sup>4</sup>Der Begriff „Gewicht“ im Sinne einer Wahrscheinlichkeit impliziert immer eine positive reelle Zahl kleiner oder gleich Eins. Im Folgenden benutzen wir ihn jedoch auch für negative bzw. komplexe Zahlen, die einem Weg zugeordnet werden.



**Abb. 8.6:** Zwei „unerwünschte“ Wege, die sich in der Feynman’schen Summation gegenseitig aufheben.



Diese lokalen Gewichte schließen explizit Wege mit Spikes aus. Die Behauptung ist jedoch, dass das Produkt dieser Gewichte entlang eines Weges im Wesentlichen die Anzahl der Selbstüberschneidungen ergibt, genauer:

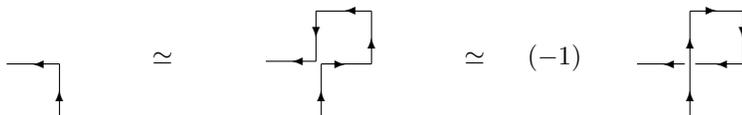
$$\prod_{\text{Vertices } i \text{ entlang des Weges}} \omega_i = (-1)^{\Omega+n} . \tag{8.6.20}$$

Hierbei ist  $n$  die Anzahl der Zusammenhangskomponenten des Weges. Auch dieses Theorem soll nur an einigen Beispielen plausibel gemacht werden.

Zunächst überzeugt man sich, dass in Einklang mit der Formel ein einfacher Weg um ein Quadrat einen Faktor  $(-1)$  erhält, Entsprechend findet man für  $n$  unzusammenhängende Quadrate einen Faktor  $(-1)^n$ . Außerdem ist der Faktor invariant unter lokalen Veränderungen des Weges, die nicht zu Überschneidungen führen oder Überschneidungen entfernen, z.B.:



Schließlich zeigt man noch, dass eine Überschneidung bei einem einzelnen angehängten Quadrat einen Faktor  $(-1)$  beiträgt:



Es bleibt das Problem, eine Summation über alle Wege auszuführen, wobei jeder Weg mit einem Produkt von Faktoren „gewichtet“ wird, die sich lokal aus den Knicken des Weges ergeben. Dies soll in Analogie zu der Summation über alle Wege zu Beginn dieses Abschnitts geschehen. Der erste Schritt besteht darin,

eine geeignete erzeugende Funktion für Wege der Länge  $l$  (mit den komplexen Gewichten) zu finden. Da die Gewichte nun von den Richtungsänderungen des Weges abhängen, bietet es sich an, eine Funktion

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(l; k_1, k_2) = \sum_{n,m} P_{\alpha\beta}(l; n, m) e^{ink_1 + imk_2}$$

zu suchen, wobei sich die Indizes  $\beta$  und  $\alpha$  auf die vier möglichen Richtungen zu Beginn bzw. am Ende des Weges beziehen. Wählen wir die Konvention

$$1 \simeq \uparrow \quad 2 \simeq \downarrow \quad 3 \simeq \rightarrow \quad 4 \simeq \leftarrow ,$$

so ist z.B.  $P_{13}(l; n, m)$  gleich der Summe über alle Wege vom Ursprung des Gitters zum Punkt  $(n, m)$ , die in Richtung „ $\uparrow$ “ beginnen — d.h. der erste Schritt ist in Richtung  $(0,1)$  — und nach dem letzten Schritt in Richtung „ $\rightarrow$ “ zeigen, d.h. der nächste Schritt müsste zum Punkt  $(n+1, m)$  gehen. Außerdem enthält  $P_{\alpha\beta}(l)$  die Produkte der Phasenfaktoren für die Richtungsänderungen des Weges.

$\tilde{P}_{\alpha\beta}(l)$  erfüllt wieder eine Rekursionsformel vergleichbar mit (8.6.16) und lässt sich als  $l$ -te Potenz der Matrix  $\tilde{P} = \tilde{P}_{\alpha\beta}(1)$  schreiben, die durch

$$\tilde{P}(k_1, k_2) = \begin{pmatrix} e^{ik_2} & 0 & e^{ik_2\omega} & e^{ik_2\omega^{-1}} \\ 0 & e^{-ik_2} & e^{-ik_2\omega^{-1}} & e^{-ik_2\omega} \\ e^{ik_1\omega^{-1}} & e^{ik_1\omega} & e^{ik_1} & 0 \\ e^{-ik_1\omega} & e^{-ik_1\omega^{-1}} & 0 & e^{-ik_1} \end{pmatrix} \quad (8.6.21)$$

( $\omega = \exp(i\pi/4)$ ) gegeben ist. Die Matrixelemente lassen sich folgendermaßen interpretieren: Jeder Schritt nach oben (unten, rechts, links) erhält einen Faktor  $e^{ik_2}(e^{-ik_2}, e^{ik_1}, e^{-ik_1})$ , dies entspricht der Konvention, die auch zu Beginn dieses Abschnitts gewählt wurde (Gl. (8.6.16)). Außerdem enthält  $\tilde{P}_{\alpha\beta}$  noch die lokalen „Gewichte“: 0 für Paare  $(\alpha, \beta)$ , die entgegengesetzten Richtungen entsprechen, 1 auf der Diagonalen (d.h. der Weg verläuft geradeaus) und einen Faktor  $\omega$  bzw.  $\omega^{-1}$  für einen Rechts- bzw. Linksknick des Weges.

Mit Hilfe der Matrix  $\tilde{P}(k_1, k_2)$  lässt sich die Summe über alle geschlossenen Wege der Länge  $l$  leicht bestimmen:

$$P(l) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \operatorname{Sp} \tilde{P}^l(k_1, k_2) \quad .$$

Dabei bewirkt die Integration über  $k_1, k_2$  wieder eine Projektion auf geschlossene Wege. Die Spur impliziert, dass für einen geschlossenen Weg die Richtung, in welcher der Weg nach dem  $l$ -ten Schritt zeigt, gleich der Anfangsrichtung sein muss, und über die vier möglichen Anfangsrichtungen summiert wird.

Die verbleibende Rechnung folgt direkt dem Beispiel der Summation über Wege zu Beginn dieses Abschnitts. Für die freie Energie des Systems erfolgt die Summe nur über Wege mit einer Zusammenhangskomponente, jeder Weg erhält aber einen Faktor  $(-1)$ , was in der Zustandssumme zu einem Faktor  $(-1)^n$  führt (vgl. die Bemerkungen zu Gl. (8.6.20)). Außerdem erhält jeder Weg einen Faktor  $1/2$ , da

er in zwei Richtungen durchlaufen werden kann, sowie einen Faktor  $1/l$ , da jeder Punkt des Weges Ursprungspunkt sein kann. Sei

$$q = \frac{1}{L^2} \ln \left( \sum_{\text{Polygonzüge}} (\tanh \beta)^l \right)$$

so erhalten wir:

$$\begin{aligned} q &= -\frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \operatorname{Sp} \sum_l \frac{1}{l} \tilde{P}^l(k_1, k_2) (\tanh \beta)^l \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \operatorname{Sp} \ln [1 - \tilde{P}(k_1, k_2) \tanh \beta] \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \ln \det [1 - \tilde{P}(k_1, k_2) \tanh \beta] . \end{aligned}$$

Man vergleiche diese Formel mit der entsprechenden Formel (8.6.18) für die Summation über alle Wege. Berechnet man die Determinante und setzt die Formeln des letzten Abschnitts ein, so ergibt sich für die freie Energie:

$$-\beta F_{\infty} = \left( \ln 2 + \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \ln [\cosh^2 2\beta - \sinh 2\beta (\cos k_1 + \cos k_2)] \right) . \tag{8.6.22}$$

Aus der freien Energie erhalten wir durch differenzieren nach  $\beta$  die innere Energie bzw. in der zweiten Ableitung die spezifische Wärme

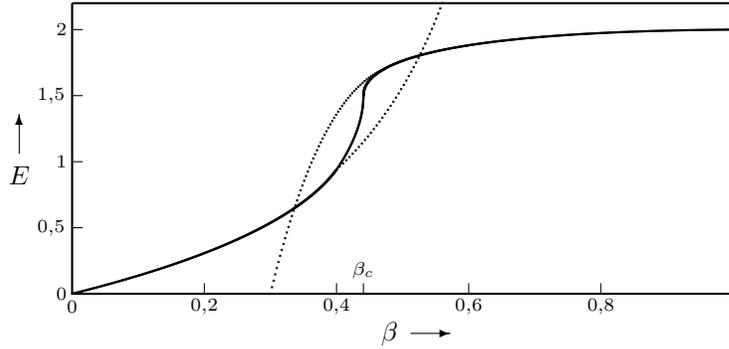
$$E = \frac{\partial}{\partial \beta} (-\beta F_{\infty}) \quad c_V = \frac{\partial}{\partial T} E .$$

Die spezifische Wärme hat im 2-dimensionalen Ising-Modell eine logarithmische Singularität bei  $T_c$ , d.h. in der Nähe des kritischen Punktes gilt  $c_V \propto -\ln |T - T_c|$ . Der Phasenübergang ist nach der allgemeinen Klassifikation also 2. Ordnung.

In der Abbildung 8.7 ist die innere Energie als Funktion von  $\beta$  dargestellt. Man erkennt eine verstärkte Temperaturabhängigkeit in der Nähe des kritischen Punktes  $\beta_c \approx 0.44$ . Zum Vergleich ist auch die Hoch- bzw. Tieftemperaturentwicklung für die innere Energie bis zu der Ordnung angegeben, die wir im ersten Abschnitt dieses Kapitels berechnet haben (Gl. (8.6.3) und (8.6.6)). Mit Ausnahme eines kleinen Bereiches um den kritischen Punkt ( $0.4 < \beta < 0.5$ ) geben diese Näherungsverfahren das Verhalten der inneren Energie bereits ausgezeichnet wieder.

## 8.7 Das Monte Carlo Verfahren

Abschließend wollen wir ein numerisches Verfahren der statistischen Mechanik vorstellen: die Monte-Carlo Simulation. Mit der Entwicklung immer leistungsfähigerer Computer wurde die Monte Carlo Simulation in den letzten Jahrzehnen zu dem vielleicht wichtigsten numerischen Verfahren der statistischen Mechanik,



**Abb. 8.7:** Innere Energie als Funktion von  $\beta$  für das 2–dimensionale Ising–Modell. Die gestrichelten Linien entsprechen der Hoch– bzw. Tieftemperaturentwicklung.

insbesondere im Bereich der Gittermodelle. Für Gittermodelle der Elementarteilchenphysik (vgl. Abschnitt 8.3.3) wurde es in den letzten Jahren ein wesentliches Hilfsmittel zur Bestimmung phänomenologischer Größen, wie z.B. von Massen von Elementarteilchen.

### 8.7.1 Das Monte Carlo Verfahren als Markov–Prozess

In der statistischen Mechanik wollen wir Erwartungswerte von Funktionen auf Konfigurationsräumen berechnen:

$$\langle F \rangle = \frac{\sum_C F[C] \exp(-\beta E[C])}{\sum_C \exp(-\beta E[C])} .$$

Selbst für diskrete lokale Freiheitsgrade ist der Konfigurationsraum viel zu groß, als dass Computer diese Summationen ausführen können. Das Ising-Modell auf einem  $10^3$  Gitter hat  $2^{1000} \approx 10^{300}$  Konfigurationen. Das ist mehr als der schnellste Computer im bisherigen Alter der Universums auch nur hätte aufzählen können.

Die meisten Konfigurationen werden wegen ihres geringen Gewichtes zu diesen Erwartungswerten im Allgemeinen einen verschwindenden Beitrag liefern. Das Monte-Carlo-Verfahren geht von der Idee aus, dass die üblichen Erwartungswerte schon durch Auswertung und Mittelwertbildung der Observablen auf einem geeigneten Satz von unabhängigen „typischen“ Konfigurationen  $\{C_1, \dots, C_N\}$  angenähert werden können:

$$\langle F \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F[C_i] . \quad (8.7.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Konfiguration  $C_i$  in dieser Auswahl vertreten ist, sollte proportional zum Boltzmann-Faktor  $e^{-\beta E[C_i]}$  sein. Die Problemstellung ist somit: Wie verschafft man sich  $N$  möglichst unabhängige Konfigurationen  $C_i$ , die diese Eigenschaft erfüllen?

Das Monte-Carlo Verfahren ist im Wesentlichen ein Markov-Prozess, d.h. ein stochastischer Prozess, bei dem die Wahrscheinlichkeit, im  $i$ -ten Schritt von einer Konfiguration  $C$  zu einer Konfiguration  $C'$  zu gelangen, nicht von der Vergangenheit des Prozesses abhängt. Dieser wird beschrieben durch die Vorgabe der Wahrscheinlichkeit  $P(C \rightarrow C')$  für den Übergang von Konfiguration  $C$  zu  $C'$ . Sei  $\Omega = \{C\}$  die Menge aller Konfigurationen und  $\mathcal{F} = \{F|F : \Omega \rightarrow \mathbb{R}\}$  der Vektorraum aller Funktionen über  $\Omega$ . Auf diesem Vektorraum ist  $P(C \rightarrow C') =: P_{C' C}$  eine lineare Abbildung (Matrix) mit folgenden Eigenschaften:

$$P_{C' C} \geq 0 \quad \sum_{C' \in \Omega} P_{C' C} = 1 . \tag{8.7.2}$$

Diese Eigenschaften charakterisieren eine Markov-Matrix (manchmal auch „stochastische Matrix“ genannt). Außerdem soll es eine natürliche Zahl  $n$  geben, sodass für je zwei Konfigurationen  $C$  und  $C'$  gilt:

$$\sum_{C_1, \dots, C_{n-1}} P_{C' C_{n-1}} P_{C_{n-1} C_{n-2}} \dots P_{C_1 C} = P_{C' C}^n > 0 . \tag{8.7.3}$$

Diese Eigenschaft bedeutet insbesondere, dass es mit dem durch  $P$  definierten Markov-Prozess möglich ist, von jeder Konfiguration  $C$  zu jeder Konfiguration  $C'$  zu gelangen („Ergodizität des Markov-Prozesses“).

Eine Folgerung des Satzes von Frobenius und Perron (siehe Abschnitt 8.4.3) ist, dass eine Markov-Matrix mit der Eigenschaft (8.7.3) einen nichtentarteten, maximalen Eigenvektor zum Eigenwert 1 hat. Sind  $w[C]$  die Komponenten des Eigenvektors von  $P$  zum Eigenwert 1, so gilt (eventuell nach Multiplikation des Vektors mit einer geeigneten Konstanten):  $w[C] > 0 \forall C$  und  $\sum_C w[C] = 1$ . Daraus kann man folgern, dass

1.  $\lim_{n \rightarrow \infty} P^n = P^\infty$  existiert, und
2.  $P_{C' C}^\infty = w[C']$  unabhängig von  $C$ .

Somit folgt für jeden Vektor  $p_0(C)$  mit  $\sum_C p_0(C) = 1$  die Gleichung

$$\sum_C P_{C' C}^\infty p_0(C) = w[C'] , \tag{8.7.4}$$

insbesondere auch für  $p_0(C) = \delta_{C, C_0}$ . Startet man also mit einer beliebigen Konfiguration  $C_0$ , so generiert der Markov Prozess nach „unendlich“ vielen Schritten Konfigurationen  $C$  mit einer Wahrscheinlichkeit  $w[C]$ . In praktischen Anwendungen ist modellabhängig zu entscheiden, wie groß  $n$  sein muss, damit  $P^n$  mit genügender Genauigkeit nicht mehr von der Anfangskonfiguration  $C_0$  abhängt.

Wie wir gleich zeigen werden, ist eine hinreichende Bedingung dafür, dass eine vorgegebene Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w[C]$  gerade Eigenvektor eines Markov-Prozesses  $P_{C' C}$  zum Eigenwert 1 ist, die sogenannte *Bedingung des detaillierten Gleichgewichts* (*detailed balance*):

$$P_{C' C} w[C] = P_{C C'} w[C'] \quad . \quad (8.7.5)$$

Anschaulich besagt diese Gleichung, dass in einem dynamischen System der Prozess  $C \rightarrow C'$  ebenso häufig stattfindet wie der Prozess  $C' \rightarrow C$ , also eine Art „Fließgleichgewicht“ herrscht. Die Häufigkeit des Prozesses  $C \rightarrow C'$  ist dabei das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit  $w[C]$ , dass Konfiguration  $C$  vorliegt, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit  $P_{C' C}$ , bei der vorgegebenen Dynamik von  $C$  nach  $C'$  zu gelangen. Man beachte, dass in der Bedingung des detaillierten Gleichgewichts die Normierung von  $w[C]$  herausfällt, es genügt somit die Kenntnis der Boltzmann-Faktoren  $e^{-\beta E[C]}$ .

Zum angekündigten Beweis summiert man beide Seiten der Gleichung (8.7.5) über  $C'$ , was wegen der Markov-Eigenschaft (8.7.2) zu der Gleichung

$$\sum_{C'} P_{C C'} w[C'] = w[C]$$

führt.  $w[C]$  sind also in der Tat die Komponenten des Eigenvektors der Matrix  $P$  zum Eigenwert 1.

### 8.7.2 Realisationen des Monte–Carlo Markov-Prozesses

Fast alle Algorithmen konstruieren  $C_{i+1}$  schrittweise durch lokale Änderungen von  $C_i$ . Dabei wird die Konfiguration  $C_i$  nur an einem Gitterpunkt (bzw. einer Gitterlinie) verändert. Die Konfigurationen, die man auf diese Weise erhält, unterscheiden sich zunächst nur wenig voneinander, d.h. sie sind korreliert. Selbst wenn man die lokalen Änderungen an jedem Gitterpunkt vorgenommen hat, ist die neue Konfiguration immer noch „sehr nahe“ an der alten. Solche *Autokorrelationen* sind bei der Berechnung der Fehler zu berücksichtigen, bzw. das Verfahren muss sehr oft angewandt werden, um nahezu unabhängige Konfigurationen für die Berechnung der Erwartungswerte zu generieren.

Im Folgenden seien die beiden gängigsten Verfahren zur Realisation des Markov-Prozesses kurz skizziert:

#### Das Metropolis-Verfahren

Die Wahl einer neuen Konfiguration  $C_{i+1}$  erfolgt beim Metropolis Verfahren in zwei Schritten:

1. Zunächst wählt man – ausgehend von  $C_i$  – eine neue Konfiguration  $C'$  mit einer Wahrscheinlichkeit  $p_1$ , die der Bedingung  $p_1(C_i \rightarrow C') = p_1(C' \rightarrow C_i)$  genügt. Dies geschieht meist durch eine lokale, von einer Zufallszahl bestimmten Veränderung von  $C_i$ .

2. In einem zweiten Schritt, der die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts erfüllt, entscheidet man mit einer Wahrscheinlichkeit  $p_2(C_i \rightarrow C')$ , ob  $C'$  akzeptiert werden soll — und somit  $C_{i+1} = C'$  wird — oder nicht, in diesem Fall ist  $C_{i+1} = C_i$ . Dazu vergleicht man eine im Intervall  $[0, 1]$  gleichverteilte Zufallszahl  $r$  mit dem Verhältnis der Boltzmann-Faktoren:

$$\begin{aligned} C_{i+1} &= C' && \text{falls } \exp(\beta(E[C_i] - E[C'])) \geq r \\ C_{i+1} &= C_i && \text{sonst} \end{aligned}$$

Ist  $E[C'] < E[C_i]$  (die neue Konfiguration also energetisch günstiger), so wird sie immer akzeptiert. Anderenfalls ist die Akzeptanz zufällig: je ungünstiger die neue Konfiguration, desto unwahrscheinlicher die Akzeptanz.

### Das „heat bath“-Verfahren

Eine offensichtliche Lösung der detailed balance Bedingung ist

$$P(C \rightarrow C') = w[C'] .$$

Man bestimmt also die neue Konfiguration  $C'$  direkt nach der Boltzmann-Verteilung  $w[C']$  (daher der Name „heat bath“), unabhängig von der vorherigen Konfiguration  $C$ . In den praktischen Realisierungen geschieht dies für einen lokalen Freiheitsgrad:

Sei z.B.  $s$  der Wert des lokalen Freiheitsgrades am Punkte  $\mathbf{m}$ , für welches der „up-date“ gemacht werden soll, und  $\{s_k\}$  seien die Werte an allen anderen Gitterpunkten, d.h.  $C_i \simeq (s, \{s_k\})$ . Dann ist

$$\tilde{w}(s) = \frac{\exp(-\beta E[s, \{s_k\}])}{\sum_s \exp(-\beta E[s, \{s_k\}])} \quad (8.7.6)$$

eine von  $\{s_k\}$  abhängige Verteilungsfunktion für  $s$ , und man erhält

$$P[(s, \{s_k\}) \rightarrow (s', \{s_k\})] = \tilde{w}(s') .$$

Man wählt  $C_{i+1} = (r, \{s_k\})$ , wobei  $r$  eine Zufallszahl ist, welche nach der Verteilungsfunktion  $\tilde{w}(r)$  generiert wurde. Da  $\tilde{w}$  noch von den anderen Freiheitsgraden  $\{s_k\}$  abhängt, ist dieses Verfahren oft sehr aufwendig.

Die Suche nach effektiveren, teilweise modellspezifischen Algorithmen, hat in den letzten Jahren eine Fülle von Verfahren zur Realisation von  $P[C \rightarrow C']$  geliefert. Insbesondere sogenannte Cluster-Algorithmen (bei denen die Freiheitsgrade auf ganzen Gebieten des Gitters – den Clustern – gleichzeitig verändert werden) ermöglichen oft eine erhebliche Verringerung der Rechenzeiten.



## 9 Systeme am Phasenübergang

Wir haben in den früheren Kapiteln schon mehrere Systeme behandelt, die Phasenübergänge aufwiesen: das ideale Bose-Gas, das van der Waals-System und das Ising-Modell. In den beiden erstgenannten Fällen handelt es sich um Phasenübergänge erster Ordnung, der Phasenübergang im Ising-Modell ist für verschwindendes äußeres Magnetfeld zweiter Ordnung. In diesem Kapitel wollen wir uns allgemein mit der Theorie der Phasenübergänge beschäftigen und die wichtigsten Modelle zur Beschreibung von Systemen an kritischen Punkten untersuchen.

Wir werden zunächst nochmals die Bedeutung der Symmetriebrechung bei Phasenübergängen diskutieren. Anschließend definieren wir die kritischen Exponenten, die das Verhalten eines Systems in der Nähe eines Phasenübergangs charakterisieren. Es folgen einige Ansätze zur Beschreibung von Phasenübergängen, die wir insbesondere im Hinblick auf ihre Vorhersagen der kritischen Exponenten untersuchen: das van der Waals'sche System für den Übergang flüssig-gasförmig und die Weiss'sche Theorie für den Phasenübergang in Ferromagneten, weiterhin die Molekularfeldnäherung und die Landau-Theorie, die auch Aussagen über das Verhalten von Korrelationsfunktionen am kritischen Punkt machen. Abschließend diskutieren wir das Skalenverhalten bzw. die Selbstähnlichkeit von Systemen am kritischen Punkt (Widom-, Kadanoff-Scaling) und die Relationen zwischen verschiedenen kritischen Exponenten, die aus allgemeinen Annahmen über das Skalenverhalten folgen. In diesem Zusammenhang erläutern wir auch die Methode der Renormierungsgruppentransformation.

### 9.1 Ordnungsparameter und Symmetriebrechung

Wir hatten zu Beginn des Kapitels über Gittermodelle schon eine Beschreibung des Phasenübergangs im Ferromagneten gegeben. Wir wollen zunächst diese Beschreibung dahingehend verallgemeinern, dass auch der Einfluss eines äußeren Feldes berücksichtigt wird. Dieser qualitativen Beschreibung können wir einige für Phasenübergänge allgemein gültige Regeln entnehmen. Anschließend formulieren wir

das Konzept der Symmetriebrechung und des Ordnungsparameters von einem mehr formalen Standpunkt.

### 9.1.1 Qualitative Beschreibung der Symmetriebrechung

Im ferromagnetischen Zustand sind die Spinnomente gleichgerichtet, d.h. der Zustand ist geordnet. Der Grad der Ordnung wird durch die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  gemessen, die man in diesem Sinne als *Ordnungsparameter* bezeichnet. Das Magnetfeld  $\mathbf{B}$  ist die zu  $\mathbf{M}$  konjugierte thermodynamische Variable. Im geordneten Zustand zeichnet die Richtung der Magnetisierung eine Vorzugsrichtung im Raum aus. Bezüglich Drehungen ist also der geordnete Zustand unsymmetrisch. Für  $\mathbf{B} \neq 0$  ist schon durch das äußere Feld  $\mathbf{B}$  in der Hamiltonfunktion eine Vorzugsrichtung ausgezeichnet, nach der sich die Magnetisierung einstellen wird. In diesem Falle ist die Drehsymmetrie durch das äußere Feld  $\mathbf{B}$  *explizit* gebrochen. Für  $\mathbf{B} = 0$  wird bei Unterschreitung der Übergangstemperatur von dem System *spontan* eine Magnetisierungsrichtung  $\mathbf{M}$  gewählt; jede andere Richtung von  $\mathbf{M}$  wäre ebensogut möglich. In diesem Falle spricht man von *spontaner Symmetriebrechung*, weil der realisierte Zustand eine geringere Symmetrie als die Hamiltonfunktion bzw. das Energiefunktional hat. Für  $\mathbf{B} \neq 0$  springt die Magnetisierung, wenn die Übergangstemperatur unterschritten wird; es liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor. Für  $\mathbf{B} = 0$  hingegen wird der Ordnungsparameter  $\mathbf{M}$  bei  $T = T_C$  stetig, wenn auch mit un stetigen Ableitungen von dem Wert  $\mathbf{M} = 0$  zu der spontanen Magnetisierung  $\mathbf{M} \neq 0$  übergehen. Für  $\mathbf{B} = 0$  ist der Phasenübergang kontinuierlich, der Punkt  $(\mathbf{B} = 0, T = T_C)$  ist ein sogenannter *kritischer Punkt* des Systems, an dem ein Phasenübergang erster Ordnung kontinuierlich wird.

Dem Beispiel des Ferromagneten entnehmen wir folgende allgemeine Regeln:

- Konfigurationen zu niedriger Energie haben ein höheres Maß an Ordnung aber einen geringeren Grad an Symmetrie. Konfigurationen mit hoher Entropie sind der Tendenz nach ungeordnet und symmetrisch. Bei der Minimierung der freien Energie im Gleichgewicht,

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

muss ein Kompromiss zwischen zwei gegenläufigen Tendenzen gefunden werden:

$$\text{Ordnung} \iff \text{Symmetrie}$$

oder, in anderen Worten

$$\text{kleine Energie} \iff \text{große Entropie} \quad .$$

Für große Temperaturen  $T$  wird der Entropieterm überwiegen, für kleine  $T$  der Energieterm. Am Übergangspunkt eines Phasenübergangs schlägt das Gleichgewicht zwischen beiden Tendenzen um.

- Ein Maß für die Ordnung eines Zustandes ist durch den *Ordnungsparameter*  $M$  gegeben. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung ist die Symmetrie

durch einen nicht verschwindenden Wert der zu  $M$  konjugierten Variablen  $B$  explizit in der Hamiltonfunktion gebrochen. Der Wert von  $M$  springt beim Phasenübergang erster Ordnung.

- Bei einem kontinuierlichen Phasenübergang tritt spontane Symmetriebrechung auf. Die zu  $M$  konjugierte Variable verschwindet und  $M$  ändert sich am Übergangspunkt stetig.

### 9.1.2 Mathematische Formulierung der Symmetriebrechung

Wir wollen zunächst den Unterschied zwischen der „Symmetrie einer Observablen“, der „Symmetrie eines Systems“ und der „Symmetrie eines Zustands“ formalisieren.

Es sei die Darstellung einer Gruppe  $G$  auf der Menge der Observablen gegeben<sup>1</sup>. D.h. zu jeder Observablen  $F$  gibt es eine Observable  $F^g$ , die man durch die Wirkung von  $g \in G$  auf  $F$  erhält. In einem Quantensystem ist die Symmetrie im Allgemeinen durch eine unitäre oder antiunitäre Transformation realisiert, und es gilt:

$$F^g = U(g) F U(g)^+ \quad . \quad (9.1.1)$$

Klassisch ist oft die Wirkung von  $G$  auf den Konfigurationen oder den Punkten im Phasenraum gegeben  $g : C \rightarrow C^g$ . Für eine Observable, d.h. eine Funktion auf dem Konfigurationsraum, gilt dann:

$$F^g[C] = F[C^{g^{-1}}] \quad . \quad (9.1.2)$$

1. Eine *Observable* heißt *invariant* unter  $G$ , wenn für alle  $g \in G$  gilt  $F^g = F$ . Für ein Quantensystem bedeutet dies  $[F, U(g)] = 0$ ; im klassischen Fall ist  $F[C] = F[C^g]$ .
2. Ein *System* heißt *invariant* unter  $G$ , wenn die Energie eine invariante Observable ist:  $H^g = H$ .
3. Ein *Zustand*  $\omega$ , d.h. ein Erwartungswertfunktional auf der Menge der Observablen, heißt *invariant*, wenn für jede Observable  $F$  gilt:

$$\omega(F) = \omega(F^g) \quad \forall g \in G.$$

Ist nicht nur die Energie  $H$  invariant unter einer Gruppe  $G$ , sondern haben sämtliche beobachtbaren Größen, also sämtliche Observable, diese Eigenschaft, so spricht man von einer *Redundanzsymmetrie*: Diese Symmetrie ist nicht beobachtbar. Beispiele für Modelle mit Redundanzsymmetrien sind Eichtheorien.

Ein *Ordnungsparameter* zu einem Phasenübergang ist eine Observable  $M$ , für die gilt:

$$\omega_I(M) \equiv 0 \quad (\text{Phase I}) \quad \text{und} \quad \omega_{II}(M) \neq 0 \quad (\text{Phase II}) \quad . \quad (9.1.3)$$

---

<sup>1</sup>Wir unterscheiden im Folgenden nicht zwischen der Darstellung der Gruppe und der Gruppe selber.

Für einen Phasenübergang, der mit einer Symmetriebrechung verbunden ist, lassen sich Ordnungsparameter aus Observablen definieren, deren Mittelung über die Gruppentransformationen verschwindet<sup>2</sup>:

$$\bar{M} = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} M^g = 0 \quad (9.1.4)$$

( $|G|$  ist die Mächtigkeit bzw. das Volumen der Gruppe). Für den Erwartungswert von  $M$  in einem invarianten Zustand folgt daraus:

$$\omega(M) = 0 \quad .$$

Ist der Zustand hingegen nicht invariant, so gibt es Observable, für die  $\bar{M} = 0$ , hingegen  $\omega(M) \neq 0$ . Jede Observable mit dieser Eigenschaft eignet sich als Ordnungsparameter zu einem Phasenübergang mit Symmetriebrechung. Übrigens muss eine Symmetrie zu einer Gruppe  $G$  nicht vollständig gebrochen werden, d.h. der Zustand kann nach wie vor invariant unter einer Untergruppe von  $G$  sein.

Man könnte zunächst vermuten, dass aus der Invarianz eines Systems auch die Invarianz des Gleichgewichtszustandes folgt. Dies gilt in der Tat für den Zustand, der durch die Dichtematrix bzw. Dichteverteilung der kanonischen Gesamtheit definiert ist:

$$\begin{aligned} \omega(F) &= \text{Sp } \rho(H) F = \text{Sp } [U(g) \rho(H) U(g)^+] [U(g) F U(g)^+] = \\ &= \text{Sp } \rho(H^g) F^g = \omega(F^g) \quad . \end{aligned}$$

Entsprechend erhält man für invariante Boltzmann-Faktoren:

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_i F[C_i] e^{-\beta E[C_i]} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_i F[C_i^g] e^{-\beta E[C_i^g]} = \frac{1}{Z} \sum_i F[C_i^g] e^{-\beta E[C_i]} \\ &= \langle F^{g^{-1}} \rangle \quad . \end{aligned}$$

Dies widerspricht der Erfahrung, nach der z.B. ein Ferromagnet eine Magnetisierung besitzt. Der physikalische Grund für diesen scheinbaren Widerspruch liegt in einer Verletzung der Forderung „Ensemblemittel= Zeitmittel“: Für die typischen Beobachtungszeiten findet man, dass nur ein eingeschränkter Satz von Konfigurationen zum Zeitmittel beiträgt, während hingegen das Ensemblemittel alle Konfigurationen berücksichtigt. Endliche Systeme zeigen in der Tat strenggenommen keine Symmetriebrechung, allerdings sind die typischen Zeiten, in denen z.B. ein Ferromagnet seine Magnetisierungsrichtung ändert, sehr groß; sie wachsen exponentiell mit dem Volumen des Systems an.

Da die Dichtematrix bzw. Dichteverteilung  $\rho_K$  zur kanonischen Gesamtheit nur für endlich viele Freiheitsgrade definierbar ist (vgl. die Diskussion zu Beginn von

<sup>2</sup>Ist die Gruppe nicht endlich, so ist die Summe durch ein invariantes Integral über die Gruppe zu ersetzen. Eine invariante Integration (Haar-Maß) existiert immer für kompakte Gruppen.

Abschnitt 4.1.3), lässt sich für den durch  $\rho_K$  definierten Zustand der Mechanismus der spontanen Symmetriebrechung zunächst nicht verstehen. Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Schwierigkeit zu umgehen, auf die wir kurz eingehen wollen.

Eine Möglichkeit besteht in einer expliziten Symmetriebrechung, z.B. durch die Wahl der Randbedingungen, durch Einschränkung des Konfigurationsraumes oder durch Ankopplung äußerer Felder. Im thermodynamischen Grenzfall sollte z.B. der Erwartungswert der Magnetisierung in der Tieftemperaturphase auch dann von Null verschieden sein, wenn man das Magnetfeld gegen Null gehen lässt:

$$\langle M \rangle = \lim_{\mathbf{B} \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{Z(V, \mathbf{B})} \text{Sp } \rho_K(V, \mathbf{B}) M \neq 0 \quad (T < T_c) . \quad (9.1.5)$$

Das Ergebnis hängt also von der Reihenfolge der Grenzwertbildungen  $\mathbf{B} \rightarrow 0$  und  $V \rightarrow \infty$  ab.

Eine zweite Möglichkeit, eine spontane Symmetriebrechung zu erkennen, besteht in der Definition eines Ordnungsparameters, der nicht invariant unter der Gruppe ist, trotzdem aber die Eigenschaften (9.1.3) besitzt. Dieses Verfahren haben wir schon beim Beweis für die Existenz eines Phasenübergangs im Ising-Modell benutzt (Abschnitt 8.6.2). Sei  $M(x)$  eine Observable, deren Gruppenmittel verschwindet, und die in einer Umgebung des Punktes  $x$  definierbar ist. Dann kann man als Ordnungsparameter definieren:

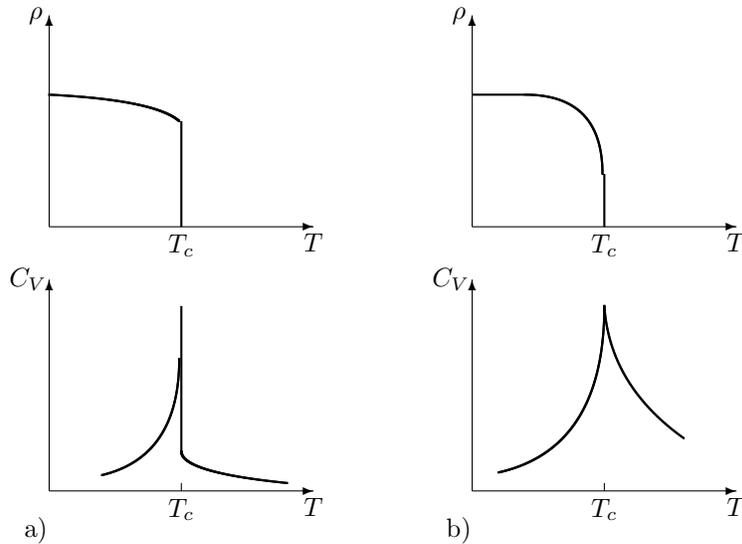
$$\mu := \lim_{x \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{Z(V)} \text{Sp } \rho_K(V) M(x) M(0) . \quad (9.1.6)$$

Man untersucht also die Korrelation zwischen dem Wert der Observablen am Punkte  $x$  und am Punkte 0. In einer Phase ohne Symmetriebrechung werden die Korrelationen verschwinden, wenn der Abstand zwischen  $x$  und 0 gegen Unendlich geht. In einer gebrochenen Phase hingegen können diese Korrelationen von Null verschieden sein, wie wir es beim Ising-Modell gezeigt haben.

### 9.1.3 Ordnung eines Phasenübergangs

Allgemein ist ein Phasenübergang dadurch definiert, dass im thermodynamischen Grenzfall die freie Energie pro Volumen als Funktion ihrer Parameter (Temperatur, äußeres Magnetfeld, etc.) nicht analytisch ist. Da die verschiedenen Gesamtheiten im thermodynamischen Grenzfall äquivalent werden sollten, kann man auch von jedem anderen thermodynamischen Potential ausgehen. Die Anzahl der möglichen stetigen Ableitungen definiert die Ordnung eines Phasenübergangs: Ein Übergang heißt *Phasenübergang  $n$ .ter Ordnung*, wenn das thermodynamische Potential  $(n-1)$ -mal stetig differenzierbar ist. Insbesondere ist die Ableitung der freien Energie nach der konjugierten Variablen zum Ordnungsparameter der Erwartungswert des Ordnungsparameters selber. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung ist der Erwartungswert des Ordnungsparameters somit nicht kontinuierlich, sondern weist einen Sprung auf. Bei Phasenübergängen höherer Ordnung hingegen ist der Ordnungsparameter eine stetige Funktion seiner Parameter, hingegen haben seine Ableitungen Singularitäten.

Die Abbildungen 9.1 skizzieren das typische Verhalten des Ordnungsparameter und der spezifischen Wärme bei diskontinuierlichen und kontinuierlichen Übergängen.



**Abb. 9.1:** Verhalten des Ordnungsparameters und der spezifischen Wärme bei einem (a) diskontinuierlichen Phasenübergang (Phasenübergang erster Ordnung); (b) kontinuierlichen Phasenübergang (zweiter Ordnung).

In Abschnitt 2.10.3 haben wir die Ordnung eines Phasenübergangs durch die Anzahl stetiger Ableitungen des chemischen Potentials definiert. Dies entspricht der Ehrenfest'schen Klassifikation. Da sich das chemische Potential aus der Ableitung der freien Energie nach der Teilchenzahl ergibt, erhält man einen Spezialfall obiger Definition.

In Tabelle 9.1 sind die drei Phasenübergänge, die wir bisher betrachtet haben, zusammen mit typischen Ordnungsparametern sowie den zugehörigen konjugierten Variablen nochmals zusammengefasst.

Anmerkungen:

1. Der Ordnungsparameter zum Übergang flüssig-gasförmig ist die Dichtedifferenz zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase, die in dem kritischen Bereich des Phasenübergangs erster Ordnung nebeneinander existieren können. Die zugehörige konjugierte Variable ist die Differenz der chemischen Potentiale, wobei man die flüssige und gasförmige Phase wie zwei verschiedene Bestandteile des Systems auffasst. Ein ähnliches Verhalten hatten wir auch für die Kondensation im Bose-Gas gefunden.

Beispiele für Phasenübergänge	Ordnungsparameter	konjugierte Variable
(i) gasförmig – flüssig	$n_f - n_g$	$\mu_f - \mu_g$
(ii) paramagnetisch – ferromagnetisch	$M$	$B$
(iii) normalfluid – suprafluid	$\langle \Psi \rangle$	$\Phi$

**Tab. 9.1:** Beispiele für Phasenübergänge, die jeweiligen Ordnungsparameter und die zugehörigen konjugierten Variablen.

Statt der Dichtedifferenz kann man auch die Differenz im spezifischen Volumen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase als Ordnungsparameter benutzen. Die zugehörige konjugierte Variable ist dann der Druck.

2. Für den Phasenübergang im Ferromagneten, der streng genommen einen Übergang von paramagnetischem zu ferromagnetischem Verhalten darstellt, ist die Magnetisierung ein geeigneter Ordnungsparameter. Die konjugierte Variable ist ein äußeres Magnetfeld. Der Phasenübergang ist von zweiter Ordnung.
3. Im Falle (iii) ist  $\langle \Psi \rangle \in \mathbb{C}$  der Erwartungswert der Wellenfunktion des Kondensates.  $\langle \Psi \rangle \neq 0$  ist die quantenmechanische Formulierung der Aussage, dass der Grundzustand makroskopisch besetzt ist. Die Symmetriegruppe ist eine  $U(1)$ , welche die globale Phase der Wellenfunktion verändert. Werte  $\Phi \neq 0$  sind experimentell nicht realisiert (ähnlich wie  $\mu \neq 0$  für Photonen nicht realisiert werden kann, siehe Abschnitt 6.8), es tritt ein kontinuierlicher Phasenübergang auf. Ein ganz entsprechendes Verhalten findet man auch in Supraleitern für den Phasenübergang von der normalleitenden zur supraleitenden Phase. In diesem Fall ist  $\Psi$  die Wellenfunktion der Cooper-Paare.

## 9.2 Kritische Exponenten

Besonders bemerkenswert sind die Erscheinungen in der Nähe von kritischen Punkten (*kritische Phänomene*). In diesem Fall hat man mit langreichweitigen, großen Fluktuationen des Ordnungsparameters  $M$  bei Annäherung an den kritischen Punkt zu rechnen. Für  $T \rightarrow T_C$  wird die Korrelationslänge der Fluktuationen sogar gegen Unendlich gehen. In dieser Situation sind unendlich viele Freiheitsgrade stark miteinander verkoppelt.

In der Nähe des kritischen Punktes wird der Zusammenhang zwischen den Abweichungen der Zustandsgrößen von ihren kritischen Werten (bis auf logarithmische Korrekturen) durch *Potenzgesetze* gegeben sein. Diese bestimmen das singuläre Verhalten der Erwartungswerte bzw. der Ableitungen der freien Energie nach ihren Parametern. Ein weiteres Argument für das Auftreten von Potenzgesetzen am kritischen Punkt liegt am Verlust jedes Längenmaßstabes im System für  $T \rightarrow T_C$ . Das System wird dann auf verschiedenen Längenskalen sich selbst ähnlich sein,

was oft zu einer vollständigen Beschreibung des Systems führt. Wir werden diesen Gesichtspunkt gegen Ende dieses Kapitels genauer untersuchen (9.8 und 9.9).

Allgemein lassen sich zwei Sätze von kritischen Exponenten unterscheiden: Zum einen gibt es die kritischen Exponenten, die sich rein aus dem thermodynamischen Verhalten bestimmen lassen, d.h. aus dem thermodynamischen Potential durch Ableitung nach den Parametern. Zum anderen gibt es kritische Exponenten, die mit dem Verhalten der Korrelationsfunktionen verknüpft sind.

### Kritische Exponenten des thermodynamischen Potentials

Wir definieren zunächst die kritischen Exponenten, die sich aus dem thermodynamischen Potential bestimmen lassen. Dabei beschränken wir uns auf das Beispiel der freien Energie  $F(\beta, B)$ , aufgefasst als Funktion von  $\beta$  sowie der zum Ordnungsparameter  $M$  konjugierten Variablen  $B$ .  $F$  bezeichnet in diesem Abschnitt die freie Energie pro Volumen, und  $M$  ist ebenfalls ein intensiver Ordnungsparameter, z.B. die Magnetisierung pro Volumen. Der kritische Punkt sei durch  $T_c$  und  $B_c = 0$  gegeben. Dann definiert man folgende *kritischen Exponenten*:

( $\alpha$ ) Spezifische Wärme als Funktion der Temperatur:

$$C_B(T, B = 0) = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{B=0} \sim \begin{cases} |T - T_c|^{-\alpha} & T > T_c \\ |T - T_c|^{-\alpha'} & T < T_c \end{cases} . \quad (9.2.1)$$

( $\beta$ ) Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur:

$$M(T, B = 0) = - \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_{B=0} \sim |T - T_c|^\beta \quad (T < T_c) . \quad (9.2.2)$$

( $\gamma$ ) Suszeptibilität zur konjugierten Variablen  $B$  als Funktion der Temperatur:

$$\chi(T, B = 0) = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \right|_{B=0} \sim \begin{cases} |T - T_c|^{-\gamma} & T < T_c \\ |T - T_c|^{-\gamma'} & T > T_c \end{cases} . \quad (9.2.3)$$

( $\delta$ ) Ordnungsparameter als Funktion der konjugierten Variablen auf der kritischen Isothermen:

$$M(T_c, B) = - \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_{T=T_c} \sim B^{1/\delta} . \quad (9.2.4)$$

**Kritische Exponenten der Korrelationsfunktionen**

Jede Korrelationsfunktion, die am kritischen Punkt langreichweitiges Verhalten zeigt, erlaubt die Definition von zwei kritischen Exponenten: der Exponent  $\nu$  zur Korrelationslänge als Funktion der Temperatur, zum anderen das Potenzverhalten der Korrelationsfunktion bei der kritischen Temperatur selber, gegeben durch  $\eta$ .

Insbesondere für die Korrelationsfunktion des Ordnungsparameters wird man am kritischen Punkt ein langreichweitiges Verhalten erwarten können. Sei  $M(0)$  der Ordnungsparameter in der Umgebung des Punktes 0 und  $M(x)$  der entsprechend translatierte Ordnungsparameter in der Umgebung von  $x$ . Für  $T \neq T_c$  wird die Korrelationsfunktion (vgl. Gl. (8.4.15)) exponentiell abfallen:

$$G(x) := \langle \Delta M(0) \Delta M(x) \rangle \sim e^{-|x|/\xi} \quad (\Delta M = M - \langle M \rangle) \quad . \quad (9.2.5)$$

Hierbei ist  $\xi(T)$  die Korrelationslänge zum Ordnungsparameter. Bei  $T = T_c$  ist  $\xi(T_c) = \infty$ . Die beiden kritischen Exponenten zur Korrelationsfunktion sind:

( $\nu$ ) Korrelationslänge als Funktion der Temperatur:

$$\xi(T) \sim |T - T_c|^{-\nu} \quad . \quad (9.2.6)$$

( $\eta$ ) Potenzverhalten der Korrelationsfunktion bei der kritischen Temperatur:

$$\langle \Delta M(0) \Delta M(x) \rangle|_{T=T_c} \sim \frac{1}{|x|^{D-2+\eta}} \quad . \quad (9.2.7)$$

$D$  ist die Raumdimension des Systems.

Anmerkungen:

- Statt das Verhalten der einzelnen Größen als Funktion der Temperatur zu betrachten, kann man sie auch als Funktion von  $\beta - \beta_c$  auffassen. Die kritischen Exponenten sind davon unabhängig, da

$$|\beta - \beta_c| = \frac{1}{kT T_c} |T - T_c| \quad .$$

- Betrachtet man die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion

$$\tilde{G}(k) = \frac{1}{(2\pi)^{D/2}} \int d^D x e^{ikx} \langle \Delta M(0) \Delta M(x) \rangle \quad ,$$

so verhält sich diese für  $T = T_c$  wie

$$\tilde{G}(k) \sim \frac{1}{|k|^{2-\eta}} \quad . \quad (9.2.8)$$

$\eta$  gibt also an, inwieweit die Korrelationsfunktion  $G(x)$  von der Green'schen Funktion des Laplace-Operators abweicht.

Es zeigt sich, dass die kritischen Exponenten für große Klassen verschiedener Systeme übereinstimmen, daher spricht man auch von *Universalitätsklassen*. In welche Klasse ein System gehört, wird hierbei nicht durch Einzelheiten der Wechselwirkung entschieden, sondern durch allgemeine Eigenschaften, wie die Raumdimension  $D$  und die Dimension des Ordnungsparametertraumes, in dem der Ordnungsparameter  $M$  seine Werte annimmt.

### 9.3 Die kritischen Exponenten der van der Waals'schen Gleichung

Wir wollen zunächst die kritischen Exponenten bestimmen, die sich aus den van der Waals'schen Zustandsgleichungen ergeben (vgl. Abschnitt 7.3). Da die Formulierung von Korrelationsfunktionen über die übliche van der Waals-Theorie hinausgehen, lassen sich zunächst nur die Koeffizienten  $\alpha, \beta, \gamma$  und  $\delta$  berechnen.

Wir bezeichnen jeweils mit

$$\epsilon := \frac{T - T_c}{T_c} \quad \omega := \frac{v - v_c}{v_c} \quad \pi := \frac{p - p_c}{p_c}$$

die Abweichungen der Temperatur, des spezifischen Volumens und des Druckes von ihrem Wert am kritischen Punkt. Der Ordnungsparameter ist  $v_g - v_f$  (die Differenz der spezifischen Volumina in der gasförmigen bzw. flüssigen Phase). Die konjugierte Variable ist der Druck. Entsprechend der allgemeinen Definitionen des letzten Abschnitts finden wir folgende kritische Exponenten:

( $\alpha$ ) Verhalten der Wärmekapazität entlang der kritischen Isochoren ( $v = v_c$ ):

$$c_V \simeq \begin{cases} \epsilon^{-\alpha} & (T > T_c) \\ |\epsilon|^{-\alpha'} & (T < T_c) \end{cases} . \quad (9.3.1)$$

( $\beta$ ) Dichteverhalten entlang der Koexistenzkurve zwischen flüssiger (f) und gasförmiger (g) Phase:

$$\rho_f - \rho_g \simeq |\epsilon|^\beta . \quad (9.3.2)$$

( $\rho := 1/v$  ist die reduzierte Dichte.)

( $\gamma$ ) Verhalten der isothermen Kompressibilität:

$$\kappa_T \simeq \begin{cases} \epsilon^{-\gamma} & (T > T_c, \text{ auf der kritischen Isochoren}) \\ |\epsilon|^{-\gamma'} & (T < T_c, \text{ auf der Koexistenzkurve}) \end{cases} . \quad (9.3.3)$$

( $\delta$ ) Verhalten des Druckes auf der kritischen Isothermen ( $T = T_C$ ):

$$\pi \simeq \left| \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \right|^\delta \text{sign}(\rho - \rho_c) . \quad (9.3.4)$$

Die Berechnung von  $\alpha$  ergibt sich aus der kalorischen Zustandsgleichung (Gl. 7.3.9) für das van der Waals-System:

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{3}{2}kT - \frac{a}{v} \\ \implies c_V &= \frac{3}{2}k . \end{aligned}$$

Die spezifische Wärme ist gleich der eines idealen Gases und somit ist  $\alpha = \alpha' = 0$ .

Für die Berechnung der anderen kritischen Exponenten entwickeln wir Gleichung (7.3.12) um den kritischen Punkt:

$$\pi = 4\epsilon - 6\epsilon\omega + 9\epsilon\omega^2 - \frac{3}{2}\omega^3 + \dots$$

Anstatt für die Berechnung der Differenz der Dichten den Schnittpunkt dieses Polynoms 3. Ordnung mit der Linie  $\pi = \text{const.}$ , die sich aus der Maxwell-Konstruktion ergibt, zu bestimmen, bilden wir die Differenz der Werte  $\omega_{1/2}$  für die beiden Extrempunkte, die sich aus  $\partial\pi/\partial\omega = 0$  ergeben. In der betrachteten Näherung ist diese Differenz proportional zu der gesuchten Größe. Wir finden im Grenzfall  $\epsilon \rightarrow 0$ :

$$\omega_1 - \omega_2 \propto |\epsilon|^{1/2} \implies \beta = \frac{1}{2}$$

Für die Kompressibilität auf der kritischen Isochoren ( $\omega = 0$ ):

$$\kappa_T|_{\omega=0} = - \left( \frac{\partial\omega}{\partial\pi} \right) \Big|_{\omega=0}$$

ergibt sich

$$\kappa_T \propto \frac{1}{\epsilon} \implies \gamma = 1$$

Und schließlich folgt aus der Zustandsgleichung entlang der kritischen Isothermen ( $\epsilon = 0$ ):

$$\pi = -\frac{3}{2}\omega^3 \implies \delta = 3$$

Zusammenfassend haben wir also folgende kritischen Exponenten für das van der Waals'sche System gefunden:

$$\alpha = \alpha' = 0 \quad \beta = \frac{1}{2} \quad \gamma = \gamma' = 1 \quad \delta = 3 \quad . \quad (9.3.5)$$

Wie schon erwähnt sind diese Vorhersagen der kritischen Exponenten für reale Systeme oft nur schlecht oder gar nicht erfüllt.

## 9.4 Die Weiss'sche Theorie

Die Weiss'sche Theorie des Ferromagnetismus ist der Prototyp einer Molekularfeldtheorie. Die Hamiltonfunktion des Ferromagneten wird angenähert durch die Hamiltonfunktion untereinander wechselwirkungsfreier Spins in einem äußeren Feld  $X$ :

$$\hat{H} = - \sum_i X s_i \quad ,$$

und für das effektive Feld  $X$  setzt man an

$$X = B + cM \quad . \quad (9.4.1)$$

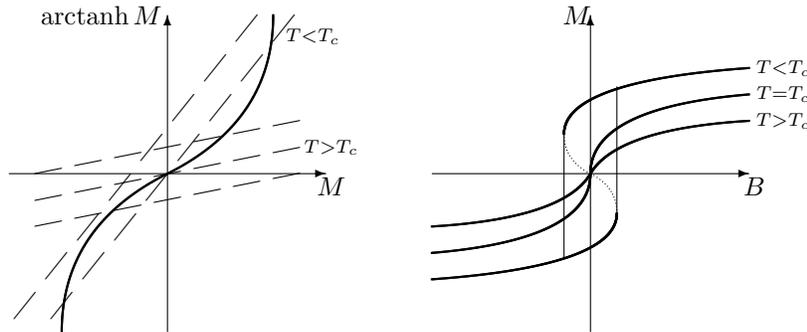
Man stellt sich also vor, dass für jedes Magnetmoment die Magnetisierung  $M$  der übrigen Spins zu einem effektiven Zusatzfeld proportional zu  $M$  führt. In Abschnitt (9.6) werden wir die Weiss'sche Theorie als Molekularfeldnäherung des Ising-Modells herleiten und dabei auch den Proportionalitätskoeffizienten  $c$  bestimmen. An dieser Stelle wollen wir allein durch Auswertung der Konsistenzbedingung zu dem Ansatz (9.4.1) die kritischen Exponenten der Weiss'schen Theorie bestimmen.

Mit  $\hat{H}$  berechnet man die Magnetisierung

$$M = \langle s_i \rangle_{\hat{H}} = \tanh \beta X = \tanh(\beta B + \beta c M) \quad . \quad (9.4.2)$$

Dies ist die Konsistenzbedingung an  $M$  ganz analog zu (7.6). Die Zustandsgleichung ergibt sich durch graphische Lösung der Gleichung (vgl. Abb. 9.2):

$$\operatorname{arctanh} M = \beta B + \beta c M \quad . \quad (9.4.3)$$



**Abb. 9.2:** Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Magnetfeld in der Weiss'schen Theorie.

Eine spontane Magnetisierung tritt offenbar auf für  $\beta c > 1$ , d.h. für  $kT < kT_C = c$ . Einige Isotherme sind in Abb. 9.2 ebenfalls dargestellt. Man beachte die Ähnlichkeit zur van der Waals'schen Gleichung. In der Nähe des kritischen Punktes  $\epsilon = 0$  ist  $M \ll 1$ , und man erhält die Zustandsgleichung und die kritischen Exponenten durch Entwicklung der Funktion  $\operatorname{arctanh} M \approx M + M^3/3$ :

$$\beta c B = \epsilon M + \frac{M^3}{3} \quad \left( \epsilon = \frac{T - T_C}{T_C} \right) \quad .$$

Also

$$\begin{aligned} \text{für } B = 0: & \quad M = \sqrt{-3\epsilon} \quad , \text{ d.h. } \beta = 1/2 \\ \text{für } B \neq 0, M \ll 1: & \quad M \sim B/\epsilon \quad , \text{ d.h. } \gamma = 1 \\ \text{für } \epsilon = 0: & \quad B \sim M^3 \quad , \text{ d.h. } \delta = 3 \quad . \end{aligned}$$

Ähnlich berechnet man  $\alpha = 0$  (siehe Abschnitt 9.7).

Es sind dies die Werte der kritischen Exponenten, die sich ganz allgemein in der Molekularfeldnäherung ergeben.

## 9.5 Die Molekularfeldnäherung der Hamiltonfunktion

In Abschnitt 7.6 haben wir die Molekularfeldnäherung behandelt. Ausgangspunkt war dort eine Konsistenzbedingung für die Einteilchenverteilungsfunktion. An dieser Stelle soll die Molekularfeldnäherung nochmals unter einem anderen Gesichtspunkt untersucht werden. Es handelt sich dabei nicht um eine andere Theorie, sondern lediglich um eine Betrachtungsweise, die besonders für Gittermodelle (Spinsysteme) zugeschnitten ist.

Die Hamiltonfunktion sei

$$H = H_1(s) - \sum_i B_i s_i \quad . \quad (9.5.1)$$

Die Bezeichnungen lehnen sich an den magnetischen Fall an, allerdings wird zunächst noch ein Magnetfeld angenommen, das von der Position des Gitterpunktes  $i$  abhängt. Die Spinvariable  $s_i$  kann man sich auch durch ein kontinuierliches Feld  $s(\mathbf{x})$  mit  $s(\mathbf{x}_i) = s_i$  ersetzt denken.  $s(\mathbf{x})$  kann ebensogut z.B. als Dichtefeld (vergleiche Abschnitt 7.7) aufgefasst werden. Der Allgemeinheit wegen schreiben wir die Summation über die Werte der Variablen als Integration:

$$Z = \int \prod_i d\mu(s_i) e^{-\beta H(s)} \quad .$$

Für das Ising-Modell mit  $s_i = \pm 1$  ist z.B.  $d\mu(s_i) = ds_i \delta(s_i^2 - 1)$ .

Die Molekularfeldnäherung besteht darin, eine „beste“ Molekularfeld-Hamiltonfunktion

$$\hat{H}(s) = H_0(s) - \sum_i X_i s_i \quad (9.5.2)$$

aufzusuchen. Hierbei ist  $H_0(s)$  von der Form  $H_0(s) = \sum_i f(s_i)$  fest, oft gilt  $f \equiv 0$ , während  $X$  so angepasst wird, dass sich eine möglichst gute Approximation von  $H$  ergibt. Mit  $\hat{H}$  sind die Variablen  $s_i, s_j$  für  $i \neq j$  unkorreliert, z.B.:

$$\langle \Delta s_i \Delta s_j \rangle_{\hat{H}} = \delta_{ij} \langle (\Delta s_i)^2 \rangle_{\hat{H}} \quad (\Delta s_i = s_i - \langle s_i \rangle_{\hat{H}}) \quad . \quad (9.5.3)$$

Für die Zustandssumme und die freie Energie gilt

$$\begin{aligned} Z &= \int \prod_i d\mu(s_i) e^{-\beta H} = \int \prod_i d\mu(s_i) e^{-\beta \hat{H}} e^{-\beta(H - \hat{H})} \\ &= \hat{Z} \left\langle e^{-\beta(H - \hat{H})} \right\rangle_{\hat{H}} \geq \hat{Z} e^{-\beta \langle H - \hat{H} \rangle_{\hat{H}}} \quad , \end{aligned} \quad (9.5.4)$$

also

$$F \leq \hat{F} + \langle H - \hat{H} \rangle_{\hat{H}} =: F_W \quad . \quad (9.5.5)$$

In (9.5.4) erkennt man die für die Molekularfeldnäherung typische Ersetzung, die auch schon bei der früheren Beschreibung der Molekularfeldnäherung aufgetreten ist (vgl. Gl. 7.6.3).  $F_W$  heißt Weiss'sche freie Energie.  $F_W$  erhält man, wenn man  $H - \hat{H}$  als Störung von  $\hat{H}$  auffasst und bis zur ersten Ordnung der Störungsenergie rechnet. Das effektive äußere Feld  $X$  wird nun so bestimmt, dass  $F_W$  minimal wird.

Zur Berechnung der Variationsableitung  $\partial F_W / \partial X = 0$  benutzen wir folgendes einfaches Lemma:

Es seien  $\hat{H}$  und  $A$  vom Parameter  $Y$  abhängig. Dann ist

$$\frac{\partial}{\partial Y} \langle A \rangle_{\hat{H}} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial Y} \right\rangle_{\hat{H}} - \beta \left\{ \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial Y} A \right\rangle_{\hat{H}} - \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial Y} \right\rangle_{\hat{H}} \langle A \rangle_{\hat{H}} \right\} \quad .$$

Der Beweis ergibt sich leicht durch explizites Nachrechnen.

Nun ist  $\frac{\partial \hat{F}}{\partial X_i} = -\langle s_i \rangle_{\hat{H}}$ , und unser Lemma liefert mit  $A = H - \hat{H}$  und  $Y = X_i$ :

$$\frac{\partial F_W}{\partial X_i} = \beta \left\{ \langle s_i (H - \hat{H}) \rangle_{\hat{H}} - \langle s_i \rangle_{\hat{H}} \langle H - \hat{H} \rangle_{\hat{H}} \right\} = 0 \quad ,$$

also die Stationaritätsbedingung

$$\langle \Delta s_i (H - \hat{H}) \rangle_{\hat{H}} = 0 \quad .$$

Die Molekularfeldnäherung sollte brauchbar sein, wenn die Schwankungen von  $\hat{H}$  — d.h. von  $X$  — klein sind (vgl. die Diskussion in 7.6.1).

Das hier gefundene  $X = X(B)$  ist zugleich durch folgende Vorzüge ausgezeichnet:

1. Wir berechnen die Magnetisierung  $M_i = -\frac{dF_W}{dB_i}$  aus der Weiss'schen freien Energie:

$$\begin{aligned} M_i &= -\frac{d}{dB_i} F_W(B, X(B)) \\ &= -\frac{\partial F_W}{\partial B_i}(B, X(B)) - \sum_j \frac{\partial F_W}{\partial X_j}(B, X(B)) \frac{\partial X_j}{\partial B_i} \\ &= \langle s_i \rangle_{\hat{H}} \quad . \end{aligned}$$

Dies ist wieder die Konsistenzbedingung aus 7.6 (Gl. 7.6.1): Die Molekularfeldnäherung reproduziert den Erwartungswert, mit dessen Hilfe sie definiert ist.

2. Wir berechnen mit unserem Lemma das Minimum von  $\langle (H - \hat{H})^2 \rangle_{\hat{H}}$ . In den bisherigen Rechnungen hob sich eine Verschiebung  $\hat{H} \mapsto \hat{H} + \text{const.}$  des Nullpunktes von  $\hat{H}$  überall heraus. Das ist hier nicht mehr der Fall; wir setzen  $\hat{H} = H_0 + C - \sum_i X_i s_i$  und variieren nach  $C$  und  $X$ .

Wir finden:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \frac{\partial}{\partial C} \langle (H - \hat{H})^2 \rangle_{\hat{H}} &= -2 \langle H - \hat{H} \rangle_{\hat{H}} = 0 \\ \text{(b)} \quad \frac{\partial}{\partial X_i} \langle (H - \hat{H})^2 \rangle_{\hat{H}} &= 2 \langle s_i (H - \hat{H}) \rangle_{\hat{H}} + \beta \langle \Delta s_i (H - \hat{H})^2 \rangle_{\hat{H}} \\ &= 2 \langle \Delta s_i (H - \hat{H}) \rangle_{\hat{H}} + \beta \langle \Delta s_i (H - \hat{H})^2 \rangle_{\hat{H}} . \end{aligned}$$

(Die letzte Gleichheit folgt aus Punkt (a).)

Wenn nun die Stationaritätsbedingung  $\langle \Delta s_i (H - \hat{H}) \rangle_{\hat{H}} = 0$  von  $F_W$  erfüllt ist, dann ist auch  $\langle (H - \hat{H})^2 \rangle_{\hat{H}}$  bis auf Terme höherer Ordnung  $\Delta s_i$  stationär. Wenn die Molekularfeldnäherung also überhaupt brauchbar ist, ergibt sie auch eine gute Annäherung an  $H$  im quadratischen Mittel.

Man kann also auch die Molekularfeldnäherung von  $H(s)$  bis auf Terme höherer Ordnung berechnen, indem man  $H$  um einen zunächst nicht bestimmten Referenzwert  $\langle s_i \rangle$  entwickelt und dann  $\langle s_i \rangle$  selbstkonsistent bestimmt:

$$\begin{aligned} H &= H(\langle s \rangle) + \sum_i \frac{\partial H}{\partial s_i}(\langle s \rangle) \Delta s_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 H}{\partial s_i \partial s_j}(\langle s \rangle) \Delta s_i \Delta s_j + \dots \\ \hat{H} &= H(\langle s \rangle) + \sum_i \frac{\partial H}{\partial s_i}(\langle s \rangle) \Delta s_i =: H(\langle s \rangle) + \sum_i X_i \cdot \langle s_i \rangle - \sum_i X_i s_i . \end{aligned}$$

In der Tat ist so

$$\langle \Delta s_i (H - \hat{H}) \rangle_{\hat{H}} = \mathcal{O}((\Delta s)^3) . \quad (9.5.6)$$

$\langle s_i \rangle$  wird selbstkonsistent bestimmt:  $\langle s_i \rangle = \langle s_i \rangle_{\hat{H}}$ .

Für das Ising-Modell gilt mit diesem  $\hat{H}$  sogar exakt

$$\langle \Delta s_i (H - \hat{H}) \rangle = 0 ,$$

wie man leicht nachrechnet.

## 9.6 Die Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell

Wir wollen nun die Überlegungen des letzten Abschnitts auf das Ising-Modell anwenden. Darüberhinaus soll jedoch auch gezeigt werden, wie die Korrelationsfunktionen (und damit die kritischen Exponenten  $\nu$  und  $\eta$ ) im Rahmen der Molekularfeldnäherung bestimmt werden können.

### 9.6.1 Minimierung der Weiss'schen freien Energie

Wir schreiben die Hamiltonfunktion des Ising-Modells in leicht verallgemeinerter Form als

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} s_i s_j - \sum_i B_i s_i . \quad (9.6.1)$$

Die Molekularfeld-Hamiltonfunktion ist

$$\hat{H} = -\sum_i X_i s_i ,$$

wobei  $X_i$  aus der Stationaritätsgleichung

$$\langle \Delta s_k (H - \hat{H}) \rangle_{\hat{H}} = 0$$

zu bestimmen ist. Indem man überall

$$s_i = \langle s_i \rangle_{\hat{H}} + \Delta s_i$$

einsetzt und

$$\langle \Delta s_i \Delta s_j \rangle_{\hat{H}} = \delta_{ij} \langle (\Delta s_i)^2 \rangle_{\hat{H}}$$

sowie

$$\langle \Delta s_i \Delta s_j \Delta s_k \rangle = 0$$

(da  $K_{ii} = 0$ ) ausnutzt, erhält man

$$X_i = \sum_j K_{ij} \langle s_j \rangle_{\hat{H}} + B_i . \quad (9.6.2)$$

Man sieht, wie sich  $X_i$  durch Mittelung der Wechselwirkung ergibt. Die Konsistenzbedingung an  $\langle s_i \rangle_{\hat{H}}$  lautet

$$M_i = \langle s_i \rangle_{\hat{H}} = \tanh \beta X_i \quad (9.6.3)$$

Insbesondere ergibt sich für ein homogenes äußeres Feld  $B_i \equiv B$ :

$$X = \gamma \epsilon M + B = cM + B . \quad (9.6.4)$$

$\gamma$  ist Koordinationszahl, d.h. die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Spins; für das  $d$ -dimensionale Ising-Modell ist  $\gamma = 2d$ . Setzt man das so gefundene Feld  $X$  in die Hamiltonfunktion  $\hat{H}$  ein, so erhält man für die Magnetisierung

$$M = \tanh \beta (B + cM) . \quad (9.6.5)$$

Das ist genau die Weiss'sche Theorie, wobei der Parameter  $c = \gamma \epsilon$  durch die Kopplungskonstante des Ising-Modells ausgedrückt ist.

Wir wollen auch die Weiss'sche freie Energie

$$\begin{aligned} F_W &= \hat{F} + \langle H - \hat{H} \rangle_{\hat{H}} \\ &= \hat{F} + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} s_i s_j - \sum_i B_i s_i + \sum_i X_i s_i \right\rangle_{\hat{H}} \end{aligned}$$

ausrechnen. Mit

$$\begin{aligned} \hat{Z} &= \prod_i (2 \cosh \beta X_i) \quad , \\ \ln \hat{Z} &= -\frac{1}{\beta} \hat{F} \\ &= \sum_i \ln \cosh \beta X_i + \text{const.} =: \sum_i A(\beta X_i) + \text{const.} \quad , \end{aligned}$$

und  $\langle s_i \rangle_{\hat{H}} = M_i = A'(\beta X_i)$

finden wir:

$$F_W = -\frac{1}{\beta} \sum_i A(\beta X_i) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} A'(\beta X_i) A'(\beta X_j) + \sum_i (X_i - B_i) A'(\beta X_i) \quad .$$

$\frac{\partial F_W}{\partial X_k} = 0$  bedeutet wieder

$$\sum_i K_{ik} \langle s_i \rangle_{\hat{H}} + B_k = X_k \quad . \tag{9.6.6}$$

Wir wissen, dass mit dieser Wahl von  $X$  wirklich  $M_i = -\frac{\partial F_W}{\partial B_i}$  ist.

### 9.6.2 Die Korrelationsfunktion in der Molekularfeldnäherung

Es ist nun zweckmäßig, durch Legendre-Transformation zu dem thermodynamischen Potential

$$\tilde{F}(T, M) = F_W(T, B(T, M)) + \sum_i B_i(T, M) M_i \tag{9.6.7}$$

überzugehen. Dann ist  $B_i = \frac{\partial \tilde{F}(T, M)}{\partial M_i}$ , insbesondere ist die spontane Magnetisierung für  $B = 0$  durch die Minima von  $F$  gegeben. Es spricht vieles dafür,  $\tilde{F}$  und nicht  $F$  die freie Energie zu nennen.

Es ist

$$\tilde{F} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} M_i M_j + \frac{1}{\beta} \sum_i \{ \beta X_i M_i - A(\beta X_i) \}$$

und, indem wir  $X$  durch  $M$  ausdrücken,

$$\begin{aligned} \tilde{F}(T, M) &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} M_i M_j + \\ &+ kT \sum_i \left\{ \frac{1+M_i}{2} \ln(1+M_i) + \frac{1-M_i}{2} \ln(1-M_i) \right\} \quad . \end{aligned} \tag{9.6.8}$$

Für große  $T$  hat  $\tilde{F}$  ein Minimum bei  $M = 0$ , es gibt keine spontane Magnetisierung; für einen kritischen Wert  $T_c$  geht das Minimum in ein instabiles Maximum über und es bilden sich neue Minima bei  $M_i^{(0)} \neq 0$  aus. In der Nähe von  $T_c$  ist  $M_i^{(0)}$  kleiner. Zur Diskussion der Verhältnisse entwickeln wir  $\tilde{F}$  für  $|M| \ll 1$ :

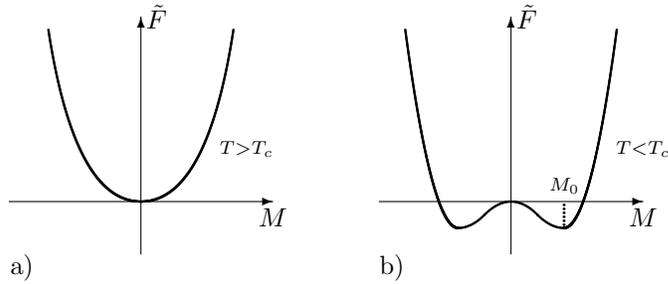
$$\tilde{F}(T, M) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} M_i M_j + kT \sum_i \left( \frac{M_i^2}{2} + \frac{M_i^4}{12} \right) . \quad (9.6.9)$$

Während die volle Form von  $\tilde{F}$  von Einzelheiten der Wechselwirkung abhängt, ist die Entwicklung um  $M = 0$  ihrer Gestalt nach universell. Im homogenen Fall ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \tilde{F}(T, M) &= \left( -\gamma\epsilon + \frac{1}{2} kT \right) M^2 + kT \frac{M^4}{12} \\ &=: \frac{1}{2} a\tau M^2 + \frac{1}{24} bM^4 \quad \left( \tau = \frac{T - T_c}{T_c}, kT_c = 2\gamma\epsilon \right) . \end{aligned} \quad (9.6.10)$$

Die Koeffizienten  $a, b$  hängen glatt von  $\tau$  ab und sind positiv in der Umgebung von  $\tau = 0$ .

Man sieht, dass  $\tilde{F}$  für  $\tau > 0$  ein Minimum bei  $M = 0$  hat, während für  $\tau < 0$  die Minima bei  $M_0^2 = -6a\tau/b$  liegen (vgl. Abb. 9.3).



**Abb. 9.3:** Die effektive freie Energie als Funktion des Ordnungsparameters in der Nähe eines kritischen Punktes.

Der quadratische Term von  $\tilde{F}$

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial M_i \partial M_j} \right|_{M=0} = -K_{ij} + kT \delta_{ij} \quad (9.6.11)$$

hängt direkt mit der Korrelationsfunktion für  $\tau > 0$  zusammen. Für  $\tau < 0$  muss man um das Minimum entwickeln, und man erhält ein ganz ähnliches Ergebnis. Der Zusammenhang mit der Korrelationsfunktion

$$n_{ij}^{(2)c} = \left. \frac{\partial M_i}{\partial B_j} \right|_{B=0} = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial B_i \partial B_j} \right|_{B=0} \quad (9.6.12)$$

ist der folgende:

$$\begin{aligned}\delta_{ij} &= \frac{\partial M_i}{\partial M_j} = -\frac{\partial}{\partial M_j} \frac{\partial F}{\partial B_i} = -\sum_k \frac{\partial^2 F}{\partial B_i \partial B_j} \frac{\partial B_k}{\partial M_j} \\ &= -\sum_k \frac{\partial^2 F}{\partial B_i \partial B_k} \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial M_k \partial M_j} .\end{aligned}\quad (9.6.13)$$

Also ist  $-\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial M_i \partial M_j}$  gerade das Inverse der Korrelationsfunktion. Die Korrelationsfunktion finden wir durch Fouriertransformation:

$$\frac{1}{\tilde{n}_2^c(\mathbf{k})} = \sum_{i,j} (-K_{ij} + kT\delta_{ij}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} .\quad (9.6.14)$$

Für den langreichweitigen Anteil genügt eine Entwicklung nach kleinen Werten von  $\mathbf{k}$ :

$$\frac{1}{\tilde{n}_2^c(\mathbf{k})} = N(-2\gamma\epsilon + kT + \tilde{c}\mathbf{k}^2) = N \cdot (2a\tau + \tilde{c}\mathbf{k}^2) .\quad (9.6.15)$$

Damit ergibt sich für die Korrelationsfunktion (für große  $|\mathbf{r}|$ )

$$n_2^c(r) \sim \frac{e^{-\kappa_\tau r}}{r}\quad (9.6.16)$$

mit

$$\kappa_\tau = \frac{1}{\xi_\tau} = \sqrt{\frac{2a\tau}{c}} .\quad (9.6.17)$$

Wir sehen, wie bei Annäherung an die kritische Temperatur  $\tau = 0$  die Korrelationslänge gegen Unendlich geht. Dies sind gerade die kritischen Fluktuationen, die zum Verlust der Längenskala für  $\tau \rightarrow 0$  führen.

Die Molekularfeldtheorie sagt somit für die kritischen Exponenten  $\nu$  und  $\eta$  (Gl. (9.2.6) und (9.2.7)) voraus:

$$\nu = \frac{1}{2} , \quad \eta = 0 .\quad (9.6.18)$$

Wir beschließen diesen Abschnitt mit einigen Anmerkungen zur Gültigkeit der Molekularfeldnäherung in Bezug auf ihre Beschreibung von Phasenübergängen:

Wir sehen, dass die Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell in jedem Fall einen Phasenübergang voraussagt, der für Raumdimension  $D = 1$ , wie wir wissen, nicht vorhanden ist, wohl aber für Raumdimensionen  $D \geq 2$ . Die qualitative Beschreibung des Ferromagnetismus für  $D = 3$  durch die Molekularfeldtheorie ist qualitativ nicht ganz schlecht. Allgemein ist die Molekularfeldtheorie besser im Beschreiben von Phasenübergängen in mehr Raumdimensionen, da sie von der Grundvoraussetzung ausgeht, dass es ein mittleres Feld gibt, in welchem Fluktuationen stattfinden, das aber selbst nicht fluktuiert. Diese Voraussetzung ist z.B. für

das 1–dimensionale Ising–Modell nicht erfüllt; für höhere Raumdimensionen hat jeder Spin mehr Nachbarn, es sind mehr Spins am Zustandekommen eines mittleren Feldes beteiligt, das dadurch geringeren Schwankungen unterliegt.

Gerade am kritischen Punkt sagt die Molekularfeldnäherung große langreichweitige Fluktuationen und damit eine Aufhebung ihrer eigenen Gültigkeitsvoraussetzungen voraus. In der Tat werden die Zahlenwerte für die kritischen Exponenten von der Molekularfeldnäherung zwar universell, aber für  $D < 4$  nicht ganz richtig vorausgesagt. Als erste Orientierung über auftretende Erscheinungen bleibt die Molekularfeldtheorie aber bedeutsam.

## 9.7 Landau–Theorie für Phasenübergänge und kritische Phänomene

Aus den Überlegungen des vorigen Abschnitts abstrahieren wir das folgende allgemeine Schema. In der Nähe eines kritischen Punktes ist es natürlich, eine Entwicklung des thermodynamischen Potentials  $\tilde{F}(T, M)$  nach dem Ordnungsparameter  $M$  anzusetzen unter der Annahme, dass für  $\tau > \tau_c$  ein Minimum von  $\tilde{F}$  bei  $M = 0$  liegt. Dieses Minimum geht für  $T = T_c$  ( $\tau = 0$ ) in ein unstabiles Maximum über, und für  $\tau < 0$  entwickelt sich für kleine Werte  $M \neq 0$  ein neues stabiles Minimum von  $\tilde{F}$ . Für  $\tilde{F}$  wird man im homogenen Fall  $M(\mathbf{x}) \equiv M$  auf eine Entwicklung der Art

$$\tilde{F}(\tau, M) = \frac{a\tau}{2}M^2 + \frac{d}{6}M^3 + \frac{b}{24}M^4 \quad (9.7.1)$$

geführt (vgl. Gl. 9.6.10). Damit der soeben skizzierte Mechanismus für einen kritischen Punkt wirksam wird, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1.  $d(\tau) \equiv 0$
2.  $a, b$  stetig in  $\tau$  und positiv in einem Intervall um  $\tau = 0$ .

Der Ordnungsparameter  $M$  kann Werte in einem mehrdimensionalen Raum annehmen. Beispiele:

1.  $M \simeq \mathbf{M} \in \mathbb{R}^3$  für gewisse magnetische Modelle;  $M^2 = \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}$ .
2.  $M \simeq \psi \in \mathbb{C}$  für Supraleitfähigkeit und Suprafluidität.

In solchen Fällen sorgen Invarianzen (Drehinvarianz, Invarianz unter Phasentransformationen usw.) für das Verschwinden des kubischen Termes:  $d \equiv 0$ . In anderen Fällen, wie bei Übergängen zwischen verschiedenen festen Zuständen, ist  $d \equiv 0$  nicht mehr durch Symmetrien gewährleistet, und es tritt kein kritischer Punkt auf. Die Zustandsgleichung

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial M} = B = a\tau M + \frac{b}{6}M^3 \quad (9.7.2)$$

führt, wie schon beschrieben, auf

$$M(\tau, B = 0) \sim (-\tau)^{1/2} \quad \chi(\tau, B = 0) \sim |\tau|^{-1} \quad B(\tau = 0, M) \sim M^3$$

also auf

$$\beta = \frac{1}{2} \quad \gamma = 1 \quad \delta = 3 \quad .$$

Die spezifische Wärme  $c_B(\tau, B = 0)$  ergibt sich aus

$$c_B \sim \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} F(\tau, B) \quad \text{mit} \quad F(\tau, B) = \tilde{F}(\tau, M(\tau, B)) - BM(\tau, B) \quad .$$

Für  $B = 0$  verschwindet der zweite Term in  $F(\tau, B)$ . Für  $M(\tau, B = 0)$  hat man zu setzen:  $M = 0$  für  $\tau > 0$  und  $M \sim \sqrt{-\tau}$  für  $\tau < 0$ . In beiden Fällen erhält man

$$\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} F(\tau, B = 0) \rightarrow \text{const. für } \tau \rightarrow 0 \quad \implies \quad \alpha = 0 \quad .$$

Für inhomogenes  $M(\mathbf{x})$  berücksichtigt man den Einfluss der Inhomogenität in niedrigster Ordnung durch einen Term  $(\nabla M)^2$  in der Dichte von  $\tilde{F}$ . Da man einen homogenen Gleichgewichtszustand erwartet, wird jede Inhomogenität den Wert von  $\tilde{F}$  erhöhen. Das führt auf (vgl. Gl. 9.6.9)

$$\tilde{F}[\tau; M] = \int_V d^D x \left\{ \frac{1}{2} (\nabla M)^2 + \frac{a\tau}{2} M^2 + \frac{b}{24} M^4 \right\} \quad , \quad (9.7.3)$$

( $D$  gibt die Anzahl der Raumdimensionen an)<sup>3</sup>. Hiermit berechnet man für die Korrelationsfunktion für  $0 < \tau \ll 1$  sofort aus

$$\frac{\delta \tilde{F}[M]}{\delta M(\mathbf{x})} = -\Delta M(\mathbf{x}) + a\tau M(\mathbf{x}) + \mathcal{O}(M^3) = B(\mathbf{x}) = 0 \quad .$$

Die Gleichung hat die Lösung

$$n_2^c(\mathbf{x}) \sim \frac{e^{-\sqrt{a\tau}|\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|} \quad .$$

Also erhält man erneut

$$\nu = \frac{1}{2} \quad \eta = 0 \quad .$$

Durch Entwicklung um das neue Minimum  $M_0$  erhält man dasselbe Ergebnis für  $\tau < 0$ .

Wir wollen schließlich im homogenen Fall noch  $F = \tilde{F} - M \cdot B$  auch für  $B \neq 0$  ausrechnen. Für  $\tau > 0$  ergibt sich mit  $B \approx a\tau M$ :

$$F \approx -\frac{B^2}{2a\tau} + \frac{b}{24a^4} \frac{B^4}{\tau^4} \quad , \quad (9.7.4)$$

<sup>3</sup>Für einen Supraleiter sind die Erscheinungen von Interesse, die durch ein zusätzliches äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B}$  mit Vektorpotential  $\mathbf{A}$  hervorgerufen werden (Meißner-Ochsenfeld-Effekt u.a.). Eine vorzügliche phänomenologische Beschreibung liefert die Ginsburg-Landau-Theorie mit dem Ansatz

$$\tilde{F} = \int d^D x \left\{ \nabla \psi^* \nabla \psi + a\tau \psi^* \psi + \frac{b}{12} (\psi^* \psi)^2 \right\} \quad .$$

und für  $\tau < 0$  mit  $M = M_0 + \Delta M$  und  $B \approx -a\tau\Delta M$ :

$$F \approx -\frac{3}{2} \frac{a^2 \tau^2}{b} + \frac{B^2}{2a\tau} . \quad (9.7.5)$$

(Wir sehen erneut  $\frac{\partial^2 F}{\partial \tau^2}(\tau, B=0) \rightarrow \text{const.}$  für  $\tau \rightarrow 0$ .)

Wir sehen, dass sowohl für  $\tau > 0$  als auch für  $\tau < 0$  die freie Energie  $F$  die folgende Skalierungseigenschaft in der Nähe des kritischen Punktes hat:

$$F(\lambda^{1/2}\tau, \lambda^{3/4}B) = \lambda F(\tau, B) . \quad (9.7.6)$$

## 9.8 Widom–Scaling

Allgemein nimmt man für  $F(\tau, B)$  in der Nähe des kritischen Punktes ein Skalerverhalten

$$F(\lambda^p \tau, \lambda^q B) = \lambda F(\tau, B) \quad (\text{Widom–Scaling}) \quad (9.8.1)$$

an, wobei die Exponenten  $p$  und  $q$  nicht mit den teilweise unzuverlässigen Vorhersagen  $p = 1/2$ ,  $q = 3/4$  der Molekularfeldnäherung übereinzustimmen brauchen. Ein solches Skalerverhalten ist plausibel, wenn in der Nähe des kritischen Punktes die Längenskala verlorengeht. Wir werden im nächsten Abschnitt ein besseres Argument skizzieren. Unter einer solchen Skalierungsannahme lassen sich die kritischen Exponenten  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  durch die beiden Exponenten  $p, q$  ausdrücken. Durch Differentiation nach  $\tau$  erhält man

$$\lambda^{2p} c_B(\lambda^p \tau, 0) = \lambda c_B(\tau, 0) ,$$

oder mit  $\lambda = |\tau|^{-1/p}$

$$c_B(\tau, 0) \sim |\tau|^{(1-2p)/p} \sim |\tau|^{-\alpha} .$$

Also finden wir

$$\alpha = \frac{2p-1}{p} . \quad (9.8.2)$$

Ganz entsprechend berechnet man

$$\beta = \frac{1-q}{p} \quad \gamma = \frac{2q-1}{p} \quad \delta = \frac{q}{1-q} . \quad (9.8.3)$$

Man überzeugt sich leicht, dass man für  $p = 1/2$  und  $q = 3/4$  wieder die Vorhersagen der Molekularfeldnäherung erhält.

Die kritischen Exponenten sind nicht unabhängig: Durch Elimination von  $p$  und  $q$  findet man die beiden Relationen

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad \text{und} \quad \alpha + \beta(\delta + 1) = 2 , \quad (9.8.4)$$

die experimentell gut bestätigt sind.

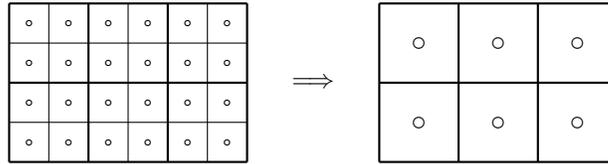
## 9.9 Kadanoff–Scaling

Eine bessere Begründung des obigen Skalierungsansatzes für  $F$  und weitere Relationen für die kritischen Exponenten  $\nu$  und  $\eta$  (*Hyperscaling, Kadanoff–Scaling*) gibt ein Gedankengang, der ursprünglich von Kadanoff stammt. Durch konsequenten Ausbau dieses Gedankens und Benutzung ähnlicher Ideen aus der Quantenfeldtheorie hat K. Wilson das Konzept der Renormierungsgruppe zu einem mächtigen Hilfsmittel in der Feldtheorie und der statistischen Mechanik ausgebaut.

### 9.9.1 Renormierungsgruppentransformationen

Zur Orientierung gehen wir vom Ising–Modell aus:

Für große Korrelationslängen sollte es möglich sein, die Spinvariablen blockweise zu Blockspinvariablen von je  $L^D$  Spins zusammenzufassen, und die Wechselwirkung zwischen Einzelspins durch eine effektive Wechselwirkung zwischen Blockspins zu ersetzen (vgl. Abb. 9.4).



**Abb. 9.4:** Blockspinvariable beim Ising–Modell.

Ausgedrückt durch die Blockspinvariablen sollte die Hamiltonfunktion dieselbe Gestalt haben wie in den ursprünglichen Spinvariablen, mit dem einzigen Unterschied, dass die Längenskala geändert ist, und dass die auftretenden Kopplungskonstanten umzudefinieren sind. Eine mögliche Definition der Blockspinvariable für einen Block  $I$  aus  $2^D$  Spins ist

$$S_I = \frac{1}{L^D} \sum_{i \in I} s_i \quad . \quad (9.9.1)$$

Die neue effektive Hamiltonfunktion  $\hat{H}$  ist z.B. durch folgende Vorschrift definiert:

$$e^{-\beta \hat{H}[\{S_I\}]} = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \prod_I \delta \left( S_I - \frac{1}{L^D} \sum_{i \in I} s_i \right) e^{-\beta H[\{s_i\}]} \quad . \quad (9.9.2)$$

Diese Transformation der Hamiltonfunktion auf Blockvariable heißt *Renormierungsgruppentransformation*. Zwei Bemerkungen sind zu der Transformation (9.9.2) angebracht:

- Zunächst ist nur das Produkt  $\hat{\beta}\hat{H}$  durch diese Vorschrift festgelegt. Dies entspricht den Beobachtungen, die wir allgemein bei Gittermodellen gemacht haben: Im Boltzmann-Faktor tritt nur das Produkt aus  $\beta$  und den Kopplungskonstanten der Hamiltonfunktion auf. Eine Normierung von  $\beta$  ist z.B. dadurch festgelegt, dass sich der Faktor vor einem bestimmten Term in der Hamiltonfunktion (z.B. die quadratische Kopplung an die nächsten Nachbarn) bei einer Renormierungsgruppentransformation nicht ändern soll.
- Die Gittervariablen der effektiven Theorie  $\{S_I\}$  nehmen andere Wertebereiche an, als die ursprünglichen Spinvariablen ( $s_i = \pm 1$ ). Im Grenzfall sehr großer Blockspins  $L \rightarrow \infty$  oder sehr vieler Transformationen wird  $S_I$  näherungsweise kontinuierlich ( $-1 \leq S_I \leq 1$ ). Diese Wahl ist physikalisch motiviert, da die Magnetisierung in einer effektiven Hamiltonfunktion eine kontinuierliche Variable ist. Sie hat jedoch den Nachteil, dass die Hamiltonfunktion nach jeder Renormierungsgruppentransformation auf einem anderen Konfigurationsraum definiert ist, und sich erst im Grenzfall unendlich vieler Transformationen eine Stabilisierung einstellen kann.

Oft wählt man daher andere Konventionen für die Blockspintransformation, bei denen sich die Variablen nicht ändern. Für  $L$  ungerade ist z.B. das Vorzeichen der Blockspins ein geeigneter effektiver Spin, sodass sich die neue Hamiltonfunktion aus der Vorschrift

$$e^{-\hat{\beta}\hat{H}[\{S_I\}]} = \sum_{\{s_i=\pm 1\}} \prod_I \delta\left(S_I - \text{sign}\left(\frac{1}{L^y} \sum_{i \in I} s_i\right)\right) e^{-\beta H[\{s_i\}]}$$

ergibt, wobei  $\text{sign}(x)$  das Vorzeichen von  $x$  angibt.

Solange die Korrelationslänge groß gegen die Blockdimension ist, sollte man die Renormierungsgruppentransformation wiederholen, also auf Blöcke von Blöcken usw. anwenden können. Insbesondere am kritischen Punkt, wenn die Korrelationslänge unendlich ist, darf man die Transformation beliebig oft wiederholen, ohne dass sich die effektive Hamiltonfunktion ändert. Die Wechselwirkung am kritischen Punkt wird also durch eine effektive Hamiltonfunktion beschrieben, die „Fixpunkt“ der Renormierungsgruppentransformation ist. Eine weitere Ausführung des Gedankens liefert noch mehr: Geht man von der „wahren“ Hamiltonfunktion  $H$  aus und nähert sich einem kritischen Punkt, so darf man  $H$  durch die transformierten Hamiltonfunktionen

$$R\{H\} = \hat{H}, \quad R\{R\{H\}\} = R^2\{H\}, \quad \dots, \quad R^n\{H\}, \quad \dots$$

ersetzen, die für  $n \rightarrow \infty$  wird  $R^n\{H\} \rightarrow H_{\text{fix}}$  gegen eine Fixpunkt-Hamiltonfunktion von  $R$  streben. Verschiedene Hamiltonfunktionen  $H$  streben gegen denselben Grenzwert  $H_{\text{fix}}$ . Das erklärt die Universalität kritischer Phänomene.

### 9.9.2 Skalengesetze

Für die freie Energie pro Block  $F_L$  im Vergleich mit der freien Energie  $F$  pro Spin bedeutet eine Blockspinttransformation

$$F_L = F(\tau_L, B_L) = L^D F(\tau, B) \quad , \quad (9.9.3)$$

da jeder Block  $L^D$  Spins enthält.  $\tau_L$  und  $B_L$  sind die umskalierten Werte von  $\tau$  und  $B$ . Wir wissen, dass der kritische Punkt der Fixpunkt  $\tau = 0, B = 0$  ist.

In der Nähe der kritischen Punkte werden die Verhältnisse  $\tau_L/\tau$  und  $B_L/B$  der Werte für aufeinanderfolgende Anwendungen der Renormierungsgruppentransformation gegen Konstanten streben. Das führt schließlich auf

$$F(L^x \tau, L^y B) = L^D F(\tau, B)$$

mit gewissen Exponenten  $x$  und  $y$ , sodass  $\lambda = L^D$ . Das ist wieder die Widom'sche Skalierungshypothese mit der Identifikation

$$p = \frac{x}{D} \quad q = \frac{y}{D} \quad .$$

Weitere Relationen ergeben sich durch Anwendung desselben Gedankenganges auf die Korrelationsfunktion  $n_2^c$  für  $B = 0$ :

$$\begin{aligned} n_2^c(r/L, L^x \tau) &= \langle \Delta s_I \Delta s_J \rangle = \frac{1}{Z^2} \left\langle \Delta \left( \sum_{i \in I} s_i \right) \Delta \left( \sum_{j \in J} s_j \right) \right\rangle \\ &= L^{2D-2y} n_2^c(r, \tau) \quad . \end{aligned}$$

Also finden wir für  $L = r, \tau = 0$ :

$$n_2^c(r, 0) = \frac{1}{r^{2D-2y}} n_2^c(1, 0) \sim \frac{1}{r^{D-2+\eta}} \quad ,$$

d.h.

$$\eta = D + 2 - 2y \quad \text{oder} \quad \eta = D(1 - 2q) + 2 \quad ,$$

und mit  $L = |\tau|^{-1/x}$

$$n_2^c \left( \frac{r}{|\tau|^{-1/x}}, \pm 1 \right) = |\tau|^{(2y-D)/x} n_2^c(r, \tau) \quad ,$$

d.h.

$$\xi \sim |\tau|^{-1/x} \sim \tau^{-\nu} \quad \text{also} \quad \nu = \frac{1}{x} = \frac{1}{pD} \quad .$$

Die beiden zusätzlichen Relationen sind nur für  $D = 4$  mit der Molekularfeldnäherung verträglich. Wir ersehen hieraus, dass für  $D < 4$  die Fixpunkt-Hamiltonfunktion der Renormierungsgruppe nicht mit der Wechselwirkung der Molekularfeldnäherung übereinstimmt.

Wir geben zum Schluss ein einfaches Dimensionsargument für diese Auszeichnung von  $D = 4$ .

Wir gehen aus von einer Hamiltonfunktion

$$\frac{H}{kT} = \int d^D x \left\{ \frac{1}{2} (\nabla s)^2 + a_1 s + a_2 s^2 + \sum_{r=3}^{\infty} \frac{a_r}{r!} s^r \right\} . \quad (9.9.4)$$

Die Längendimension  $L^{[s]}$  des Feldes  $S$  ergibt sich aus dem ersten Term in  $H$  zu

$$2[s] - 2 + D = 0, \text{ d.h. } [s] = 1 - \frac{D}{2} .$$

Hiermit finden wir für die Kopplungskonstanten :

$$[a_r] + r - \frac{rD}{2} + D = 0 \quad \text{d.h.} \quad [a_r] = -r \left( 1 - \frac{D}{2} \right) - D .$$

Somit

$$\begin{aligned} [a_1] &= -1 - \frac{D}{2} \\ [a_2] &= -2 \\ [a_3] &= -3 + \frac{D}{2} \\ [a_4] &= -4 + D . \end{aligned}$$

Kopplungskonstanten mit positiver Längendimension sollten vernachlässigbar werden, wenn die Längenskala gegen Unendlich geht. Wenn aus Symmetriegründen  $a_3 = 0$ , dann erwartet man, dass für  $D > 4$  die Fixpunkt-Hamiltonfunktion  $H_{\text{fix}}$  eine freie Hamiltonfunktion mit  $a_r = 0$  für  $r > 2$  wird. Dies führt aber gerade auf die Werte  $\nu = 1/2$  und  $\eta = 0$  der Molekularfeldnäherung. Der Fall  $D = 4$  bedarf besonderer Diskussion.

Wir drücken schließlich noch  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  durch  $\nu$  und  $\eta$  aus:

$$\alpha = 2 - D\nu \quad \beta = \frac{\nu(D - 2 + \eta)}{2} \quad \gamma = \nu(2 - \eta) \quad \delta = \frac{D + 2 - \eta}{D - 2 + \eta} .$$

Nur die Relation für  $\gamma$  ist für beliebiges  $D$  in der Molekularfeldnäherung gültig. In der Tat drückt sie nur einen allgemeinen Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Schwankungen aus und ist unabhängig von  $D$ .

# 10 Algebraische Formulierung der statistischen Mechanik

Man kann die algebraische Formulierung von Observablen und Zuständen als einen axiomatischen Zugang zur Physik ansehen. Gerade in den letzten Jahren hat es wesentliche Fortschritte durch diesen Zugang zu physikalischen Problemstellungen gegeben. Wegen der teilweise sehr anspruchsvollen mathematischen Voraussetzungen zu Operatoralgebren und Operatoranalysis wird dieser Formalismus jedoch in den meisten Lehrbüchern übergangen. Für detaillierte Informationen, insbesondere bezüglich der Beweise, sei auch in diesem Buch auf die Literatur verwiesen, wegen der Wichtigkeit – und auch der mathematischen Vereinheitlichung verschiedener Begriffsbildungen – soll er jedoch kurz erwähnt werden. Wir beschränken uns dabei auf die algebraische Formulierung der statistischen Mechanik, obwohl der Formalismus auch bzw. gerade in der Quantenfeldtheorie zu wichtigen Fortschritten geführt hat. Dieses Kapitel wendet sich in erster Linie an den mathematisch interessierten Leser.

## 10.1 Zustände und Observable

Die Beschreibung von Observablen und Zuständen in der klassischen Physik und in der Quantenmechanik erscheint zunächst sehr unterschiedlich (vgl. Abschnitt 3.1). Die algebraische Formulierung vereinigt diese beiden Konzepte.

Ausgangspunkt ist der Begriff der *Observablen*. Was eine Observable ist, bestimmt unsere Kenntnis eines physikalischen Systems. Allgemein könnte man eine Observable als eine Äquivalenzklasse von Messvorschriften auffassen, wobei zwei Messvorschriften äquivalent sind, wenn sie immer denselben Messwert ergeben. Als Messinstrument kann allgemein jedes physikalische System dienen, dessen (makroskopischer) Zustand in einer im Prinzip bekannten, objektiven und wiederholbaren Weise durch Wechselwirkung mit einem zu untersuchenden System beeinflusst wird.

Ist die Menge der Observablen bekannt bzw. gegeben, so könnte man ganz allgemein einen Zustand als ein Funktional auf dieser Menge definieren, d.h. jeder Observablen wird in einem Zustand eine reelle Zahl zugeordnet, die den Erwartungswert der Messwerte in diesem Zustand angibt. Aus Konsistenzgründen wird

man verlangen, dass einer Observablen, deren zugehörige Messvorschrift nur positive Messwerte zulässt, auch eine positive Zahl zugeordnet wird. Diese allgemeine Formulierung jedoch enthält so wenig Struktur, dass kaum tiefgründige Ergebnisse aus ihr abgeleitet werden können, ohne dass weitere wesentliche Annahmen gemacht werden. Daher postuliert man für die Menge der Observablen eine mathematische Struktur, die zwar nicht grundsätzlich zwingend ist, die aber in allen bekannten physikalischen Systemen gegeben scheint:

*A: Die durch die Observablen erzeugte Algebra ist eine  $C^*$ -Algebra.*

Zunächst sollen kurz die definierenden Eigenschaften einer  $C^*$ -Algebra wiederholt werden:

Eine (*komplexe*) *Algebra* ist ein komplexer Vektorraum mit einer zusätzlichen Verknüpfung (Multiplikation), welche die Distributivgesetze erfüllt. Außerdem verlangen wir, dass diese Multiplikation assoziativ ist und ein Einselement besitzt. Die Multiplikation muss jedoch nicht kommutativ zu sein.

Eine *normierte Algebra* ist eine Algebra mit einer Norm, d.h. einer Abbildung  $\| \cdot \| : A \rightarrow \mathbb{R}$ , mit

$$\begin{aligned} \|a\| \geq 0 \quad , \quad \|\lambda a\| &= |\lambda| \|a\| \quad \forall a \in A, \lambda \in \mathbb{C} \\ \|a + b\| \leq \|a\| + \|b\| \quad , \quad \|a \cdot b\| &\leq \|a\| \|b\| \quad \forall a, b \in A \quad . \end{aligned}$$

Eine  *$*$ -Algebra* ist eine Algebra mit einer Involution, d.h. einer Abbildung  $*$  :  $A \rightarrow A$  mit

$$(a^*)^* = a \quad , \quad (\lambda a)^* = \bar{\lambda} a^* \quad , \quad (a \cdot b)^* = b^* \cdot a^* \quad .$$

Eine *Banach- $*$ -Algebra* ist eine normierte  $*$ -Algebra mit der Bedingung  $\|a^*\| = \|a\|$ , welche bezüglich dieser Norm abgeschlossen ist.

Eine  *$C^*$ -Algebra* ist eine Banach- $*$ -Algebra mit der zusätzlichen sogenannten  *$C^*$ -Bedingung* an die Norm:  $\|a^* a\| = \|a\|^2$ .

Durch Nachprüfen der genannten Bedingungen kann man sich leicht davon überzeugen, dass die Algebra der komplexwertigen Funktionen auf einer Menge eine  $C^*$ -Algebra bildet. Multiplikation und Addition von Funktionen sind punktweise definiert, die  $*$ -Operation ist die komplexe Konjugation, und die Norm ist die Supremumsnorm. Diese Algebra ist kommutativ.

Ebenso bilden die beschränkten Operatoren auf einem Hilbertraum eine  $C^*$ -Algebra, wobei die Involution durch die hermitesche Konjugation gegeben ist und die Norm durch die übliche Operatornorm

$$\|A\| = \sup_{|\psi\rangle} \frac{\|A|\psi\rangle\|}{\| |\psi\rangle \|} \quad .$$

Die Einschränkung auf beschränkte Operatoren bietet große technische Vorteile ohne wesentliche physikalische Konsequenzen. Im Gegenteil sind die unbeschränkten Operatoren der Quantenmechanik – Ort, Impuls, Energie, etc. – oft eine mathematische Idealisierung der wirklichen Observablen.

In diesem Sinne generieren die klassischen Observablen und die quantenmechanischen Observablen eine  $C^*$ -Algebra. Gerade im Hinblick auf die Quantenmechanik ist es notwendig, die generierten — d.h. durch Addition, Multiplikation

und Multiplikation mit komplexen Zahlen erzeugten — Algebren zu betrachten, da z.B. das Produkt zweier hermitescher Operatoren im Allgemeinen selber kein hermitescher Operator ist. Die Observablen der Quantenmechanik bilden somit unter Multiplikation keine abgeschlossene Menge.

*B: Ein Zustand ist ein normiertes, positives, lineares Funktional über der Observablenalgebra.*

Ein *lineares Funktional* über einer Algebra ist eine Abbildung  $\omega : A \rightarrow \mathbb{C}$ , mit

$$\omega(\lambda_1 a + \lambda_2 b) = \lambda_1 \omega(a) + \lambda_2 \omega(b) .$$

Ein *positives, normiertes Funktional* erfüllt die Bedingungen

$$\omega(a^* a) \geq 0 \quad \forall a \in A \quad \text{und} \quad \omega(\mathbf{1}) = 1 .$$

Auch hier kann man sich leicht überzeugen, dass die in Abschnitt 3.1 definierten Zustände in der klassischen Physik und der Quantenmechanik diesen Forderungen genügen.

Wiederum bildet die Menge der Zustände eine konvexe Menge, d.h. die Kombination  $\omega = \lambda \omega_1 + (1 - \lambda) \omega_2$  für  $0 \leq \lambda \leq 1$  ist ein Zustand, sofern  $\omega_1$  und  $\omega_2$  Zustände sind. Das legt die Definition der reinen Zustände nahe:

*C: Reine Zustände sind die Extrempunkte der konvexen Zustandsmenge.*

Die Zuordnung einer reellen Zahl zu einer Observablen in einem Zustand nennt man auch den *Erwartungswert* der Observablen in diesem Zustand. Zustände werden daher oft auch als *Erwartungswertfunktionale* bezeichnet.

Ein wesentlicher Erfolg des algebraischen Zugangs leitet sich aus einem Theorem ab, das auf von Neumann zurückgeht, und welches besagt, dass die klassische und die quantenmechanische Betrachtungsweise im Wesentlichen die einzigen Möglichkeiten für die oben angeführte Struktur bilden:

Ist die Algebra der Observablen kommutativ, so findet man immer eine geeignete Menge mit einem geeigneten positiven Maß, sodass sich die Funktionen über dieser Menge als die Observablenalgebra auffassen lassen und das Maß den Zustand angibt, aus welchem man durch Integration die Erwartungswerte der Observablen erhält.

Ist die Algebra der Observablen nicht kommutativ, so gibt es immer einen Hilbertraum, sodass die Observablenalgebra eine Unter algebra der beschränkten Operatoren auf dem Hilbertraum darstellt. Die explizite Konstruktion dieses Hilbertraums sowie der Darstellung der Observablenalgebra als Unter algebra der beschränkten Operatoren ist nach ihren „Entdeckern“ Gelfand, Neumark und Siegel als GNS-Konstruktion bekannt.

Diese Enge der algebraischen Beschreibung bietet gleichzeitig auch den Ansatz für Kritik. So macht z.B. von Neumanns Beweis für die Unmöglichkeit, die Gesetze Quantenmechanik durch verborgene Variable zu erklären, wesentlich von der Linearität der Zustände Gebrauch. Es lassen sich durchaus widerspruchsfreie Modelle konstruieren, welche von Neumanns Theorem umgehen, sofern man die oben angeführten Axiome einer algebraischen Formulierung teilweise aufgibt.

## 10.2 Lokale Observable und der thermodynamische Limes

Obwohl die meisten Aussagen der statistischen Mechanik für „genügend große“ Systeme mit „genügend vielen Freiheitsgraden“ zutreffen, ist es für eine genaue Formulierung mancher Zusammenhänge oft hilfreich, den sogenannten *thermodynamischen Grenzfall* ( $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$ , bei festgehaltenen intensiven Größen) zu betrachten. So werden viele Aussagen der statistischen Mechanik erst in diesem Grenzfall exakt bzw. eindeutig:

- Die typisch thermodynamischen Observablen wie Temperatur, Druck, freie Energie etc., sind nur im thermodynamischen Grenzfall eindeutig definiert.
- Die Äquivalenz zwischen verschiedenen Gesamtheiten gilt nur im thermodynamischen Grenzfall.
- Bei endlichen Systemen spielt die Wahl der Randbedingungen an den Wänden des Systems eine Rolle. Für den Grenzfall  $V \rightarrow \infty$  kann man erwarten, dass diese Abhängigkeit von den Randbedingungen im Allgemeinen verschwindet.
- Die thermodynamischen Größen sind für endliche Systeme immer analytische Funktionen ihrer Parameter. Phasentübergänge im Sinne singulären Verhaltens thermodynamischer Größen treten strenggenommen nur bei unendlich vielen Freiheitsgraden auf. Nur in unendlichem Volumen gibt es „langreichweitige“ Korrelationsfunktionen.
- Spontane Symmetriebrechung gibt es nur im thermodynamischen Grenzfall. Für eine endliche Anzahl von Freiheitsgraden bzw. endliche Systeme erfolgt die Brechung der Symmetrie immer explizit, z.B. durch äußere Felder oder durch die Wahl der Randbedingungen.

Andererseits sind viele Konzepte der statistischen Mechanik in dem Grenzfall unendlichen Volumens ( $V \rightarrow \infty$ ) bzw. unendlich vieler Freiheitsgrade ( $N \rightarrow \infty$ ) nicht mehr definiert:

- Extensive Größen, wie die Teilchenzahl, die Gesamtenergie, die Gesamtmagnetisierung, etc. werden im thermodynamischen Grenzfall im Allgemeinen unendlich. In der Thermodynamik muss man sich daher auf intensive Variable — Dichte, Energiedichte, Magnetisierung pro Spin — beschränken.
- Die Anzahl der Zustände mit Energie  $E \leq E_0$ , wobei  $E_0$  ein genügend großer aber endlicher Wert ist, ist unendlich. Somit ist  $e^{-\beta \hat{H}}$  kein Spurklasseoperator und führt daher auch zu keiner normierbaren Dichtematrix.

Auch der Grenzfall  $\rho_\infty = \lim_{V \rightarrow \infty} \rho_V$ , wobei  $\rho_V = \frac{1}{Z(V)} e^{-\beta \hat{H}}$  die in endlichem Volumen definierte Dichtematrix ist, existiert im Allgemeinen nicht als Operator im Hilbertraum. Hingegen ist für Erwartungswerte von Observablen  $A$ , die selber

nur von endlich vielen Freiheitsgraden abhängen, der thermodynamische Grenzfall wohldefiniert:

$$\omega(A) = \lim_{V \rightarrow \infty} \omega_V(A) = \lim_{V \rightarrow \infty} \text{Sp } \rho_V A \quad . \quad (10.2.1)$$

Daher erweitert man die Postulate des vorigen Abschnitts für die Observablenalgebra der statistischen Mechanik (wie auch der Quantenfeldtheorie):

*D: Die Observablenalgebra wird durch lokale Observable erzeugt.*

„Erzeugt“ bedeutet hier neben den Operationen der Multiplikation, Addition etc. auch einen topologischen Abschluss bezüglich der Norm  $\| \cdot \|$  der  $C^*$ -Algebra. Für die technischen Details sei der Leser auf die weiterführende Literatur verwiesen.

Der Begriff der *lokalen Observablen* ist physikalisch dadurch definiert, dass die zugehörige Messvorschrift in einem kompakten Gebiet  $U$  ausführbar ist. In der statistischen Mechanik handelt es sich dabei zunächst um ein räumliches Gebiet, in der Quantenfeldtheorie ist  $U$  ein Gebiet der Raum-Zeit. Mathematisch wird das Konzept dadurch konkretisiert, dass jedem Gebiet  $U$  die zugehörige Observablenalgebra  $\mathcal{A}(U)$  zugeordnet wird mit der Vorschrift

$$U_1 \subset U_2 \quad \implies \quad \mathcal{A}(U_1) \subset \mathcal{A}(U_2) \quad . \quad (10.2.2)$$

Man erhält so ein *Netz* von Algebren. Für verschiedene Gebiete sollen die Observablenalgebren kommutieren<sup>1</sup>:

$$U_1 \cap U_2 = \emptyset \quad \implies \quad [A_1, A_2] = 0 \quad \forall A_1 \in \mathcal{A}(U_i) \quad . \quad (10.2.3)$$

Für lokale Observable existiert der thermodynamische Limes (10.2.1) und definiert ein positives, normiertes Erwartungswertfunktional. Man erhält so einen Zustand auf der von lokalen Observablen erzeugten Algebra, d.h. auf der gesamten Observablenalgebra.

### 10.3 KMS-Zustände

Nicht von jedem Zustand auf der Observablenalgebra wird man erwarten, dass er thermodynamische Eigenschaften beschreibt. Im Allgemeinen werden Begriffe wie „Temperatur“ oder „chemisches Potential“ nicht definiert sein. Auf der anderen Seite wird der thermodynamische Limes einer Gesamtheit einen thermodynamischen Zustand liefern, der insbesondere nicht von der Gesamtheit abhängt, die man für endlich viele Freiheitsgrade gewählt hat. Was charakterisiert also thermodynamische Zustände? Diese Frage wurde von Kubo sowie Martin und Schwinger untersucht. Sie fanden ein Kriterium (*KMS-Bedingung*) für einen thermodynamischen Zustand, das auch im thermodynamischen Grenzfall anwendbar ist. Zustände, die diese Eigenschaft haben, heißen *KMS-Zustände*.

<sup>1</sup>In der Quantenfeldtheorie ist diese Bedingung für Gebiete zu fordern, die sich gegenseitig kausal nicht beeinflussen können, d.h.  $U_2$  muss außerhalb des Zukunfts- und Vergangenheitslichtkegels von  $U_1$  liegen.

Wir beginnen zunächst, die Eigenschaften einer kanonischen Gesamtheit (zunächst noch für endliches Volumen) in einer Form zu formulieren, die auch im thermodynamischen Limes gilt. Wir ordnen dazu jeder Observablen zunächst eine einparametrische Schar von Observablen zu:

$$A \mapsto A(z) = e^{iHz} A e^{-iHz} . \quad (10.3.1)$$

Für reelle Werte  $t = z$  entspricht dies der Zeitentwicklung der Observablen in der Quantentheorie. Für rein imaginäre Werte  $\beta = -iz$  sind diese Operatoren im Zusammenhang mit der quantenmechanischen Störungsrechnung (Abschnitt 7.1.2) aufgetreten (Gl. (7.1.5)).

Für einen Gleichgewichtszustand gilt

$$\omega(A(z)) = \omega(A) . \quad (10.3.2)$$

Wir betrachten nun den Erwartungswert eines Produkts von zwei Observablen, und zwar definieren wir für je zwei Observable  $A, B$  die beiden Funktionen:

$$f_{AB}(z) = \omega(A(z)B) \quad \text{und} \quad g_{AB}(z) = \omega(BA(z)) . \quad (10.3.3)$$

Aus der Darstellung von  $f_{AB}$  in der kanonischen Gesamtheit

$$f_{AB}(z) = \frac{1}{Z} \text{Sp} \left( e^{-\beta H} e^{iHz} A e^{-iHz} B \right)$$

erkennt man, dass für beschränkte Operatoren  $A$  und  $B$  diese Funktion analytisch ist in einem Streifen der Breite  $\beta$  unterhalb der reellen Achse:

$$f_{AB}(z) \text{ analytisch für } -\beta < \text{Im } z < 0 . \quad (10.3.4)$$

Entsprechend gilt für die Funktion  $g_{AB}(z)$ :

$$g_{AB}(z) \text{ analytisch für } 0 < \text{Im } z < \beta . \quad (10.3.5)$$

Aus der Darstellung von  $\omega$  in einer kanonischen Gesamtheit folgt weiter:

$$\begin{aligned} \omega(A(z)B) &= \frac{1}{Z} \text{Sp} \left( e^{-\beta H} e^{iHz} A e^{-iHz} B \right) \\ &= \frac{1}{Z} \text{Sp} \left( e^{-\beta H} e^{\beta H} B e^{-\beta H} e^{iHz} A e^{-iHz} \right) \\ &= \frac{1}{Z} \text{Sp} \left( e^{-\beta H} B e^{-\beta H} e^{iHz} A e^{-iHz} e^{\beta H} \right) \\ &= \omega(BA(z + i\beta)) , \end{aligned}$$

oder

$$f_{AB}(z) = g_{AB}(z + i\beta) . \quad (10.3.6)$$

Aus dieser Relation zwischen  $f_{AB}$  und  $g_{AB}$ , die für beliebige beschränkte Operatoren  $A$  und  $B$  gilt, findet man den Parameter  $\beta$ , der den Zustand  $\omega$  charakterisiert.

Wir haben damit einige Beziehungen gefunden, die in einer kanonischen Gesamtheit, definiert durch den Spurklasseoperator  $e^{-\beta H}$ , erfüllt sind. Die wesentliche Eigenschaft ist jedoch, dass diese Relationen auch im thermodynamischen Limes erfüllt bleiben und somit einen thermodynamischen Zustand zur Temperatur  $1/\beta$  beschreiben.

Wir definieren: Ein Zustand  $\omega$  heißt *KMS-Zustand* zur inversen Temperatur  $\beta$ , wenn für je zwei beschränkte, lokale Operatoren  $A$  und  $B$  die Bedingungen (10.3.2), (10.3.4) bzw. (10.3.5), sowie (10.3.6) erfüllt sind.

## 10.4 Symmetriebrechung

Einer der wesentlichen Vorzüge und Stärken der algebraischen Formulierung besteht darin, dass viele Eigenschaften von Gleichgewichtszuständen auf die Existenz bzw. Eindeutigkeit von bestimmten Darstellungen der Observablenalgebra und von Zuständen zurückgeführt werden können. Als Beispiel sei hier die algebraische Formulierung der Symmetriebrechung angeführt.

Wir stellen folgende Frage: Gegeben die Observablenalgebra eines statistischen Systems, für welche Werte von  $\beta$  gibt es einen eindeutigen KMS-Zustand?

Dabei geht es uns weniger um die Frage nach der Existenz eines KMS-Zustandes<sup>2</sup>, sondern nach seiner Eindeutigkeit. Für endliche Systeme können thermodynamische Gleichgewichtszustände von vielen Eigenschaften (z.B. Randbedingungen) abhängen, die jedoch für den thermodynamischen Limes im Allgemeinen keine Rolle spielen. Wir betrachten im Folgenden das Beispiel des Ising-Modells für verschwindendes Magnetfeld.

Für  $\beta < \beta_c$  ist der thermodynamische Zustand eindeutig. Die Symmetrie des Ising-Modells wird von dem Zustand respektiert, d.h.

$$\omega(A\{s\}) = \omega(A\{-s\}) \quad .$$

Für  $\beta > \beta_c$  gibt es zwei ausgezeichnete, nichtäquivalente thermodynamische Zustände, für die jedoch die Symmetrie gebrochen ist. Man erhält sie, indem man für die endlichen Systeme die Randbedingungen vorgibt ( $s_i \equiv +1$  oder  $s_i \equiv -1$  auf dem Rand), und für die so erhaltenen Zustände den thermodynamischen Grenzfall betrachtet. Algebraisch sind diese Zustände dadurch ausgezeichnet, dass sie (in einer GNS-Konstruktion) reine Zustände sind. Neben diesen beiden reinen Zuständen  $\omega_+$  und  $\omega_-$  entsprechend den beiden Magnetisierungsrichtungen der Ising-Spins gibt es eine einparametrische Schar von gemischten Zuständen:

$$\omega_\alpha = \alpha \omega_+ + (1 - \alpha) \omega_- \quad (0 \leq \alpha \leq 1) \quad , \quad (10.4.1)$$

die alle KMS-Zustände sind, jedoch keine reinen Zustände. Unter diesen gemischten KMS-Zuständen gibt es einen, der die Symmetrie des Ising-Modells besitzt:

$$\omega_{1/2} = \frac{1}{2} \omega_+ + \frac{1}{2} \omega_- \quad .$$

<sup>2</sup>Es lassen sich Systeme konstruieren, für die es einen kritischen Werte  $\beta_H$  gibt, die sogenannte *Hagedorn-Temperatur*, sodass es für  $\beta < \beta_H$  keinen KMS-Zustand gibt.

Für den allgemeinen Fall können wir aus diesem Beispiel folgende Eigenschaften entnehmen:

- Für  $\beta$  ausreichend klein existiert im Allgemeinen ein eindeutiger KMS-Zustand. Dieser respektiert die Symmetrien des Systems.
- Gibt es Werte für  $\beta$  mit mehreren verschiedenen KMS-Zuständen, so können mehrere Phasen nebeneinander existieren. Dies ist z.B. bei Phasenübergängen erster Ordnung der Fall. Die reinen KMS-Zustände respektieren die Symmetrie des Systems nicht, aber es gibt einen gemischten KMS-Zustand, der die Symmetrie des Systems besitzt.
- Ändert sich bei einem bestimmten Wert von  $\beta$  die Menge der KMS-Zustände, so gibt es dort einen Phasenübergang höherer Ordnung, oft verbunden mit einer spontanen Symmetriebrechung.

# Ausgewählte Literatur

## 1. GESAMTDARSTELLUNG DER STATISTISCHEN MECHANIK:

**Brenig, W.** *Statistische Theorie der Wärme*. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg 1992.

**Fließbach, T.** *Statistische Physik*. B.-I. Wissenschafts Verlag, Mannheim 1993

**Huang, K.** *Statistical Mechanics*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, New York 1987.

**Kubo, R.; Toda, M.; Saito, N.** *Statistical Physics I – Equilibrium Statistical Mechanics & Statistical Physics II – Nonequilibrium Statistical Mechanics*. 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg 1992.

**Landau, L.D.; Lifschitz, E.M.** *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 5 & 9: Statistische Physik I & II*. 3. überarbeitete Auflage. Akademie-Verlag Berlin 1991.

**McQuarrie, D.A.** *Statistical Mechanics*; Harper & Row Publishers, New York - Evanston - San Francisco - London, 1976.

**Reichl, L. E.** *A Modern Course in Statistical Physics*. Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1980.

**Reif, F.** *Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill Inc. 1965.

## 2. THERMODYNAMIK:

**Falk, G.; Ruppel, W.** *Energie und Entropie*. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg 1976.

**Honerkamp, J.; Römer, H.** *Grundlagen der Klassischen Theoretischen Physik*. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg 1986.

**Kluge, G.; Neugebauer, G.** *Grundlagen der Thermodynamik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.

**Straumann, N.** *Thermodynamik*. Springer Lecture Notes in Physics, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1986.

**Truesdell, C.; Bharatha, S.** *The Concept and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines.* Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 1977.

### 3. AUSGEWÄHLTE KAPITEL DER STATISTISCHEN MECHANIK:

**Amit, D.J.** *Field Theory, the Renormalisation Group, and Critical Phenomena.* McGraw Hill, Inc., 1978.

**Baxter, R. J.** *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics.* Academic Press Inc. (London) Ltd., 1982.

**Domb, C.; Green, M.S.; Lebowitz, J.L.** [Hrsg. ] *Phase Transitions and Critical Phenomena; Vol. 1 – 11.* Academic Press Inc. (London) 1972 – 1987.

**Feynman, R. P.** *Statistical Mechanics.* W. A. Benjamin, Inc., 1972.

**Haken, H.** *Quantenfeldtheorie des Festkörpers.* B. G. Teubner, Stuttgart 1973.

**Honerkamp, J.** *Stochastische Dynamische Systeme.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990.

**Kadanoff, L. P.; Baym, G.** *Quantum Statistical Mechanics.* 2.ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1962.

**Landau, L.D.; Lifschitz, E.M.** *Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 10; Physikalische Kinetik.* 3. überarbeitete Auflage. Akademie-Verlag Berlin 1991.

**Ma, S.-k.** *Modern Theory of Critical Phenomena.* W. A. Benjamin, Inc., Reading, Massachusetts 1976.

**McCoy, B.; Wu, T. T.** *The Two-dimensional Ising Model.* Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts 1973.

**Rothe, H. J.** *Lattice Gauge Theories – An Introduction.* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 1992.

**Ruelle, D.** *Statistical Mechanics.* W. A. Benjamin, Inc., Reading, Massachusetts 1969.

**Zurek, H.(Ed.)** *Complexity, Entropy and the Physics of Information.* Addison-Wesley Publishing Co., Redwood City 1990.

### 4. ALGEBRAISCHE FORMULIERUNG DER STATISTISCHEN MECHANIK:

**Bratteli, O.; Robinson, D. W.** *Operator Algebras and Quantum Statistical Mechanics I & II.* 2. ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1987.

**Haag, R.** *Local Quantum Physics.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1992.

## 5. MATHEMATISCHE METHODEN:

**Bauer, H.** *Wahrscheinlichkeitstheorie und Grundzüge der Maßtheorie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 1978.

**Gel'fand, I.M.; Shilov, G.E.** *Generalized Functions, Vol. 1*. Academic Press Inc., New York 1964.

**Reed, M.; Simon, B.** *Methods of Modern Mathematical Physics, Vol. 1 & Vol. 3*. Academic Press Inc. (London) Ltd., 1972.

**Schwarz, L.** *Mathematische Methoden der Physik I*. B.I.-Wissenschaftsverlag, Zürich 1974.

**Thirring, W.** *Lehrbuch der Mathematischen Physik, Bd. 4; Quantenmechanik großer Systeme*; Springer-Verlag, Wien 1980.

## 6. GESCHICHTE DER THERMODYNAMIK UND STATISCHEN MECHANIK:

*Chambers concise dictionary of scientists*. W&R Chambers Ltd. Edinburgh and Press Syndicate of the University of Cambridge, 1989.

**Hermann, A.** *Lexikon der Geschichte der Physik*. Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln, 1972.

**Samburski, S.** *Der Weg der Physik*. Artemis, Zürich - München, 1975; dtv-Bibliothek, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1978.

**Truesdell, C.** *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822 - 1854*. Springer-Verlag, Heidelberg - Berlin, 1980.

**von Laue, M.** *Geschichte der Physik*. Ullstein 1959.

**Wussing, Hans [Hrsg.]** *Fachlexikon abc Forscher und Erfinder*. Verlag Harrie Deutsch; Thun, Frankfurt am Main 1992.

# Register

- Adiabate 24
- adiabatische Kompressibilität 32
- adiabatisch abgeschlossen 16
- akustischer Zweig 163
- Algebra 51, 274
  - \*-Algebra 274
  - Banach-\*-Algebra 274
  - $C^*$ -Algebra 274
  - komplexe 274
  - normierte 274
  - $\sigma$ -Algebra 51
- Anti-Ferromagnet 215, 229
- Arbeit, mechanische 12
- asymptotische Entwicklung 176
- Autokorrelation 242
  
- bedingte Wahrscheinlichkeit 55
- Besetzungszahl 132
  - mittlere 132
  - Varianz 132
- Bit 80
- Boltzmann-Faktor 71, 99
- Boltzmann-Konstante 29
- Borel Raum 51
- Born-Green-Gleichungen 200
- Bose-Einstein-Kondensation 150 ff
  
- Carnot-Maschine 24
- charakteristische Funktion 55
- chemisches Potential 13
- Clausius'sche Aussage 21
- Clausius-Clapeyron'sche Gleichung 43, 154
- Clustereigenschaft 183
- Clusterfunktionen 182
- Clusterlimes 183
- coarse graining 92
  
- Coulombgas 206
- Curie'sches Gesetz 119, 142, 145
- Curie'sche Konstante 119
  
- Dampfdruckkurve 42, 154
- Debye'scher Abschirmradius 205, 207
- Debye'scher Ansatz 160
- de Haas-van Alphen-Effekt 146
- detailliertes Gleichgewicht (detailed balance) 95, 244
- Dichte 49
- Dichtematrix 46
- Dispersionsfunktion 163
- Druck 12
- duales Gitter 231
- Duhem-Gibbs-Relation 104, 106
- Dulong-Petit'sches Gesetz 115, 160 ff
  
- Einstein'scher Ansatz 160
- Eis-Modell 220
- Energiefunktional 213
- energiekonjugierte Zustandsgröße 13
- Energielücke 130, 226
- Ensemblemittel 60
- Entartungstemperatur 111
- Enthalpie 19
  - innere 106
  - freie 20, 107
- Entropie 92 ff, 100, 132
  - informationstheoretische 92
  - statistische 92
  - thermodynamische 92
- Ergodenhypothese 61 ff, 64
- Ergodizität eines Markov-Prozesses 243
- Erwartungswert 54, 275
- Erwartungswertfunktional 214, 275
- Expansion, freie 38

- Expansion, isotherme 38  
 explizite Symmetriebrechung 248  
 extensive Zustandsgröße 10
- Fermi-Energie 136  
 Fließgleichgewicht 95, 244  
 F-Modell 220  
 freie Energie 19, 75, 106  
 freie Enthalpie 107  
 Frobenius und Perron, Satz von 225  
 Fugazität 76  
 Fundamentalform 100  
     Gibbs'sche 18, 105  
 Funktional, lineares 275  
 Funktional, positiv, normiert 275  
 Funktionalintegral 208
- Gas, ideales 28, 109  
 Gas, Van der Waals 187 ff  
 Gauß'sches Modell 217  
 Gauß-Verteilung 55, 56  
 geordnete Phase 212  
 geordnetes Produkt 173  
 Gesamtheit 64 ff, 104  
     großkanonisch 65, 104  
     kanonisch 65, 104  
     mikrokanonisch 64, 104  
 Gesetz der großen Zahlen 57  
 Gibbs'sche Fundamentalform 18, 105  
 Gibbs'sches Paradoxon 70, 110  
 Gibbs-Funktion 18, 100, 104  
 Gibbs-Potential 107  
 Gibbs'sche Phasenregel 41  
 Gittergas 215  
 Gittereichttheorie 218  
 Gitterlinie 213  
 Gitterplakette 213  
 Gitterpunkt 213  
 Gleichgewichtsbedingung 39 ff, 60  
 Gleichgewichtszustand 10, 14, 88  
     lokaler 89  
 Gleichverteilungssatz 114  
 Graph 221  
     numerierter 184  
     zusammenhängender 184  
 großkanonische Gesamtheit 65, 104, 108
- Hagedorn-Temperatur 279  
 Hall-Effekt 147  
 Hall-Widerstand, klassischer 147  
 Hauptsatz der Thermodynamik 11 ff  
     dritter 16  
     erster 11  
     nullter 14  
     zweiter 15  
 $He_I$ ,  $He_{II}$  163  
 Heisenberg-Modell 217  
 Hyperscaling 269
- ideales Gas 28, 109  
 Informationswert 81  
 intensive Zustandsgröße 10  
 invariante Observable 249  
 invariantes System 249  
 invarianter Zustand 249  
 Ising-Modell 214  
 isobarer Ausdehnungskoeffizient 30  
 isochorer Spannungskoeffizient 20  
 Isotherme 24  
 isotherme Kompressibilität 30
- Kadanoff-Scaling 269  
 kalorische Zustandsgleichung 26, 107  
 kanonische Gesamtheit 65, 104  
 Kelvin'sche Aussage 21  
 KMS-Bedingung 269  
 KMS-Zustand 269 ff  
 Kompressibilität, adiabatische 30, 32  
 Kompressibilität, isotherme 30  
 Konfiguration 213  
 Konfigurationsraum 213  
 Korrelation 56  
 Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang  
     217  
 Kovarianz 56  
 kritische Exponenten 254  
 kritische Phänomene 253  
 kritischer Punkt 248
- Landau-Niveaus 144  
 Langevin'sche Funktion 118  
 Laplace'sche Wahrscheinlichkeitsformel  
     53  
 Laplace-Transformation 97

- latente Wärme 42  
 Lee und Yang, Sätze von 193  
 Legendre-Transformation 19, 97  
 Lennard-Jones-Potential 180  
 lokale Observable 277  
 lokaler Gleichgewichtszustand 11  
 Loschmidt'sche Zahl 29
- Makrozustand 9  
 Makrozustandsvariable 9  
 Markov-Matrix 243  
 Massenlücke 130, 161  
 Massenwirkungsgesetz 41  
 Materialgrößen 30  
 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung 112  
 Maxwell-Konstruktion 190  
 Maxwell-Relationen 18, 100  
 mean field Approximation 201  
 mechanische Arbeit 12  
 mechanokalorischer Effekt 164  
 messbare Funktion 53  
 mikrokanonische Gesamtheit 64 ff, 104  
 mikrokanonische Zustandssumme 65  
 Mittelwert 54  
 mittlere Besetzungszahl 132  
 Molekularfeldnäherung 171, 201  
 Moment einer Verteilung 54
- Netz von Algebren 277  
 Neuigkeitswert 81  
 Nullpunktsdruck 136
- Observable 46, 100, 273 ff  
 $O(d)$ -Modell 217  
 Ordnung eines Phasenübergangs 42, 154, 251  
 Ordnungsparameter 212, 248 ff
- Paarverteilungsfunktion 123  
 Partition 182  
 Perpetuum mobile 21  
   zweiter Art 21  
 Phase 10  
   geordnete 212  
   ungeordnete 212  
 Phasenraum 45
- Phasenübergang 42, 251  
   diskontinuierlicher 154  
   kontinuierlicher 154  
   Ordnung 42, 154, 251
- Phononen 163  
 Photonen 156  
 Planck'sches Strahlungsgesetz 158  
 Poincaré'sches Wiederkehr-Theorem 62  
 Potential, allgemeines großkanonisches 108  
 Potential, großkanonisches 108  
 Potential, thermodynamisches 100, 104  
 Potts-Modell 215  
 Prozess 11  
   Realisierung eines Prozesses 11  
   reversibler Prozess 11
- Quanten-Hall-Effekt 147 ff  
   fraktioneller 148  
   ganzzahliger 147  
 Quasiteilchen 130, 217
- Rahmenbedingungen 10  
 Randbedingungen 10  
 random walk 59  
 Rayleigh-Jeans'sches Strahlungsgesetz 159  
 Reaktionslaufzahl 40  
 Redundanzsymmetrie 249  
 relative Häufigkeit 59  
 Relaxationszeit 10  
 Renormierungsgruppe 269  
 reversibel 11
- Schwankung 54  
 Schwankung der Besetzungszahl 132  
 Shannon-Information 80 ff, 99  
 Sigma-Algebra 51  
 SOS-Modell 217  
 Spektraldichte 71  
 spektrale Dimension 116  
 spezifische Wärme 31 ff  
   bei konstantem Volumen 31  
   bei konstantem Druck 32  
 spontane Symmetriebrechung 212  
 Springbrunneneffekt 164  
 Stabilitätsbedingung 34

- statistisch unabhängig 56
- Stefan–Boltzmann–Gesetz 157
- Stefan–Konstante 157
- Sterngraph 185
- Stirling’sche Formel 110, 178
- Störungstheorie 172 ff
  - klassisch 172
  - quantenmechanisch 172 ff
- Strahlung, schwarze 156
- Streuung 54
- superflüssige Phase 163
- Suszeptibilität 29, 118
- Symmetriebrechung 248
  - spontane 248
  - explizite 248
- System 10
  - abgeschlossen 10
  - adiabatisch abgeschlossen 16
  - ergodisch 62
  - geschlossen 10
  - offen 10
- symmetrische Phase 212
  
- Temperaturskala 15
- thermisches Gleichgewicht 14
- thermische Zustandsgleichung 26, 107
- thermodynamische Freiheitsgrade 114
- thermodynamisches Potential 18, 100, 104
- thermodynamischer Limes 214, 276
- thermodynamischer Zeitpfeil 2
- thermomechanischer Effekt 164
- $\Theta$ -Punkt 181
- Tisza, Zweiflüssigkeitsmodell von 163
- Transfermatrix 223 ff
- Transformation, ergodisch 61
- Transformation, maßerhaltend 61
- Transformation, messbar 61
- Transinformation 84
  
- $U(1)$ -Modell 216
- Überraschungswert 81
- Ultraviolettkatastrophe 159
- Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes 17
- ungeordnete Phase 212
  
- Universalitätsklasse 255
- van der Waals’sche Zustandsgleichung 187 ff
- van Leeuwen’sches Theorem 118
- Varianz, mittlere 54
- Vergrößerung 92
- Verkürzung 50
- 6-Vertex-Modell 220
- 8-Vertex-Modell 219 ff
- 8-Vertex-Modell, symmetrisches 219
- Virialentwicklung 135
- Virialkoeffizient 179, 186
- Volumenreservoir 36
- Vortex 217
  
- Wahrscheinlichkeitsdichte, bedingte 55 ff
- Wahrscheinlichkeitsmaß 52
- Wahrscheinlichkeitsraum 52
- Wärme 14
- Wärmereservoir 20, 73
- Wärmekraftmaschine 23
- Wärmepumpe 23
- Weiss’sche Bezirke 212
- Wiederkehr-Theorem 62
- Wien’sches Strahlungsgesetz 158
- Wien’sches Verschiebungsgesetz 158
- Wirkungsgrad 23, 25
- Wirbel 217
  
- Zeitmittel 60
- Zeitpfeil, thermodynamischer 2
- zentraler Grenzwertsatz 57
- $Z_k$ -Modell 216
- Zufallsvariable 53
- Zufallsweg 59
- Zusammenhängende Graphen 182
- Zustand 275 ff
  - reiner 45, 275
  - gemischter 45
- Zustandsdichte 71
- Zustandsgleichung 11
  - kalorische 26, 107
  - thermische 26, 107
  - van der Waals’sche 187 ff
- Zustandsgröße, energiekonjugiert 13

Zustandsgröße, extensiv 10  
Zustandsgröße, intensiv 10  
Zustandssumme 65 ff, 214  
Zweiflüssigkeitsmodell von Tisza 163  
zweiter Schall 164  
Zyklotronfrequenz 143