

Thermodynamik und Statistische Mechanik

TU Berlin, SS 2011

Prof. Dr. T. Brandes

8. Juli 2011

INHALTSVERZEICHNIS

1. Thermodynamische Zustände	2
1.1 Einleitung	2
1.1.1 Systembegriff	2
1.1.2 Zustandsbegriff	3
1.2 Thermodynamische Zustandsgrößen: V, N, p	3
1.2.1 Volumen V	4
1.2.2 Teilchenzahl N	4
1.2.3 Druck p	4
1.2.4 Extensive und intensive Zustandsgrößen	5
1.2.5 Zustandsgrößen und Fluktuationen	5
1.3 1. Hauptsatz	5
1.3.1 Temperatur: Vorbemerkung	5
1.3.2 Gesamtenergie U , Arbeit und Wärme	5
1.3.3 U als Zustandsgröße	6
1.3.4 Alte Wärmestofftheorie	6
1.3.5 Mathematischer Einschub: Pfaffsche Formen)	7
1.4 Gleichgewicht und Temperatur	8
1.4.1 Das ideale Gas: thermische Zustandsgleichung	8
1.4.2 Verallgemeinerung für beliebige thermodynamische Systeme	8
1.4.3 Das ideale Gas: kalorische Zustandsgleichung	8
1.4.4 Nichtideale Gase	8
1.4.5 van-der-Waals Gas	9
1.5 Wärmekapazitäten	9
1.5.1 Definitionen, Enthalpie	9
1.5.2 Mathematischer Einschub: Variablentransformation	10
1.5.3 Differenz $C_p - C_V$	10
1.6 Prozesse	11
1.6.1 Mathematischer Einschub: Zustandskoordinaten	11
1.6.2 Reversibler adiabatischer Prozess $\delta Q = 0$	12
1.6.3 Erste Motivation zur Einführung der Entropie: ideales Gas	12
2. Zweiter Hauptsatz und Entropie	14
2.1 Einleitung	14
2.2 Formulierungen des 2. Hauptsatzes	14

2.2.1	Clausius	14
2.2.2	Planck	14
2.2.3	Beweis der Äquivalenz beider Aussagen	14
2.3	Carnotscher Kreisprozess	14
2.3.1	Definition, Wirkungsgrad	14
2.3.2	Optimalität und Universalität der Carnot-Maschine	15
2.3.3	Absolute Temperatur	16
2.4	Entropie	17
2.4.1	Satz von Clausius	17
2.4.2	Entropie als Zustandsgröße	18
2.4.3	Anwachsen der Entropie (zweiter Teil des zweiten Hauptsatzes)	18
2.4.4	(Super)-Additivität, Extremalprinzip	19
2.5	Entropie als Fundamentalgröße	20
2.5.1	Gibbs'sche Form des 1. Hauptsatzes	20
2.5.2	Thermisches, mechanisches, materielles Gleichgewicht	21
2.5.3	Homogenität der Entropie	21
3.	Thermodynamische Potentiale	23
3.1	Andere Darstellungen der Thermodynamik	23
3.2	Innere Energie (Energie-Darstellung)	23
3.3	Volumen (Volumen-Darstellung)	24
3.4	Freie Energie : Definition	24
3.5	Einschub: Die Legendre-Transformation	24
3.5.1	Beispiel	24
3.5.2	Konvexe Funktionen	25
3.5.3	Konstruktion der Legendretransformation	26
3.5.4	Legendre-Transformationen in der Thermodynamik	27
3.6	Minimalprinzipien, Stabilität	27
3.6.1	Minimalprinzip der inneren Energie	27
3.6.2	Determinanten-Kalkül	28
3.6.3	Isotherme Kompressibilität	29
3.6.4	Minimalprinzip der Freien Energie	29
3.7	Enthalpie. Joule-Thomson-Prozess	29
3.7.1	Definition der Enthalpie	29
3.7.2	Joule-Thomson-Prozess	30
3.7.3	Maxwell-Relationen	30
3.7.4	Inversionskurve beim Joule-Thomson-Prozess	31
3.8	Großkanonisches Potential	31
3.9	Gibbs-Potential	32
4.	Phasenübergänge und Kritische Phänomene	33
4.1	Einleitung	33
4.1.1	Experimenteller Befund (Beispiel)	33
4.1.2	p - V -Diagramm, Potentiale bei Koexistenz flüssig-gasförmig	33

4.1.3	Kritische Temperatur T_c	33
4.2	Clausius-Clapeyron-Gleichung	34
4.2.1	Näherungslösung	35
4.3	Das van-der-Waals-Gas	35
4.3.1	Zustandsgleichung	35
4.3.2	Instabilität	35
4.3.3	Modifikation der Zustandsgleichung	36
4.3.4	Kritischer Punkt	36
4.3.5	Gesetz der korrespondierenden Zustände	37
4.4	Kritische Exponenten	37
4.4.1	Kritische Exponenten beim van-der-Waals-Gas	37
4.5	Magnetische Systeme	39
4.5.1	Phasenübergänge bei magnetischen Systemen	40
4.5.2	Kritische Exponenten	40
4.5.3	Exponenten-Ungleichungen	40
5.	Statistische Mechanik	42
5.1	Grosse Systeme	42
5.1.1	Klassische Hamiltonische Systeme	42
5.1.2	Quantenmechanik	43
5.1.3	Turm-Zahlen: power-towers	43
5.1.4	Fazit	44
5.2	Die statistische Methode	44
5.2.1	Zeitmittel. Grundannahme der Statistik	45
5.3	Mathematischer Einschub: Zufallsvariablen I	46
5.3.1	Zufallsgrößen	46
5.3.2	Mehrdimensionale Zufallsgrößen	47
5.4	Die Shannon-Information einer Verteilung p_α	47
5.4.1	Codierungstheorie	48
5.4.2	Konstruktion von Verteilungsfunktionen p_α	49
5.5	Die kanonische Verteilung	50
5.5.1	Bekannte makroskopische Information	50
5.5.2	Konstruktion der kanonischen Verteilung	50
5.5.3	Entropie. Anschluss an die Thermodynamik	51
5.5.4	Freie Energie. Ideales Gas (N unterscheidbare Teilchen)	52
5.6	Mikrokanonische Gesamtheit und Fluktuationen der Energie	54
5.6.1	Fall: Diskrete Gesamtenergien E	55
5.6.2	Fall: Kontinuierliche Gesamtenergien E	55
5.6.3	Nichtwechselwirkende N -Teilchensysteme	56
5.6.4	Fluktuationen der Energie	57
5.6.5	Kumulanten	58
5.7	Der klassische Limes	60
5.7.1	Klassischer Limes der kanonischen Zustandssumme	60

5.7.2	Gibbsscher Korrekturfaktor	62
5.8	Dritter Hauptsatz	64
5.9	Grosskanonische Gesamtheit	65
5.9.1	Entropie. Anschluss an die Thermodynamik	65
5.9.2	Kumulanten-erzeugende Funktion der Teilchenzahl	66
6.	Quantenstatistik	68
6.1	Einführung	68
6.2	Das Ideale Fermi-Gas	69
6.2.1	Grosskanonische Zustandssumme	69
6.2.2	Die Fermi-Dirac-Verteilung	70
6.2.3	Einteilchenzustandsdichte	70
6.2.4	Tricks mit der Fermi-Funktion	71
6.2.5	Freie Fermionen, direkte Berechnung für $d = 3$	73
6.2.6	Klassischer Limes	73
6.2.7	Freie Fermionen in d Dimensionen	74
6.3	Das Ideale Bose-Gas	77
6.3.1	Grosskanonische Zustandssumme	77
6.3.2	Die Bose-Einstein-Verteilung	78
6.3.3	Einteilchenzustandsdichte	78
6.3.4	Bose-Einstein-Kondensation	79
6.4	Harmonische Oszillatoren	81
6.4.1	Thermodynamik eines Oszillators	81
6.4.2	N Harmonische Oszillatoren	82
6.4.3	Beispiele für Phononen-Dispersion	84
6.4.4	Spezifische Wärme	85
6.4.5	Hochtemperatur-Limes	86
6.4.6	Photonen	87
7.	Der Statistische Operator	89
7.1	Wiederholung QM: Die Dichtematrix	89
7.1.1	Gemischte Zustände	90
7.1.2	Spezialfall Spin 1/2: die Bloch-Sphäre	92
7.1.3	Zeitentwicklung, Liouville-von-Neumann-Gleichung	94
7.1.4	Entropie, thermische Zustände	95
7.2	Zusammengesetzte Systeme	96
7.2.1	Bipartite Systeme	96
7.2.2	Reduzierte Dichtematrix	97
7.2.3	Reine und verschränkte Zustände	99
7.2.4	Die Schmidt-Zerlegung	100
7.3	Dekohärenz	101
7.3.1	Einführung	101
7.3.2	Mikroskopische Dekohärenz-Modelle	103
7.4	*Messungen	103

7.4.1	Verschiedene Arten von Messungen	104
7.4.2	Modell für eine Messung	104
7.4.3	Messung und Verschränkung	106
7.4.4	Information und Kollaps	107
7.5	*Verschränkung	108
7.5.1	Korrelationen in Spin-Singlett-Zuständen	108
7.5.2	Bellsche Ungleichungen	111
8.	Wechselwirkende Systeme	114
8.1	Ising-Modell	114
8.1.1	Mean-Field-Methode: Weiss'sche Molekularfeld-Näherung	114
8.1.2	Mean-Field-Methode: Diskussion der Selbstkonsistenzgleichung	116
8.1.3	Mean-Field-Methode als 'falsche' Theorie	118
8.1.4	*Mean-Field-Lösung aus der Feldtheorie (fluktuierenden Felder)	118
8.1.5	*Mean-Field aus dem Variationsprinzip	121
8.2	Landau-Theorie	123
8.2.1	Ferromagnetisches System	123
8.2.2	Gas-Flüssigkeit-System	123
8.2.3	Zustandsgleichung aus Minimierung des Landau-Funktional	124
8.3	*Fluktuationen (Ising Modell)	125
8.3.1	Einteilchen-Verteilung	125
8.3.2	Mehrteilchen-Verteilung	125
8.3.3	Zwei-Teilchen-Korrelation	126
8.3.4	Fourierzerlegung auf Gittern	127
8.3.5	Berechnung von $\langle \phi_i \phi_j \rangle$	129
8.3.6	Linearer Response	130
9.	* Fluktuationen	132
9.1	Die Brownsche Bewegung	132
9.1.1	Einstein-Relation	133
9.1.2	Langevin-Gleichung	134
9.1.3	Langevin-Gleichung und Diffusionsgleichung	135
9.1.4	Langevin-Gleichung für einen RC -Kreis, Nyquist-Formel	136
9.1.5	Langevin-Gleichung und Fokker-Planck-Gleichung	137
9.2	Theorie der Linearen Antwort	138
9.2.1	Wechselwirkungsbild	138
9.2.2	Suszeptibilität	139
9.2.3	Analytische Eigenschaften von $\tilde{\chi}_{AB}(\omega)$	140
9.2.4	Fluktuations-Dissipations-Theorem	141
9.2.5	Oszillator mit Ohmscher Dämpfung	144
9.2.6	Relaxationsfunktion	145
9.2.7	Energieabsorption	148

Vorlesungsskript zur Thermodynamik/Statistische Physik, Sommersemester 2011. Das Skript basiert auf dem Skript aus dem Jahr 2006. Autoren von Textbüchern, die ich für das Skript teilweise verwende:

A. SOMMERFELD, R. BECKER: Klassiker.

W. NOLTING, W. GREINER: Für den Vorlesungsbetrieb an deutschen Unis.

N. STRAUMANN: (Thermodynamik) teilweise etwas präziser.

H. B. CALLEN: (Thermodynamik) Klassiker.

L. D. LANDAU

L. E. REICHL

R. REIF (deutsche Bearbeitung von Herrn Muschik, TU Berlin): wichtige Aussagen zum Zusammenhang zwischen idealisierter Gleichgewichts-Thermodynamik und Nichtgleichgewichts-Thermodynamik (Anhang).

C. KITTEL

K. HUANG

M. TODA/ R. KUBO / N. SAITO

Ausserdem Vorlesungsskripte Klaus Fredenhagen, Uni Hamburg, Felix v. Oppen, FU Berlin (Thermodynamik-Teil), Eckehard Schöll (TU Berlin).

Vorläufige Empfehlung (Thermodynamik-Teil dieser Vorlesung): Nolting durcharbeiten, mit Straumann (siehe web-page der Theorie in Zürich) und diesem Skript präzisieren, parallel dazu Sommerfeld als sehr lehrreichen Klassiker und Callen als ausführliche Wiederholung/Vertiefungs-Ergänzung lesen. Wichtig ist vor allem auch die Teilnahme an den Übungen (Diskussionen mit den anderen!)

NEU: Empfehlung (Statistik-Teil dieser Vorlesung): mit Nolting, Greiner und Kittel zur Einführung arbeiten, parallel Becker und Huang als Klassiker. Kritische Phänomene, Phasenübergänge, Mean-Field:

H. E. STANLEY

N. GOLDENFELD

ITZYKSON, DROUFFE.

Schmidt-Zerlegung: NIELSEN, CHUANG.

Das Skript entspricht dem tatsächlichen Umfang der Vorlesung im SS 2011, wobei folgende Teile ausgelassen wurden: 7.4,7.5 (Messungen, Verschränkung), 8.1.5 (Mean-field aus dem Variationsprinzip), 8.3. (Fluktuationen im Ising-Modell) sowie 9.2.7 (Energieabsorption).

Für die *Modulprüfung* sind die mit * gekennzeichneten Kapitel nicht relevant.

T. Brandes, Berlin 2011.

1. THERMODYNAMISCHE ZUSTÄNDE

1.1 Einleitung

1.1.1 Systembegriff

1.1.1.1 Definition

Obwohl das Internet als Referenz nur mit Vorsicht genossen werden soll, hier gleich als erstes:

WIKIPEDIA: Unter einem **Zustand** versteht man die Gesamtheit aller Eigenschaften oder Attribute, die zur Abgrenzung und Unterscheidung des jeweils betrachteten Objekts von anderen Objekten nötig sind.

Das 'betrachtete Objekt' wird in der Physik häufig als **System** bezeichnet. Die Aufteilung

Universum = System + Rest des Universums (Bad)

definiert die Vorgehensweise der Thermodynamik und Statistik: wir wollen nur Aussagen über das System machen und nicht über das Bad. Die obige Aufteilung kann iteriert werden, z.B.

System = Fisch, der im See schwimmt, Bad = See

System = Fisch mit See, Bad = restlicher Planet Erde

System = gesamter Planet Erde, Bad = ...

In der Praxis spielt diese Iteration allerdings meist wohl keine Rolle. Meist ist das Bad 'viel größer' als das System. Häufig, aber nicht immer kann die Rückwirkung des Systems auf das Bad vernachlässigt werden. Grundsätzliche Kritik an diesem Ansatz ist möglich.

1.1.1.2 'Wände'

Das System ist vom Bad durch Wände abgetrennt. Die Wände sind idealisiert. Je nach Art der Wand sind System oder Bad miteinander gekoppelt. Der Begriff der 'Wand' ist vom mikroskopischen Standpunkt aus ein Schwachpunkt der gesamten Theorie - es gibt keine verlässlichen mikroskopischen Modelle, weder in der Quantenmechanik noch in der klassischen Mechanik. Gleichzeitig führt der abstrakte Begriff der Wand zu extrem

nützlichen Konzepten, nämlich dem gesamten Begriffsapparat der Thermodynamik und später der statistischen Physik.

1. Isoliertes System (mikrokanonische Gesamtheit): kein Austausch von Energie oder Masse zwischen System und Bad möglich.

2. Geschlossenes System (kanonische Gesamtheit): Energieaustausch zwischen System und Bad ist möglich. Kein Masseaustausch.

3. Offenes System (großkanonische Gesamtheit): Energie- und Masseaustausch ist möglich.

Interessant für die Thermodynamik sind vor allem die beiden letzteren - sie führen auf die Begriffe der Temperatur, Wärme, Entropie, chemisches Potential.

1.1.2 Zustandsbegriff

Der **Zustand** eines physikalischen Systems wird beschrieben:

- quantenmechanisch durch einen (bzw. bei Entartung mehrere) Projektoren für Wellenfunktion(en) einer bestimmten Energie für isolierte Systeme, oder einen Dichteoperator, der viele Projektoren zu verschiedenen Energien enthält, für geschlossene oder offene Systeme.
 - mikroskopisch durch Wellenfunktionen mit sehr vielen Freiheitsgraden, z.B. Koordinaten für 10^{23} Teilchen.
 - makroskopisch durch Wellenfunktionen mit z.B. nur einem Freiheitsgrad, z.B. Schwingungsfreiheitsgrad für kleinen Resonator, der aber trotzdem 10^9 Atome enthält.
- klassische Beschreibung
 - mikroskopisch durch eine Verteilungsfunktion im Phasenraum mit vielen Freiheitsgraden.
 - makroskopisch (thermodynamisch) durch einen Punkt auf einer Mannigfaltigkeit im Zustandsraum der Zustandsvariablen (Zustandsgrößen), die i.a. wenige Freiheitsgrade des Systems representieren: z.B. die zwei Freiheitsgrade (Druck p und Volumen V) eines Gases mit einer festen Zahl $N \gg 1$ von Molekülen.

Der Zusammenhang dieser einzelnen Beschreibungsarten ist teilweise Gegenstand der Forschung, z.B.: wie kommt man konsistent von der Quantenmechanik zur klassischen Beschreibung.

Die makroskopische thermodynamische Beschreibung interessiert uns im folgenden.

1.2 Thermodynamische Zustandsgrößen: V , N , p

In der Thermodynamik versucht man, Systeme durch möglichst wenige Zustandsvariablen (Zustandsgrößen) zu beschreiben, z.B. Volumen V , Teilchenzahl N etc. Erstaunlicherweise und wie die Erfahrung zeigt, gelingt das häufig sehr gut. Viele technische

Anwendungen (Motoren etc.) kann man verstehen und weiterentwickeln, ohne auf mikroskopische Modelle zurückgreifen zu müssen.

Die Thermodynamik führt nun i.W. weitere Zustandsgrößen wie den Druck p , die Temperatur T und die Entropie S ein (steigender begrifflicher Schwierigkeitsgrad!). Fragestellungen für ein gegebenes System:

- wieviel Zustandsgrößen sind erforderlich, um einen Zustand zu charakterisieren: Anzahl der erforderlichen reellen Parameter, d.h. die Dimension der Zustandsmannigfaltigkeit.
- welche Zustandsgrößen sind physikalisch (technisch) überhaupt nützlich.
- Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen (Zustandsgleichungen).
- Mikroskopische Bedeutung der Zustandsgrößen.

Die Beantwortung dieser Fragen ist i.a. nichttrivial. Eine gut verstandene Theorie existiert eigentlich nur für **Gleichgewichtszustände** einfacher Systeme.

Definition: Gleichgewichtszustände sind Zustände, die sich zeitlich nicht ändern.

1.2.1 Volumen V

Konzeptionell wohl am einfachsten. Man kann prinzipiell auch zwei- oder eindimensionale ‘Volumina’ haben. Frage nach der Gültigkeit der Thermodynamik z.B. für eindimensionale Systeme. Interessanter wird die Frage der Volumen-Definition wahrscheinlich für komplizierte Geometrien wie z.B. Fraktale (‘Thermodynamik auf Fraktalen’) oder in der allgemeinen Relativitätstheorie.

1.2.2 Teilchenzahl N

Schon schwieriger: setzt ja den Teilchenbegriff (Atome, Moleküle) voraus, der bis Anfang des 20. Jhdt. umstritten war. Gut geeignet z.B. für Gase, aber nicht für Medien, die als Kontinua beschrieben werden. Chemiker verwenden stattdessen häufig die **Molzahl**.

1.2.3 Druck p

Senkrechte Kraftkomponente pro Fläche, wobei hier zunächst Kräfte der Newtonschen Mechanik gemeint sind und keine verallgemeinerten Kräfte. Durch Vergleich des Energieinhalts E und $E + \delta E$ eines isolierten Systems bei Volumenänderung von V nach $V + \delta V$ definiert man

$$p \equiv -\frac{\partial E}{\partial V}, \quad \text{isoliertes System.} \quad (1.2.1)$$

Die Einschränkung ‘isoliertes System’ wird sich weiter unten als ‘kein Wärmeaustausch’ (keine Änderung der Entropie S) herausstellen.

AUFGABE: Druck zwischen zwei unendlich großen Kondensatorplatten im Vakuum mit Abstand a , Flächenladungsdichten σ_1, σ_2 . Vorzeichen diskutieren.

1.2.4 Extensive und intensive Zustandsgrößen

Traditionelle Einteilung nach Verhalten bei Systemvergrößerung: V , N extensiv (additiv bei Zusammensetzung von Systemen); p intensiv.

1.2.5 Zustandsgrößen und Fluktuationen

Vom mikroskopischen Standpunkt betrachtet, kann eine thermodynamische Beschreibung eines Systems niemals ‘vollständig’ sein. Der Druck eines Gases auf einen Zylinderkolben z.B. wird zeitlich fluktuieren. Die thermodynamischen Zustandsgrößen können aus mikroskopischer Sicht ‘nur’ geeignete Mittelwerte sein. Die (komplizierte) Frage, wie sich diese Mittelwerte aus mikroskopischen Theorien definieren und berechnen lassen, wird im zweiten Teil dieser Vorlesung (Statistische Mechanik) behandelt.

1.3 1. Hauptsatz

Energieerhaltungssatz, führt auf die Begriffe Wärme und Temperatur.

1.3.1 Temperatur: Vorbemerkung

Die intensive Zustandsgröße ‘Temperatur’ ist konzeptionell schwieriger. Zwei Wege, sie einzuführen:

1. Existenz der Temperatur als ‘Nullter Hauptsatz’ postulieren über Äquivalenzklassen von Gleichgewichtszuständen und ‘Kontakt’ mit Wärmeaustausch zwischen zwei Systemen.
2. Über die Entropie S als $T \equiv \frac{\partial E}{\partial S}$, d.h. Vergleich des Energieinhalts E und $E + \delta E$ eines geschlossenen (aber nicht isolierten) Systems bei Entropieänderung ohne Volumenänderung.

Beide Wege sind abstrakt und erfordern implizit oder explizit den Wärmebegriff, den wir jetzt einführen.

1.3.2 Gesamtenergie U , Arbeit und Wärme

Postulat Für thermodynamische Systeme existiert eine weitere Zustandsgröße, die Gesamtenergie U des Systems.

Änderungen dU der Gesamtenergie erfolgen

1. durch Verrichten von Arbeit δW am oder durch das System, die sich durch wenige makroskopische Größen parametrieren läßt, z.B. durch Volumenänderung dV

$$\delta W = -pdV \quad (1.3.1)$$

2. durch Austausch von Energie δQ , die nicht durch einfache makroskopische, elektromechanische Größen parametrisiert wird und als **Wärme** bezeichnet wird.

1. Hauptsatz Änderungen dU der Gesamtenergie U eines thermodynamischen Systems unterliegen der Energieerhaltung,

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (1.3.2)$$

Das gilt ‘immer’, d.h. auch im Nichtgleichgewicht.

1.3.3 U als Zustandsgröße

Wir nehmen als Beispiel ein System, das durch zwei Zustandsgrößen beschrieben wird, z.B. p und V . Dann ist die Zustandsgröße U eine Funktion $U = U(p, V)$ auf dem Zustandsraum (positive p - und positive V -Achse). Übergänge zwischen zwei Zuständen (p_1, V_1) und (p_2, V_2) erfolgen durch Verrichten von Arbeit δW und/oder durch Wärmeaustausch δQ und werden durch eine Kurve γ in der p - V -Ebene beschrieben. Es gilt

$$U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1) = \int_{\gamma} \delta W + \int_{\gamma} \delta Q. \quad (1.3.3)$$

Die linke Seite, d.h. die Änderung der Gesamtenergie, hängt nicht von γ ab: U ist eine Zustandsgröße. Dahingegen hängt die verrichtete Arbeit und die ausgetauschte Wärme von γ ab, d.h.

$$\Delta W = \Delta W[\gamma] = \int_{\gamma} \delta W, \quad \Delta Q = \Delta Q[\gamma] = \int_{\gamma} \delta Q \quad (1.3.4)$$

müssen explizit durch das Kurvenintegral berechnet werden.

AUFGABE: Explizite Berechnung von ΔW für einen vollen Zyklus in einem Kreisprozeß (Carnot-Prozeß) in der p - V -Ebene.

Im Gegensatz zu dU sind δW und δQ keine exakten Differentiale: ihr Integral ist wegababhängig. Insbesondere macht es keinen Sinn, z. B. von der ‘Wärme $Q(p, V)$ im Zustand (p, V) ’ zu sprechen. **ANALOGIE-BEISPIEL:** ‘a certain gentleman owns a little pond’, CALLEN p.19: Teich mit Zufluß/Abfluß und Regenfall/Verdampfung.

1.3.4 Alte Wärmestofftheorie

Hier wird, wie der Name sagt, von der Existenz eines ‘Wärmestoffes’ ausgegangen, der bei thermodynamischen Prozessen von einem System auf das andere übertragen wird. Damit hätte man dann, im Gegensatz zur modernen Formulierung der Thermodynamik, Konzepte wie die ‘Wärme $Q(p, V)$ im Zustand (p, V) ’. Diese Theorie ist ‘überholt’: Probleme z.B. schon beim Erklären von Reibung (Rumford, Bohren von Kanonenrohren).

1.3.5 Mathematischer Einschub: Pfaffsche Formen)

FORSTER III.

Definition Eine Differentialform 1. Ordnung (Differential) ω auf einer Teilmenge U des \mathbb{R}^n (n Dimensionen) hat die Form

$$\omega(\mathbf{x}) = \omega_1(\mathbf{x})dx_1 + \dots + \omega_n(\mathbf{x})dx_n \quad (1.3.5)$$

mit Funktionen $\omega_i(\mathbf{x})$.

Definition Eine Differentialform ω auf einer Teilmenge U des \mathbb{R}^n heißt **exakt**, wenn es eine Funktion $f : U \rightarrow \mathbb{R}$ gibt mit

$$\omega(\mathbf{x}) = df(\mathbf{x}). \quad (1.3.6)$$

In diesem Fall gilt

$$\omega(\mathbf{x}) = df(\mathbf{x}) = \frac{\partial}{\partial x_1} f(\mathbf{x})dx_1 + \dots + \frac{\partial}{\partial x_n} f(\mathbf{x})dx_n, \quad (1.3.7)$$

und die **Richtungsableitung** von $f(\mathbf{x})$ in Richtung \mathbf{h} ist gegeben durch $\omega(\mathbf{x})\mathbf{h} = df(\mathbf{x})\mathbf{h} = \nabla f(\mathbf{x})\mathbf{h}$, d.h. sie ist durch das Skalarprodukt des Gradienten von f im Punkt \mathbf{x} mit dem Richtungsvektor \mathbf{h} gegeben. In diesem Sinne ist eine Differentialform die Verallgemeinerung der Richtungsableitung: anstelle des Gradienten einer gegebenen Funktion f hat man jetzt in $\omega(\mathbf{x}) = \omega_1(\mathbf{x})dx_1 + \dots + \omega_n(\mathbf{x})dx_n$ einen Vektor mit beliebigen Komponenten $\omega_1(\mathbf{x}), \dots, \omega_n(\mathbf{x})$.

Satz Eine Differentialform ω auf einer einfach zusammenhängenden Teilmenge U des \mathbb{R}^n ist exakt, falls

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i}, \quad i, j = 1, \dots, n. \quad (1.3.8)$$

Wichtig für die Thermodynamik sind nun Kurvenintegrale: Ist $\omega = df$ exakt, so sind Kurvenintegrale entlang einer Kurve γ_t

$$\int_{\gamma} \omega \equiv \int_{t_i}^{t_f} \omega(\gamma_t) \dot{\gamma}_t dt = f(\gamma_{t_f}) - f(\gamma_{t_i}) \quad (1.3.9)$$

unabhängig vom Verlauf der Kurve.

BEISPIEL: konservatives Kraftfeld $\mathbf{F}(\mathbf{x})$, Differential der Arbeit $\omega = \mathbf{F}d\mathbf{x}$, Kurvenintegral $\int_{\gamma} \mathbf{F}d\mathbf{x}$ wegunabhängig, deshalb existiert Funktion $-\Phi(\mathbf{x})$ (Potential, Minus-Zeichen ist Konvention)

$$\omega = \mathbf{F}d\mathbf{x} = -d\Phi(\mathbf{x}) = -\nabla\Phi(\mathbf{x})d\mathbf{x} \rightsquigarrow \mathbf{F} = -\nabla\Phi. \quad (1.3.10)$$

AUFGABE (einfach): Welche der folgenden Differentiale in der p - V -Ebene sind exakt und warum: a) $dW \equiv -pdV$; b) dH , mit $H \equiv U + pV$ und der inneren Energie $U(p, V)$.

AUFGABEN: Integration von Differentialformen. Integrierender Nenner.

1.4 Gleichgewicht und Temperatur

1.4.1 Das ideale Gas: thermische Zustandsgleichung

Man schließt N nicht miteinander wechselwirkende Einheiten (Atome, Moleküle, Kugeln, was auch immer) in ein Volumen V ein und mißt den Druck p im Gleichgewicht nach langer Zeit, z.B. in einer Art Kolbengeometrie oder mit infinitesimal kleinen beweglichen Teilstücken in der Wand. Bringt man zwei solcher Systeme miteinander in Kontakt, so daß Wärme ausgetauscht werden kann, findet man im Gleichgewicht, Zeit $t \rightarrow \infty$, (Boyle-Mariottesches Gesetz)

$$\frac{p_1 V_1}{N_1} = \frac{p_2 V_2}{N_2} = \text{const} = k_B T. \quad (1.4.1)$$

unabhängig von der Form der Volumina und den Eigenschaften der Einheiten. Man bezeichnet die beiden Systeme dann als **miteinander im thermischen Gleichgewicht befindlich**, und T heißt die **Temperatur** beider Systeme. Hierbei ist $k_B = 1.3810^{-23} \text{ J/K}$ die Boltzmann-Konstante, die hier aus Konventionsgründen eingeführt wurde.

1.4.2 Verallgemeinerung für beliebige thermodynamische Systeme

Definition Zwei thermodynamische Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht miteinander, falls sich bei Wärmekontakt ihr Zustand nicht ändert.

Postulat Für thermodynamische Systeme im Gleichgewicht existiert eine Zustandsgröße, die Temperatur $T \geq 0$. Systeme, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, haben die gleiche Temperatur.

1.4.3 Das ideale Gas: kalorische Zustandsgleichung

Man findet, daß die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt,

$$U = U(T), \quad \text{ideales Gas.} \quad (1.4.2)$$

1.4.4 Nichtideale Gase

Für diese kann man, ausgehend vom idealen Gas, eine **Virialentwicklung der thermischen Zustandsgleichung** $p = p(V, T, N)$ nach Potenzen der Dichte N/V ansetzen:

$$p = \frac{N k_B T}{V} \left[1 + \frac{N}{V} c_2(T) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 c_3(T) + \dots \right] \quad (1.4.3)$$

mit temperaturabhängigen **Virialkoeffizienten**: $c_2(T)$ ist der zweite Virialkoeffizient, $c_3(T)$ der dritte Virialkoeffizient etc.

1.4.5 van-der-Waals Gas

Eines der wichtigsten Modellsysteme der Thermodynamik: beschreibt Phasenübergänge. Thermische Zustandsgleichung gegeben durch

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (1.4.4)$$

mit Konstanten a , b .

AUFGABE: Virialkoeffizienten des van-der-Waals Gases, Diskussion.

1.5 Wärmekapazitäten

1.5.1 Definitionen, Enthalpie

Nützlich zur Beschreibung von *Übergängen zwischen thermischen Gleichgewichtszuständen* mit Temperaturänderung und Wärmeaustausch δQ . Betrachte wieder die innere Energie U des Systems. Die Wärmeänderung gemäß 1. Hauptsatz ist $\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV$. Nun ist δQ kein exaktes Differential, allerdings hat man für **isochore Prozesse** ($dV = 0$): $\delta Q = dU$, die Wärmeänderung bei Temperaturänderung ist für Prozesse mit konstantem Volumen definiert als **spezifische Wärme bei konstantem Volumen**

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.5.1)$$

Insbesondere für die Chemie ist das unpraktisch, da man dort häufig **isobare Prozesse** ($dp = 0$) betrachtet. Deshalb definiert man

Definition Enthalpie

$$H \equiv U + pV. \quad (1.5.2)$$

AUFGABE (einfach): zeige, daß dH ein exaktes Differential ist.

Es gilt $dH = \delta Q + Vdp$, die **spezifische Wärme bei konstantem Druck** ist deshalb definiert als

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad (1.5.3)$$

vgl. Skript FREDENHAGEN. Wegen $H \equiv U + pV$ und $p = \text{const}$ gilt dann

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.5.4)$$

Bemerkung: es ist vor allem auch sinnvoll, die Enthalpie H hier bei der Diskussion von C_p einzuführen, um unsägliche Konstruktionen wie $\frac{\delta Q}{dT}_p$ zu vermeiden.

1.5.2 Mathematischer Einschub: Variablentransformation

Von vielen gefürchtet, ist dieses in Wirklichkeit aber einfach, wenn man es gut erklärt: Wir wollen z.B. C_p und C_V für ein System mit zwei Zustandsvariablen miteinander vergleichen,

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.5.5)$$

In dieser Differenz ist die innere Energie U einmal eine Funktion $U = U(T, p)$ von T, p , einmal eine Funktion $U = U(T, V)$ von T, V . Wir können einfache Zusammenhänge zwischen den Ableitungen herleiten, indem wir das Differential dU jeweils als Funktion von T, p und als Funktion von T, V betrachten:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp, \quad T - p \text{ Ebene} \quad (1.5.6)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad T - V \text{ Ebene} \quad (1.5.7)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right], \quad \text{wieder } T - p \text{ Ebene.}$$

Erste und letzte Zeile vergleichen: das sind alles Funktionen von T und p , die Differentiale dp und dT sind unabhängig:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.5.8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.5.9)$$

1.5.3 Differenz $C_p - C_V$

Das ist jetzt einfach

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \text{allgemein.} \quad (1.5.10)$$

Beispiel: für ein ideales Gas gilt $U = U(T)$, also $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ und

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = Nk_B, \quad \text{ideales Gas.} \quad (1.5.11)$$

1.6 Prozesse

Prozesse sind idealisierte Übergänge zwischen thermodynamischen Zuständen. Prozesse dienen als

- Ersatzmodelle für eine Zeitentwicklung (Dynamik) von Maschinen, z.B. Kreisprozesse für Dampfmaschinen etc.
- Modelle zur Illustration thermodynamischer Konzepte, z.B. Aufnahme/Abgabe von Wärme, Energieumwandlung von Arbeit in Wärme etc.
- Einführung des neuen Konzepts der Entropie.

Man unterscheidet (vgl. Sommerfeld § 5)

1. adiabatische Prozesse: keine Wärmeänderung, $\delta Q = 0$: abgeschlossenes System (mikrokanonisch).
2. isotherme Prozesse: keine Temperaturänderung, System in ständigem thermischen Gleichgewicht mit Wärmebad bei einer festen Temperatur (kanonisch).

Weitere wichtige Unterscheidung:

1. reversible Prozesse: kontinuierlicher Übergang zwischen Gleichgewichtszuständen durch stetige Veränderung von Zustandsgrößen, jederzeit umkehrbar. 'Läuft in unendlich kleinen Schritten, hinreichend langsam' (quasi-statisch). Genaue Definition strenggenommen nur im Rahmen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik möglich: wieder ein Schwachpunkt der Gleichgewichtsthermodynamik. Stetige Kurven z.B. im p - V Diagramm.
2. irreversible Prozesse: Prozesse, die nicht reversibel sind.

Beispiel für 2: **Gay-Lussac's Überströmversuch**: ideales Gas strömt von Gefäß mit p_1, V_1 in leeres Gefäß ('plötzlich Schleuse öffnen'), danach p_2, V_2 , keine Wärmeänderung, keine Arbeit, selbe Temperatur, Sprung zwischen zwei Punkten im p - V -Diagramm. Beispiel für 1: Gas im Kolben, langsames Verringern des Druckes durch langsames Verringern des Kolbendeckel-Gewichts.

1.6.1 Mathematischer Einschub: Zustandskoordinaten

(STRAUMANN, Kap. 4) Reversible Zustandsänderungen werden durch eine Kurve im Zustandsraum beschrieben. Ein Koordinatensystem im Zustandsraum ist gegeben durch

1. die Temperatur T .
2. die Arbeitskoordinaten im **Differential der reversiblen Arbeit**, z.B. Koordinate V in $\delta W = -pdV$ für System mit nur einfacher mechanischer Arbeit. Allgemein schreibt man $\delta W = \sum_{i=1}^n y_i dx^i$ mit den Arbeitskoordinaten x^i und den Arbeitskoeffizienten y_i , z.B. bei elektrischer, magnetischer Arbeit etc.

Insgesamt hat man damit Koordinaten für eine $n + 1$ -dimensionale Mannigfaltigkeit von Gleichgewichtszuständen, zwischen denen man sich auf Kurven mittels reversibler Prozesse bewegt. Insofern ist die Temperatur die zusätzliche Dimension der Thermodynamik, von der SOMMERFELD spricht. Das **Differential der reversiblen Wärme** ist dann $\delta Q_{\text{rev}} = dU - \delta W$, den Index ‘rev’ verwendet man, wenn man reversible Prozesse betonen möchte. Durch Umparametrisierung mittels Zustandsgleichungen, z.B. $p = p(V, T)$ kann man natürlich neue Koordinaten einführen, z.B. p, V statt T, V etc.

1.6.2 Reversibler adiabatischer Prozess $\delta Q = 0$

Betrachte ein einfaches thermodynamisches System, beschrieben durch zwei Zustandsgrößen. Innere Energie U als Funktion der zwei Variablen (T, V) . Der 1. Hauptsatz mit $\delta Q = 0$ (kein Wärmeaustausch) liefert $dU = \delta W = -pdV$, wobei $p = p(T, V)$.

$$dU = -pdV \quad \text{1. Hauptsatz} \quad (1.6.1)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (1.6.2)$$

1.6.2.1 Reversibler adiabatischer Prozess für ideales Gas

In diesem Fall,

$$dU = -pdV = C_V dT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad (1.6.3)$$

$$-\frac{Nk_B T}{V} dV = C_V dT. \quad (1.6.4)$$

In der $T - V$ -Ebene definiert das eine Kurve, die den adiabatischen Prozeß beschreibt. Einfache Integration mit Annahme $C_V = \text{const}$ führt auf **Adiabatengleichung**

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (1.6.5)$$

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}. \quad (1.6.6)$$

AUFGABEN: 1. Herleitung hiervon. 2. Anwendung: Abkühlung von Luft in der Höhe.

1.6.3 Erste Motivation zur Einführung der Entropie: ideales Gas

Im 1. Hauptsatz stehen ja sowohl exakte Differentiale dU als auch nicht-exakte Differentiale dQ , dW . Idee: mache dQ durch Einführung eines **integrierenden Nenners** exakt. Das geht mit dem 1. Hauptsatz und $dU = C_V(T)dT + 0dV = C_V(T)dT$ für das ideale Gas:

$$C_V(T)dT = dU = dQ + dW = dQ - \frac{Nk_B T}{V} dV \quad (1.6.7)$$

$$\frac{C_V(T)dT}{T} + \frac{Nk_B dV}{V} = \frac{dQ}{T}. \quad (1.6.8)$$

Die linke Seite ist eine Summe von exakten Differentialen und damit ein exaktes Differential, deshalb muß

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} \quad (1.6.9)$$

ebenfalls ein exaktes Differential sein. Das macht nur Sinn, weil wir für dW das Differential der reversiblen Arbeit $-pdV$, d.h. reversible Prozesse, angenommen haben. Dann ist die Temperatur T der **integrierende Nenner** für das nicht-exakte Differential dQ der reversiblen Wärme, und dS wird als exaktes Differential der **Entropie** bezeichnet.

2. ZWEITER HAUPTSATZ UND ENTROPIE

2.1 Einleitung

Der zweite Hauptsatz wird axiomatisch formuliert, er macht eine Aussage über Prozesse, die in der Natur nicht vorkommen. Zur Quantifizierung dieser Aussage führt man die Entropie ein, der ein zentraler Begriff in der Thermodynamik ist.

Für eine axiomatische Diskussion, siehe LIEB, YNGVASON, Phys. Rep. 1999.

2.2 Formulierungen des 2. Hauptsatzes

(Vgl. z.B. STRAUMANN). Zwei äquivalente Aussagen über *unmögliche* thermodynamische Prozesse.

2.2.1 Clausius

Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit verbundene Änderung eintritt.

2.2.2 Planck

Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine (Perpetuum Mobile zweiter Art) zu konstruieren, die nichts anderes bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.

2.2.3 Beweis der Äquivalenz beider Aussagen

Schema: Wärmespeicher 1 (warm) und 2 (kalt) mit 'Maschine' dazwischen. Zeige Clausius falsch \rightsquigarrow Planck falsch und Planck falsch \rightsquigarrow Clausius falsch.

2.3 Carnotscher Kreisprozess

2.3.1 Definition, Wirkungsgrad

Carnot-Maschine: Thermodynamisches System, zwei Wärmebäder, *reversibler* Kreisprozess im p - V -Diagramm.

1. Isotherme Expansion, Wärme $Q_1 > 0$ von Wärmebad mit Temperatur T_1 in das System.

2. Adiabatische Expansion.
3. Isotherme Kompression, Wärme $Q_2 < 0$ vom System ins Wärmebad mit Temperatur $T_2 < T_1$.
4. Adiabatische Kompression.

1. Hauptsatz (Energieerhaltung): vom System abgegebene Arbeit $\equiv A > 0$ gleich gesamte Wärmebilanz $\equiv Q = Q_1 + Q_2 > 0$, d.h. Änderung der inneren Energie $0 = -A + Q$.

Definition: Wirkungsgrad η ist die vom System abgegebene Arbeit dividiert durch vom wärmeren Bad zugeführte Wärme

$$\eta \equiv \frac{A}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.3.1)$$

AUFGABE: zeige $0 \leq \eta < 1$.

Abgegebene Arbeit $A > 0$ ist deshalb ein Bruchteil $A = \eta Q_1 > 0$ der zugeführten Wärme. Bemerkung: Mit den Vorzeichen im folgenden aufpassen. In jeder der folgenden Gleichungen checken, dass beide Seite positiv oder negativ sind.

2.3.2 Optimalität und Universalität der Carnot-Maschine

(Vgl. z.B. wieder STRAUMANN).

Satz (Optimalität und Universalität der Carnot-Maschine) a) Keine Maschine in einem Kreisprozess zwischen zwei gegebenen Wärmebädern hat einen grösseren Wirkungsgrad η als die Carnot-Maschine.

b) Für alle Maschinen mit reversiblen Kreisprozess zwischen zwei gegebenen Wärmebädern ist der Wirkungsgrad η gleich.

Beweis a): Carnot-Prozess als Kältemaschine umkehren, dann $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$, $A < 0$: Wegen der Reversibilität ist die der Maschine zugeführte Arbeit $A < 0$ ein Bruchteil $A = \eta Q_1$ der abgegebenen Wärme genau wie beim nicht-umgekehrten Fall. Mit $Q_1 = Q_2/(\eta - 1)$ ist dann $A = -Q_2\eta/(1 - \eta)$.

Jetzt zweite Maschine als Wärmemaschine mit Wirkungsgrad η' , abgegebene Arbeit $A' > 0$ ist ein Bruchteil $A' = \eta' Q'_1 > 0$ der zugeführten Wärme. Benutze Carnot-Kältemaschine, um $Q'_2 < 0$ als $Q_2 = -Q'_2$ wieder 'nach oben zu pumpen' (ins Wärmebad mit Temperatur T_1). Carnot-Kältemaschine braucht hierzu zugeführte Arbeit $0 > A = Q'_2\eta/(1 - \eta)$, d.h. mit $Q'_2 = (\eta' - 1)Q'_1$ folgt $A = Q'_1\eta(\eta' - 1)/(1 - \eta)$. Die gesamte, aus beiden Maschinen gewonnene Arbeit ist

$$A_{\text{total}} = A' + A = \eta' Q'_1 + \eta(\eta' - 1)/(1 - \eta) Q'_1 = \frac{\eta' - \eta}{1 - \eta} Q'_1. \quad (2.3.2)$$

Das kältere Reservoir ist jetzt wieder im Anfangszustand, man hat das wärmere Bad abgekühlt und beide Maschinen zusammen würden dabei Arbeit A_{total} abgeben falls $A_{\text{total}} > 0$, was nach dem 2. Hauptsatz (Planck) nicht geht, also muss gelten $A_{\text{total}} \leq 0$. Daraus folgt $\eta' \leq \eta$. Damit ist Teil a) bewiesen. Teil b): Vertausche Rolle von Maschine und Carnot-Maschine (geht, weil Maschine reversibel arbeitet). Dann wie in a) $\eta \leq \eta'$ und weil $\eta' \leq \eta$ (Teil a) immer gilt, folgt hier $\eta = \eta'$ QED.

Vergleich reversibel/irreversibel bei gleichen Wärmebädern: der irreversible Prozeß muß einen kleineren Wirkungsgrad als der entsprechende reversible Carnot-Kreisprozeß haben, $\eta_{\text{irr}} < \eta$. Bei gleicher gewonnener Arbeit A verbraucht der irreversible Prozeß $A = \eta_{\text{irr}} Q_1$ deshalb mehr Wärme als der reversible Prozeß.

2.3.3 Absolute Temperatur

Für reversible Kreisprozesse ist der universelle Wirkungsgrad η unabhängig von der Art der Maschine und deshalb nur eine Funktion der Temperaturen T_1 und T_2 der zwei Wärmebäder. Wegen $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ kann man schreiben (beachte $Q_2 = -|Q_2| < 0$)

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| \equiv f(T_1, T_2). \quad (2.3.3)$$

Eigenschaften von f : Betrachte zwei Carnot-Maschinen in Reihe: drei Wärmebäder mit T_1, T_2, T_3 ; Wärmetransfer Q_1 rein, Q_2 raus, Q_2 rein, Q_3 raus. Dann gilt

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = f(T_1, T_2), \quad \left| \frac{Q_2}{Q_3} \right| = f(T_2, T_3), \quad \left| \frac{Q_1}{Q_3} \right| = f(T_1, T_3) \quad (2.3.4)$$

und deshalb $f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3)$. Für mehrere 'Zwischenbäder' entsprechend

$$f(T_1, T_2)f(T_2, T_3)\dots f(T_{N-1}, T_N) = f(T_1, T_N),$$

alle 'Zwischentemperaturen' müssen sich wegheben. Deshalb $f(T_1, T_2) = g(T_1)/g(T_2)$ mit einer Funktion $g(T)$, die noch bestimmt werden muß. Die Funktion $g(T)$ bestimmt die **absolute Temperatur** T_{abs} : Die Temperatur T war bisher ja nur über die ideale Gasgleichung bestimmt. Man definiert $T^{\text{abs}} \equiv g(T)$. Dann gilt $Q_1/|Q_2| = T_1^{\text{abs}}/T_2^{\text{abs}}$.

AUFGABE: Zeige für einen Carnot-Kreisprozess mit einem *idealen* Gas $Q_1/|Q_2| = T_1/T_2$.

Deshalb gilt $T^{\text{abs}} \equiv g(T) \propto T$. Wir wählen die Proportionalitätskonstante als eins lassen im folgenden den Index 'abs' wieder weg. Wir haben

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}, \quad \text{reversibel.} \quad (2.3.5)$$

Die so definierte absolute Temperatur ist materialunabhängig. Für den Wirkungsgrad gilt die wichtige Gleichung (beachte wieder $Q_2 = -|Q_2| < 0$)

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.3.6)$$

Für irreversible Prozesse gilt im Vergleich zum entsprechenden Carnot-Prozeß zwischen den gleichen Wärmebädern wegen $\eta^{\text{irr}} < \eta^{\text{rev}}$

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta^{\text{rev}} < 1 - \eta^{\text{irr}} = \frac{|Q_2^{\text{irr}}|}{Q_1^{\text{irr}}} \quad (2.3.7)$$

$$\rightsquigarrow \frac{Q_1^{\text{irr}}}{|Q_2^{\text{irr}}|} < \frac{T_1}{T_2}, \quad \text{irreversibel.} \quad (2.3.8)$$

2.4 Entropie

Jetzt wird die Existenz der Entropie als Zustandsgröße für ein beliebiges thermodynamisches System (nicht nur für das ideale Gas wie in Kap. 1.6.3) gezeigt.

2.4.1 Satz von Clausius

Satz (Clausius) Für reversible Kreisprozesse eines thermodynamischen Systems gilt für das Integral über einen Zyklus

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (2.4.1)$$

Für irreversible Kreisprozesse eines thermodynamischen Systems gilt für das Integral über einen Zyklus

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} < 0. \quad (2.4.2)$$

Der Beweis kann unterschiedlich geführt werden, vgl. SOMMERFELD und NOLTING. Mit SOMMERFELD gehen wir aus von einem infinitesimalen Carnot-Prozess,

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{-\delta Q_2}{T_2}, \quad (2.4.3)$$

wobei wiederum $\delta Q_1 > 0$ die dem System reversibel zugeführte Wärme und $\delta Q_2 < 0$ die vom System reversibel abgeführte Wärme ist. Jetzt zerlegt man den Kreisprozess z.B. im p - V -Diagramm in unendlich viele infinitesimale Carnot-Kreisprozesse. Die Summation über den gesamten Umriß des Prozesses im p - V -Diagramm wird dann gerade zum Linienintegral $\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$.

Für irreversible Kreisprozesse benutzt man wieder die gleiche Zerlegung in infinitesimale Kreisprozesse, von denen jetzt allerdings einige nicht mehr reversibel sind, z.B. zwischen T_1 und T_2 mit

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} < \frac{-\delta Q_2}{T_2}, \quad (2.4.4)$$

vgl. Gl. (2.3.7). Aufsummation ergibt wiederum $\oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} < 0$.

2.4.2 Entropie als Zustandsgröße

Wegen $\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$ existiert eine Zustandsgröße S , so daß $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ ein exaktes Differential ist. Das bedeutet, daß das Integral zwischen zwei Punkten A und B im Zustandsraum

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S(B) - S(A) \quad (2.4.5)$$

unabhängig vom Integrationsweg ist. Die Zustandsgröße S wird als **Entropie** bezeichnet. Sie spielt eine zentrale Rolle in der Thermodynamik.

2.4.2.1 Beispiel: Entropieänderung beim idealen Gas

Fall 1: reversible isotherme Expansion von p_1, V_1 nach p_2, V_2 . Dann ist wegen $dU = 0 = \delta Q_{\text{rev}} - pdV$

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (2.4.6)$$

d.h. die Entropie hat sich vergrößert. Entropie des Wärmebades verringert sich um genau den gleichen Betrag, deshalb keine Entropieänderung für das abgeschlossene Gesamtsystem (Wärmebad plus Gas).

Fall 2: irreversible Expansion (Gay-Lussac's Überströmversuch): ideales Gas strömt von Gefäß mit p_1, V_1 in leeres Gefäß ('plötzlich Schleuse öffnen'), danach p_2, V_2 , keine Wärmeänderung, keine Arbeit, selbe Temperatur, Sprung zwischen zwei Punkten im p - V -Diagramm. Entropie ist Zustandsgröße, die Entropieänderung kann durch einen beliebigen reversiblen Prozeß berechnet werden, also z.B. den von Fall 1. Deshalb auch hier natürlich $S(B) - S(A) = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$, da End- und Anfangszustand im Zustandsraum in beiden Fällen gleich sind. Es ist kein Wärmebad nötig hier: *Auch in abgeschlossenen Systemen kann es zum Anwachsen der Entropie kommen.*

2.4.3 Anwachsen der Entropie (zweiter Teil des zweiten Hauptsatzes)

Anwachsen der Entropie: Bei irreversiblen Prozessen $A \rightarrow B$ in adiabatish abgeschlossenen Systemen wächst die Entropie an.

Beweis: Kombiniere $A \rightarrow B$ mit reversiblen Prozess $B \rightarrow A$ zu Kreisprozess $A \rightarrow B \rightarrow A$, so daß nach Clausius

$$0 > \oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = S(A) - S(B) + 0, \quad (2.4.7)$$

da auf $A \rightarrow B$ das System abgeschlossen ist, d.h. $\delta Q_{\text{irr}} = 0$. Deshalb folgt $S(B) > S(A)$.

2.4.4 (Super)-Additivität, Extremalprinzip

Bisher hatten wir die **Stoffmenge** N als festen Parameter betrachtet, jetzt führen wir ihn als Zustandsgröße ein. Wir definieren

Definition Ein einfaches System ist ein thermodynamisches System mit $n + 2$ unabhängigen Zustandsgrößen, wobei n die Anzahl der Arbeitskoordinaten (z.B. $n = 1$ in $dW = -pdV$) ist. Ein einfacher Stoff ist ein einfaches System mit $n = 1$.

Wir betrachten im folgenden einen einfachen Stoff, die Zustandsgrößen können als Temperatur, Volumen V , und Stoffmenge N gewählt sein, oder alternativ

Definition Kanonische Zustandsvariablen für einen einfachen Stoff sind

$$U, V, N. \quad (2.4.8)$$

Wir betrachten jetzt ein ‘verallgemeinertes Gay-Lussac Überströmexperiment’: zwei gleichartige einfache Stoffe in den Zuständen $X_1 = (U_1, V_1, N_1)$ und $X_2 = (U_2, V_2, N_2)$ werden miteinander ‘großkanonisch’ in Kontakt gebracht (Energie- und Masseaustausch möglich).

Annahme: Werden zwei gleichartige einfache Stoffe in den Zuständen $X_1 = (U_1, V_1, N_1)$ und $X_2 = (U_2, V_2, N_2)$ miteinander ‘großkanonisch’ in Kontakt gebracht (anfangs inhomogen, Energie- und Masseaustausch möglich: bewegliche Wand, die Wärme und Masse durchläßt), stellt sich als homogener Endzustand wieder ein einfacher Stoff im Zustand $X = (U, V, N)$ mit

$$V = V_1 + V_2 \quad (2.4.9)$$

$$N = N_1 + N_2 \quad (2.4.10)$$

$$U = U_1 + U_2 \quad (2.4.11)$$

ein.

Hierbei wird die Wechselwirkungsenergie der Systeme mit der Wand explizit nicht berücksichtigt.

Der obige Mischvorgang ist irreversibel (es sei denn, der gesamte Anfangszustand war bereits homogen: z.B. Wand in einfachen Stoff im Zustand $X = (U, V, N)$ adiabatisch einziehen, trennen und wieder zusammenbringen - ‘nichts passiert’). Deshalb gilt nach dem zweiten Teil des zweiten Hauptsatzes

$$S(X = X_1 + X_2) \geq S(X_1) + S(X_2). \quad (2.4.12)$$

Hierbei bedeuten X_1 und X_2 die zwei Teil-Zustände des inhomogenen Gesamtsystems vor dem Mischen. In Worten ist das ein

Maximalprinzip der Entropie (einfacher Stoff): Die Entropie eines Systems im Gleichgewichtszustand $X = (U, V, N)$ ist maximal im Vergleich zu den Entropien $S(X_1)$ und $S(X - X_1)$ der ‘gehemmten Gleichgewichtszustände’ der getrennten Systeme.

AUFGABE: Ideales Gas im Zylinder im Wärmebad (Temperatur T), beweglicher undurchlässiger Kolben zwischen zwei Volumina V_1 und $V - V_1$ mit gleicher Teilchenzahl. Berechne V_1 für den Gleichgewichtszustand explizit durch Anwendung des Maximalprinzips der Entropie.

2.5 Entropie als Fundamentalgröße

2.5.1 Gibbs'sche Form des 1. Hauptsatzes

Der erste Hauptsatz kann für reversible Prozesse geschrieben werden als

$$dU = dQ + dW = TdS + dW. \quad (2.5.1)$$

Für irreversible Prozesse (Beispiel Gay-Lussac's Überströmversuch) sind dQ und dW keine Differentialformen, man hat z.B. Sprünge im p - V -Diagramm. Der erste Hauptsatz gilt dann natürlich immer noch, aber eben nicht in obiger Form mit Differentialformen. Die Form $dU = dQ + dW = TdS + dW$ für reversible Prozesse ist sehr nützlich, weil man auf ihr die ganze Maschinerie des thermodynamischen Differentialkalküls aufbauen kann. In der Ableitung nach N im Differential

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad \text{1. Hauptsatz} \quad (2.5.2)$$

bezeichnen wir μ als **chemisches Potential**. Der erste Hauptsatz für einen einfachen Stoff lautet damit

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.5.3)$$

wir können μdN als die erforderliche Arbeit zum Hinzufügen der Stoffmenge (Teilchenzahl) dN bezeichnen. Es gilt

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}, \quad \frac{-\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}. \quad (2.5.4)$$

Die Entropie als Funktion $S = S(U, V, N)$, d.h. als integrierter 1. Hauptsatz, zusammen mit dem aus dem 2. Hauptsatz folgenden Extremalprinzip, definiert die Thermodynamik eines einfachen Stoffes. Wir fassen also zusammen:

Thermodynamik eines einfachen Stoffes (Entropie-Darstellung) Sämtliche thermodynamische Information eines einfachen Stoffes ist in der Entropie-Funktion $S(X) \equiv S(U, V, N)$ enthalten. Es gilt

- Die Entropie $S(X)$ ist *maximal* im Vergleich zu der Summe der Entropien $S(X_1)$ und $S(X - X_1)$ der 'gehemmten Gleichgewichtszustände' zweier getrennten Systeme,

$$S(X) \geq S(X_1) + S(X - X_1).$$

- Die Entropie ist *extensiv*,

$$S(\lambda X) = \lambda S(X), \lambda > 0.$$

- Die Entropie ist *konkav* in ihren natürlichen Variablen,

$$S(tX_1 + (1-t)X_2) \geq tS(X_1) + (1-t)S(X_2), \quad 0 \leq t \leq 1.$$

Die letzte Aussage (Konkavität) folgt aus den ersten beiden (AUFGABE).

Die Größen Temperatur T , Druck p , und chemisches Potential μ kann man jetzt mittels Gl. (2.5.4) *definieren*, also z.B. die Temperatur als

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}, \quad \text{thermodynamische Temperatur.} \quad (2.5.5)$$

2.5.2 Thermisches, mechanisches, materielles Gleichgewicht

Gegeben zwei Systeme in Gleichgewichtszuständen X_1 und $X_2 = X - X_1$ im gehemmten Gleichgewicht miteinander, d.h. vor Einstellen des Endzustands bei Kontakt mittels einer durchlässigen, beweglichen ‘idealen’ Wand. Die Entropie eines Systems im Gleichgewichtszustand $X = (U, V, N)$ ist maximal im Vergleich zu den Entropien X_1 und $X - X_1$ der ‘gehemmten Gleichgewichtszustände’ der getrennten Systeme. Ist die Entropie von $X = X_1 + X_2$ bereits maximal (so daß ‘nichts passiert’), muß notwendig gelten

$$0 = \nabla_{\mathbf{1}} [S(X_1) + S(X - X_1)] \quad (2.5.6)$$

$$\rightsquigarrow T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad (2.5.7)$$

d.h. die intensiven Größen Temperatur, Druck, und chemisches Potential beider Systeme müssen übereinstimmen. Die drei Größen Temperatur, Druck, und chemisches Potential charakterisieren deshalb das Gleichgewicht (thermisch, mechanisch, materielles) zwischen zwei Gleichgewichtssystemen für einfache Stoffe.

AUFGABE: Zylinder mit beweglichem Kolben im Wärmebad der Temperatur T . Anfangszustand (gehemmtes Gleichgewicht) mit Volumen (Druck) $V_1(p_1)$ links, $V_2(p_2)$ rechts, gleiche Teilchenzahl N links und rechts, $V_1 + V_2 = V$. Zeige, daß im Endzustand $V_1 = V_2 = V/2$ durch direkte Berechnung der Entropieänderung und Anwendung des Prinzips der maximalen Entropie.

2.5.3 Homogenität der Entropie

Das ist eine einfache Folgerung aus der Extensivität $S(\lambda X) = \lambda S(X), \lambda > 0$. Durch Differentiation nach λ erhält man nämlich eine **Eulersche Differentialgleichung**,

$$\left. \frac{d}{d\lambda} S(\lambda X) \right|_{\lambda=1} = X \nabla S(X) \equiv \sum_i X_i \frac{\partial S}{\partial X_i} = S(X). \quad (2.5.8)$$

Mit $X = (U, V, N)$ folgt

$$S = \frac{1}{T} (U + pV - \mu N), \quad \text{Homogenitätsrelation.} \quad (2.5.9)$$

3. THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

3.1 Andere Darstellungen der Thermodynamik

Die Entropiedarstellung $S(U, V, N)$ ist schön für unsere bisherige formale Diskussion. Häufig liegt thermodynamische Information aber in anderer Form vor, z.B. Zustandsgleichungen (thermisch, kalorisch).

Im folgenden wieder Beschränkung auf einfachen Stoff.

3.2 Innere Energie (Energie-Darstellung)

Definition Die innere Energie als Funktion von Entropie, Volumen und Teilchenzahl

$$U = U(S, V, N) \quad (3.2.1)$$

definiert die Energie-Darstellung eines einfachen Stoffes.

Die Funktionen $S(U, V, N)$ und $U(S, V, N)$ sind äquivalent: fasse V, N als feste Parameter auf, dann gilt wegen der Positivität der Temperatur,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} > 0, \quad (3.2.2)$$

daß S monoton mit U anwächst. Deshalb existiert die Umkehrfunktion $U = U(S, V, N)$, die ebenfalls monoton mit S anwächst ¹.

Das ist nicht so überraschend, der 1. Hauptsatz hat ja auch die Form $dU = TdS - pdV + \mu dN$. Aus dem Maximalprinzip der Entropie folgt das

Minimalprinzip der Energie (einfacher Stoff): Die (innere) Energie $U(X)$ eines Systems im Gleichgewichtszustand $X = (S, V, N)$ ist *minimal* im Vergleich zu den Summen der Energien $U(X_1)$ und $U(X - X_1)$ der 'gehemmten Gleichgewichtszustände' der getrennten Systeme.

Beachte, daß hier $X = (S, V, N)$ und nicht (U, V, N) . Anschauliche graphische Darstellung des Minimalprinzips in CALLEN. Beweis (CALLEN) im 'Geiste des zweiten Hauptsatzes': Annahme, U sei nicht minimal. Dann kann man dem System Energie in Form von Arbeit bei konstanter Entropie reversibel entnehmen und diese Arbeit δW vollständig in Wärme $\delta Q = TdS$ umwandeln - dabei erhöht sich die Entropie S , was nicht sein kann, da nach dem Maximalprinzip der Entropie S bereits maximal war.

Die (innere) Energie $U(X)$ eines Systems im Gleichgewichtszustand $X = (S, V, N)$ ist also eine konvexe Funktion von X .

¹ vgl. z.B. Forster 'Analysis 1'. Beispiel: $f(x) = e^x$, Umkehrfunktion $\ln(x)$.

3.3 Volumen (Volumen-Darstellung)

Wird (soweit mir bekannt) nicht benutzt, ist aber auch möglich: Wegen der Positivität des Drucks,

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} > 0, \quad (3.3.1)$$

wächst S monoton mit V . Deshalb existiert die Umkehrfunktion $V = V(U, S, N)$, die ebenfalls monoton mit S anwächst. FRAGE: Extremalprinzip für Volumen, Anwendung?

3.4 Freie Energie : Definition

Gegeben sei die Energie $U = U(S, V, N)$. Statt der Entropie ist die Temperatur einfacher zu messen, wünschenswert wäre deshalb eine Transformation auf die Variablen $X = (T, V, N)$.

VERSUCH: Benutze $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$ und löse durch Integrieren als $S = S(T, V, N)$ auf und setze in U ein: dabei allerdings *Informationsverlust* wegen unbekannter Integrationskonstante U_0 (deren Ableitung Null ergibt \rightsquigarrow selbe Temperatur).

Deshalb Einführung der **Legendre-Transformation** für die

Freie Energie F

$$F \equiv U - TS \equiv U(S, V, N) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} S \quad (3.4.1)$$

Es gilt offensichtlich

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (3.4.2)$$

d.h. F hängt in der Tat von (T, V, N) ab.

3.5 Einschub: Die Legendre-Transformation

(MECHANIK-SKRIPT). In der klassischen Mechanik stellt sich beim Übergang vom Lagrange- zum Hamiltonformalismus die Frage, wie wir die Ableitungen \dot{q}_i der verallgemeinerten Koordinaten in der Lagrangefunktionen L durch die Impulse $p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ ersetzen, ohne die in L enthaltenen Information zu verlieren.

3.5.1 Beispiel

Wir betrachten zunächst ein Beispiel (CALLEN, THERMODYNAMICS). Sei $L = L(\dot{q})$ gegeben. Wir schreiben das zur geometrischen Interpretation unten als einfache Funktion in der Form $y = f(x)$ mit einer unabhängigen Variablen x , also $f = L$ und $x = \dot{q}$. Jetzt

wollen wir statt x die Ableitung $p \equiv f'(x)$ nach x benutzen, um y als Funktion von p darzustellen. Dann gilt mit der Umkehrfunktion $(f')^{-1}$,

$$p = f'(x) \rightsquigarrow x = (f')^{-1}(p) \rightsquigarrow y = f(x) = f((f')^{-1}(p)) \equiv g(p), \quad (3.5.1)$$

also die gesuchte Darstellung $y = g(p)$ als Funktion von p . Allerdings ist das *nicht gleichwertig* zum ursprünglichen $y = f(x)$, denn wollten wir daraus die ursprüngliche Funktion $f(x)$ rekonstruieren, müssten wir

$$f = g(p) \rightsquigarrow g^{-1}(f) = p = f'(x), \quad (3.5.2)$$

d.h. eine DGL lösen, die allerdings mit $f(x)$ auch $f(x+c)$, $c \in \mathbb{R}$ als Lösung enthält! Die Lösung wäre also nicht eindeutig. BEISPIEL:

$$\begin{aligned} y = f(x) = x^2, \quad p = f'(x) = 2x \rightsquigarrow f(x) = \frac{p^2}{4} \rightsquigarrow g(p) = \frac{p^2}{4} \\ \rightsquigarrow p = 2\sqrt{g(p)} \leftrightarrow f'(x) = 2\sqrt{f} \rightsquigarrow \frac{df}{2\sqrt{f}} = dx \rightsquigarrow \sqrt{f} = x + c \rightsquigarrow \underline{f(x) = (x+c)^2}. \end{aligned} \quad (3.5.3)$$

Wir können $f(x)$ also nicht eindeutig rekonstruieren, da wir die Integrationskonstante c nicht kennen: Statt der ursprünglichen Parabel erhalten wir lauter verschobene Parabeln.

3.5.2 Konvexe Funktionen

Benötigt wird als ein anderes Verfahren, nämlich die sogenannte **Legendretransformation**. Diese spielt auch in der Thermodynamik bei der Konstruktion der thermodynamischen Potentiale eine große Rolle. Die Legendretransformation wird zunächst für konvexe Funktionen $f(x)$ einer Variablen x diskutiert. Zur Erinnerung (FORSTER, Analysis I)

Definition Eine Funktion $f : D \in \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ heißt **konvex**, wenn für alle $x_1, x_2 \in D$ und alle λ mit $0 < \lambda < 1$ gilt

$$f(\lambda x_1 + (1-\lambda)x_2) \leq \lambda f(x_1) + (1-\lambda)f(x_2). \quad (3.5.4)$$

Die Funktion heißt **konkav**, wenn $-f$ konvex ist.

Als Eselsbrücke: ‘konvex’ und ‘konkav’ gibt es auch bei optischen Linsen. Hier schauen wir ‘von unten’ auf den Graph der Funktion f : wie eine konvexe Linse (SKIZZE). In eine *konkave* Linse kann man *Kaffee* hineingießen.

Im folgenden betrachten wir konvexe Funktionen. Die Konstruktion der Legendretransformation funktioniert aber entsprechend auch für konkave Funktionen - der Unterschied ist ja nur ein Minuszeichen (das aber manchmal zur Verwirrung führen kann: aufpassen). Insbesondere ist die *Entropie* $S(X)$ in der Thermodynamik eine konkave Funktion ihrer *natürlichen Variablen* $X = (U, V, N)$ (innere Energie, Volumen und Teilchenzahl), es gilt also

$$S(\lambda X_1 + (1-\lambda)X_2) \geq \lambda S(x_1) + (1-\lambda)S(x_2), \quad 0 < \lambda < 1. \quad (3.5.5)$$

Dies folgt aus dem Prinzip der Maximierung der Entropie mit Bezug auf gehemmte Gleichgewichtszustände (vgl. oben sowie STRAUMANN, ‘Thermodynamik’).

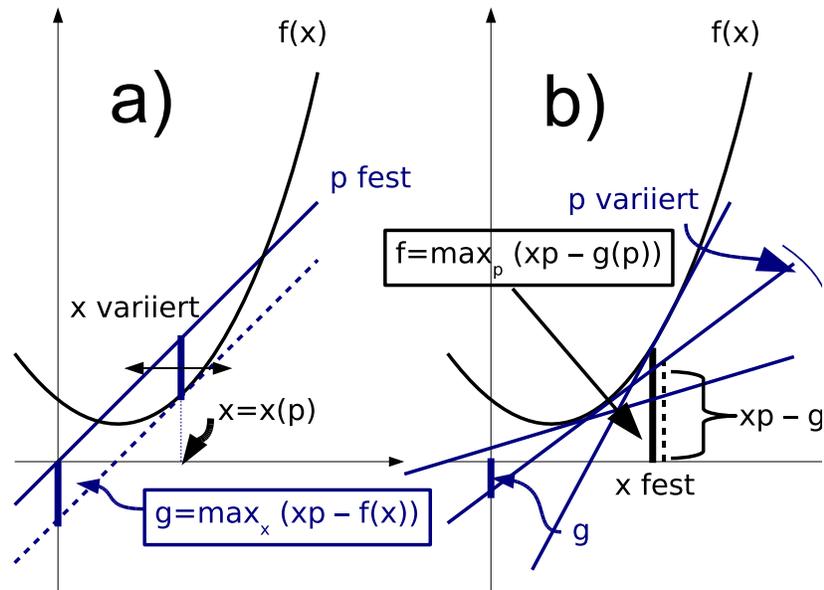


Fig. 3.1: Legendre-Transformation: a) Einfache Legendre-Transformation $\mathcal{L}[f]$ einer konvexen Funktion $f(x)$ und ihre geometrische Bedeutung; b) zweifache Legendre-Transformation $\mathcal{L}\mathcal{L}[f]$ ergibt wieder die ursprüngliche Funktion f .

3.5.3 Konstruktion der Legendretransformation

Um $f(x)$ eindeutig durch seine Ableitungen $p = f'(x)$ beschreiben zu können, betrachten wir folgende Konstruktion (ARNOLD): Sei $y = f(x)$ eine *konvexe*, zweimal differenzierbare Funktion mit $f''(x) > 0$. Wir nehmen eine Steigung p und betrachten den Abstand der Geraden $y = px$ von der Kurve $y = f(x)$ in vertikaler Richtung. Dieser Abstand $px - f(x) \equiv F(p, x)$ hat ein Maximum (SKIZZIE) an einer Stelle $x(p)$, wenn wir x variieren. Es ist bestimmt durch $0 = \frac{\partial F(p, x)}{\partial x} = p - f'(x)$, also $p = f'(x)$ wie gewünscht. Wir definieren also

Definition Die Legendretransformation für eine konvexe Funktion $f(x)$ mit $f''(x) > 0$ ist definiert durch

$$\mathcal{L}[f](p) \equiv g(p) \equiv \max_x (px - f(x)), \quad \text{Legendretransformation.} \quad (3.5.6)$$

Hierbei ist $x = x(p)$ und $p = f'(x)$.

Es gilt also $g(p) = px(p) - f(x(p)) = F(p, x(p))$ mit dem oben eingeführten Abstand $F(p, x)$, vgl. Fig. 3.1 a).

Der Wert $g(p)$ ist der y -Achsenabschnitt der Tangente an $f(x)$ mit Steigung p . Wir beschreiben die Kurve also durch ihre Tangenten - diese sind festgelegt durch die Stei-

gungen p und die Achsenabschnitte g . Die Angabe von $g(p)$ definiert also genau die Schar von Tangenten, die die Kurve $f(x)$ einhüllen.

AUFGABE: Zeige, dass $g(p)$ konvex ist.

In einem weiteren Schritt kann man jetzt die Legendre-Transformation der Legendre-Transformation betrachten, d.h. die zweifache Legendre-Transformation $\mathcal{L}\mathcal{L}[f] = \mathcal{L}[g]$. Dann gilt

$$\mathcal{L}\mathcal{L}[f] = f, \quad (3.5.7)$$

die Legendre-Transformation ist involutiv (ihr Quadrat ist die Identität), man kommt also wieder zur ursprünglichen Funktion zurück. Geometrisch bedeutet dieses, dass man aus den Tangenten mit Steigung p und den Abschnitten $g(p)$ die ursprüngliche Funktion f wirklich wieder rekonstruieren kann, vgl. Fig. (3.1 b).

Die mehrdimensionale Legendre-Transformation geht nun ganz entsprechend, obwohl dort etwas mehr formale Maschinerie bezüglich Auflösbarkeit bei Funktionen mehrerer Variablen aufgeföhren werden. muß, vgl. STRAUMANN.

3.5.4 Legendre-Transformationen in der Thermodynamik

Diese dient dazu, extensive Größen (Entropie S , Volumen V , Teilchenzahl N durch intensive Größen zu ersetzen, die aus $U(S, V, N)$ durch erste Ableitungen gebildet werden. Je nachdem, welche und wieviele der extensiven Größen man ‘wegtransformiert’, erhält man aus $U(S, V, N)$ eines der **thermodynamischen Potentiale**: Freie Energie, Enthalpie, Freie Enthalpie, Gibbs-Potential, großkanonisches Potential (s.u.). Je nach zu beschreibender Situation sind die Potentiale mal mehr oder mal weniger gut geeignet.

3.6 Minimalprinzipien, Stabilität

Zunächst erinnern wir an das

3.6.1 Minimalprinzip der inneren Energie

$U(X) = U(S, V, N)$ ist minimal im Vergleich zu den Linearkombinationen

$$U(\lambda X_1 + (1 - \lambda)X_2) \leq \lambda U(X_1) + (1 - \lambda)U(X_2), \quad (3.6.1)$$

d.h. $U(X)$ ist **konvex**, vgl. Bild. Wir lassen der Einfachheit halber N konstant, dann ist die Matrix der zweiten Ableitungen von $U(S, V)$

$$D^2U(S, V) \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{pmatrix} \quad (3.6.2)$$

positiv definit, d.h. Skalarprodukte $\mathbf{h}D^2\mathbf{h}$ in alle Richtungen \mathbf{h} sind positiv. Die Diagonalelemente und die Determinante müssen deshalb positiv sein,

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (3.6.3)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0. \quad (3.6.4)$$

Insbesondere folgt

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} T(S, V) = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{C_V} > 0, \quad (3.6.5)$$

wobei wir den 1. Hauptsatz $TdS = dU - pdV = C_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - p \right) dV$ benutzten. Wegen $T > 0$ folgt daraus

$$C_V > 0, \quad \text{Positivität der spezifischen Wärme } C_V \quad (3.6.6)$$

als wichtige thermodynamische Aussage.

AUFGABE: Zeige ($x = x(y, z)$ etc.)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (3.6.7)$$

3.6.2 Determinanten-Kalkül

Vgl. LANDAU-LIFSHITZ. Wir definieren für zweikomponentige Funktionen von zwei Variablen, $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (u(x, y), v(x, y))$, die Jakobi-determinante, d.h. die Determinante der Jakobimatrix (Funktionalmatrix)

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \equiv \det D\mathbf{f}(\mathbf{x}) \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \quad (3.6.8)$$

Es gilt die Kettenregel für zwei hintereinandergeschaltete Funktionen

$$\mathbf{f}(\mathbf{g}(\mathbf{x})) = (u(t(x, y), s(x, y)), v(t(x, y), s(x, y))) \quad (3.6.9)$$

$$D[\mathbf{f}(\mathbf{g}(\mathbf{x}))] = [D\mathbf{f}](\mathbf{g}(\mathbf{x})) [D\mathbf{g}](\mathbf{x}) \quad (3.6.10)$$

$$\det D[\mathbf{f}(\mathbf{g}(\mathbf{x}))] = \det [D\mathbf{f}](\mathbf{g}(\mathbf{x})) \det [D\mathbf{g}](\mathbf{x}) \quad (3.6.11)$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial t} & \frac{\partial u}{\partial s} \\ \frac{\partial v}{\partial t} & \frac{\partial v}{\partial s} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial t}{\partial x} & \frac{\partial t}{\partial y} \\ \frac{\partial s}{\partial x} & \frac{\partial s}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}. \quad (3.6.12)$$

Nützliche Regel ²:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y. \quad (3.6.13)$$

² Hier ist $\mathbf{f}(\mathbf{x}) = (u(x, y), v(x, y))$ mit $v(x, y) = y$, deshalb $\frac{\partial v}{\partial x} = 0$ und $\frac{\partial v}{\partial y} = 1$, woraus die angegebene Formel folgt.

3.6.3 Isotherme Kompressibilität

Jetzt können wir für das Minimalprinzip der inneren Energie schreiben

$$0 < \left| \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}}{\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}} \quad \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}}{\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}} \right| = \frac{\partial [(\frac{\partial U}{\partial S})_V, (\frac{\partial U}{\partial V})_S]}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)}$$

$$= -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\frac{T}{C_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (3.6.14)$$

Wegen $T > 0$, $C_V > 0$ folgt für die Positivität der **isothermen Kompressibilität**

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0, \quad \text{isotherme Kompressibilität} \quad (3.6.15)$$

als eine notwendige **Stabilitätsbedingung** für Gleichgewichtszustände.

3.6.4 Minimalprinzip der Freien Energie

Wir lassen der Einfachheit halber wieder N konstant. Dann gilt für die partiellen Ableitungen der Freien Energie $F(T, V)$ wegen $dF = -pdV - SdT$

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{T}{C_V} < 0 \quad (3.6.16)$$

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} > 0, \quad (3.6.17)$$

vgl. Gl. (3.6.5) und Gl. (3.6.15). Deshalb ist die **Freie Energie konkav in T und konvex in V** . Wegen der Konvexität in V bei festem T gilt insbesondere das

Minimalprinzip der Freien Energie Die Freie Energie F für einen Gleichgewichtszustand (V, T) ist bei fester Temperatur T (Wärmebad!) minimal relativ zur Summe der Freien Energien der gehemmten Gleichgewichtszuständen (V_1, T) , $(V - V_1, T)$.

3.7 Enthalpie. Joule-Thomson-Prozess

3.7.1 Definition der Enthalpie

Gegeben sei die Energie $U = U(S, V, N)$. Statt des Volumens den Druck einführen,

Enthalpie H

$$H \equiv U + pV \equiv U(S, V, N) - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} V \quad (3.7.1)$$

Die Enthalpie eignet sich wegen

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (3.7.2)$$

sehr gut zur Beschreibung von Prozessen, die bei konstantem Druck ablaufen, insbesondere dem wichtigsten

3.7.2 Joule-Thomson-Prozess

Technisch ist dieser wichtig als Teil-Modell bei der Verflüssigung von Gasen (Linde-Verfahren). Im Modell geht ein Gasvolumen V_1 unter *stets konstantem* Druck p_1 rechts in ein neues Volumen V_2 links unter *stets konstantem* Druck p_2 über³ Bei adiabatischer Isolierung findet kein Wärmeaustausch statt. Die verrichtete mechanische Arbeit ist $p_1V_1 - p_2V_2$, deshalb ist $U_2 - U_1 \equiv \Delta U = \Delta W = p_1V_1 - p_2V_2$ (p_1V_1 : von aussen Arbeit am System verrichten, erhöht die innere Energie des Gesamtsystems, $-p_2V_2$ wird vom Gesamtsystem als Arbeit nach aussen verrichtet). Deshalb ist bei diesem Prozess

$$H_1 = H_2, \quad (3.7.3)$$

d.h. die Enthalpie ist konstant.

Jetzt betrachtet man eine Version, wo sich die beiden Drücke nur infinitesimal unterscheiden, und fragt nach der Temperaturänderung beim Übergang von links nach rechts, d.h. dem

$$\delta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \quad \text{Joule-Thomson-Koeffizient} \quad (3.7.4)$$

Etwas ungewohnt ist jetzt das Potential H konstant in dieser Ableitung, die allerdings elegant umgewandelt werden kann: Man geht zu den (angenehmeren) Variablen T und p über,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(p, H)}{\partial(T, p)}} = -\frac{\frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(p, H)}{\partial(p, T)}} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}. \quad (3.7.5)$$

Eine der Ableitungen ist einfach ($N = \text{const}$ hier), nämlich $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$ nach Definition Gl. (1.5.3). Weiterhin aus

$$dH = TdS + Vdp = T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right) + Vdp \quad (3.7.6)$$

$$\rightsquigarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (3.7.7)$$

3.7.3 Maxwell-Relationen

Es zunächst so aus, als könne man die Ableitung $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ nicht weiter vereinfachen. Das ist allerdings nicht der Fall! Wir wollen hier die Ableitung der Entropie $S(p, T)$ loswerden und durch etwas Einfacheres ersetzen. Wir sind in den Variablen (p, T) . Die Entropie kann man durch Ableitung eines geeigneten thermodynamischen Potentials

³ Das ist anders als z.B. beim Einströmen von Gas aus V_1, p_1 links in ein Vakuum rechts, in dem sich ein Druck erst aufbaut (anfänglich $p_2 = 0$, danach $p_2 = p_1$), vgl. Aufgabe 5, Blatt 2.

ausdrücken, das von (p, T) abhängt. Man besorgt es sich durch Legendre-Transformation des 1. Hauptsatzes,

$$dU = TdS - pdV, \quad \text{jetzt swap } T \text{ mit } S \text{ und } p \text{ mit } V \quad (3.7.8)$$

$$G \equiv U - TS + pV, \quad \text{Legendre-Trafo nach gewünschten Variablen}$$

$$dG = -SdT + Vdp, \quad G \text{ heißt } \mathbf{Gibbs-Potential}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad S \text{ aus Potential in richtigen Variablen erzeugt}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \text{Ableitungen vertauschen.} \quad (3.7.9)$$

Zusammenhänge wie $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ folgen also aus der Vertauschbarkeit der 2. Ableitungen thermodynamischer Potentiale. Diese Zusammenhänge werden **Maxwell-Relationen** genannt.

3.7.4 Inversionskurve beim Joule-Thomson-Prozess

Der Joule-Thomson-Koeffizient kann jetzt durch die Zustandsgleichung $p = p(V, T)$ und C_p ausgedrückt werden! Es gilt also

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}. \quad (3.7.10)$$

Es folgt sofort, daß der Joule-Thomson-Koeffizient für ein ideales Gas Null ist. Für $\delta > 0$ erfolgt Abkühlung bei Druckabnahme, d.h. Entspannung (Spraydose), für $\delta < 0$ erfolgt Erwärmung bei Entspannung (Unfälle beim Ausströmen von Wasserstoff, vgl. SOMMERFELD). Die Kurve $\delta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ im p - T -Diagramm heißt **Inversionskurve**. Für das van-der-Waals-Gas läßt sich hierfür eine genäherte Kurve in Form einer Parabel ableiten (GREINER). Man kann mittels der Virialentwicklung, Gl. (1.4.3) und dem zweiten Virialkoeffizienten wiederum in Näherung (REIF) herleiten, daß

$$\delta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{N}{C_p} \left(T \frac{\partial c_2(T)}{\partial T} - c_2(T) \right). \quad (3.7.11)$$

3.8 Großkanonisches Potential

Vor allem später wichtig für die Statistik. Man definiert es als

Großkanonisches Potential

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv U - TS - \mu N. \quad (3.8.1)$$

Interessant ist die entsprechende Homogenitätsrelation, vgl. Gl. (2.5.8),

$$\Omega(T, V, \mu) = -pV. \quad (3.8.2)$$

3.9 Gibbs-Potential

War uns schon beim Joule-Thomson-Experiment begegnet und ist insbesondere nützlich für Systeme mit mehreren Komponenten (s.u.). Man definiert

Gibbssches Potential (Freie Enthalpie)

$$G(T, p, N) \equiv U - TS + pV, \quad (3.9.1)$$

die entsprechende Homogenitätsrelation ist

$$G = \mu N. \quad (3.9.2)$$

4. PHASENÜBERGÄNGE UND KRITISCHE PHÄNOMENE

4.1 Einleitung

Die Thermodynamik eines einfachen Stoffes wird durch die Entropie $S(U, V, N)$ beschrieben. Im Gleichgewicht muß Stabilität herrschen (deshalb ist S konkav). Es kann vorkommen, daß die Entropiefläche $S(U, V, N)$ flache Stücke enthält, was immer noch konsistent mit der Konkavität ist. In solchen Fällen können thermodynamische Größen unstetig werden (z.B. das Volumen als Funktion des Drucks bei konstanter Temperatur). Experimentell stellt sich heraus, daß man es dann mit der Koexistenz mehrerer **Phasen** des Stoffes zu tun hat.

4.1.1 Experimenteller Befund (Beispiel)

vgl. SOMMERFELD Paragraph 16. Mit Wasser gefüllter Zylinder im Wärmebad konstanter Temperatur T , anfangs Kolben auf Wasseroberfläche. Volumen vergrößern durch Hochziehen des Kolbens führt zu Aufspalten in zwei Phasen (Wasser und Wasserdampf), so daß der Druck p unabhängig vom Volumen V konstant bleibt. Volumen sehr stark vergrößern: alles wird zu Wasserdampf, der dann weiter expandiert wird. Volumen sehr stark verkleinern: alles wird zu Wasser, das dann weiter komprimiert wird. Der Übergang (reines Wasser - Gemisch - reiner Wasserdampf) wird als **Phasenübergang 1. Ordnung** bezeichnet.

4.1.2 p - V -Diagramm, Potentiale bei Koexistenz flüssig-gasförmig

Aus den experimentellen Befunden folgt die Existenz horizontaler Abschnitte im p - V -Diagramm mit den entsprechenden Konsequenzen (z. B. Bild 2.5., STANLEY 'Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena'): lineares Stück in der freien Energie $F(V)$, Knick im Gibbs-Potential $G(p)$, Sprung im V - p -Diagramm.

4.1.3 Kritische Temperatur T_c

Experimenteller Befund: Im p - V -Diagramm hören die horizontalen Abschnitte oberhalb einer kritischen Temperatur T_c auf. Der Übergang (Existenz horizontaler Abschnitte - Nichtexistenz horizontaler Abschnitte) wird als **Phasenübergang 2. Ordnung (kritisches Phänomen)** bezeichnet. Kritische Phänomene gehören mit zum Interessantesten, was die Physik zu bieten hat.

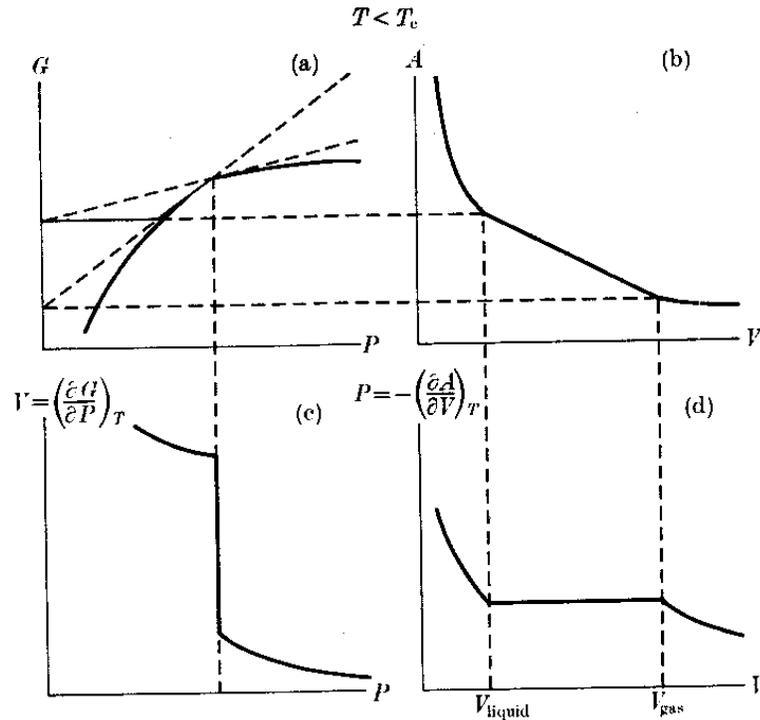


Fig. 4.1: (Stanley, 'Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena', Fig. 2.5)

4.2 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Einer der frühen Erfolge der Thermodynamik. 'Grundpfeiler der Wärmelehre und der physikalischen Chemie' (BECKER). Wir wollen die Kurve $p(T)$ im p - T -Diagramm finden, deren Punkte den Phasenübergängen 1. Ordnung, d.h. den horizontalen Abschnitten im p - V -Diagramm (Koexistenz flüssig-gasförmig) entspricht.

Herleitung (BECKER): System in 4.1.1 als Carnot-Maschine (reversible Dampfmaschine!) im p - V Diagramm auf horizontaler Abschnitte zwischen V_2 (vollständig flüssige Phase) und V_1 (vollständig gasförmige Phase): isotherme Expansion bei T , **Verdampfungswärme** Q zufügen. Adiabatische Expansion auf $T - dT$. Isotherme Kompression bei $T - dT$, dann wieder adiabatische Kompression zum Ausgangspunkt. Deshalb mit Carnot-Wirkungsgrad η , dT klein gegenüber T ,

$$\eta = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{A}{Q} = \frac{(V_1 - V_2)dp}{Q} \quad (4.2.1)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{(V_1 - V_2)T}, \quad \text{Clausius-Clapeyron-Gleichung.} \quad (4.2.2)$$

AUFGABE: Herleitung aus horizontalen $p(V)$ -Abschnitten im p - V -Diagramm und dem entsprechenden linearen Teil der freien Energie $F(V, T)$. Hinweis: Verdampfungswärme

Q als $T\Delta S$, (ΔS Entropiedifferenz) ausdrücken.

4.2.1 Näherungslösung

Annahme $Q = \text{const}$, $V_1 - V_2 \approx V = \text{Volumen der gasförmigen Phase}$, die als ideal ($pV = Nk_B T$) angenommen wird. Dann

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{VT^2} = \frac{Qp}{Nk_B T^2} \rightsquigarrow p(T) = p_0 e^{-\frac{Q}{Nk_B T}}. \quad (4.2.3)$$

4.3 Das van-der-Waals-Gas

Phänomenaler früher Erfolg (1873, Doktorarbeit von van-der-Waals) einer phänomenologischen Theorie mit zwei Parametern (a und b), die (nach etwas Modifikation, s.u.) Phasenübergänge (1. und 2. Ordnung) tausender von Systemen (gasförmig/flüssig) beschreibt, frühes ‘Highlight’ der theoretischen Physik. Bedeutend als

- Theorie der ‘realen’ Gase.
- ‘Universelle Theorie’: kein ‘wildes Herumfitten’ für jedes neue System (‘Gesetz der korrespondierenden Zustände’).
- Frühe Erklärung eines kritischen Phänomens, allerdings mit den ‘falschen’ (mean-field) Exponenten.

4.3.1 Zustandsgleichung

Modifizierte Idealgas-Zustandsgleichung,

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (4.3.1)$$

mit Konstanten $a > 0$, $b > 0$. Phänomenologisch ist Nb das durch die endliche Molekülgröße ausgeschlossene Volumen, und der ‘Effektiv’-Druck im Innern ist größer als Druck auf die Wand (Moleküle werden durch attraktive, langreichweitige Wechselwirkungen ins Innere gezogen), deshalb ‘Kohäsionsterm’ $a \frac{N^2}{V^2} > 0$.

4.3.2 Instabilität

Instabile Bereiche im p - V -Diagramm (negative Kompressibilität) verletzen Stabilitätsbedingung: Dort versagt die van-der-Waalssche Zustandsgleichung. Desweiterem in diesem Bereich:

- Freie Energie $F(T, V)$ wird konkav im Volumen V im Widerspruch zum Minimalprinzip, vgl. 3.6.4.
- Gibbs-Potential $G(T, p)$ wird *mehrdeutig* in p im Widerspruch zur Eindeutigkeit einer Funktion.

Die Mehrdeutigkeit von $G(T, p)$ im instabilen Bereich läßt sich auf die Mehrdeutigkeit von $V(p)$ zurückführen (vg. CALLEN). Zusammenhang mit **Katastrophentheorie**.

Deshalb

4.3.3 Modifikation der Zustandsgleichung

im instabilen Bereich (durch Maxwell), so daß eine thermodynamisch gültige Beschreibung im gesamten p - V -Diagramm möglich ist. Idee: Die so modifizierte van-der-Waalsche Zustandsgleichung beschreibt Phasenübergang 1. Ordnung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

Zwei mögliche Vorgehensweisen:

1. Ersetze freie Energie $F(V, T)$ durch ihre konvexe Hülle, d.h. Stützgeraden von unten zwischen V_2 und V_1 an die Kurve $F(V, T = \text{const})$ im instabilen Bereich. Im p - V -Diagramm wird ein Teil der $p(V)$ -Kurven dann durch eine Gerade (**Maxwell-Gerade**, siehe Bild).
2. Ersetze mehrdeutiges Gibbs-Potential $G(T, p)$ durch den jeweils kleinsten Zweig im Einklang mit Minimalprinzip für $G(T, p)$. Dann hat $G(T, p)$ für festes T einen Knick bei einem bestimmten Druck p (Bild).

Mit der ersten Methode folgt für die horizontalen Stücke im p - V -Diagramm

$$p(V_1 - V_2) = F_2 - F_1 = \int_1^2 dF = - \int_1^2 p dV \quad (4.3.2)$$

Geometrische Interpretation: Maxwell-Gerade separiert die ursprüngliche van-der-Waals-Kurve so, daß die Flächen oben und unten gleich sind (**Maxwell-Konstruktion**).

4.3.4 Kritischer Punkt

aus Diskussion der kubischen Gleichung (4.3.1), siehe z.B. NOLTING. Es existiert ein **kritischer Punkt** (p_c, V_c, T_c) , der durch

$$(-V\kappa_T)^{-1} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (4.3.3)$$

charakterisiert ist.

- Wegen $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0$ ist am kritischen Punkt

$$\kappa_T = \infty, T = T_c, \quad \text{Kompressibilität divergiert.} \quad (4.3.4)$$

- Für $T > T_c$ gibt es keine Instabilitäten (keine Maxwell-Geraden) und deshalb keine Phasenübergänge 1. Ordnung mehr zwischen den zwei Phasen (flüssig und gasförmig), die sich für $T < T_c$ z.B. durch ihre Dichtedifferenz $\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}}$ unterscheiden.

Definition Ein **Ordnungsparameter** ist eine Funktion von thermodynamischen Variablen $f(T, \dots)$, die für alle Temperaturen oberhalb einer kritischen Temperatur T_c verschwindet, $f(T \geq T_c, \dots) = 0$.

Bei $T = T_c$ tritt ein Phasenübergang 2. Ordnung ein. Man findet durch Rechnung für das van-der-Waals-Gas

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3bN, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}. \quad (4.3.5)$$

4.3.5 Gesetz der korrespondierenden Zustände

Wir führen dimensionslose Parameter ein:

$$p/p_c = \tilde{P}, \quad V/V_c = \tilde{V}, \quad T/T_c = \tilde{T}, \quad (4.3.6)$$

in denen sich die Zustandsgleichung schreibt als

$$(\tilde{P} + 3/\tilde{V}^2)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}. \quad (4.3.7)$$

In Einheiten der kritischen Parameter p_c etc. haben alle van-der-Waals-Gase die *gleiche* Zustandsgleichung, unabhängig vom Wert der Parameter a und b . Das heißt, Fluide mit denselben Werten \tilde{P} , \tilde{V} und \tilde{T} sind in korrespondierenden Zuständen.

Ein Kombination der Parameter ist

$$Z_c \equiv \frac{P_c V_c}{T_c} = \frac{3}{8} = 0.375, \quad \text{v.-d.-Waals Gas} \quad (4.3.8)$$

$$= 1, \quad \text{ideales Gas.} \quad (4.3.9)$$

4.4 Kritische Exponenten

Diese beschreiben das Verhalten eines thermodynamischen Systems in der Nähe der kritischen Temperatur, d.h. für kleine

$$\varepsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (4.4.1)$$

Wichtig für Vergleich Experiment-Theorie! Universalität: Die kritischen Exponenten für eine bestimmte thermodynamische Größe sind gleich für viele, mikroskopisch sehr unterschiedliche Systeme. Die Gründe hierfür sind tieflegend und werden im Rahmen weiterer Theorien (Skalenhypothese, Renormierungsgruppen-Theorie) untersucht.

4.4.1 Kritische Exponenten beim van-der-Waals-Gas

Sie können aus der Zustandsgleichung $(\tilde{P} + 3/\tilde{V}^2)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}$ gewonnen werden. Dazu führt man neue Variablen in der Nähe des kritischen Punktes ein,

$$p' \equiv \tilde{P} - 1, \quad v \equiv \tilde{V} - 1, \quad \varepsilon = \tilde{T} - 1. \quad (4.4.2)$$

Im folgenden schreiben wir p statt p' . Dann haben wir

$$(p + 1 + 3/(v + 1)^2)(3v + 2) = 8(\varepsilon + 1). \quad (4.4.3)$$

Wichtig ist allerdings das Auftreten der **Bifurkation** bei $T < T_c$, d.h. das Aufspalten in zwei unterschiedliche Phasen (flüssig/gasförmig). Für $T > T_c$ sind die folgenden Exponenten entlang der van-der-Waals $p(V)$ -Kurve zu berechnen. Für $T < T_c$ sind sie entlang der zwei Bifurkations-Zweige zu berechnen (BILD, vgl. auch NOLTING), und für $T = T_c$ entlang der kritischen Isotherme.

4.4.1.1 Kritische Isotherme, Exponent δ

Definiert über

$$p = \mathcal{D}|(\rho - \rho_c)/\rho_c|^\delta \text{sgn}((\rho - \rho_c)) \quad T = T_c, \quad v \rightarrow 0, p \rightarrow 0, \quad (4.4.4)$$

beschreibt dieser Exponent das Verhalten der kritischen Isotherme in der Nähe von (V_c, p_c) . Üblicherweise benutzt man hier die Dichtedifferenz $(\rho - \rho_c)/\rho_c$, vgl. STANLEY, die man aber in die Volumenänderung umrechnen kann,

$$\rho - \rho_c \propto \frac{1}{V} - \frac{1}{V_c} \propto \frac{1}{\tilde{V}} - 1 = \frac{1}{v+1} - 1 = -v + O(v^2). \quad (4.4.5)$$

Für $T = T_c$ können wir die van-der-Waals-Gleichung ohne Maxwell-Konstruktion verwenden. Durch Entwickeln findet man (NACHPRÜFEN!)

$$p = -\frac{3}{2}v^3 + O(v^4), \quad \text{Exponent } \delta = 3, \quad (4.4.6)$$

was bereits wegen der kubischen Form der van-der-Waals-Kurven zu erwarten war.

4.4.1.2 Kompressibilität, Exponenten γ, γ'

Definiert über (vgl. STANLEY)

$$\kappa_T/\kappa_T^{\text{id}} \equiv \begin{cases} \mathcal{C}'(-\varepsilon)^{-\gamma'}(1 + \dots) & T < T_c \\ \mathcal{C}\varepsilon^{-\gamma}(1 + \dots) & T > T_c, V = V_c \end{cases} \quad (4.4.7)$$

mit der isothermen Kompressibilität des idealen Gases bei $(p, T, V) = (p_c, T_c, V_c)$,

$$\kappa_T^{\text{id}} \equiv \frac{1}{p_c}. \quad (4.4.8)$$

Für $T > T_c$ können wir wieder die van-der-Waals-Gleichung ohne Maxwell-Konstruktion verwenden. Dann ist

$$\begin{aligned} \tilde{P} &= 8\tilde{T}/(3\tilde{V} - 1) - 3/\tilde{V}^2 \\ \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{V}}\right)_{\tilde{T}} \Big|_{\tilde{V}=1} &= -24\tilde{T}/4 + 6 \\ \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\tilde{T} - 1} = \varepsilon^{-1}, \quad \text{Exponent } \gamma = 1. \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

4.4.1.3 Ordnungsparameter $\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}}$, Exponent β

Definiert über

$$\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}} = \mathcal{B}t^\beta, \quad t \rightarrow 0^-. \quad (4.4.10)$$

Die Berechnung hier ist etwas komplizierter, da man jetzt unterhalb T_c ist und im Prinzip die Maxwell-Konstruktion durchführen muß. Man kann aber wieder um kleine Abweichungen um den kritischen Punkt (p_c, T_c, V_c) herum entwickeln und findet (AUFGABE)

$$\text{Exponent } \beta = 1/2. \quad (4.4.11)$$

4.4.1.4 Spezifische Wärme, Exponenten α, α'

Definiert über (vgl. STANLEY)

$$C_V \equiv \begin{cases} \mathcal{A}'(-\varepsilon)^{-\alpha'}(1 + \dots) & T < T_c \\ \mathcal{A}\varepsilon^{-\alpha}(1 + \dots) & T > T_c, V = V_c \end{cases} \quad (4.4.12)$$

Für $T > T_c$ können wir wieder die van-der-Waals-Gleichung ohne Maxwell-Konstruktion verwenden. Dann ist

$$\text{Exponent } \alpha = \alpha' = 0. \quad (4.4.13)$$

4.5 Magnetische Systeme

In diesen lautet die Differentialform der reversiblen Arbeit

$$dW = HdM \quad (4.5.1)$$

mit den Beträgen H des Magnetfelds und dem Betrag M der Magnetisierung, vgl. STANLEY, CALLEN. Wir haben also im Vergleich zu den bisher betrachteten Systemen (Fluiden/Gasen) die Analogie

$$V \rightarrow -M, \quad p \rightarrow H. \quad (4.5.2)$$

Entsprechend lautet der 1. Hauptsatz

$$dU = \delta Q + HdM. \quad (4.5.3)$$

Die thermodynamischen Potentiale werden ebenso entsprechend modifiziert, z.B. $F(T, M) = U - TS$ freie Energie und $G(T, H) = U - TS - HM$ Gibbs-Potential.

In Analogie zu den Wärmekapazitäten, Kompressibilität etc. hat man (wir schreiben jetzt E für die Enthalpie)

Magnetische Response-Funktionen

$$C_M \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M, \quad \text{spez. Wärme, } M \text{ const} \quad (4.5.4)$$

$$C_H \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_H, \quad \text{spez. Wärme, } H \text{ const} \quad (4.5.5)$$

$$\chi_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad \text{isotherme Suszeptibilität} \quad (4.5.6)$$

$$\chi_S \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S, \quad \text{adiabatische Suszeptibilität} \quad (4.5.7)$$

$$\alpha_H \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (4.5.8)$$

Es gilt (AUFGABE)

$$\chi_T(C_H - C_M) = T\alpha_H^2. \quad (4.5.9)$$

4.5.1 Phasenübergänge bei magnetischen Systemen

Wiederum durch Nichtanalytizitäten in den Potentialen: BILD, Gibbs-Potential und M als Funktion von H für $T > T_c$, $T < T_c$. Freie Energie und H als Funktion von M für $T > T_c$, $T < T_c$. Man hat also

$$M(H \rightarrow 0^+) = 0, \quad \text{oberhalb } T_c \quad (4.5.10)$$

$$M(H \rightarrow 0^+) \neq 0, \quad \text{unterhalb } T_c: \text{ endliche Magnetisierung.} \quad (4.5.11)$$

4.5.2 Kritische Exponenten

In Analogie zum van-der-Waals-Gas wiederum mit $\varepsilon \equiv T/T_c - 1$,

$$M(T, H \rightarrow 0) \propto (-\varepsilon)^\beta, \quad \text{Ordnungs-Parameter} \quad (4.5.12)$$

$$\chi_T \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\gamma'} & T < T_c \\ \varepsilon^{-\gamma} & T > T_c \end{cases} \quad (4.5.13)$$

$$C_H(H = 0) \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\alpha'} & T < T_c \\ \varepsilon^{-\alpha} & T > T_c \end{cases} \quad (4.5.14)$$

4.5.3 Exponenten-Ungleichungen

Am einfachsten für magnetische Systeme herzuleiten (STANLEY, NOLTING), gelten sie jedoch allgemein.

Wir gehen aus von $\chi_T(C_H - C_M) = T\alpha_H^2$, Gl. (4.5.9) und

$$C_M \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_M = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \geq 0, \quad F \text{ konkav in } T, \quad (4.5.15)$$

wobei wir die Differentiale

$$\begin{aligned} dU &= TdS + HdM = T\frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial M}dM + HdM \\ dF &= -SdT + HdM \end{aligned} \quad (4.5.16)$$

benutzt haben. Deshalb gilt die Ungleichung

$$C_H = \frac{T\alpha_H^2}{\chi_T} + C_M \geq \frac{T\alpha_H^2}{\chi_T}. \quad (4.5.17)$$

Desweiteren gilt in der Nähe von T_c ,

$$C_H \propto (-\varepsilon)^{-\alpha'}, \quad \chi_T \propto (-\varepsilon)^{-\gamma'}, \quad \alpha_H \propto (-\varepsilon)^{\beta-1}. \quad (4.5.18)$$

Wir benutzen jetzt das folgende

Lemma Sei $f(x) \leq g(x)$ und $f(x) \propto x^\lambda$ und $g(x) \propto x^\phi$ für $x \rightarrow 0^+$. Dann folgt $\lambda > \phi$.

Damit folgt in unserem Falle $2(\beta - 1) + \gamma' \geq -\alpha'$ oder

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2, \quad \text{Rushbrooke-Ungleichung}, \quad (4.5.19)$$

vgl. die Anekdote in STANLEY.

Weitere Ungleichungen (Coopersmith, Griffith, Buckingham-Gunton, Fisher etc.) gibt es ebenfalls. Später stellt sich heraus (Skalenhypothese), daß aus den Ungleichungen Gleichungen werden.

5. STATISTISCHE MECHANIK

5.1 Grosse Systeme

Systeme mit einer sehr großen Zahl $F \gg 1$ von *mikroskopischen* Freiheitsgraden. Häufig spricht man auch von **makroskopischen Systemen**. Diese Definition ist natürlich unscharf: Abhängigkeit von der ‘mikroskopischen Tiefe’ der Betrachtung. Beispiel Gas aus N Molekülen, Moleküle aus M Atomen, Atome aus Q Quarks, Quarks aus ... etc. : ‘Abwärts-Hierarchie’ wird üblicherweise auf einer bestimmten Ebene abgebrochen.

Abhängigkeit vom Standpunkt, Beispiel: ein Sandkorn, Masse 1 Gramm. Aus Sicht der Atomphysik makroskopisch. Aus Sicht der Geophysik mikroskopisch \rightsquigarrow Unterscheidung mikroskopisch / makroskopisch ist nicht absolut.

Frage: welche Aussagen lassen sich mit Hilfe mikroskopischer Theorien (Hamiltonsche Mechanik, Quantenmechanik) über grosse Systeme machen?

5.1.1 Klassische Hamiltonische Systeme

System mit $F \gg 1$ Freiheitsgraden, verallgemeinerte Koordinaten q_1, \dots, q_F und verallgemeinerte Impulse p_1, \dots, p_F und Hamiltonfunktion $H(q, p)$ (q Vektor aller q_i , p Vektor aller p_i), Hamiltonsche Gleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (5.1.1)$$

Der $2F$ -dimensionale Phasenraum des Systems wird traditionell auch als Γ -**Raum** bezeichnet (redundante Definition?).

Definition: Anfangswertaufgabe Gegeben (q, p) zur Zeit $t = t_0$. Bestimme (q, p) gemäss den Hamiltonschen Gleichungen zur Zeit $t \neq t_0$.

Bemerkung: normalerweise $t > t_0$, aber man kann auch rückwärts in der Zeit entwickeln. Zeitentwicklung beschreibt Trajektorie (Kurve) im Phasenraum.

- **PROBLEM 1:** Die Anfangswertaufgabe kann in den meisten Fällen praktisch nicht gelöst werden. Selbst wenn man (q, p) zur Zeit $t = t_0$ kennt, weiss man für $t \neq t_0$ dann schon nicht mehr, wo sich das System im Γ -Raum befindet.
- **PROBLEM 2:** Ein (Anfangs)-Zustand (q, p) kann praktisch gar nicht präpariert werden.

5.1.2 Quantenmechanik

System mit $F + F_s \gg 1$ Freiheitsgraden (F_s Spin-Freiheitsgrade), verallgemeinerte Koordinaten q_1, \dots, q_F und verallgemeinerte Impuls-Operatoren p_1, \dots, p_F und Hamiltonoperator H . Schrödinger-Gleichung für Wellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$

$$\partial_t |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle \quad (5.1.2)$$

im **Hilbert-Raum**.

Definition: Anfangswertaufgabe Gegeben $|\Psi(t_0)\rangle$, bestimme $|\Psi(t)\rangle$ gemäss der Schrödinger-Gleichung.

Bemerkung: normalerweise $t > t_0$, aber man kann auch rückwärts in der Zeit entwickeln.

Definition: Spektralaufgabe Löse das Eigenwertproblem $H\Psi = E\Psi$ (Bestimmung aller Eigenwerte und Eigenvektoren von H).

AUFGABE: diskutiere, inwiefern folgendes gilt: a) Spektralaufgabe gelöst \rightsquigarrow Anfangswertaufgabe gelöst. b) Anfangswertaufgabe gelöst \rightsquigarrow Spektralaufgabe gelöst.

Wie in der klassischen Mechanik hat man:

- PROBLEM 1: Die Anfangswertaufgabe kann in den meisten Fällen praktisch nicht gelöst werden.
- PROBLEM 2: Ein (Anfangs)-Zustand kann praktisch gar nicht präpariert werden.

Zusätzlich in der Quantenmechanik: die Spektralaufgabe kann in den meisten Fällen praktisch nicht gelöst werden. Abschätzung ($F_s = 0$): Lösung erfolgt im Hilbertraum $\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_F$. Schon für $F = 1$ i.a. nicht lösbar wegen $\dim(\mathcal{H}_1) = \infty$ (unendliche Matrix) \rightsquigarrow hier ist die Theorie schon z.B. für ein Teilchen in einer Dimension am Ende. Annahme einer Näherung $\dim(\mathcal{H}_i) \rightarrow d$, dann Eigenwertproblem für d^F -dimensionale Matrix, z.B. $d = 10$, $F = 10^{20}$ führt auf $d^F = 10^{10^{20}}$, eine riesige Zahl:

5.1.3 Turm-Zahlen: power-towers

Üblicherweise hat man Potenzformen wie

$$N = 10^{30}, \quad (5.1.3)$$

das ist bereits eine grosse Zahl. Jetzt kann man sich aber auch für 'grössere' Zahlen interessieren, wie z.B.

$$N = 10^{10^{10^{10}}} \quad (5.1.4)$$

etc. Es gilt z.B.

$$\begin{aligned} 10^{20} &= (10^{10})(10^{10}), \quad \text{aber} \\ 10^{10^{20}} &= 10^{(10^{10})(10^{10})} = \left(10^{10^{10}}\right)^{10^{10}}. \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

Im zweiten Fall ist der Unterschied zwischen einer 10 und einer 20 im Exponenten schon viel gewaltiger.

5.1.3.1 Power-Towers

Man definiert (vgl. <http://mathworld.wolfram.com/PowerTower.html>) $a \uparrow\uparrow k$, $k = 1, 2, \dots$ als ‘ a hoch a hoch ... a ’ (k mal, $a \uparrow\uparrow 1 = a$) und bezeichnet diese Zahl als den **power-tower** der Ordnung k .

Interessant ist z.B. das analytische Verhalten von Funktionen wie $z \uparrow\uparrow k$ oder $(e^z) \uparrow\uparrow k$, sowie unendliche power-towers wie

$$h(z) \equiv z \uparrow\uparrow \infty. \quad (5.1.6)$$

5.1.3.2 Zusammenhang mit der Statistik

Man könnte versuchen, eine Klassifizierung vorzunehmen:

1. Klassische Hamiltonische Systeme für $F = 10 \uparrow\uparrow 2$ Freiheitsgrade führen auf DGL-Systeme 1. Ordnung der Grösse $2F$, Lösen bis zur Zeit T mit Aufwand, der durch grosse Zahl $\sim 2TF = 2T(10 \uparrow\uparrow 2)$ bestimmt wird.

2. QM Spektralaufgabe für $F = 10 \uparrow\uparrow 2$ Freiheitsgrade mit Hilbertraum der Dimension d für jeden Freiheitsgrad führen auf d^F -dimensionale Matrix, z.B. $d = 10$ mit $d^F = 10 \uparrow\uparrow 3$.

Power-Tower-Exponenten hier ‘nur’ $k = 2$ (Klassik) bzw. $k = 3$ (QM). FRAGE: In welchen Bereichen der Physik gibt es höhere k ?

5.1.4 Fazit

Die Spektralaufgabe ist praktisch nie lösbar. Es gilt also folgende Aussage: die mikroskopische Beschreibung von Systemen mit einer (sehr) großen Zahl von Freiheitsgraden ist i.a. nicht durchführbar.

Möglicher Ausweg: Maschine, die 1. das gesamte Spektrum eines gegebenen Hamiltonians liefert und 2. damit physikalisch relevante Grössen (wie z.B. die Siedetemperatur von Wasser bei 1 atm) berechnet. Erster Punkt vielleicht irgendwann möglich (Quantencomputer?), aber Realisierung des zweiten Punktes schwer vorstellbar.

Erfolgreiche Auswege in der Physik bisher:

- phänomenologische Theorie: Thermodynamik
- statistische Methode

5.2 Die statistische Methode

vgl. auch z.B. HUANG. Ansatzpunkte zur Behandlung grosser Systeme:

1. ANSATZPUNKT: vollständige mikroskopische Information über ein gegebenes System ist offensichtlich i.a. nicht verfügbar. Dieses ist (wahrscheinlich) ein prinzipielles Problem (nicht durch bessere Computer, bessere mathematische Methoden etc.) lösbar. Deshalb Abschied nehmen vom ‘mechanistischen Denken’ und sich stattdessen mit weniger zufrieden geben.

2. ANSATZPUNKT: motiviert durch die Thermodynamik, wollen wir uns nur für ein paar wenige Eigenschaften (makroskopische Observablen A) des Systems interessieren. Führt auf Frage des Messprozesses, selbst schon in der klassischen Mechanik. Beispiel: Observable $A = N_v =$ Teilchenzahl in einem Teilvolumen v eines Gases mit Gesamtvolumen V , Teilchenzahl N , Energie E als abgeschlossenes System. Mikroskopische Berechnung mittels

$$\rho(\mathbf{x}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad \text{Teilchendichte.} \quad (5.2.1)$$

- klassisch:

$$N_v(t) = \int_v d^3x \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)) \quad (5.2.2)$$

mit $\mathbf{x}_i(t)$ aus den Hamiltonschen Gleichungen.

- quantenmechanisch

$$N_v(t) = \langle \Psi(t) | \int_v d^3x \rho(\mathbf{x}) | \Psi(t) \rangle. \quad (5.2.3)$$

mit $|\Psi(t)\rangle$ aus der Schrödinger-Gleichung.

3. ANSATZPUNKT: Die Observablen $A(t)$ fluktuieren mit der Zeit t . Erfahrung zeigt, dass diese Fluktuationen sehr klein sind, falls es sich um grosse Systeme handelt ($N \gg 1$ im obigen Beispiel). Im klassischen Fall durchläuft das System auf seiner Trajektorie im Γ -Raum sehr viele, verschiedene mikroskopische Zustände (q, p) , die A nicht ändern (QM Fall entsprechend). Sehr viele, verschiedene **Mikrozustände** führen zum selben **Makrozustand**.

5.2.1 Zeitmittel. Grundannahme der Statistik

Grundannahmen für Systeme im Gleichgewicht:

- zeitliche Mittelwerte von makroskopischen Observablen A ,

$$\bar{A}(T, t) \equiv \frac{1}{T} \int_t^{T+t} dt' A(t') = \bar{A} \quad (5.2.4)$$

sind konstant für hinreichend lange Mittelung (d.h. hinreichend grosses T) und unabhängig vom Anfangszeitpunkt t der Mittelung.

- (Hauptannahme der Statistik): Ersetze die mikroskopische Dynamik, d.h. die Kurve $t \rightarrow q(t), p(t)$ im Phasenraum bzw. $t \rightarrow |\Psi(t)\rangle$ im Hilbertraum, durch
 - a) eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung $f(q, p)$ im Phasenraum bzw.

b) eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung p_n für Eigenvektoren $|\psi_n\rangle$ von $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ im Hilbertraum.

Annahme: dann gilt

$$\bar{A} = \int dqdp A(q,p) f(q,p), \quad \text{klassisch} \quad (5.2.5)$$

$$\bar{A} = \sum_n p_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle, \quad \text{quantenmechanisch,} \quad (5.2.6)$$

d.h. sämtliche zeitliche Mittelwerte \bar{A} makroskopischer Observablen A werden - anstelle einer mikroskopischen Berechnung - als Mittelwerte mit *Wahrscheinlichkeitsverteilungen* berechnet.

Hauptaufgabe der Statistik ist die Begründung und Herleitung dieser Wahrscheinlichkeitsverteilungen derart, dass Konsistenz mit der zugrundeliegenden mikroskopischen Theorie besteht. Die Verteilungen hängen stark von weiteren makroskopischen Bedingungen ab (z.B. Unterschied offenes, geschlossenes oder abgeschlossenes System). Das führt direkt zur Ensembletheorie.

5.3 Mathematischer Einschub: Zufallsvariablen I

(vgl. z.B. BRONSTEIN.)

5.3.1 Zufallsgrößen

Eine diskrete Zufallsgröße X kann die Werte x_1, x_2, \dots, x_d mit den Wahrscheinlichkeiten

$$p_n = P(X = x_n), \quad \{p_n\} \text{ **Wahrscheinlichkeitsverteilung**} \quad (5.3.1)$$

annehmen (P steht für Wahrscheinlichkeit). Es gilt

$$\sum_{n=1}^d p_n = 1, \quad \text{Normierung.} \quad (5.3.2)$$

Eine kontinuierliche Zufallsgröße X mit Werten zwischen $-\infty$ und ∞ nimmt einen Wert im Intervall $[a, b]$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b dx p(x), \quad p(x) \text{ heisst **Wahrscheinlichkeitsdichte**.} \quad (5.3.3)$$

Es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) = 1, \quad \text{Normierung.} \quad (5.3.4)$$

Definition Der **Mittelwert (Erwartungswert)** von einer Funktion $f(X)$ einer Zufallsgrösse X ist definiert als

$$\langle f(X) \rangle \equiv \sum_{n=1}^d p_n f(x_n), \quad \text{diskret} \quad (5.3.5)$$

$$\langle f(X) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) f(x), \quad \text{kontinuierlich} . \quad (5.3.6)$$

Insbesondere kann man diskrete ZV als Spezialfall von kontinuierlichen betrachten, wenn man setzt

$$p(x) = \sum_{n=1}^d p_n \delta(x - x_n) \rightsquigarrow \langle f(X) \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) f(x) = \sum_{n=1}^d p_n f(x_n). \quad (5.3.7)$$

Es gilt folgendes

Theorem:

Für jede ‘vernünftige’ Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x)$ gilt

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} p\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) = \delta(x). \quad (5.3.8)$$

vgl. z.B. FORSTER, Analysis 3.

5.3.2 Mehrdimensionale Zufallsgrössen

Dieses sind Zufallsvektoren $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_N)$ mit N Zufallsvariablen als Komponenten und

$$p_n = P(\mathbf{X} = \mathbf{x}_n), \quad \text{diskret} \quad (5.3.9)$$

$$P(a_1 \leq x_1 \leq b_1, \dots, a_N \leq x_N \leq b_N) = \int_{a_1}^{b_1} \dots \int_{a_N}^{b_N} dx_1 \dots dx_N p(x_1, \dots, x_N), \quad (5.3.10)$$

als Verteilungen (Dichten).

Definition Die Zufallsvariablen X_1, X_2, \dots, X_N heissen unabhängig, falls

$$p(x_1, \dots, x_N) = p^{(1)}(x_1) \dots p^{(N)}(x_N), \quad \text{kontinuierlich} \quad (5.3.11)$$

$$p_n = P(\mathbf{X} = \mathbf{x}_n) = P(X_1 = x_{1,n}) \dots P(X_N = x_{N,n}) \equiv p_n^{(1)} \dots p_n^{(N)}, \quad \text{diskret}.$$

5.4 Die Shannon-Information einer Verteilung p_α

Radikale Abkehr von mikroskopischer Beschreibung. Ausgangspunkt: man weiss so gut wie gar nichts über das zu beschreibende System. Beschreibung mittels Wahrscheinlichkeitsverteilungen $f(q, p)$ bzw. p_α , die unter Vorgabe bestimmter bekannter Informationen konstruiert werden.

Wir betrachten nun gegebene Wahrscheinlichkeitsverteilungen p_α . Ziel: Vergleich verschiedener Verteilungen.

5.4.1 Codierungstheorie

(Zweiter Weltkrieg, Entschlüsselung von Codes)

Betrachte ‘Nachricht’ aus N Bits e_1, e_2, \dots, e_N , wobei das Bit e_k an der Stelle k den Wert 0 mit der Wahrscheinlichkeit p und der Wert 1 mit der Wahrscheinlichkeit $1 - p$ annimmt. Für lange Nachrichten (grosse N) werden mit grosser Wahrscheinlichkeit pN Bits den Wert 0 und $(1 - p)N$ Bits den Wert 1 haben. Solche Nachrichten nennen wir *typisch*, alle anderen *untypisch*. Die Wahrscheinlichkeit für eine typische Nachricht aus N Bits ist

$$p^{pN}(1-p)^{(1-p)N} \equiv e^{NI[p]}, \quad N \rightarrow \infty, \quad \text{W. für typische Nachricht} \quad (5.4.1)$$

Hier haben wir folgende Definition eingeführt:

Definition Die **Shannon-Information** einer Wahrscheinlichkeitsverteilung p_α ist definiert als

$$I[p_\alpha] \equiv \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} \leq 0. \quad (5.4.2)$$

Für Bits mit nur zwei Werten 0 und 1 verwendet man meist den Logarithmus zur Basis 2,

$$p^{pN}(1-p)^{(1-p)N} \equiv 2^{NI_2[p]} \quad (5.4.3)$$

$$I_2[p] \equiv p \log_2 p + (1-p) \log_2(1-p). \quad (5.4.4)$$

Die informationstheoretische Erkenntnis ist hier folgende:

- Typische Nachrichten haben alle die gleiche Wahrscheinlichkeit ($N \rightarrow \infty$), nämlich $p(e_1, e_2, \dots, e_N) \rightarrow 2^{-NI_2[p]}$. Es gibt also höchstens $2^{-NI_2[p]}$ typische Nachrichten, zu deren Codierung man also asymptotisch eine Anzahl von $-NI_2[p]$ Bits benötigt!
- Für $p = 1/2$ ist $I_2[p] = -1$: es gibt 2^N typische Nachrichten, N Bits werden benötigt. Für $p = 1$ ist $I_2[p] = 0$: es gibt eine typische Nachricht der trivialen Form $E_1 E_1 E_1 \dots E_1$, und kein Bits wird zu ihrer Kodierung benötigt: man kennt die Nachricht ja bereits, wenn sie ankommt.

Für den Fall $d = 2$ präzisieren wir:

Definition Die Folge e_1, e_2, \dots, e_N heisst ε -typisch, falls

$$2^{NI_2[p]-\varepsilon} \leq p(e_1, e_2, \dots, e_N) \leq 2^{NI_2[p]+\varepsilon} \quad (5.4.5)$$

‘Noiseless Coding Theorem’ (Shannon): Für alle $\varepsilon > 0$ und $\delta > 0$ existiert ein (genügend grosses) N , so dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine Folge e_1, e_2, \dots, e_N ε -typisch ist, mindestens $1 - \delta$ beträgt.

Entsprechend kann man jetzt statt Bits mit zwei Werten Bit mit d Werten ('Dits' oder einfach Buchstaben) nehmen und alles verallgemeinern: Betrachte 'Nachricht' aus N Buchstaben e_1, e_2, \dots, e_N , wobei e_k den Wert E_α mit der Wahrscheinlichkeit p_α , $\alpha = 1, \dots, d$, annimmt. Für lange Nachrichten (grosse N) werden mit grosser Wahrscheinlichkeit $p_1 N$ Buchstaben den Wert E_1, \dots , und $p_d N$ Buchstaben den Wert E_d haben ($\sum_{\alpha=1}^d p_\alpha N = N$). Solche Nachrichten nennen wir *typisch*, alle anderen *untypisch*. Die Wahrscheinlichkeit für eine typische Nachricht aus N Buchstaben ist wieder

$$p_1^{p_1 N} p_2^{p_2 N} \dots p_d^{p_d N}, \quad N \rightarrow \infty, \quad \text{W. für typische Nachricht} \quad (5.4.6)$$

Beispiel: Ich möchte eine Nachricht mit N Buchstaben des Alphabets auf Deutsch an jemanden senden, z.B. einen Textabschnitt aus dem 'Faust'. Analog zu $d = 2$ jetzt $p(e_1, e_2, \dots, e_N) \rightarrow d^{N I_d[p]}$ mit $I_d \equiv \sum_{\alpha} p_{\alpha} \log_d p_{\alpha}$. Die Codierung der Nachricht benötigt also typischerweise $-N I_d$ 'Dits', wobei I_d mit den Wahrscheinlichkeiten p_A, p_B, \dots für Buchstaben in deutschen Texten berechnet werden kann.

AUFGABE: Ermitteln Sie (durch Zählen oder mittels computerisierten Einscannens und Schreiben eines entsprechenden Computer-Programms) die Shannon-Information a) des 'Faust', b) der Bibel (Luther-Übersetzung), c) des Landau/Lifschitz (deutsche Ausgabe). Sie sollen hier keine aufwendige Statistik betreiben, aber dokumentieren Sie zumindest, *wie* Sie Ihre Statistik betreiben.

5.4.2 Konstruktion von Verteilungsfunktionen p_α

Wir drehen jetzt den Spieß um und betrachten die Verteilung $\{p_\alpha\}$ als zunächst nicht bekannte Grösse, die bestimmt werden soll. Ansatz: bestimme p_α so, dass folgendes gilt:

– Sämtliche Information über die Verteilung sei in Form einer Anzahl N_M vorgegebener Mittelwerte a_n von Observablen $A^{(n)}$ gegeben. Dann fordern wir

$$1 = \sum_{\alpha} p_{\alpha}, \quad \text{formal ansehen als } A^{(0)} = 1 \quad (5.4.7)$$

$$a_n = \langle A^{(n)} \rangle \equiv \sum_{\alpha} p_{\alpha} A_{\alpha}^{(n)}, \quad n = 1, \dots, N_M \quad (5.4.8)$$

– abgesehen von diesen Mittelwerte liege keine weitere Information über die p_α vor. Wir wählen die p_α dann so, dass die Shannon-Information der Verteilung, $I[p_\alpha] \equiv \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha}$, minimal wird. Für die Codierungsbeispiele oben bedeute diese Wahl, dass wir die maximale Anzahl von Bits zur Codierung von Information ('Nachrichten') benötigen.

Dieses ist eine Extremwertaufgabe mit Nebenbedingungen, Lösung erfolgt mittels

Lagrange-Multiplikatoren und Variation.

$$I[p_\alpha] = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} \rightsquigarrow \delta I[p_\alpha] = \sum_{\alpha} (\ln p_{\alpha} + 1) \delta p_{\alpha} \quad (5.4.9)$$

$$a_n = \sum_{\alpha} p_{\alpha} A_{\alpha}^{(n)} \rightsquigarrow 0 = \sum_{\alpha} A_{\alpha}^{(n)} \delta p_{\alpha} \quad (5.4.10)$$

$$\rightsquigarrow 0 = \sum_{\alpha} \left(\ln p_{\alpha} + 1 + \sum_n \left[\lambda^{(n)} A_{\alpha}^{(n)} \right] \right) \delta p_{\alpha} \quad (5.4.11)$$

$$\rightsquigarrow p_{\alpha} = e^{-1 - \lambda^{(0)} - \sum_{n=1}^{N_M} \left[\lambda^{(n)} A_{\alpha}^{(n)} \right]} \quad (5.4.12)$$

Benutzt wurde hier folgendes: Wenn $\alpha = 1, \dots, d$, sind von den d Variationen δp_{α} wegen der $N_M + 1$ Nebenbedingungen ja nur $d - N_M - 1$ Variationen unabhängig. Die $\lambda^{(n)}$ sind deshalb so gewählt, dass die Koeffizienten von $N_M + 1$ der δp_{α} verschwinden, so dass die restlichen δp_{α} dann frei variierbar sind.

Wir definieren

Zustandssumme Z

$$Z \equiv e^{1 + \lambda^{(0)}} = \sum_{\alpha} e^{-\sum_{n=1}^{N_M} \left[\lambda^{(n)} A_{\alpha}^{(n)} \right]}, \quad (5.4.13)$$

so dass die Verteilung korrekt normiert ist:

$$p_{\alpha} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_{n=1}^{N_M} \left[\lambda^{(n)} A_{\alpha}^{(n)} \right]}, \quad \text{verallgemeinerte kanonische Verteilung.} \quad (5.4.14)$$

5.5 Die kanonische Verteilung

5.5.1 Bekannte makroskopische Information

Bei zeitunabhängigen Hamiltonians sind das die **Erhaltungsgrößen**: gesamte Energie, Impuls, Drehimpuls (Spin und Bahn), eventuell weitere (Baryonenzahl etc. je nach mikroskopischer Tiefe). Von diesen spielt i.a. nur die Gesamtenergie E eine Rolle: linearer Impuls und Drehimpuls können z.B. durch Übergang in bewegte Koordinatensystem wegtransformiert werden. Gesamtenergie entspricht nach Noether der Zeit-Translationsinvarianz: entscheidende Symmetrie für das Gleichgewicht.

5.5.2 Konstruktion der kanonischen Verteilung

Konstanz der Gesamtenergie entspricht den abgeschlossenen Systemen (mikrokanonisch). Wir wollen aber auch kanonische und grosskanonische Systeme beschreiben. Bei der kanonischen Verteilung ist die Gesamtenergie nicht konstant, sie hat aber natürlich im Gleichgewicht einen bestimmten Mittelwert

$$U = \langle H \rangle. \quad (5.5.1)$$

Wir verwenden deshalb unsere allgemeine Methode mit $N_M = 1$, $p_\alpha = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$ mit der Umbenennung $\lambda^{(1)} = \beta$. Dann bestimmen sich β und Z aus $U = \frac{1}{Z} \sum_\alpha H_\alpha e^{-\beta H_\alpha}$ und $Z = \sum_\alpha e^{-\beta H_\alpha}$. Mit $H_\alpha = \langle \alpha | H | \alpha \rangle = E_\alpha$ (Energie-Eigenwert) folgt

$$Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}, \quad \text{kanonische Zustandssumme} \quad (5.5.2)$$

sowie

$$p_\alpha = \frac{e^{-\beta E_\alpha}}{\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}}, \quad \text{kanonische Verteilung (quantenmechanisch)}. \quad (5.5.3)$$

5.5.3 Entropie. Anschluss an die Thermodynamik

Der Anschluss an die Thermodynamik muss wegen der zentralen Rolle von der Entropie S ausgehen. Wesentlich ist deshalb ein mikroskopischer Ausdruck für S . Das ist die wesentliche Idee von Boltzmann, und daran anknüpfend Planck und Gibbs.

In unserer Herleitung der p_α haben wir uns stark auf die Shannon-Information $I[p_\alpha] \equiv \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha$ gestützt. Wir haben durch Einsetzen der p_α , Gl. (5.5.2),

$$I = \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha = -\ln Z - \beta U. \quad (5.5.4)$$

Die Größen β und Z hängen nur implizit von U ab, und wir können schreiben

$$\frac{\partial I}{\partial U} = -\beta. \quad (5.5.5)$$

Es hat β die Dimension einer inversen Energie, I ist dimensionslos. Das legt den Vergleich mit der thermodynamischen Beziehung

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (5.5.6)$$

nahe, und wir definieren deshalb

$$S \equiv -k_B \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha \equiv -k_B I[p_\alpha], \quad \text{Entropie} \quad (5.5.7)$$

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (5.5.8)$$

wobei aus Konventionsgründen wieder die Boltzmann-Konstante eingebaut wurde.

Hier ist zunächst natürlich alles noch erst vorläufig und muss weiter überprüft werden.

5.5.4 Freie Energie. Ideales Gas (N unterscheidbare Teilchen)

Wir machen einen weiteren Test,

$$I = -\ln Z - \beta U \rightsquigarrow -k_B T \ln Z = U - k_B T I = U - TS, \quad (5.5.9)$$

da U als Mittelwert der Gesamtenergie gleich der inneren Energie der Thermodynamik ist, muss also gelten

$$F = -k_B T \ln Z, \quad \text{Freie Energie.} \quad (5.5.10)$$

Dadurch ist der Zusammenhang zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik hergestellt.

Wir berechnen jetzt unser erstes Beispiel:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}, \quad m_i \neq m_j (i \neq j), \quad \text{Ideales Gas, unterscheidbare Teilchen.} \quad (5.5.11)$$

Wir nehmen unterscheidbare Teilchen an, weil wir bei ununterscheidbaren Teilchen eine wesentlich kompliziertere Situation vorliegen haben, die erst vernünftig im Rahmen der Bose- und Fermistatistik beschreibbar ist (s.u.). Dennoch kann man die jetzt abzuleitenden Ausdrücke verwenden, wenn man den sog. **Gibbsschen Korrekturfaktor** einführt, den wir später noch einmal ausführlicher diskutieren werden.

Die zugehörigen mikroskopischen Quantenzahlen sind nun die N Wellenvektoren

$$\alpha \leftrightarrow \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N, \quad |\alpha\rangle \leftrightarrow |\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N\rangle, \quad (5.5.12)$$

die den mikroskopischen Zustand $|\alpha\rangle$ eindeutig festlegen. Die zugehörigen Energien sind

$$E_\alpha = \langle \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N | \hat{H} | \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}, \quad \varepsilon_{k_i} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i}. \quad (5.5.13)$$

Deshalb ist die Zustandssumme Z gegeben durch

$$Z = \sum_{\alpha} p_{\alpha} = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N} \exp[-\beta(\varepsilon_{k_1} + \dots + \varepsilon_{k_N})] \quad (5.5.14)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}_1} e^{-\beta(\varepsilon_{k_1})} \dots \sum_{\mathbf{k}_N} e^{-\beta(\varepsilon_{k_N})} \quad (5.5.15)$$

$$= \prod_{i=1}^N Z_i, \quad Z_i \equiv \sum_{\mathbf{k}_i} e^{-\beta(\varepsilon_{k_i})}. \quad (5.5.16)$$

Die Zustandssumme faktorisiert, da die Energien einfach nur additiv sind (es gibt keine Wechselwirkungen).

5.5.4.1 Zustandssumme Z_i für ein Teilchen

Wir nehmen an, dass sich alle Teilchen in einem Kasten der Dimension d mit Volumen L^d befinden (z.B. $d = 3$). Der Wellenvektor \mathbf{k} habe kartesische Komponenten k_1, \dots, k_d .

– Periodische Randbedingungen: Eine kartesische Komponenten k hat Werte

$$k = \frac{2\pi}{L}n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.5.17)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen sind laufende, ebene Wellen e^{ikx} . Wir benutzen

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(n/L) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \quad (5.5.18)$$

$$\rightsquigarrow \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_k f(k = 2\pi n/L) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk f(k) \quad (5.5.19)$$

– Feste Randbedingungen. Eine kartesische Komponenten k hat Werte

$$k = \frac{\pi}{L}n, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.5.20)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen sind stehende Wellen $\sin(kx)$. Wir benutzen

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{n=0}^{\infty} f(n/L) = \int_0^{\infty} dx f(x) \quad (5.5.21)$$

$$\rightsquigarrow \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_k f(k = \pi n/L) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk f(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk f(k) \quad (5.5.22)$$

falls $f(k) = f(-k)$.

In unserem Fall ist $f(k) = f(-k)$ da die Energie eines Teilchens der Masse m gegeben ist durch die Summe $\varepsilon_{|k|} = \hbar^2(k_1^2 + \dots + k_d^2)/2m$. Sowohl periodische als auch feste Randbedingungen geben also im **thermodynamischen Limes** $L \rightarrow \infty$ dasselbe Resultat: Die Zustandssumme für ein Teilchen faktorisiert in die d Summen für die kartesischen Komponenten,

$$Z_i = \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta(\varepsilon_{k_i})} \longrightarrow \left(\frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m_i} \right)^d \equiv \left(\frac{L}{\lambda_i} \right)^d \quad (5.5.23)$$

$$\lambda_i = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_i k_B T} \right)^{1/2}, \quad \text{thermische Wellenlänge.} \quad (5.5.24)$$

Die thermische Wellenlänge ist die de-Broglie-Wellenlänge eines freien Teilchens der Energie $E = \pi k_B T$ (check) in einer Dimension. Insgesamt gilt also

5.5.4.2 Zustandssumme

Das ist jetzt einfach ($V = L^d$ ist das Volumen)

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i = \prod_{i=1}^N \left(\frac{L}{\lambda_i} \right)^d = \prod_{i=1}^N \frac{V}{\lambda_i^d}. \quad (5.5.25)$$

5.5.4.3 Zustandsgleichung

Für die freie Energie als Funktion von T , V , N folgt

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \ln Z(T, V, N) \\ &= -k_B T \sum_{i=1}^N \ln \left[\frac{V}{\lambda_i^d} \right] = -k_B T \left[N \ln V - \frac{d}{2} \sum_{i=1}^N \ln \frac{2\pi\hbar^2}{m_i k_B T} \right] \end{aligned} \quad (5.5.26)$$

$$\rightsquigarrow p \equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{N k_B T}{V}, \quad \text{Zustandsgleichung} \quad (5.5.27)$$

Man bekommt also die Zustandsgleichung des idealen Gases!!

5.5.4.4 Entropie, innere Energie, spezifische Wärme

Folgt jetzt aus

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (5.5.28)$$

$$= k_B \sum_{i=1}^N \ln \left[\frac{V}{\lambda_i^d} \right] + k_B N \frac{d}{2}. \quad (5.5.29)$$

$$U = F + TS = \frac{d}{2} N k_B T, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{d}{2} N k_B. \quad (5.5.30)$$

Insbesondere findet man für $d = 3$

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B, \quad \text{spezifische Wärme} \quad (5.5.31)$$

(kalorische Zustandsgleichung) unabhängig von T und V . Insbesondere hatten wir $U = U(T)$ (unabhängig von V) für das ideale Gas in der phänomenologischen Thermodynamik als gegeben angenommen, hier erhalten wir es direkt als Ergebnis.

5.6 Mikrokanonische Gesamtheit und Fluktuationen der Energie

Jetzt bestimmen wir die p_α für abgeschlossene Systeme mit konstanter Gesamtenergie E . Im Folgenden bezeichnen wir die Energien der Mikrozustände α bei fester Teilchenzahl N mit E_α^N .

5.6.1 Fall: Diskrete Gesamtenergien E

z.B. endliche Spinsysteme. In diesem Fall $p_\alpha \propto \delta_{E, E_\alpha^N}$ (Kronecker-Symbol), und Minimierung der Shannon-Information liefert

$$0 = \sum_{\alpha} \delta_{E, E_\alpha^N} (\ln p_\alpha + 1 + \lambda) \delta p_\alpha \quad (5.6.1)$$

$$\rightsquigarrow p_\alpha = \frac{\delta_{E, E_\alpha^N}}{\sum_{\alpha} \delta_{E, E_\alpha^N}} \equiv \frac{\delta_{E, E_\alpha^N}}{\Omega(E, N)}, \quad \text{mikrokanonische Verteilung} \quad (5.6.2)$$

$$\Omega(E, N) = \sum_{\alpha} \delta_{E, E_\alpha^N}, \quad \text{mikrokanonische Zustandssumme.} \quad (5.6.3)$$

Die mikrokanonische Zustandssumme $\Omega(E, N)$ gibt einfach die Anzahl aller Eigenzustände (Mikrozustände α) des N -Teilchensystems mit Gesamtenergie E an. Damit wird die Entropie zu

$$S_B(E, N) \equiv -k_B \sum_{\alpha} p_\alpha \ln p_\alpha = k_B \ln \Omega(E, N), \quad \text{Boltzmann-Entropie} \quad (5.6.4)$$

Zusammenhang mit der kanonischen Verteilung: die kanonische Zustandssumme ist

$$Z(\beta, N) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha^N} = \sum_E \sum_{\alpha} \delta_{E, E_\alpha^N} e^{-\beta E} = \sum_E \Omega(E, N) e^{-\beta E} \quad (5.6.5)$$

Man hätte an dieser Stelle gerne eine Möglichkeit, zwischen $Z(\beta, N)$ und $\Omega(E, N)$ hin- und herzutransformieren. Für diskrete Gesamtenergie gibt es allerdings i.a. keine solche Transformation. Das ist anders im kontinuierlichen Fall:

5.6.2 Fall: Kontinuierliche Gesamtenergien E

Dort wird die diskrete Summe über E durch ein Integral über E folgendermassen ersetzt:

$$Z(\beta, N) = \sum_E \Omega(E, N) e^{-\beta E}, \quad \Omega(E, N) \equiv \sum_{\alpha} \delta_{E, E_\alpha^N}, \quad \text{diskret} \quad (5.6.6)$$

$$Z(\beta, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu_N(E) e^{-\beta E}, \quad \nu_N(E) \equiv \sum_{\alpha} \delta(E - E_\alpha^N), \quad \text{kont.} \quad (5.6.7)$$

Hier ist

$$\nu_N(E) \equiv \sum_{\alpha} \delta(E - E_\alpha^N), \quad N\text{-Teilchen Zustandsdichte.} \quad (5.6.8)$$

Die N -Teilchen Zustandsdichte der mikrokanonischen Gesamtheit und die Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit sind also einfach durch eine Fourier-Transformation miteinander verbunden:

$$Z(i\beta, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu_N(E) e^{-i\beta E} \quad (5.6.9)$$

$$\nu_N(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta Z(i\beta, N) e^{i\beta E}. \quad (5.6.10)$$

Für kontinuierliche Gesamtenergien ist die mikrokanonische Zustandssumme also zur N -Teilchen Zustandsdichte geworden. Entsprechend werden die Wahrscheinlichkeiten $p_\alpha \propto \delta_{E, E_\alpha^N}$ jetzt zu

$$p_\alpha = \frac{\delta(E - E_\alpha^N)}{\nu_N(E)}. \quad (5.6.11)$$

5.6.3 Nichtwechselwirkende N -Teilchensysteme

In diesem Fall ist

$$E_\alpha^N = E_{\alpha_1} + \dots + E_{\alpha_N} \quad (5.6.12)$$

einfach die Summe der Energien der einzelnen Teilchen: das hatten wir bereits oben beim Modell des Idealen Gases gesehen. Wir haben also

$$\begin{aligned} \nu_N(E) &\equiv \sum_{\alpha} \delta(E - E_\alpha^N) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \delta(E - E_{\alpha_1} - \dots - E_{\alpha_N}) \\ &= \int dE' \sum_{\alpha_N} \delta(E - E_{\alpha_N} - E') \nu_{N-1}(E') = \int dE' \nu_1^{(N)}(E - E') \nu_{N-1}(E') \\ &= \int dE' \int dE'' \nu_1^{(N)}(E - E') \nu_1^{(N-1)}(E' - E'') \nu_{N-2}(E'') \\ &= \int dE' \dots dE^{(N-1)} \nu_1^{(N)}(E - E') \nu_1^{(N-1)}(E' - E'') \dots \nu_1^{(1)}(E^{(N-1)}). \end{aligned} \quad (5.6.13)$$

Das ist also ein $N - 1$ -faches **Faltungintegral**. Fouriertransformation mit imaginärem β liefert dann mit dem Faltungssatz

$$Z(i\beta, N) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu_N(E) e^{-i\beta E} = Z^{(1)}(i\beta, 1) \dots Z^{(N)}(i\beta, 1) \quad (5.6.14)$$

und mit analytischer Fortsetzung $i\beta \rightarrow \beta$ das Produkt der N Zustandssummen für ein Teilchen,

$$Z(\beta, N) = Z^{(1)}(\beta, 1) \dots Z^{(N)}(\beta, 1) \quad (5.6.15)$$

$$Z^{(k)}(\beta, 1) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu_1^{(k)}(E) e^{-\beta E} = \sum_{\alpha_k} e^{-\beta E_{\alpha_k}}. \quad (5.6.16)$$

Natürlich hätten wir dieses letzte Ergebnis aus einfacher durch direktes Einsetzen bekommen:

$$Z(\beta, N) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_N} e^{-\beta(E_{\alpha_1} + \dots + E_{\alpha_N})} = Z^{(1)}(\beta, 1) \dots Z^{(N)}(\beta, 1), \quad (5.6.17)$$

wie wir es bereits im Fall des idealen Gases getan hatten.

5.6.4 Fluktuationen der Energie

Im kanonischen Ensemble ist die Energie E des betrachteten Systems, im Gegensatz zum mikrokanonischen Ensemble, nicht fixiert. Nur der Mittelwert der Energie U ist fest,

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z(\beta, N)} \sum_{\alpha} E_{\alpha}^N e^{-\beta E_{\alpha}^N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, N) \quad (5.6.18)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta, N)} \int_{-\infty}^{\infty} dE E \nu_N(E) e^{-\beta E}, \quad E \text{ kontinuierlich} \quad (5.6.19)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta, N)} \sum_E E \Omega(E, N) e^{-\beta E}, \quad E \text{ diskret.} \quad (5.6.20)$$

Wir haben also eine Wahrscheinlichkeitsverteilung (-dichte) $p(E)$ für die Energien im kanonischen Ensemble vorliegen, die durch

$$p_E \equiv \frac{\Omega(E, N) e^{-\beta E}}{Z(\beta, N)}, \quad E \text{ diskret} \quad (5.6.21)$$

$$p(E) \equiv \frac{\nu_N(E) e^{-\beta E}}{Z(\beta, N)}, \quad E \text{ kontinuierlich} \quad (5.6.22)$$

gegeben ist. Wir wollen zeigen, dass $p(E)$ im *thermodynamischen Grenzfall* $N \rightarrow \infty$, d.h. für eine makroskopische Zahl von Teilchen, gegen eine scharfe Gauss-Verteilung strebt.

Zunächst ist für diskrete E

$$p_E = \frac{\Omega(E, N) e^{-\beta E}}{Z(\beta, N)} = \frac{e^{-\beta E + \ln \Omega(E, N)}}{Z(\beta, N)} \equiv \frac{e^{-\beta f_B(E)}}{Z(\beta, N)} \quad (5.6.23)$$

$$f_B(E) \equiv E - TS_B(E, N), \quad E \text{ diskret} \quad (5.6.24)$$

Wir wollen das Maximum E_0 von p_E bestimmen und hierzu $f_B(E)$ in eine Taylor-Reihe entwickeln. Das geht nur, falls $f_B(E)$ differenzierbar ist, d.h. für kontinuierliche E . Wir setzen deshalb die Boltzmann-Entropie für diskrete E stetig fort zu kontinuierlichen Werten E . Eine solche Näherung, der dem Grenzfall unendlich grossen Volumens $V \rightarrow \infty$ entspricht, war uns bereits beim idealen Gas in der Form des Übergangs von der \mathbf{k} -Summe zum Integral oben begegnet.

Wir fordern bei $E = E_0$

$$0 = f'_B(E) = 1 - T \left(\frac{\partial S_B}{\partial E} \right)_{N, E=E_0} \quad (5.6.25)$$

Der Vergleich mit der Thermodynamik liefert hier wieder $S_B = S$ und $E_0 = U$: die Boltzmann-Entropie ist die thermodynamische Entropie, und das Maximum der Verteilung p_E ist die innere Energie. Die freie Energie $f_B(E)$ ist dort minimal, und die zweite Ableitung ist

$$f''(U) \equiv -T \left. \frac{\partial^2 S(E, N)}{\partial E^2} \right|_{E=U} = \frac{1}{TC_V} > 0 \quad (5.6.26)$$

$$\rightsquigarrow p_E \propto \exp \left\{ -\frac{(E - U)^2}{2k_B T^2 C_V} \right\}, \quad (5.6.27)$$

natürlich mit der entsprechenden Normierung der Gauss-Verteilung. Insbesondere lesen wir ab

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V \propto N \quad (5.6.28)$$

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (5.6.29)$$

da die spezifische Wärme wie die innere Energie $U = \langle E \rangle$ extensiv ist. Hierbei haben wir die thermodynamischen Relationen

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2 V_V} \quad (5.6.30)$$

benutzt.

5.6.5 Kumulanten

Für $N \rightarrow \infty$ werden die Fluktuationen der Energie relativ zu ihrem Mittelwert offensichtlich immer kleiner: die Verteilung p_E wird also immer schärfer. Wir quantifizieren diese Aussage:

Definition Die **Kumulanten-erzeugende Funktion** $f(\chi)$ einer W-Verteilung p_E ist definiert als

$$e^{-f(\chi)} = \sum_E p_E e^{i\chi E}. \quad (5.6.31)$$

Damit sind die **Kumulanten** κ_m der Verteilung wie folgt definiert:

$$-f(\chi) = \ln \langle e^{i\chi E} \rangle = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(i\chi)^m}{m!} \kappa_m. \quad (5.6.32)$$

Es gilt also

$$\kappa_m = -(-i)^m \left. \frac{\partial^m}{\partial \chi^m} f(\chi) \right|_{\chi=0} \quad (5.6.33)$$

Man hat z.B. (check!)

$$\kappa_1 = \langle E \rangle, \quad \kappa_2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (5.6.34)$$

Wir erinnern uns nun an die Transformation von Zufallsvariablen : Sei $p(x)$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte für die Zufallsgröße x . Dann ist die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte $P(y)$ für eine Funktion $y = f(x)$ der Zufallsgröße x gegeben durch

$$P(y) = \int dx \delta(y - f(x)) p(x), \quad \text{kontinuierlicher Fall.} \quad (5.6.35)$$

$$P_y = \sum_x \delta_{y, f(x)} p_x, \quad \text{diskreter Fall.} \quad (5.6.36)$$

Damit berechnen wir nun die Kumulanten-erzeugende Funktion der Energie in der kanonischen Verteilung. Diese ist nun gegeben durch

$$e^{-f(\chi, N)} = \int dE p(E) e^{i\chi E}, \quad p(E) \equiv \frac{\nu_N(E) e^{-\beta E}}{Z(\beta, N)} = \frac{Z(\beta - i\chi, N)}{Z(\beta, N)} \quad (5.6.37)$$

d.h. als Quotient zweier kanonischer Zustandssummen, wenn die Temperatur als komplexe Variable aufgefasst wird. Wir entwickeln $f(\chi, N)$ in eine Taylorreihe in χ . Die Ableitungen von $f(\chi, N) = -\ln Z(\beta - i\chi, N) + \ln Z(\beta, N)$ bei $\chi = 0$ sind

$$f'(\chi, N) = i \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta - i\chi, N) \rightsquigarrow f'(\chi = 0, N) = -i \langle E \rangle = -i \kappa_1 \quad (5.6.38)$$

$$\begin{aligned} f''(\chi, N) &= + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta - i\chi, N) \\ &\rightsquigarrow f''(\chi = 0, N) = - \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta, N) = k_B T^2 C_V = \kappa_2 \end{aligned} \quad (5.6.39)$$

(AUFGABE: Nachprüfen der letzten Gleichung mit C_V !) Da die freie Energie $F = -\beta^{-1} \ln Z$ extensiv ist, sind alle Ableitungen, d.h. die Kumulanten der Verteilung $p(E)$, proportional zur Teilchenzahl N . Für $N \rightarrow \infty$ führt man jetzt die neue, dimensionslose Variable

$$\varepsilon \equiv \frac{E - \kappa_1}{\sqrt{\kappa_2}} \equiv \frac{E - U}{\sqrt{k_B T^2 C_V}} \quad (5.6.40)$$

ein. Die Variable ε ist die um ihren Mittelwert U verschobene Energie E , gemessen in Einheiten der Fluktuation $\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$. Für $N \rightarrow \infty$ ist nun ε **normalverteilt!** Das sieht man so: die Kumulanten-erzeugende Funktion K zur W-Dichte $P(\varepsilon)$ für ε ist

$$\begin{aligned} e^{-K(\chi, N)} &= \int d\varepsilon P(\varepsilon) e^{i\chi \varepsilon} = \int d\varepsilon \int dE p(E) \delta\left(\varepsilon - \frac{E - \kappa_1}{\sqrt{\kappa_2}}\right) e^{i\chi \varepsilon} \\ &= \int dE p(E) e^{i\chi(E - \kappa_1)/\sqrt{\kappa_2}} = e^{-i\chi \kappa_1/\sqrt{\kappa_2}} \frac{Z(\beta - i\chi/\sqrt{\kappa_2}, N)}{Z(\beta, N)}. \end{aligned} \quad (5.6.41)$$

Beim Entwickeln von $K(\chi, N)$ in eine Taylorreihe in χ ist nun im Vergleich zu $f(\chi, N)$ oben die Variable χ mit $\frac{1}{\sqrt{\kappa_2}}$ skaliert,

$$K(\chi, N) = i\chi\kappa_1/\sqrt{\kappa_2} - i\frac{\chi}{\sqrt{\kappa_2}}\kappa_1 + \frac{(\chi/\sqrt{\kappa_2})^2}{2}\kappa_2 + \left(\frac{\chi}{\sqrt{\kappa_2}}\right)^3 O(N) \quad (5.6.42)$$

$$= \frac{1}{2}\chi^2 + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (5.6.43)$$

Alle weiteren Terme haben die Form $O(N) \times (\chi/\sqrt{\kappa_2})^k$ mit $k = 4, 5, \dots$ (der Vorfaktor ist als Ableitung der freien Energie immer $\propto N$) und fallen deshalb wegen $\kappa_2 \propto N$ stärker als $1/\sqrt{N}$ ab. Deshalb ist $P(\varepsilon)$ eine Gauss-Verteilung mit Mittelwert 0 und Breite 1 für $N \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} e^{-K(\chi, N \rightarrow \infty)} &= e^{-\frac{1}{2}\chi^2} = \int d\varepsilon P(\varepsilon) e^{i\chi\varepsilon} \\ \rightsquigarrow P(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi} \int d\chi e^{-i\chi\varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\chi^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}}. \end{aligned} \quad (5.6.44)$$

Hierbei haben wir das nützliche Gauss-Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2+bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} \quad (5.6.45)$$

benutzt.

5.7 Der klassische Limes

Bisher haben wir alles quantenmechanisch (mikroskopisch) formuliert. Für manche Anwendungen ist eine Beschreibung physikalischer Systeme im klassischen Limes vorteilhafter.

5.7.1 Klassischer Limes der kanonischen Zustandssumme

Wir gehen von der quantenmechanischen Zustandssumme Z über alle Mikrozustände $|\alpha\rangle$ eines gegebenen Systems mit Hamiltonian \hat{H} aus,

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}} | \alpha \rangle, \quad (5.7.1)$$

wobei wir $\hat{H}|\alpha\rangle = E_{\alpha}^N|\alpha\rangle$ benutzen. Nun spezifizieren wir zunächst einen Hamiltonian N unterscheidbarer, wechselwirkbarer Teilchen der Massen m_i ,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V(x_i) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j), \quad (5.7.2)$$

wobei \hat{p}_i der Impulsoperator des i -ten Teilchens und x_i sein Ortsoperator in d Dimensionen sind. Wir benutzen jetzt eine vollständige Basis aus ebenen Wellen (Dirac-Kets $|K\rangle \equiv |k_1, \dots, k_N\rangle$ (k_i als d -dimensionaler Wellenvektor des i -ten Teilchens)),

$$\hat{1} = \sum_{k_1, \dots, k_N} |k_1, \dots, k_N\rangle \langle k_1, \dots, k_N| \equiv \sum_K |K\rangle \langle K| \quad (5.7.3)$$

zum Einschieben in Gl.(5.7.1), vgl. SKRIPT QUANTENMECHANIK,

$$Z = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}} | \alpha \rangle = \sum_{KK'\alpha} \langle K' | \alpha \rangle \langle \alpha | K \rangle \langle K | e^{-\beta \hat{H}} | K' \rangle \quad (5.7.4)$$

$$= \left[\sum_{\alpha} | \alpha \rangle \langle \alpha | = \hat{1}, \quad \langle K' | K \rangle = \delta_{k_1, k'_1} \dots \delta_{k_N, k'_N} \equiv \delta_{K, K'} \right] \quad (5.7.5)$$

$$= \sum_K \langle K | e^{-\beta \hat{H}} | K \rangle. \quad (5.7.6)$$

Es gilt zunächst für ein Teilchen mit Wellenfunktion $\langle x | k \rangle = e^{ikx} / \sqrt{L^d}$ (k, x sind d -dimensional),

$$\langle K | e^{-\beta \hat{H}} | K \rangle = \frac{1}{L^d} \int dx e^{-ikx} e^{-\beta \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right]} e^{ikx}, \quad (5.7.7)$$

wobei sich die Integration über das Volumen L^d erstreckt. Es gilt nun (AUFGABE)

$$e^{-\beta \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right]} e^{ikx} = e^{ikx} e^{-\beta \left[\frac{1}{2m} (\hbar k - i\hbar \nabla)^2 + V(x) \right]}. \quad (5.7.8)$$

Das kann man direkt verallgemeinern für den N -Teilchen-Fall,

$$e^{\sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j)} e^{ik_1 x_1} \dots e^{ik_N x_N} \quad (5.7.9)$$

$$= e^{ik_1 x_1} \dots e^{ik_N x_N} e^{\sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hbar k_j - i\hbar \nabla_j)^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j)}, \quad (5.7.10)$$

so dass wir erhalten

$$Z = \frac{1}{L^{Nd}} \sum_{k_1, \dots, k_N} \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hbar k_j - i\hbar \nabla_j)^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j) \right]} \quad (5.7.11)$$

Im Limes $L \rightarrow \infty$ wird das zu

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(2\pi)^{Nd}} \int dk_1 \dots dk_N \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hbar k_j - i\hbar \nabla_j)^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j) \right]} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left[\frac{(p_j - i\hbar \nabla_j)^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j) \right]} \end{aligned} \quad (5.7.12)$$

Bis hierher ist noch alles exakt (quantenmechanisch). Jetzt kommt die klassische Näherung, indem man

$$p_j - i\hbar\nabla_j \rightarrow p_j \quad (5.7.13)$$

im Exponenten setzt. Dieser Limes $\hbar \rightarrow 0$ wird nur im Exponenten ausgeführt und nicht im Vorfaktor $\frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}}$, der ja auch aus Dimensionsgründen erhalten bleiben muss! Selbst im klassische Limes wird man also in der Statistik das **‘Phasenraum-Element’** $(2\pi\hbar)^{Nd}$ in der Zustandssumme Z nicht los! Die klassische Zustandssumme ist nun zu einem Zustandsintegral über den Phasenraum der Orte und Impulse x_i, p_i geworden,

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \left[\frac{p_j^2}{2m_j} + V(x_j) \right] + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j) \right]} \quad (5.7.14)$$

Im Exponenten steht nun genau die klassische Hamiltonfunktion der Orte und Impulse x_i, p_i . Im klassischen Fall hat man also

$$Z_{\text{cl}} = \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})} \quad (5.7.15)$$

$$p(\{x_i, p_i\}) \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd} Z_{\text{cl}}} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})}, \quad \text{W-Dichte .} \quad (5.7.16)$$

5.7.2 Gibbsscher Korrekturfaktor

Für ununterscheidbare Teilchen kommt mikroskopisches etwas Neues in Spiel: die Teilchen sind entweder Bosonen oder Fermionen mit entsprechend symmetrisierten bzw. anti-symmetrisierten Wellenfunktionen. Wir können dennoch unseren klassischen Limes vorläufig durch folgendes Argument retten (s. u. bei Quantengase): Im Zustandsintegral wird über alle möglichen Konfigurationen des N -Teilchensystems integriert. Für ununterscheidbare Teilchen hat man dabei allerdings jeden Phasenraumpunkt $N!$ mal zu viel gezählt, denn $N!$ ist ja gerade die Anzahl der Permutationen der N Teilchen - diese Permutationen geben wegen der Ununterscheidbarkeit alle den gleichen mikroskopischen Zustand und dürfen deshalb nur einmal gezählt werden. Deshalb gilt

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{N!} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd} Z_{\text{cl}}} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})} \quad (5.7.17)$$

$$p(\{x_i, p_i\}) \equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd} N! Z_{\text{cl}}} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})}, \quad \text{Ununterscheidbare Teilchen .}$$

In der klassischen Zustandssumme ist die Hamiltonfunktion

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(x_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j), \quad (5.7.18)$$

die Impulse vertauschen mit den Ortsvariablen, und deshalb können die Impulsintegrationen sofort ausgeführt werden:

$$\begin{aligned}
Z_{\text{cl}} &= \frac{1}{N!} \int dp_1 \dots dp_N \int dx_1 \dots dx_N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd} N!} e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})} \\
&= \frac{1}{N! \lambda^{Nd}} \int dx_1 \dots dx_N e^{-\beta [\sum_{i=1}^N V(x_i) + \sum_{i,j=1}^N U(x_i, x_j)]} \quad (5.7.19) \\
\lambda &= \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}, \quad \text{thermische Wellenlänge.} \quad (5.7.20)
\end{aligned}$$

5.7.2.1 Wechselwirkungsfreie Teilchen

Jetzt haben wir $U(x_i, x_j) = 0$, und die Zustandssumme faktorisiert,

$$Z_{\text{cl}}(\beta, N) = \frac{1}{N!} Z_{\text{cl}}^N(\beta, 1), \quad Z_{\text{cl}}(\beta, 1) = \frac{1}{\lambda^d} \int dx e^{-\beta V(x)} \quad (5.7.21)$$

(das ist ein Integral über den d -dimensionalen Konfigurationsraum, i.a. also $d = 3$). Ist kein äusseres Potential vorhanden, $V = 0$, so gibt die Integration trivial gerade das Volumen L^d , und

$$Z_{\text{cl}}(\beta, N) = \frac{V^N}{\lambda^{Nd} N!}, \quad \text{Ideales Gas, freie Teilchen.} \quad (5.7.22)$$

Jetzt ist, bis auf den Gibbsschen Korrekturfaktor, alles wie oben bei der qm. Berechnung für unterscheidbare Teilchen. Wir bekommen

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) = -k_B T \left[N \ln \frac{V}{\lambda^d} - \ln N! \right] \quad (5.7.23)$$

$$\rightsquigarrow p \equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{N k_B T}{V}, \quad \text{Zustandsgleichung} \quad (5.7.24)$$

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = k_B \left[N \ln \frac{V}{\lambda^d} + N \frac{d}{2} - \ln N! \right]. \quad (5.7.25)$$

Benutze jetzt die **Stirlingssche Formel**,

$$n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n \sqrt{2\pi n} \left(1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} + \dots \right), \quad n \rightarrow \infty \quad (5.7.26)$$

in der für uns nützlichen Form

$$\ln n! \approx n(\ln n - 1), \quad n \rightarrow \infty. \quad (5.7.27)$$

Mit $U = F + TS = \frac{d}{2} N k_B T$ und $\lambda^d = \left(\frac{2\pi\hbar^2 dN}{2mU} \right)^{d/2}$ folgt

$$S(U, V, N) = k_B N \left[\ln \frac{V}{\lambda^d} - \ln N + \frac{d+2}{2} \right] \quad (5.7.28)$$

oder explizit

$$S(U, V, N) = k_B N \left[\ln \frac{V}{N} \left(\frac{2mU}{2\pi\hbar^2 d N} \right)^{d/2} + \frac{d+2}{2} \right], \quad \text{Sackur-Tetrode-Gleichung.} \quad (5.7.29)$$

Die Sackur-Tetrode-Gleichung liefert die korrekte Homogenitätsrelation für die Entropie als Funktion der extensiven Variablen (U, V, N) , d.h.

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (5.7.30)$$

wie in der phänomenologischen Thermodynamik gefordert. Der Permutationsfaktor $N!$ liefert also die korrekte Entropie und erklärt auch das **Gibbssche Paradoxon** (Durchmischen zweier idealer Gase, AUFGABE).

5.8 Dritter Hauptsatz

Die Entropie des klassischen idealen Gases freier, ununterscheidbarer Teilchen, $S(U, V, N) = k_B N \left[\ln \frac{V}{\lambda^d} - \ln N + \frac{d+1}{2} \right]$, sowie die Entropie des qm. idealen Gases freier, unterscheidbarer Teilchen, $S(T, V, N) = k_B \sum_{i=1}^N \ln \left[\frac{V}{\lambda_i^d} \right] + k_B N \frac{d}{2}$, divergiert wegen $\lambda \propto T^{-1/2}$ für Temperatur $T \rightarrow 0$. Das steht im Widerspruch zum

3. Hauptsatz der Thermodynamik Die Entropie eines Systems als Funktion der Temperatur T wird Null bei $T = 0$.

Der Grund für diese Diskrepanz liegt hier in der Ausführung des thermodynamischen Limes $L \rightarrow \infty$, der uns von der Zustandssumme

$$Z = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N} \exp[-\beta(\varepsilon_{k_1} + \dots + \varepsilon_{k_N})] \quad (5.8.1)$$

für $L \rightarrow \infty$ zu Zustandsintegralen führte. Dieser thermodynamische Limes ist für Temperaturen $T \rightarrow 0$ äusserst gefährlich: Die Zustandssumme Z läuft ja für alle endlichen L über diskrete Werte n_1, n_2, \dots , d.h. diskrete Wellenvektoren. Für endliches L gilt also (feste RB)

$$Z = \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp \left[-\beta (\hbar n_1 \pi / L)^2 / 2m - \dots \right]. \quad (5.8.2)$$

Für $T \rightarrow 0$, d.h. $\beta \rightarrow \infty$, bleibt nur der Term mit $n_1 = 1, n_2 = 1, \dots$ übrig, der gerade dem **Grundzustand** des Systems entspricht, der für endliches L durch eine Energielücke von den restlichen angeregten Zuständen des Systems getrennt ist. Dann gilt

$$Z(\beta \rightarrow \infty) = \exp \left[-\beta (\hbar \pi / L)^2 / 2m_1 + \dots \right] \quad (5.8.3)$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \rightarrow \sum_{i=1}^N (\hbar \pi / L)^2 / 2m_i \quad (5.8.4)$$

$$\rightsquigarrow S(T \rightarrow 0, V, N) = -\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = 0. \quad (5.8.5)$$

Man erhält jetzt Entropie Null am absoluten Nullpunkt, denn es gibt genau einen Mikrozustand (Grundzustand mit Qzahlen $n_i = 1$). Man beachte, dass die Energie dieses Zustands jetzt von den Randbedingungen abhängt!

Für Systeme mit entarteten Grundzuständen (mehrere Zustände zur niedrigsten Energie) ist die Situation komplizierter, und man kann theoretisch eine von Null verschiedene Entropie bekommen, vgl. die (kurze) Diskussion in NOLTING.

5.9 Grosskanonische Gesamtheit

Wir betrachten jetzt offene Systeme, die sich in Kontakt mit einem Teilchenreservoir befinden und bei denen die Teilchenzahl deshalb nicht mehr länger konstant ist. Die Wahrscheinlichkeiten p_α der Mikrozustände werden wieder aus der Minimierung der Shannon-Information bestimmt. Als Nebenbedingung fixieren wir

$$U = \sum_{\alpha} H_{\alpha} p_{\alpha}, \quad \text{Mittelwert der Gesamtenergie} \quad (5.9.1)$$

$$N = \sum_{\alpha} N_{\alpha} p_{\alpha}, \quad \text{Mittelwert der Gesamtteilchenzahl} \quad (5.9.2)$$

mit

$$N_{\alpha} = \langle \alpha | \hat{N} | \alpha \rangle \quad (5.9.3)$$

als Erwartungswert der Gesamtteilchenzahl im Zustand α .

Das führt auf

$$0 = \sum_{\alpha} \left(\ln p_{\alpha} + 1 + \left[\lambda^{(0)} 1 + \lambda^{(1)} H_{\alpha} + \lambda^{(2)} N_{\alpha} \right] \right) \delta p_{\alpha} \quad (5.9.4)$$

$$\rightsquigarrow p_{\alpha} = \frac{e^{-\beta E_{\alpha}^N + \beta \mu N_{\alpha}}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}^N + \beta \mu N_{\alpha}}}, \quad \text{grosskanonische Verteilung,} \quad (5.9.5)$$

wobei $\lambda^{(1)} \equiv \beta$ und $\lambda^{(2)} \equiv \beta \mu$ gesetzt wurden. Wir haben also

$$p_{\alpha} = \frac{e^{-\beta(E_{\alpha}^N - \mu N_{\alpha})}}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}}, \quad \text{grosskanonische Verteilung} \quad (5.9.6)$$

$$\mathcal{Z}_{\text{gk}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha}^N - \mu N_{\alpha})}, \quad \text{grosskanonische Zustandssumme.} \quad (5.9.7)$$

5.9.1 Entropie. Anschluss an die Thermodynamik

Wieder über

$$I = \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} = -\ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} - \beta U + \beta \mu N. \quad (5.9.8)$$

Wiederum Ableiten nach U und N gibt

$$\frac{\partial I}{\partial U} = -\beta, \quad \frac{\partial I}{\partial N} = \beta\mu, \quad (5.9.9)$$

und Vergleich mit der Thermodynamik

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \rightsquigarrow \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad S = -k_B I[p_\alpha] \quad (5.9.10)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{-\mu}{T}, \quad \mu: \text{chemisches Potential.} \quad (5.9.11)$$

Desweiteren

$$U - TS - \mu N = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}}. \quad (5.9.12)$$

Vergleich mit der Thermodynamik, Gl. (3.8.1), zeigt also

$$-p(T, V, \mu)V = \Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}}. \quad (5.9.13)$$

Die grosskanonische Zustandssumme führt also direkt zum grosskanonischen Potential der Thermodynamik!

5.9.2 Kumulanten-erzeugende Funktion der Teilchenzahl

Wir gehen jetzt, wie bei der kanonischen Verteilung, direkt die Frage der Fluktuationen derjenigen thermodynamischen extensiven Variablen an, die im Gegensatz zur mikrokanonischen Gesamtheit keine festen Werte haben, sondern nur als Mittelwerte vorgegeben sind. Es sind dies bei der grosskanonischen Verteilung die Gesamtenergie E und die Gesamtteilchenzahl n des betrachteten Systems. Der Erwartungswert von n ist

$$N = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} N_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \quad (5.9.14)$$

$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \delta_{N_{\alpha}, n} n e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu n)}}{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \delta_{N_{\alpha}, n} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu n)}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{\beta \mu n} Z(\beta, n)}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z(\beta, n)}, \quad (5.9.15)$$

wobei $Z(\beta, n)$ die kanonische Zustandssumme mit n Teilchen ist. Wir haben also eine Wahrscheinlichkeitsverteilung p_n für die Gesamtteilchenzahl n im mikrokanonischen Ensemble,

$$p_n = \frac{e^{\beta \mu n} Z(\beta, n)}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z(\beta, n)}. \quad (5.9.16)$$

Wir diskutieren die Fluktuationen von n durch Einführen der Kumulanten-erzeugenden Funktion der Teilchenzahl in der grosskanonischen Verteilung,

$$e^{-f_{\text{gk}}(\chi)} = \sum_{n=0}^{\infty} p_n e^{i\chi n} = \frac{\mathcal{Z}_{\text{gk}}(\mu + i\chi/\beta)}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}(\mu)} \quad (5.9.17)$$

ganz in Analogie zum kanonischen Fall. Wir entwickeln $f_{\text{gk}}(\chi)$ um $\chi = 0$,

$$f_{\text{gk}}(\chi) = i\chi \frac{\partial}{\partial \mu} \Omega - \frac{\chi^2}{2\beta} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \Omega + \dots \quad (5.9.18)$$

$$= -i\chi N + \frac{\chi^2}{2\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} N + \dots, \quad (5.9.19)$$

wo wir bereits $\frac{\partial}{\partial \mu} \Omega = -N$ benutzt haben. Jetzt benötigen wir noch

$$\frac{\partial}{\partial \mu} N = \frac{\kappa_T N^2}{V}, \quad (5.9.20)$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität ist. Die Kumulanten der Verteilung p_n sind also

$$\kappa_1 = N, \quad \kappa_2 = \frac{k_B T \kappa_T N^2}{V} \quad (5.9.21)$$

Alle Kumulanten sind wegen $\Omega = -pV$ proportional zum Volumen, denn der Druck p ist eine intensive Grösse und damit Volumen-unabhängig.

Beispiel: van-der-Waals Gas

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T \quad (5.9.22)$$

$N \propto V$ damit p und T intensive Grössen bleiben.

Es gilt also wieder

$$\frac{\sqrt{\kappa_2}}{\kappa_1} \propto \frac{1}{\sqrt{V}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (5.9.23)$$

Wie bei der Verteilung der Energie in der kanonischen Verteilung können wir also wieder umskalieren, die skalierte Teilchenzahl

$$\nu \equiv \frac{n - \kappa_1}{\sqrt{\kappa_2}} = \frac{n - N}{\sqrt{k_B T \kappa_T N^2 / V}} \quad (5.9.24)$$

eingeführen und zeigen, dass für $V \rightarrow \infty$ die Verteilung $P(\nu)$ gegen eine Gauss-Verteilung mit Mittelwert Null und Breite Eins strebt: die Fluktuationen der skalierten Teilchenzahl ν sind in der grosskanonischen Gesamtheit asymptotisch normalverteilt. Auf der Skala der mittleren Gesamtteilchenzahl N , vgl. (5.9.21), gehen die Fluktuationen der Teilchenzahl N im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ gegen Null.

6. QUANTENSTATISTIK

6.1 Einführung

Wir bezeichnen als **Teilchen** Objekte mit abzählbar vielen Fundamenteigenschaften (Masse m , Spin s , Ladung q). Unterscheidbare Teilchen unterscheiden sich in diesen Fundamenteigenschaften. Ein N -Teilchensystem wird dann im Tensorprodukt der Einteilchen-Hilberträume

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^{(N)} \quad (6.1.1)$$

beschrieben. Diese quantenmechanische Beschreibung eines aus mehreren Objekten zusammengesetzten Systems ist der entscheidende Bruch mit der klassischen Physik und stellt eine der grössten Errungenschaften der Physik des 20. Jahrhunderts dar (\rightsquigarrow Konzept der Verschränkung). Eine Basis von \mathcal{H}_N sind Tensoren $|\alpha_1\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N\rangle$, die z.B. im Ortsraum Produkt-Wellenfunktionen $\Psi_{\alpha_1}(x_1)\dots\Psi_{\alpha_N}(x_N)$ entsprechen können.

Zwei Teilchen mit identischen Fundamenteigenschaften heissen ununterscheidbar. Die Ununterscheidbarkeit führt zu einer Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ des 2-Teilchensystems ($\xi_i = (x_i, \sigma_i)$ Multiindex für Ort und Spin des Teilchens i) bei Teilchenvertauschung,

$$\hat{\Pi}_{12}\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi(\xi_2, \xi_1), \quad \hat{\Pi}_{12} \text{ Transpositionsoperator,} \quad (6.1.2)$$

es gibt nämlich nur zwei Möglichkeiten,

$$\hat{\Pi}_{12}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle, \quad \text{symmetrisch: bosonischer Zustand} \quad (6.1.3)$$

$$\hat{\Pi}_{12}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle, \quad \text{anti-symmetrisch: fermionischer Zustand.} \quad (6.1.4)$$

Für Systeme aus N ununterscheidbaren Teilchen gilt entsprechendes; entweder die Zustände sind symmetrisch (Bosonen) oder anti-symmetrisch (Fermionen) bei Vertauschung zweier Teilchen, d.h. Vertauschen zweier Koordinaten $\xi_i, \xi_j, j \neq i$. Fermionen haben halbzahligen Spin, Bosonen haben ganzzahligen Spin (W. Pauli 1925, Beweis aus relativistischer QFT 1940). Mit Hilfe von

$$\hat{S} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \hat{\Pi}_p, \quad \text{Symmetrisierungsoperator} \quad (6.1.5)$$

$$\hat{A} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p \in S_N} \text{sgn}(p) \hat{\Pi}_p, \quad \text{Anti-Symmetrisierungsoperator} \quad (6.1.6)$$

(mit der Gruppe S_N aller Permutationen p mit Signum $p = (-1)^{n(p)}$, $n(p) =$ Anzahl der Transpositionen, um p darzustellen) lässt sich eine N -Teilchen-Basis von bosonischen bzw. Fermionischen Wellenfunktionen folgendermassen aufstellen: Für Bosonen

$$\begin{aligned}
 & |\nu_1, \dots, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_2, \dots, \nu_r, \dots, \nu_r\rangle_S, \quad \text{Bosonen} & (6.1.7) \\
 \leftrightarrow & \langle \xi_1, \dots, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_2, \dots, \xi_r, \dots, \xi_r | \nu_1, \dots, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_2, \dots, \nu_r, \dots, \nu_r \rangle_S \equiv \\
 \equiv & \frac{1}{\sqrt{N!} \sqrt{N_1!} \sqrt{N_2!} \dots \sqrt{N_r!}} \times \\
 & \sum_p \hat{\Pi}_p \psi_{\nu_1}(\xi_1) \dots \psi_{\nu_1}(\xi_{N_1}) \psi_{\nu_2}(\xi_{N_1+1}) \dots \psi_{\nu_2}(\xi_{N_2}) \dots \psi_{\nu_r}(\xi_{N-N_r+1}) \dots \psi_{\nu_r}(\xi_N).
 \end{aligned}$$

mit N_l Teilchen im Zustand mit der Quantenzahl ν_l etc.

Für Fermionen mit **Slater-Determinanten**

$$\begin{aligned}
 & |\nu_1, \dots, \nu_N\rangle_A = \hat{A} |\nu_1, \dots, \nu_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \hat{\Pi}_p \text{sign}(p) |\nu_1, \dots, \nu_N\rangle \\
 \leftrightarrow & \langle \xi_1, \dots, \xi_N | \nu_1, \dots, \nu_N \rangle_A \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \hat{\Pi}_p \text{sign}(p) \psi_{\nu_1}(\xi_1) \dots \psi_{\nu_N}(\xi_N) \\
 = & \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\xi_1) & \psi_{\nu_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_1}(\xi_N) \\ \psi_{\nu_2}(\xi_1) & \psi_{\nu_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\nu_N}(\xi_1) & \psi_{\nu_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{\nu_N}(\xi_N) \end{vmatrix}, & (6.1.8)
 \end{aligned}$$

aus denen sofort das **Pauli-Prinzip** folgt: Zwei oder mehr Fermionen können sich nicht (im Gegensatz zu Bosonen) im selben Quantenzustand befinden.

LITERATUR zur Vertiefung bzw. Wiederholung: SCHERZ ('Quantenmechanik'), BRANDES (Skripte 'Quantum Mechanics of Atoms and Molecules' - web-page der Arbeitsgruppe, bzw. 'Quantenmechanik II, SS06', Physik-Bibliothek der TU).

6.2 Das Ideale Fermi-Gas

6.2.1 Grosskanonische Zustandssumme

Wir erhalten die Thermodynamik des idealen Fermigas am einfachsten aus der grosskanonischen Zustandssumme \mathcal{Z}_{gr} . Annahme: Einteilchenzustände mit Quantenzahlen $l = 1, \dots, D$, Einteilchenenergien ε_l . Mehr-Teilchenzustände $\alpha = (n_1, \dots, n_D)$ mit n_l Teilchen im Zustand zur Quantenzahl l , Energien und Gesamtteilchenzahlen

$$E_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l \varepsilon_l, \quad N_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l. \quad (6.2.1)$$

Deshalb ist

$$\mathcal{Z}_{\text{gr}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \sum_{n_1, \dots, n_D=0}^1 e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n_D(\varepsilon_D - \mu)} \quad (6.2.2)$$

$$= \left[\sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \right] \dots \left[\sum_{n_D} e^{-\beta n_D(\varepsilon_D - \mu)} \right] \quad (6.2.3)$$

$$= \prod_{l=1}^D \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)} \right]. \quad (6.2.4)$$

Mit $\Omega = -pV = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gr}}$ folgt daraus

$$\frac{pV}{k_B T} = \sum_{l=1}^D \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)} \right]. \quad (6.2.5)$$

6.2.2 Die Fermi-Dirac-Verteilung

Die mittlere Gesamtteilchenzahl ist

$$N = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} N_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (6.2.6)$$

$$= \sum_{l=1}^D \frac{e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}} = \sum_{l=1}^D \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} + 1}. \quad (6.2.7)$$

Wir können das als Mittelwert des Gesamtteilchenzahl-Operators, \hat{N} , schreiben:

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \sum_{l=1}^D \langle \hat{n}_l \rangle, \quad \hat{n}_l \text{ Besetzungszahloperator für Zustand } l, \quad (6.2.8)$$

wobei $\langle \hat{n}_l \rangle = f(\varepsilon_l)$ mit

$$f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}, \quad \text{Fermi-Funktion.} \quad (6.2.9)$$

DISKUSSION der Fermi-Funktion.

6.2.3 Einteilchenzustandsdichte

Die innere des idealen Fermi-Gases Energie lässt sich sehr einfach schreiben:

$$U = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \right] \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (6.2.10)$$

$$= \sum_{l=1}^D \frac{\varepsilon_l - \mu + \mu}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} + 1} = \sum_{l=1}^D f(\varepsilon_l) \varepsilon_l. \quad (6.2.11)$$

Es ist häufig sehr nützlich, diese Art von Summen mit Hilfe der Einteilchenzustandsdichte

$$\nu_1(\varepsilon) \equiv \sum_{l=1}^D \delta(\varepsilon - \varepsilon_l), \quad \text{Einteilchenzustandsdichte} \quad (6.2.12)$$

umzuschreiben. Allgemein sieht man

$$\ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right], \quad (6.2.13)$$

d.h. die Thermodynamik lässt sich aus der Einteilchenzustandsdichte bestimmen. Die interessanten Größen sind meist Ableitungen von $\ln \mathcal{Z}_{\text{gk}}$, z.B.

$$U(T, V, \mu) = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon), \quad \text{Innere Energie} \quad (6.2.14)$$

$$N = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) f(\varepsilon), \quad \text{Teilchenzahl} \quad (6.2.15)$$

vgl. Gl. (6.3.9).

6.2.4 Tricks mit der Fermi-Funktion

Die Berechnung von Integralen wie $\int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) f(\varepsilon)$ ist häufig nicht ganz trivial. Sommerfeld hat eine gute Methode zur Tieftemperatur-Entwicklung solcher Integrale gefunden (**Sommerfeld-Entwicklung**, vgl. z.B. NOLTING). Wir geben hier eine andere Herleitung, bei der sich einige Tricks lernen lassen.

6.2.4.1 Fourier-Transformierte der Fermi-Funktion

Berechnet sich zu (AUFGABE)

$$\tilde{f}(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i\omega t}}{e^{\beta(\omega - \mu)} + 1} = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \frac{\pi t / \beta}{\sinh \pi t / \beta} \right]. \quad (6.2.16)$$

Für Temperatur $T \rightarrow 0$ hat man

$$\tilde{f}(t) = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \right] = \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \frac{1}{t - i\delta}, \quad T = 0. \quad (6.2.17)$$

wobei wir die **Dirac-Identität** (alias **Sochozki-Plemelj-Formel**)

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\delta} = \frac{1}{x} - i\pi \delta(x), \quad \text{Sochozki-Plemelj-Formel} \quad (6.2.18)$$

benutzen ($1/x$ bei Integration als Hauptwert-Integral). Als check berechnen wir die Rück-Trafo

$$f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon - \mu)t}}{t - i\delta} \quad (6.2.19)$$

mittels Residuensatz in der komplexen t -Ebene, wo ein einfacher Pol wegen $\delta = 0^+$ in der oberen Hälfte liegt. Das Integral muss für $\varepsilon - \mu > 0$ in der unteren Halbebene geschlossen werden und gibt dann Null, für $\varepsilon - \mu < 0$ muss es in der oberen Halbebene geschlossen werden und gibt dann $2\pi i \frac{1}{2\pi i} = 1$, insgesamt also

$$f(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon), \quad T = 0, \quad (6.2.20)$$

wie es sein muss. Alternativ leiten wir das mit der Dirac-Identität her als

$$f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon-\mu)t}}{t - i\delta} = \frac{1}{2} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi i} \frac{e^{-i(\varepsilon-\mu)t}}{t} \quad (6.2.21)$$

$$= \frac{1}{2} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} \frac{\sin(\varepsilon - \mu)t}{t}. \quad (6.2.22)$$

6.2.4.2 Entwicklung nach kleinen Temperaturen

Das erfolgt jetzt durch Entwickeln des $1/\sinh$ -Terms in

$$\tilde{f}(t) \equiv \frac{e^{i\mu t}}{2\pi i} \left[\pi i \delta(t) + \frac{1}{t} \frac{\pi t/\beta}{\sinh \pi t/\beta} \right], \quad (6.2.23)$$

durch die Reihenentwicklung

$$\frac{x}{\sinh(x)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2(2^{2n-1} - 1)B_{2n}}{(2n)!} x^{2n}, \quad |x| < \pi \quad (6.2.24)$$

$$= 1 - \frac{1}{6}x^2 + \frac{7}{360}x^4 \dots, \quad B_n \text{ Bernoulli-Zahlen} \quad (6.2.25)$$

$$\frac{t}{e^t - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{t^n}{n!} \quad (6.2.26)$$

Damit bekommt man die Sommerfeld-Entwicklung,

$$\int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int d\varepsilon g(\varepsilon) \int dt \tilde{f}(t) e^{-i\varepsilon t} \quad (6.2.27)$$

$$= \int \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \int dt g(\varepsilon) e^{-i(\varepsilon-\mu)t} \left[\frac{1}{t - i\delta} - \frac{1}{6} \frac{\pi^2 t}{\beta^2} + \dots \right] \quad (6.2.28)$$

$$= \int d\varepsilon g(\varepsilon) \theta(\mu - \varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \quad (6.2.29)$$

Die höheren Terme können alle durch höhere Ableitungen von g an der Stelle des chemischen Potentials μ mit Hilfe der Koeffizienten in Gl. (6.2.24) berechnet werden (AUFGABE).

6.2.5 Freie Fermionen, direkte Berechnung für $d = 3$

Für freie Fermionen hat man

$$l = (\mathbf{k}, \sigma), \quad \varepsilon_l = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (6.2.30)$$

wobei σ eine Spinprojektion ist und die Einteilchenenergien der Einfachheit halber spin-unabhängig angenommen werden (kein Zeeman-Terme, keine Spin-Bahn-Kopplung etc.) Es gibt insgesamt $g_s \equiv 2s + 1$ Spinzustände, z.B. zwei (up and down) für $s = 1/2$.

Wir erhalten das grosskanonische Potential direkt aus der Zustandssumme,

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gr}} = -k_B T \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right] \quad (6.2.31)$$

$$= -k_B T g_s \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 k \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right] \quad (6.2.32)$$

$$= -k_B T g_s \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (6.2.33)$$

$$f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}), \quad f_k(z) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^k} \quad (6.2.34)$$

$$z \equiv e^{\beta\mu}, \quad \text{Fugazität.} \quad (6.2.35)$$

Die hier auftretenden speziellen Funktionen $f_k(z)$ haben das asymptotische Verhalten

$$f_n(z) \approx z, \quad z \ll 1 \quad (6.2.36)$$

$$f_n(z) \approx \frac{(\ln z)^n}{n!}, \quad z \gg 1, \quad (6.2.37)$$

z.B. GREINER.

Das chemische Potential bzw. die Fugazität lässt sich durch die Teilchendichte N/V ausdrücken,

$$N = \frac{\sum_n n z^n Z(\beta, n)}{\sum_n z^n Z(\beta, n)} = z \partial_z \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (6.2.38)$$

$$\rightsquigarrow n \equiv \frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (6.2.39)$$

Die thermische Zustandsgleichung folgt somit durch simultanes Lösen (Eliminieren von z) in

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{g_s}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad \frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda^3} f_{3/2}(z). \quad (6.2.40)$$

6.2.6 Klassischer Limes

Der klassische Limes für das Fermigas ist der Grenzfall geringer Teilchenzahldichten N/V und hoher Temperaturen T : Dann hat man nämlich

$$\frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{g_s} = f_{3/2}(z) \rightarrow 0, \quad (6.2.41)$$

denn die thermische Wellenlänge ist $\lambda \sim T^{1/2}$. Wegen Eq. (6.2.36) muss dann auch $z \rightarrow 0$ gelten.

Wir schreiben die Fermi-Funktion als

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1}, \quad z \equiv e^{\beta\mu}, \quad \text{Fugazität} \quad (6.2.42)$$

und entwickeln für $z \ll 1$

$$f(\varepsilon) = ze^{-\beta\varepsilon} + O(z^2). \quad (6.2.43)$$

Für freie Fermionen $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = p^2/2m$ entspricht das einer **Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung**,

$$f(\mathbf{p}) \propto e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}, \quad (6.2.44)$$

also dem klassischen Limes.

AUFGABE: Leiten sie die Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung aus der klassischen Verteilungsfunktion im Phasenraum ab.

Wir benutzen $f_n(z \rightarrow 0) = z$ und haben dann

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{g_s}{\lambda^3} z + \dots, \quad \frac{N}{V} = \frac{g_s}{\lambda^3} z + \dots \quad (6.2.45)$$

$$\rightsquigarrow \frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} + \dots, \quad (6.2.46)$$

d.h. die klassischen Zustandsgleichung des idealen Gases im Limes

$$z \approx \frac{n\lambda^3}{g_s} \ll 1, \quad (6.2.47)$$

d.h. thermischen Wellenlängen, die sehr viel kleiner als der mittlere Teilchenabstand sind. Das entspricht wegen der Definition von λ natürlich hohen Temperaturen T .

AUFGABE: Berechnen Sie den nächsten Term in der Entwicklung für kleine Fugazitäten, d.h. um den klassischen Limes.

6.2.7 Freie Fermionen in d Dimensionen

Die Zustandsdichte ist

$$\nu_1(\varepsilon) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_l) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (6.2.48)$$

$$= g_s \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}), \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad g_s = 2s + 1 \quad (6.2.49)$$

$$\nu_1(\varepsilon) = c_d V \varepsilon^{d/2-1} \theta(\varepsilon), \quad V \rightarrow \infty. \quad (6.2.50)$$

AUFGABE: bestimme die Konstante c_d . Hier stellt sich der thermodynamische Limes $V \rightarrow \infty$ als unproblematisch heraus (im Gegensatz zum Bosonen-Gas oder dem Gas aus unterscheidbaren Teilchen).

6.2.7.1 Druck und Energie

Es gilt ja

$$pV = \frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \frac{1}{\beta} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right] \quad (6.2.51)$$

$$U = \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon). \quad (6.2.52)$$

Durch eine einfache partielle Integration folgt (Randterme werden Null!)

$$pV = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon} dE \nu_1(E) \right) f(\varepsilon) \quad (6.2.53)$$

$$= \int d\varepsilon \frac{2}{d} \nu_1(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) = \frac{2}{d} U. \quad (6.2.54)$$

Dieses Resultat beruht nur auf der Form der Einteilchenzustandsdichte, Gl.(6.2.48).

6.2.7.2 Sommerfeld-Entwicklung

Es folgt für kleine Temperaturen

$$N/V = c_d \left[\int_0^{\mu} dE E^{d/2-1} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) \mu^{d/2-2} \right] + \dots \quad (6.2.55)$$

$$= c_d \left[\frac{1}{d/2} \mu^{d/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) \mu^{d/2-2} \right] + \dots \quad (6.2.56)$$

$$U/V = c_d \left[\int_0^{\mu} dE E^{d/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2) \mu^{d/2-1} \right] + \dots \quad (6.2.57)$$

$$= c_d \left[\frac{1}{d/2 + 1} \mu^{d/2+1} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2) \mu^{d/2-1} \right] + \dots \quad (6.2.58)$$

6.2.7.3 Chemisches Potential bei tiefen Temperaturen

Das chemische Potential kann in T entwickelt und dann durch die Teilchenzahldichte ausgedrückt werden: Dazu formen wir zunächst um,

$$\mu = \left[\frac{d}{2} \frac{n}{c_d} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (d/2 - 1) d/2 \mu^{d/2-2} + O(T^4) \right]^{2/d} + \dots \quad (6.2.59)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T/E_F)^2 (d/2 - 1) d/2 (\mu/E_F)^{d/2-2} + O(T^4) \right]^{2/d} \quad (6.2.60)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{\frac{d}{2}-2} + O(T^4) \right] \quad (6.2.61)$$

$$= E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + O(T^4) \right], \quad (6.2.62)$$

wobei in der letzten Zeile der erste Schritt einer iterativen Lösung der ‘Fixpunkt’-Gleichung (Typ $x = f(x)$) durchgeführt wurde, was konsistent mit der Entwicklung zu niedrigster (d.h. zweiter) Ordnung in T ist. Das Bemerkenswerte an dieser Gleichung ist, dass die Entwicklung von μ gar nicht mehr explizit von c_d abhängt: alles ist in der Fermi-Energie enthalten,

$$E_F \equiv \mu(T = 0) = \left(\frac{d n}{2 c_d} \right)^{\frac{2}{d}}, \quad \text{Fermienergie und Dichte.} \quad (6.2.63)$$

Wir haben also

$$\frac{\mu}{E_F} = 1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + O(T^4). \quad (6.2.64)$$

Interessant ist auch die Abhängigkeit von der Dimension d : Bei konstanter Dichte sinkt für $d > 2$ das chemische Potential mit der Temperatur, für $d = 2$ ändert es sich bis zur zweiten Ordnung nicht, für $d < 2$ wächst es mit der Temperatur. $d = 2$ ist also eine Art Scheidepunkt bezüglich des Temperaturverhaltens von μ .

6.2.7.4 Fermi-Energie und Dichte

Wir diskutieren explizit die Beziehung (6.2.63) zwischen Fermi-Energie und Dichte: in drei Dimensionen für Spin 1/2 hat man $g_s = 2$. Man hat

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad \text{Dichte vs. Fermi-Wellenvektor} \quad (6.2.65)$$

$$n = \frac{(2mE_F/\hbar^2)^{3/2}}{3\pi^2}. \quad (6.2.66)$$

Beispiel: Werden die Elektronen in dreidimensionalen Metallen als Fermigas aufgefasst, so findet man (ASHCROFT/MERMIN) z.B. etwa $E_F \approx 3$ eV für Natrium. Viele elektronische und optische Eigenschaften von Metallen und anderen Festkörpern beruhen auf dem Modell des Fermigases bzw. dem der **Fermiflüssigkeit**, wenn man in einem weiteren Schritt Wechselwirkungen zwischen den Fermionen zu berücksichtigen versucht. Die korrekte Beschreibung solcher Wechselwirkungen bleibt bis heute ein schwieriges theoretisches Problem und ist einer der Hauptgegenstände der **Theorie der Kondensierten Materie** und der **Quantenstatistik**.

6.2.7.5 Kalorische Zustandsgleichung bei tiefen Temperaturen

Die innere Energie wird nun

$$U/V = E_F^{d/2+1} c_d \left[\frac{1}{d/2+1} \left(1 - (d/2+1) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d}{2} - 1 \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right) \right] \quad (6.2.67)$$

$$+ \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 (d/2) + \dots \quad (6.2.68)$$

$$= E_F^{d/2+1} c_d \left[\frac{1}{d/2+1} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (6.2.69)$$

$$= E_F^{\frac{d}{2}+1} \frac{c_d}{d/2+1} \left[1 + \left(\frac{d}{2} + 1 \right) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (6.2.70)$$

Wir schreiben das noch etwas um mittels der Dichte $N/V = n = c_d \frac{2}{d} E_F^{d/2}$, die jetzt als fest vorgeben angesehen wird,

$$U = \frac{d}{d+2} E_F N \left[1 + \left(\frac{d}{2} + 1 \right) \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (6.2.71)$$

Die spezifische Wärme C_V ist bei tiefen Temperaturen also linear in T ,

$$C_V = d \frac{\pi^2}{6} k_B N \frac{k_B T}{E_F}, \quad \text{spezifische Wärme, } T \rightarrow 0. \quad (6.2.72)$$

Historisch gesehen war diese Herleitung der linearen T -Abhängigkeit von C_V ein wichtiger früher Erfolg der Quantenstatistik.

AUFGABE: Lesen Sie das Kap. 2, 'The Sommerfeld Theory of Metals', in ASHCROFT/MERMIN.

6.3 Das Ideale Bose-Gas

6.3.1 Grosskanonische Zustandssumme

Wir erhalten die Thermodynamik des idealen Bosegases am einfachsten aus der grosskanonischen Zustandssumme \mathcal{Z}_{gr} . Wie beim Fermigas Annahme: Einteilchenzustände mit Quantenzahlen $l = 1, \dots, D$, Einteilchenenergien ε_l . Mehr-Teilchenzustände $\alpha = (n_1, \dots, n_d)$ mit n_l Teilchen im Zustand zur Quantenzahl l , Energien und Gesamtteilchenzahlen

$$E_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l \varepsilon_l, \quad N_\alpha = \sum_{l=1}^D n_l. \quad (6.3.1)$$

In der grosskanonischen Zustandssumme muss jetzt über alle Besetzungszahlen summiert werden, da die Einteilchenzustände mehrfach besetzt werden können,

$$\mathcal{Z}_{\text{gr}} = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \sum_{n_1, \dots, n_D=0}^{\infty} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \dots e^{-\beta n_D(\varepsilon_D - \mu)} \quad (6.3.2)$$

$$= \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \right] \dots \left[\sum_{n_D=0}^{\infty} e^{-\beta n_D(\varepsilon_D - \mu)} \right] \quad (6.3.3)$$

$$= \prod_{l=1}^D \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}}. \quad (6.3.4)$$

Bedingung für Konvergenz der dafür aussummierten geometrischen Reihe ist

$$\varepsilon_l > \mu, \quad l = 1, \dots, D. \quad (6.3.5)$$

Mit $\Omega = -pV = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{gr}}$ folgt daraus wieder

$$\frac{pV}{k_B T} = - \sum_{l=1}^D \ln \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)} \right]. \quad (6.3.6)$$

6.3.2 Die Bose-Einstein-Verteilung

Die mittlere Gesamtteilchenzahl ist

$$N = \frac{1}{\mathcal{Z}_{\text{gk}}} \sum_{\alpha} N_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} \quad (6.3.7)$$

$$= \sum_{l=1}^D \frac{e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_l - \mu)}} = \sum_{l=1}^D \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l - \mu)} - 1}. \quad (6.3.8)$$

Wir können das als Mittelwert des Gesamtteilchenzahl-Operators, \hat{N} , schreiben:

$$N = \langle \hat{N} \rangle = \sum_{l=1}^D \langle \hat{n}_l \rangle, \quad \hat{n}_l \text{ Besetzungszahloperator für Zustand } l \quad (6.3.9)$$

$$\langle \hat{n}_l \rangle = n_{\text{B}}(\varepsilon_l), \quad n_{\text{B}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}, \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung.} \quad (6.3.10)$$

DISKUSSION.

6.3.3 Einteilchenzustandsdichte

Im Unterschied zu Fermionen können bosonische Zustände mit beliebig vielen Teilchen besetzt werden. Das macht Probleme bei tiefen Temperaturen. Wird der thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ vor dem bei Quantengasen besonders interessanten Limes $T \rightarrow 0$ ausgeführt, gibt es dann wieder Probleme, analog zum Fall unterscheidbarer Teilchen.

In der Einteilchenzustandsdichte separieren wir deshalb den Grundzustand gesondert ab, da wir für $T \rightarrow 0$ bei Bosonen im thermodynamischen Limes seine makroskopische Besetzung (sehr hohe Besetzungszahlen) erwarten, und schreiben

$$\nu_1(\varepsilon) \equiv \delta(\varepsilon - \varepsilon_1) + \sum_{l \neq 1} \delta(\varepsilon - \varepsilon_l), \quad \text{Einteilchenzustandsdichte} \quad (6.3.11)$$

$$\equiv \delta(\varepsilon - \varepsilon_1) + \nu_{\text{smooth}}(\varepsilon). \quad (6.3.12)$$

6.3.4 Bose-Einstein-Kondensation

Wir betrachten Bosonen der Masse M in $d = 3$ Dimensionen mit Spin $s = 0$ und Einteilchenenergien $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2M$. In unserer obigen Notation wird die Einteilchenzustandsdichte

$$\nu_1(\varepsilon) = \delta(\varepsilon) + \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (6.3.13)$$

Dann wird das grosskanonische Potential ($z = e^{\beta\mu}$)

$$\Omega = -\beta^{-1} \ln \mathcal{Z}_{\text{gk}} = \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] \quad (6.3.14)$$

$$= \beta^{-1} \ln(1 - z) + \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_{\text{smooth}}(\varepsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}]. \quad (6.3.15)$$

Der Beitrag von den Einteilchen-Grundzuständen gibt jetzt explizit den Term $\beta^{-1} \ln(1 - z)$. Der glatte Anteil der Zustandsdichte kann jetzt wie immer im thermodynamischen Limes ausgerechnet werden,

$$\sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \ln [1 - ze^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}}] = \int d\varepsilon \nu_{\text{smooth}}(\varepsilon) \ln [1 - ze^{-\beta\varepsilon}] = -\frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (6.3.16)$$

$$-g_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}). \quad (6.3.17)$$

(letzte Zeile als AUFGABE). Die g -Funktionen erfüllen

$$g_n(z) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n}, \quad |z| < 1, \quad \frac{d}{dz} g_n(z) = \frac{1}{z} g_{n-1}(z), \quad (6.3.18)$$

und mit $\partial_\mu z = \beta z$ folgt

$$\Omega = k_B T \left\{ \ln(1 - z) - \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \right\} \quad (6.3.19)$$

$$N = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Omega = \frac{z}{1 - z} + \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (6.3.20)$$

DISKUSSION der g -Funktionen. Es gilt

$$g_n(1) = \zeta(n), \quad n > 1 \quad (6.3.21)$$

(Riemannsche Zeta-Funktion). Das grosskanonische Potential Ω hat bei $z = 1$, d.h. $\mu = 0$, eine Singularität, was auf die Existenz eines **Phasenübergangs** hindeutet. Nun ist z als Zustandsvariable unpraktisch, da man i.a. die mittlere Dichte n viel besser kontrollieren kann. Wir drücken μ deshalb wieder durch n aus, indem wir

$$x \equiv \frac{N\lambda^3}{V} = \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1-z} + g_{3/2}(z) \quad (6.3.22)$$

definieren. Jetzt thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ mit $N/V = n = \text{const}$ durchführen. Zwei Fälle:

- Für $x < \zeta(3/2) = 2,612\dots$ wird z aus $x = g_{3/2}(z)$ bestimmt, weil $\frac{\lambda^3}{V} \rightarrow 0$
- Für $x \geq \zeta(3/2)$ hat man $z \rightarrow 1$ so dass

$$N_0 = \frac{z}{1-z} \rightarrow \infty, \quad (6.3.23)$$

damit $x - \zeta(3/2) = \frac{\lambda^3}{V} N_0$ positiv bleibt.

Damit hat man für

$$\frac{N\lambda^3}{V} \geq \zeta(3/2), \quad \text{Bose-Einstein-Kondensation} \quad (6.3.24)$$

eine **makroskopische Besetzung des Grundzustandes**.

Als Funktion der Dichte n ist das chemische Potential μ bzw. die Fugazität z nicht-analytisch bei $x = \zeta(3/2)$. Das Erreichen der BE-Kondensation erfordert hohe Dichten bzw. tiefe Temperaturen, bzw.

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}} > 2,612 \quad \text{mittlerer Teilchenabstand.} \quad (6.3.25)$$

Damit wird eine **kritische Temperatur** für das Eintreten des Phasenübergangs definiert,

$$n\lambda^3 = \zeta(3/2) \leftrightarrow k_B T_c \equiv n^{2/3} \frac{h^2}{2\pi M \zeta^{2/3}(3/2)}. \quad (6.3.26)$$

Für $T < T_c$ hat man $z \rightarrow 1$ im thermodynamischen Limes und dann makroskopische Besetzung des Grundzustandes, d.h. BE-Kondensation. Oberhalb von T_c , d.h. für $T > T_c$, hat man keine BE-Kondensation. Die Teilchendichte des Grundzustands zeigt deshalb wegen

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda^3} \quad (6.3.27)$$

folgendes Verhalten (SKIZZE),

$$\lim_{N,V \rightarrow \infty} n_0 = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ n - \frac{\zeta(3/2)}{\lambda^3} = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] & T < T_c \end{cases} \quad (6.3.28)$$

Bemerkungen

- Die BE-Kondensation ist ein Phasenübergang in einem nicht-wechselwirkendem System!
- Die spezifische Wärme, C_V hat einen Knick bei $T = T_c$ (SKIZZE).
- Spektakulär ist die makroskopische Besetzung des GZ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) unterhalb der Temperatur T_c , die *hoch* im Vergleich zur Einteilchen-Anregungslücke ΔE (durch die normale Quantisierung der kinetischen Energie in endlichen Volumina) ist, vgl. die Diskussion in NOLTING.

Experimentelle Realisierungen. Nobelpreis Ketterle etc.

6.4 Harmonische Oszillatoren

6.4.1 Thermodynamik eines Oszillators

Ein spinloses Teilchen der Masse M im harmonischen (quadratischen) Potential $\frac{1}{2}M\omega^2 x^2$ in einer Dimension hat ein Energiespektrum

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.4.1)$$

mit genau einem Zustand $|n\rangle$ zu jedem n .

Die Thermodynamik erschliesst sich z.B. aus der freien Energie mittels der kanonischen Zustandssumme,

$$F_{\text{osc}} = -\beta^{-1} \ln Z, \quad Z = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (6.4.2)$$

$$F_{\text{osc}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right). \quad (6.4.3)$$

Hier gibt es nur die Temperatur als Variable, das ‘Volumen’ $V = L^1$ ist von vorneherein unendlich (man kann den Harmonischen Oszillator auch in einem endlichen Volumen berechnen, das ist allerdings etwas schwieriger). Insbesondere können wir aus der freien Energie Grössen wie die spezifische Wärme berechnen.

Ein interessanter Zusammenhang ergibt sich über die Einteilchenzustandsdichte

$$\nu_1(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \hbar\omega) \quad (6.4.4)$$

eines Bosonengases (Spin $s = 0$, sonst hätte man $g_s\delta(\varepsilon - \hbar\omega)$) mit nur einem Energieniveau, $\hbar\omega$, das natürlich mit Bosonen beliebig oft besetzt werden kann und deshalb zum grosskanonischen Potential

$$\Omega_{\text{bos}} \equiv \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right) = \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta(\hbar\omega - \mu)} \right) \quad (6.4.5)$$

führt. Freie Energie und grosskanonisches Potential sind allgemein miteinander verknüpft über die Legendre-Transformation

$$\Omega = F - \mu N, \quad (6.4.6)$$

d.h. $F \equiv \Omega$ für $\mu = 0$. Für den Oszillator zeigt der Vergleich

$$\mu = 0 \rightsquigarrow F_{\text{osc}} = \Omega_{\text{bos}} + \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (6.4.7)$$

Bis auf die konstante Nullpunktsenergie $\frac{\hbar\omega}{2}$ erhält man also in der Tat die Thermodynamik des Oszillators aus einem Gas von Bosonen bei chemischem Potential Null. Der 1d Oszillator der Masse M ist also thermodynamisch äquivalent zu einem Gas von Bosonen, die alle ein Energieniveau $\hbar\omega$ besetzen können. $n = 0$ Bosonen entsprechen dem Grundzustand, $n > 0$ Bosonen dem n -ten angeregtem Zustand des Oszillators. Diese Bosonen sind insofern hier noch abstrakte Objekte, als dass ihnen hier in diesem Fall noch keine Masse zugeordnet werden kann.

Eine weitere Abstraktion besteht in der Tatsache, dass in dieser Interpretation nun selbst im abgeschlossenen System (kanonische Gesamtheit) **keine Teilchenzahlerhaltung** für die Bosonen gilt: es können ja alle Oszillatorzustände $|n\rangle$ besetzt werden, insbesondere können also bei Übergängen zwischen verschiedenen Zuständen $|n\rangle$ Bosonen erzeugt oder vernichtet werden, wie es in der Quantenmechanik durch die Leiteroperatoren a, a^\dagger beschrieben wird

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (6.4.8)$$

Diese Operatoren heissen auch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren und erfüllen **bosonische Vertauschungsrelationen**,

$$[a, a^\dagger] = 1. \quad (6.4.9)$$

AUFGABE: Wiederholung Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beim harmonischen Oszillator (QM-Bücher, QM Skript BRANDES).

6.4.2 N Harmonische Oszillatoren

Ein System aus N Massen, die miteinander über ein Potential W wechselwirken, kann manchmal durch **kleine Schwingungen** um Ruhelagen beschrieben werden, was durch die Diagonalisierung einer quadratischen Form und die Einführung von **Normalkoordinaten** erfolgt, in denen die Hamilton-Funktion dann eine diagonale quadratische Form wird: Man beginnt mit einer Lagrange-Funktion

$$L = \frac{1}{2}\dot{\eta}^T T \dot{\eta} - \frac{1}{2}\eta^T V \eta, \quad \eta = (\eta_1, \dots, \eta_J) \quad (6.4.10)$$

für J verallgemeinerte Koordinaten (holonome Nebenbedingungen) und symmetrischen Matrizen T (kinetische Energie) und V (potentielle Energie). Da es sich um eine Entwicklung um ein stabiles Minimum von W handeln soll, gibt es keine linearen Terme in

η . Im nächsten Schritt diagonalisiert man jetzt T und V **simultan**, d.h.

$$VA = TA\lambda, \quad A^T T A = 1, \quad \eta = Aq, \quad (6.4.11)$$

wobei A eine $J \times J$ -Matrix, λ eine Diagonal-Matrix,

$$\lambda = \text{diag}(\omega_1^2, \dots, \omega_J^2) \quad (6.4.12)$$

und q ein Vektor ist, so dass

$$L = \frac{1}{2} \dot{q}^T \dot{q} - \frac{1}{2} q^T \lambda q = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^J (\dot{q}_l^2 - q_l^2 \omega_l^2). \quad (6.4.13)$$

Der zugehörige Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^J (p_l^2 + q_l^2 \omega_l^2), \quad p_l = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_l} \quad (6.4.14)$$

ist dann einfach ein System unabhängiger, harmonischer Oszillatoren mit Winkelfrequenzen ω_l , die aus den Eigenwerten der Diagonalisierung stammen und deshalb nichts mehr direkt mit den ursprünglichen N Massen zu tun haben. Hier ist l ein Label für den Schwingungszustand (d.h. die zugehörige Normalmode) zur Winkelfrequenzen ω_l .

Der Fall von $N = 2$ Massen entspricht dem Modell des **zweiatomigen Moleküls**, hier hat man nur eine Schwingungsfrequenz für die Relativbewegung der zwei Massen zueinander. Alle anderen $N > 2$ hängen sehr stark von dem Potential W und der Geometrie des Systems, d.h. der Ruhelage, ab. Die Angabe der **Dispersionsrelation**

$$\omega = \omega_\alpha \quad (6.4.15)$$

mit den zugehörigen Normalmoden für alle l bestimmt im Rahmen kleiner Schwingungen dann die gesamte Physik des Systems.

AUFGABE: Wiederholung kleine Schwingungen, Normalkoordinaten aus der MECHANIK, z.B. GOLDSTEIN.

Die Thermodynamik erhält man jetzt in Analogie zum oben diskutierten Fall des einfachen harmonischen Oszillators. Da die Oszillatoren unabhängig sind, addieren sich einfach die freien Energien,

$$F = \sum_l \left[\frac{\hbar \omega_l}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_l} \right) \right] \quad (6.4.16)$$

$$= \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[\frac{\varepsilon}{2} + \beta^{-1} \ln \left(1 - e^{-\beta \varepsilon} \right) \right] \quad (6.4.17)$$

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \equiv \sum_l \delta(\varepsilon - \hbar \omega_l). \quad (6.4.18)$$

Hier hat man im letzten Schritt die **Oszillator-Zustandsdichte** $\nu_{\text{osc}}(\varepsilon)$ eingeführt.

Alternativ sind im Bosonenbild die Mikrozustände $\alpha = \{n_l\}$ durch die Angabe der Bosonenzahlen n_l gegeben. Der l -ten Oszillator hat die Einteilchenzustandsdichte $\nu_l(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l)$ und trägt zum grosskanonischen Potential bei,

$$\Omega = \beta^{-1} \sum_l \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_l}) = \beta^{-1} \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \quad (6.4.19)$$

Hier hat man wieder $\mu = 0$ zu setzen. Die Gl. (6.4.19) lässt im Bosonenbild zwei äquivalente Interpretationen zu: man hat (1. Möglichkeit) für jede Normal-Mode l eine Bosonensorte, deren Bosonen das eine Niveau $\hbar\omega_l$ besetzen; oder (2. Möglichkeit) man hat nur eine Sorte von Bosonen, die alle Niveaus $\hbar\omega_l$ besetzen können.¹ Die zweite Interpretation erweist sich als die günstigere, da sie in ausgedehnten Systemen dann näher an ein Teilchenbild für die Bosonen über deren Dispersionsrelation ω_l und Zustandsdichte $\nu(\varepsilon)$ führt.

Definition Die Bosonen harmonischer Oszillatoren (kleiner Schwingungen eines Systems von Massen) heissen **Phononen**.

6.4.3 Beispiele für Phononen-Dispersion

Für periodische Gitter erhält man Dispersionsrelationen

$$\omega = \omega_{\mathbf{k},r}, \mathbf{k} \in R^d, r = 1, 2, \dots, n_r \quad (6.4.22)$$

in der Form von n_r **Dispersionszweigen**, die z.B. in der Festkörpertheorie bestimmt werden. Ein einfaches Modell für einen solchen Zweig ist das Modell von Debye für akustische Phononen,

$$\omega_{\mathbf{k},r} = \hbar c_r |k| \theta(k_D - |k|) \quad (6.4.23)$$

mit einem Debye-Wellenvektor k_D , oberhalb dessen die Dispersion abgeschnitten wird. Die Oszillator-Zustandsdichte in $d = 3$ Dimensionen wird damit

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \equiv \sum_{\mathbf{k},r} \delta(\varepsilon - \hbar c_r |k|) \theta(k_D - |k|) \quad (6.4.24)$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \sum_r \int dk k^2 \delta(\varepsilon - \hbar c_r k) \theta(k_D - k) \quad (6.4.25)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \sum_r \frac{\varepsilon^2}{\hbar^3 c_r^3} \theta(\hbar\omega_D - \varepsilon) \quad (6.4.26)$$

¹ Für den Fockraum des Gesamtsystems werden diese zwei Alternativen durch

$$\mathcal{H} = \prod_l (\mathcal{H}_l^{(0)} + \mathcal{H}_l^{(1)} + \mathcal{H}_l^{(2)} + \dots) = \prod_l \sum_n \mathcal{H}_l^{(n)} \quad (6.4.20)$$

$$= \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(0)} + \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(1)} + \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(2)} + \dots = \sum_n \left(\prod_l \mathcal{H}_l \right)^{(n)} \quad (6.4.21)$$

beschrieben.

6.4.4 Spezifische Wärme

Wir gehen z.B. von der freien Energie aus, berechnen

$$F = \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[\frac{\varepsilon}{2} + \beta^{-1} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \right] \quad (6.4.27)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \left[-\ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) + \frac{\beta\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right]$$

$$U = F + TS = U_0 + \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (6.4.28)$$

$$= U_0 + \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \varepsilon n_B(\varepsilon), \quad U_0 \equiv \int d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{2}. \quad (6.4.29)$$

Der letzte Ausdruck für die innere Energie ist besonders anschaulich; hier steht natürlich die Boseverteilung $n_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$ mit chemischem Potential Null. Der Ausdruck für die innere Energie,

$$U = U_0 + \int_0^\infty d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (6.4.30)$$

ist ein guter Ausgangspunkt für Entwicklungen bei tiefen und hohen Temperaturen T . Insbesondere hat man ja $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$. Wir nehmen nun eine *generische* Oszillatorzustandsdichte $\nu_{\text{osc}}(\varepsilon)$, d.h. ein allgemeines Modell

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) = \frac{\alpha}{\varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \right)^\gamma f_c \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \right) \quad (6.4.31)$$

$$f_c(x) = e^{-x}, \quad \text{exponentieller cut-off} \quad (6.4.32)$$

$$f_c(x) = \theta(1 - x), \quad \text{harter cut-off} . \quad (6.4.33)$$

AUFGABE: Überprüfe die Dimensionen (zeige, dass α dimensionslos ist).

Man hat natürlich nur ein einziges Integral zu berechnen, nämlich

$$U = U_0 + \alpha \varepsilon_c \int_0^\infty dx \frac{x^{\gamma+1} f_c(x)}{e^{\beta\varepsilon_c x} - 1}. \quad (6.4.34)$$

Für *tiefe Temperaturen* $\beta\varepsilon_c \gg 1$ bekommt man

$$U = [y = \beta\varepsilon_c x] = U_0 + \alpha \varepsilon_c \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2} \int_0^\infty dy \frac{y^{\gamma+1} f_c(y/\beta\varepsilon_c)}{e^y - 1} \quad (6.4.35)$$

$$\rightarrow U_0 + \alpha \varepsilon_c \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2} \int_0^\infty dy \frac{y^{\gamma+1}}{e^y - 1} \quad (6.4.36)$$

$$= U_0 + \alpha \varepsilon_c \Gamma(\gamma + 2) \zeta(\gamma + 2) \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+2}. \quad (6.4.37)$$

Hier benutzen wir

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha)\zeta(\alpha), \quad \Re\alpha > 1 \quad (6.4.38)$$

$$\Gamma(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{\alpha-1}, \quad \text{Gamma-Funktion} \quad (6.4.39)$$

$$\zeta(\alpha) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{\alpha}}, \quad \text{Riemannsches Zeta-Funktion,} \quad (6.4.40)$$

es sollte also ($\alpha = \gamma + 2$) gelten

$$\gamma > -1. \quad (6.4.41)$$

Die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen bekommt man jetzt einfach durch Differentiation,

$$C_V \approx \alpha k_B \varepsilon_c (\gamma + 2) \Gamma(\gamma + 2) \zeta(\gamma + 2) \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_c} \right)^{\gamma+1}, \quad k_B T \ll \varepsilon_c. \quad (6.4.42)$$

Für das Debye-Modell akustischer Phononen hat man

$$\gamma = 2, \quad \text{Debye-Modell akustischer Phononen in } d = 3, \quad (6.4.43)$$

und es folgt das berühmte T^3 -Gesetz der spezifischen Wärme des Festkörpers,

$$C_V \propto T^3, \quad \text{Spezifische Wärme (Phononen, tiefe } T). \quad (6.4.44)$$

6.4.5 Hochtemperatur-Limes

Wir betrachten jetzt den Fall hoher Temperaturen, und zwar wiederum für ein Oszillatorsystem mit Zustandsdichte

$$\nu_{\text{osc}}(\varepsilon) = \sum_{l=1}^J \delta(\varepsilon - \hbar\omega_l). \quad (6.4.45)$$

Hierbei ist die erzeugende Funktion der Bernoulli-Polynome von Nutzen:

$$\frac{x e^{zx}}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n(z) \frac{x^n}{n!} \quad (6.4.46)$$

$$\frac{x}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{x^n}{n!}, \quad B_n \equiv B_n(0), \quad \text{Bernoulli-Zahlen.} \quad (6.4.47)$$

Das können wir nämlich in den Ausdruck für die innere Energie U einsetzen,

$$U = U_0 + \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (6.4.48)$$

$$= U_0 + \beta^{-1} \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{(\beta\varepsilon)^n}{n!} \quad (6.4.49)$$

$$= U_0 + k_B T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{n!} \frac{\langle \nu_{\text{osc}} \rangle_n}{(k_B T)^n}, \quad \langle \nu_{\text{osc}} \rangle_n \equiv \int_0^{\infty} d\varepsilon \nu_{\text{osc}}(\varepsilon) \varepsilon^n. \quad (6.4.50)$$

Hierbei ist $\langle \nu_{\text{osc}} \rangle_n$ das n -te Moment der Oszillator-Zustandsdichte, und die Bernoulli-Zahlen sind

$$B_0 = 1, \quad B_1 = -\frac{1}{2}, \quad B_2 = \frac{1}{6}, \dots \quad (6.4.51)$$

(allerdings werden die B_n für grosse n sehr gross).

Für hohe Temperaturen gilt also

$$U = k_B T \langle \nu_{\text{osc}} \rangle_0 + O(1) = k_B T \int_0^\infty d\varepsilon \sum_{l=1}^J \delta(\varepsilon - \hbar \omega_l) + O(1) \quad (6.4.52)$$

$$= J \times k_B T + O(1), \quad \text{Gleichverteilungssatz,} \quad (6.4.53)$$

wobei J die Anzahl der verallgemeinerten kanonischen Koordinaten (Freiheitsgrade) des Systems ist. Im klassischen Limes entfällt somit auf jeden Oszillatorfreiheitsgrad eine Energie $k_B T$ (Gleichverteilungssatz). Entsprechend wird die spezifische Wärme konstant,

$$C_V = J \times k_B + O(T^{-2}). \quad (6.4.54)$$

6.4.6 Photonen

Photonen sind ebenfalls Bosonen. Im Gegensatz zu den oben diskutierten Phononen kann man sich jetzt nicht mehr auf ein zugrunde liegendes System aus ‘wirklichen’ schwingenden Massen zurückziehen (‘Äthertheorie’) - die moderne Physik begreift Photonen als diejenigen bosonischen Teilchen, die automatisch durch die Quantisierung des **Eichfeldes** (d.h., des elektromagnetischen Feldes) auftreten. Das Eichfeld erscheint zusammen mit den Maxwell-Gleichungen wegen der Forderung nach lokaler Eichinvarianz in der quantenmechanisch relativistisch konsistenten Beschreibung geladener Teilchen durch die Dirac-Gleichung. Die Photonen als Quanten des elektromagnetischen Feldes vermitteln dann in diesem Bild als Bosonen die Wechselwirkung zwischen den massiven Objekten, d.h. den Fermionen (Elektronen, Positronen). Insofern hat man doch wieder eine Analogie zu den Phononen, die ja gewissermassen durch die Wechselwirkung von N Massen ins Spiel gekommen sind.

Photonen haben die Masse Null, Spin $S = 1$, aber nur zwei transversale ‘Spin’-Komponenten, d.h. Polarisationsrichtungen. Im Vakuum hat man eine lineare Dispersionsrelation,

$$\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|, \quad c \text{ Lichtgeschwindigkeit.} \quad (6.4.55)$$

Diesmal gibt es keinen cut-off, die Einteilchenzustandsdichte im bosonischen Bild ist deshalb

$$\nu_1(\varepsilon) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \hbar \omega_{\mathbf{k}}) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int dk k^2 \delta(\varepsilon - \hbar ck) \quad (6.4.56)$$

$$= \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \varepsilon^2, \quad \varepsilon > 0, \quad \text{Vakuum, drei Dimensionen.} \quad (6.4.57)$$

Wir betrachten jetzt Photonen im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur T als Modell für die **Hohlraumstrahlung**, deren Untersuchung zur Entdeckung der Quantenmechanik durch Planck führte. Die innere Energie ist

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} (k_B T)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (6.4.58)$$

$$= \frac{V}{(\hbar c)^3 \pi^2} \Gamma(4) \zeta(4) (k_B T)^4, \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz.} \quad (6.4.59)$$

Die **spektrale Energiedichte** $u(\omega, T)$ der Hohlraumstrahlung ist i.W. der Integrand in U ,

$$U = V \int_0^\infty d\omega u(\omega, T), \quad u(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{c^3 \pi^2} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (6.4.60)$$

Für kleine ω , $\hbar \omega \ll k_B T$ erhält man den klassischen Grenzfall (das Rayleigh-Jeans-Gesetz), im umgekehrten Fall die Wiensche Strahlungsformel. Der *klassische Grenzfall* (langwellige Strahlung bei hohen Temperaturen) führte mit den Präzisionsexperimenten an der PTR um 1900 zur Entdeckung der Quantenmechanik (vgl. QM-Skript BRANDES)!

Der Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte ist ebenfalls einfach:

$$pV = -\frac{1}{\beta} \int d\varepsilon \nu_1(\varepsilon) \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon)}] \quad (6.4.61)$$

$$= \int_0^\infty d\varepsilon \left(\int_0^\varepsilon dE \nu_1(E) \right) n_B(\varepsilon) \quad (6.4.62)$$

$$= \int d\varepsilon \frac{1}{3} \nu_1(\varepsilon) \varepsilon n_B(\varepsilon) = \frac{1}{3} U \quad (6.4.63)$$

$$\rightsquigarrow p = \frac{1}{3} \frac{U}{V}. \quad (6.4.64)$$

7. DER STATISTISCHE OPERATOR

7.1 Wiederholung QM: Die Dichtematrix

(SKRIPT QUANTENMECHANIK). Systemzustände werden in der Quantenmechanik durch (normierte) Vektoren (Kets) $|\Psi\rangle$ eines Hilbertraums beschrieben. Bei der Bildung von Erwartungswerten von Observablen A ,

$$\langle A \rangle \equiv \langle \Psi | A | \Psi \rangle \quad (7.1.1)$$

kommt es auf einen Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ mit reellem α nicht an. Systemzustände werden deshalb genauer gesagt durch *Äquivalenzklassen* von *Strahlen*

$$e^{i\alpha} |\Psi\rangle, \alpha \in \mathbb{R} \quad (7.1.2)$$

beschrieben. Man kann den Phasenfaktor loswerden, indem man zu Projektionsoperatoren übergeht:

Definition In einem Hilbertraum \mathcal{H} ist ein **reiner Zustand** durch einen Projektionsoperator

$$P_\Psi \equiv |\Psi\rangle\langle\Psi|, \quad |\Psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (7.1.3)$$

zum Vektor $|\Psi\rangle$ definiert.

Hier kürzt sich jetzt ein Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ in $|\Psi\rangle$ heraus. Erwartungswerte von Observablen A im reinen Zustand P_Ψ definieren wir jetzt über die *Spur-Operation*:

Definition Der Erwartungswert der Observablen A im reinen Zustand P_Ψ ist

$$\langle A \rangle_\Psi = \text{Tr}(P_\Psi A) = \text{Tr}(|\Psi\rangle\langle\Psi| A), \quad (7.1.4)$$

wobei $\text{Tr}X$ die Spur des Operators X , gebildet mit einem VOS (vollständigem Orthonormalsystem) ist,

$$\text{Tr}X = \sum_n \langle n | X | n \rangle. \quad (7.1.5)$$

Die Spur eines Operators ist basisunabhängig: gegeben seien zwei VOS $|n\rangle$ und $|\alpha\rangle$,

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1 \quad (7.1.6)$$

$$\rightsquigarrow \text{Tr}(X) = \sum_n \langle n | X | n \rangle = \sum_{n,\alpha} \langle n | \alpha \rangle \langle \alpha | X | n \rangle = \quad (7.1.7)$$

$$= \sum_{n,\alpha} \langle \alpha | X | n \rangle \langle n | \alpha \rangle = \sum_\alpha \langle \alpha | X | 1 | \alpha \rangle = \sum_\alpha \langle \alpha | X | \alpha \rangle. \quad (7.1.8)$$

Die Spur ist invariant unter zyklischer Vertauschung (AUFGABE),

$$\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA). \quad (7.1.9)$$

AUFGABE: Zeige, dass $\langle A \rangle_\Psi$ mit der üblichen Definition übereinstimmt, d.h. zeige $\langle A \rangle_\Psi = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$.

7.1.1 Gemischte Zustände

Die QM enthält durch die Kopenhagener Deutung ein intrinsisches Element an Stochastizität: Voraussagen für Messungen sind Aussagen über Wahrscheinlichkeiten, selbst wenn der Zustand $|\Psi\rangle$ des Systems zu einer bestimmten Zeit t exakt bekannt ist.

Es gibt nun Fälle, wo durch Mangel an Information (z.B. unsere eigene ‘Dummheit’ oder die Unfähigkeit, an bestimmte Informationen zu gelangen) selbst der Zustand des Systems zu einer bestimmten Zeit t nicht exakt bekannt ist. Das ist wie in der klassischen Mechanik, wo man statt eines Punktes im Phasenraum nur eine gewisse Verteilung im Phasenraum angeben kann. Die Bestimmung dieser Verteilung ist Aufgabe der Statistik (Ensembletheorie, Thermodynamik). Wir definieren:

Definition Über ein quantenmechanisches System im Hilbertraum \mathcal{H} mit VOS (vollständigem Orthonormalsystem) $|n\rangle$ liege nur unzureichende Information vor: Mit Wahrscheinlichkeit p_n befinde es sich im Zustand $|n\rangle$. Die Menge $(p_n, |n\rangle)$ heisst **Ensemble von reinen Zuständen**. Dann ist der Erwartungswert einer Observablen A gegeben durch

$$\langle A \rangle \equiv \sum_n p_n \langle n | A | n \rangle, \quad \sum_n p_n = 1, \quad 0 \leq p_n \leq 1. \quad (7.1.10)$$

Hiermit hat man jetzt zwei konzeptionell verschiedenartige Arten von Wahrscheinlichkeiten vorliegen

- Die Wahrscheinlichkeit p_n , die aus dem Mangel an ‘klassischer’ Information über das System herrührt.
- Die intrinsisch quantenmechanische Wahrscheinlichkeit, die sich in der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik ausdrückt. Der Zuständen $|n\rangle$ kann z.B. im Ortsraum eine Wellenfunktion $\Psi_n(x)$ besitzen, die eine Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_n(x)|^2$ für das Auffinden eines Teilchens am Ort x definiert.

Beide Arten von Wahrscheinlichkeit können bei der Berechnung von Erwartungswerten nun mit Hilfe des Dichteoperators zusammengefaßt werden:

Definition Der **Dichteoperator (Dichtematrix)** ρ eines Ensembles $(p_n, |n\rangle)$ ist

$$\rho \equiv \sum_n p_n |n\rangle \langle n|, \quad (7.1.11)$$

d.h. eine Summe von Projektionsoperatoren auf die reinen Zustände $|n\rangle$. Es gilt

$$\langle A \rangle \equiv \sum_m p_m \langle m|A|m \rangle = \sum_m \sum_n p_m \langle m|n \rangle \langle n|A|m \rangle \quad (7.1.12)$$

$$= \sum_m \langle m \left(\sum_n p_n |n\rangle \langle n| \right) A|m \rangle = \text{Tr}(\rho A). \quad (7.1.13)$$

Der Erwartungswert drückt sich also wieder mittels der **Spur** aus.

Der Dichteoperator hat folgende Eigenschaften:

- Normierung: Für Dichteoperatoren ρ gilt

$$\text{Tr}(\rho) = \sum_{n,m} p_n \langle m|n \rangle \langle n|m \rangle = 1. \quad (7.1.14)$$

- Hermitizität: Weiterhin in einer beliebigen Basis gilt für Dichteoperatoren ρ

$$\langle \alpha|\rho|\beta \rangle = \sum_n p_n \langle \alpha|n \rangle \langle n|\beta \rangle = \sum_n p_n \langle \beta|n \rangle^* \langle n|\alpha \rangle^* = \langle \beta|\rho|\alpha \rangle^* \quad (7.1.15)$$

$$\rightsquigarrow \rho = \rho^\dagger, \quad \rho \text{ ist Hermitesch.} \quad (7.1.16)$$

- Positivität: Es gilt (AUFGABE)

$$\langle \psi|\rho|\psi \rangle \geq 0 \rightsquigarrow \rho \geq 0 \quad (7.1.17)$$

für beliebige Zustände ψ .

Es gilt weiterhin

Satz 1. *Ein Operator ρ ist genau dann Dichteoperator zu einem Ensemble, wenn $\text{Tr}(\rho) = 1$ und $\rho \geq 0$.*

Beweis: Sei $\rho \geq 0$, dann ist ρ auch Hermitesch (AUFGABE) und hat deshalb eine Zerlegung $\rho = \sum_l \lambda_l |l\rangle \langle l|$ mit reellen Eigenwerten, die wegen der Positivität $\lambda_l \geq 0$ sind, weshalb mit der Normierung $\text{Tr}(\rho) = 1 = \sum_l \lambda_l$ die Darstellung $\rho = \sum_l \lambda_l |l\rangle \langle l|$ ein Ensemble $(\lambda_l, |l\rangle)$ beschreibt. Die umgekehrte Richtung erfolgt aus Gl.(7.1.14), (7.1.17). QED.

Man beachte, dass ein Dichteoperator ρ ein Ensemble nicht eindeutig festlegt: Verschiedene Ensembles $(\lambda_l, |l\rangle)$, $(p_n, |n\rangle)$ können zu ein und demselben ρ gehören (s.u.). In der $(p_n, |n\rangle)$ -Darstellung $\rho \equiv \sum_n p_n |n\rangle \langle n|$, Eq. (7.1.11), haben wir eine *Diagonaldarstellung*, die sich auf die Basis $|n\rangle$ bezieht und die in Matrixform als

$$\rho = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & p_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & p_3 & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (7.1.18)$$

geschrieben wird - daher der Name *Dichtematrix*. Im Allgemeinen ist das bei einer unendlichdimensionalen Basis eine unendlichdimensionale Matrix.

Es gilt (AUFGABE) folgende Ungleichung:

$$\text{Tr}(\rho^2) \leq 1. \quad (7.1.19)$$

Insbesondere definiert man

$$\rho^2 = \rho, \quad \text{Tr}(\rho^2) = 1, \quad \text{reiner Zustand.} \quad (7.1.20)$$

$$\rho^2 \neq \rho, \quad \text{Tr}(\rho^2) < 1, \quad \text{gemischter Zustand.} \quad (7.1.21)$$

Ein reiner Zustand hat die Form $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$, d.h. alle Wahrscheinlichkeiten p_n sind Null bis auf die eine, die eins ist und zum Projektor $|\Psi\rangle\langle\Psi|$ gehört.

7.1.2 Spezialfall Spin 1/2: die Bloch-Sphäre

Der Dichteoperator ρ ist in diesem Fall eine hermitesche 2 mal 2 Matrix mit Spur 1. Es gilt folgendes Theorem:

Satz 2. *Es gibt eine 1-zu-1-Beziehung zwischen allen Dichtematrizen ρ eines Spin 1/2 und den Punkten der Einheitskugel ('Bloch-Sphäre') $|\mathbf{p}| \leq 1$,*

$$\rho \equiv \frac{1}{2} (\hat{1} + \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}) \quad (7.1.22)$$

mit einem reellen dreikomponentigem Vektor \mathbf{p} und dem Vektor $\boldsymbol{\sigma}$ der Pauli-Matrizen. Die reinen Zustände entsprechen dem Rand der Bloch-Sphäre $|\mathbf{p}| = 1$. Allgemein gilt für die Erwartungswerte der Spinkomponenten $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ in einem (gemischten oder reinen) Zustand ρ ,

$$\langle\sigma_i\rangle \equiv \text{Tr}(\rho\sigma_i) = p_i, \quad i = x, y, z. \quad (7.1.23)$$

Zum Beweis: Mit den Eigenwerten λ_1, λ_2 von ρ gilt

$$\lambda_1\lambda_2 = \det \rho = \frac{1}{4} (1 - \mathbf{p}^2). \quad (7.1.24)$$

Damit gilt: a) $\rho \geq 0$ positiv (semi)definit $\rightsquigarrow \lambda_1\lambda_2 \geq 0 \rightsquigarrow |\mathbf{p}| \leq 1$. b) $|\mathbf{p}| \leq 1 \rightsquigarrow \lambda_1\lambda_2 \geq 0$, wegen $\lambda_1 + \lambda_2$ können nicht beide λ_i negativ sein $\rightsquigarrow \lambda_1 \geq 0, \lambda_2 \geq 0 \rightsquigarrow \rho \geq 0$. Also: ρ ist Dichtematrix $\leftrightarrow |\mathbf{p}| \leq 1$.

Für $|\mathbf{p}| = 1$ ist \mathbf{p} ein Einheitsvektor - dann gilt (AUFGABE)

$$(\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})^2 = \hat{1}, \quad |\mathbf{p}| = 1 \quad (7.1.25)$$

In diesem Fall hat man explizit

$$\begin{aligned} \rho^2 &= \frac{1}{2} (\hat{1} + \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}) \frac{1}{2} (\hat{1} + \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}) \\ &= \frac{1}{4} (\hat{1} + 2\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma} + (\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})^2) = \frac{1}{2} (\hat{1} + \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}) = \rho, \end{aligned} \quad (7.1.26)$$

d.h. ρ ist ein reiner Zustand, also ein Projektionsoperator. Weiterhin gilt die Gleichung (AUFGABE)

$$\frac{1}{2}\text{Tr}\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (7.1.27)$$

aus der man mit $\text{Tr}\sigma_i = 0$ direkt

$$\text{Tr}(\rho\sigma_i) = \frac{1}{2}\text{Tr}((\hat{1} + p_1\sigma_1 + p_2\sigma_2 + p_3\sigma_3)\sigma_i) = p_i \quad (7.1.28)$$

folgt. QED.

Wir wollen uns die zwei Extremfälle von Spin 1/2-Zuständen nochmal genauer anschauen:

7.1.2.1 Reiner Zustand mit $|\mathbf{p}| = 1$

In diesem Fall beschreibt die Dichtematrix also einen reinen Zustand ρ (Projektionsoperator) mit $\rho^2 = \rho$. Dann gilt wegen $(\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})^2$ wieder

$$(\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})\rho = (\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})\frac{1}{2}(\hat{1} + \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{2}(\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma} + \hat{1}) = \rho. \quad (7.1.29)$$

Unser reiner Zustand ist also gerade der Projektor

$$\rho = \rho(\mathbf{p}) = |\uparrow, \mathbf{p}\rangle\langle\uparrow, \mathbf{p}|, \quad |\mathbf{p}| = 1, \quad (7.1.30)$$

denn $(\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})|\uparrow, \mathbf{p}\rangle = |\uparrow, \mathbf{p}\rangle$ ist ja gerade die Eigenwertgleichung für den Spin-Zustand mit ‘spin-up’ für die SG-Apparatur in \mathbf{p} -Richtung. Die Einheits-Vektoren \mathbf{p} mit $|\mathbf{p}| = 1$ auf der Oberfläche der Blochsphäre beschreiben also Eigenzustände $|\uparrow, \mathbf{p}\rangle$ mit ‘spin-up’ für die SG-Apparatur in \mathbf{p} -Richtung. Für die Richtung $\mathbf{p} = \mathbf{e}_z$ haben wir dann z.B. die explizite Darstellung

$$\rho \equiv |\uparrow \mathbf{e}_z\rangle\langle\uparrow \mathbf{e}_z| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_z, \quad (7.1.31)$$

wobei wir mit dem Index $_z$ an der Matrix die Basis kennzeichnen. An dieser Darstellung erkennen wir noch einmal, daß es sich um einen Ensemble handelt, in dem wir mit Wahrscheinlichkeit $w_\uparrow = 1$ den Zustand $|\uparrow \mathbf{e}_z\rangle$ und mit Wahrscheinlichkeit $w_\downarrow = 0$ den Zustand $|\downarrow \mathbf{e}_z\rangle$ antreffen. Das heißt aber natürlich nicht, daß damit alle Messergebnisse deterministisch festgelegt wären: Nur wenn wir den Spin σ_z in z -Richtung messen und diese Messung z.B. mit vielen identisch präparierten Systeme, die durch das ρ , Eq. (7.1.31), beschrieben werden, wiederholen, finden wir stets das Ergebnis ‘spin-up’. Bei einer Messung von σ_x in x -Richtung finden wir mit diesem Zustand die zwei Messwerte ‘spin-up’ und ‘spin-down’, die den zwei Eigenwerten von σ_x entsprechen: Es gilt ja (NACHPRÜFEN!)

$$|\uparrow \mathbf{e}_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow \mathbf{e}_x\rangle + |\downarrow \mathbf{e}_x\rangle), \quad (7.1.32)$$

und die entsprechenden quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten sind jeweils $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{2}$.

Die Dichtematrix eines reinen Zustands hat nun allerdings keineswegs stets die einfache Gestalt Eq. (7.1.31): Für den reinen Zustand ‘Spin-up’ in x -Richtung haben wir beispielsweise

$$\rho \equiv |\uparrow \mathbf{e}_x\rangle\langle\uparrow \mathbf{e}_x| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}_z, \quad (7.1.33)$$

wie man mit

$$|\uparrow \mathbf{e}_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow \mathbf{e}_z\rangle + |\downarrow \mathbf{e}_z\rangle) \quad (7.1.34)$$

durch Ausmultiplizieren findet. In der z -Basis ist die Dichtematrix für diesen Zustand also voll besetzt.

7.1.2.2 Gemischter Zustand mit $|\mathbf{p}| = 0$

In diesem Fall beschreibt die Dichtematrix einen gemischten Zustand $\rho = \frac{1}{2}\hat{1}$, der durch die Mitte der Blochsphäre representiert wird. Wir wollen diesen Zustand in einer Basisdarstellung schreiben. Mit den Basis-Kets $|\uparrow \mathbf{e}_z\rangle, |\downarrow \mathbf{e}_z\rangle$ für Stern-Gerlach-Apparatur in z -Richtung schreibt sich ρ als

$$\rho = \frac{1}{2} |\uparrow \mathbf{e}_z\rangle\langle\uparrow \mathbf{e}_z| + \frac{1}{2} |\downarrow \mathbf{e}_z\rangle\langle\downarrow \mathbf{e}_z| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_z, \quad (7.1.35)$$

wobei wir mit dem Index z die Basis kennzeichnen. Interessant ist nun, daß wir diesen (gemischten) Zustand ρ genauso gut als

$$\rho = \frac{1}{2} |\uparrow \mathbf{e}_x\rangle\langle\uparrow \mathbf{e}_x| + \frac{1}{2} |\downarrow \mathbf{e}_x\rangle\langle\downarrow \mathbf{e}_x| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_x, \quad (7.1.36)$$

d.h. als Gemisch bezüglich der Basis für die x -Richtung der SG-Apparatur schreiben können! Genauso geht das für eine Basis $|\uparrow \mathbf{n}\rangle, |\downarrow \mathbf{n}\rangle$, die sich auf eine beliebige Richtung \mathbf{n} bezieht (AUFGABE). Für diesen Zustand ist also überhaupt keine Spin-Richtung ausgezeichnet!

7.1.3 Zeitentwicklung, Liouville-von-Neumann-Gleichung

Jetzt betrachten wir die *unitäre Zeitentwicklung eines Zustands* ρ , die einfach aus der Schrödingergleichung folgt:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle \rightsquigarrow |\Psi(t)\rangle = U(t) |\Psi(0)\rangle \quad (7.1.37)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} U(t) = H U(t) \quad (7.1.38)$$

$$U(t) = e^{-iHt}, \quad \text{Zeitentwicklungsoperator.} \quad (7.1.39)$$

Es folgt nun

$$\rho(t) = \sum_n p_n |n(t)\rangle \langle n(t)| = \sum_n p_n U(t) |n(0)\rangle \langle n(0)| U^\dagger(t) \quad (7.1.40)$$

$$= U(t) \rho(0) U^\dagger(t), \quad (7.1.41)$$

und die Zeitentwicklung des Zustands ist

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = HU(t) \rho(0) U^\dagger(t) - U(t) \rho(0) U^\dagger(t) H \quad (7.1.42)$$

$$= [H, \rho(t)], \quad \text{Liouville-von-Neumann-Gleichung} . \quad (7.1.43)$$

Da $U(t)$ unitär, ist die Zeitentwicklung von $\rho(t)$ unitär. Das wird sich ändern (s.u.), wenn wir Information aus $\rho(t)$ ‘herausreduzieren’ (reduzierte Dichtematrix). Die Liouville-von-Neumann-Gleichung ist der **Ausgangspunkt der Nichtgleichgewichts-Quantenstatistik**. Aus $\rho(t) = U(t) \rho(0) U^\dagger(t)$ folgt weiterhin

$$[\rho(0), H] = 0 \rightsquigarrow \rho(t) = \rho(0) \quad \forall t, \quad (7.1.44)$$

d.h. falls der Zustand ρ mit dem Hamiltonian für eine bestimmte Zeit ($t = 0$ hier) vertauscht, ist er für alle Zeiten konstant (auch $t < 0$)! ¹ Deshalb die

Definition Ein **Gleichgewichtszustand** eines durch einen Hamiltonian H beschriebenen Systems ist ein Zustand ρ , der mit H vertauscht.

7.1.4 Entropie, thermische Zustände

Man definiert die **von-Neumann-Entropie** eines Zustands ρ als

$$S = -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho) = -k_B \sum_n p_n \ln p_n. \quad (7.1.45)$$

Hierbei hat man im letzten Schritt die Diagonaldarstellung von $\rho = \sum_n p_n |n\rangle \langle n|$ benutzt, sowie die Funktion eines Operators X in Diagonaldarstellung,

$$X = \sum_n x_n |n\rangle \langle n| \rightsquigarrow f(X) = \sum_n f(x_n) |n\rangle \langle n|. \quad (7.1.46)$$

(überprüfe mit Taylor-Entwicklung von f). Es gilt

$$S = 0, \quad \text{reiner Zustand} \quad (7.1.47)$$

$$S > 0, \quad \text{gemischter Zustand.} \quad (7.1.48)$$

Die von-Neumann-Entropie, die ja nur von den Basis-unabhängigen Eigenwerten p_n der Dichtematrix abhängt, ist also ein Maß für die ‘Gemischtheit’ eines Zustands ρ .

¹ vgl. mit holomorphen Funktionen: $f(z) = \text{const}$ auf einem (kleinen) Gebiet der komplexen Ebene $\rightsquigarrow f(z) = \text{const}$ überall.

Für **thermische Gleichgewichts-Zustände** werden die Wahrscheinlichkeiten p_n in der *Quantenstatistik* bestimmt. Für das ‘Wärmebad-Ensemble’ (**kanonisches Ensemble**) eines Systems mit Hamiltonoperator H und Eigenwertgleichung $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ haben wir

$$\rho = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}, \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta H}. \quad (7.1.49)$$

Hierbei ist die **Exponentialfunktion eines Operators** einfach über die Potenzreihe des Operators definiert, und

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad k_B \text{ Boltzmann-Konstante} \quad (7.1.50)$$

mit der *Gleichgewichts-Temperatur* T .

7.2 Zusammengesetzte Systeme

Ein quantenmechanisches System kann aus N Teilsystemen bestehen (Engl. ‘***N-partite***’) und wird dann durch das Tensorprodukt der Hilberträume der Teilsysteme beschrieben,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N. \quad (7.2.1)$$

Daraus ergibt sich der größte Bruch mit der klassischen Physik: das Auftreten von *Verschränkung* (s.u.).

7.2.1 Bipartite Systeme

Der wichtigste Fall sind zunächst bipartite Systeme ($N = 2$),

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B. \quad (7.2.2)$$

Den einfachsten Fall hatten wir bereits bei der Beschreibung des Spins im Hilbertraum der Spinoren kennengelernt: Hier war einer der Hilberträume der HR der Bahn-Wellenfunktionen, der andere der HR der Spin-Wellenfunktionen (zweikomponentige Vektoren).

Der nächste Fall ist der, in dem man tatsächlich zwei verschiedene physikalische Systeme, die auch miteinander wechselwirken dürfen, in einem gemeinsamen Rahmen beschreiben möchte. Als Beispiel betrachten wir zwei Beobachter A und B, die jeweils ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen (‘Spin- $\frac{1}{2}$ ’) vor sich haben. Die gesamte Wellenfunktion beider Spins läßt sich dann nach folgender Basis entwickeln:

$$|0\rangle_A \otimes |0\rangle_B, \quad |1\rangle_A \otimes |0\rangle_B, \quad |0\rangle_A \otimes |1\rangle_B, \quad |1\rangle_A \otimes |1\rangle_B, \quad (7.2.3)$$

wobei

$$|0\rangle_A \equiv |\uparrow, \mathbf{e}_z\rangle_A, \quad |1\rangle_A \equiv |\downarrow, \mathbf{e}_z\rangle_A \quad (7.2.4)$$

die Basisvektoren des Spinraums \mathbb{C}^2 (bezüglich einer Stern-Gerlach-Apparatur in z -Richtung) sind, und entsprechend für Beobachter B.

Ein allgemeiner Zustand für das System aus zwei Qubits schreibt sich dann als

$$|\Psi\rangle = \sum_{ab=0}^1 c_{ab}|a\rangle \otimes |b\rangle \equiv c_{00}|00\rangle + c_{01}|01\rangle + c_{10}|10\rangle + c_{11}|11\rangle. \quad (7.2.5)$$

Im letzten Schritt haben wir hier bereits die Abkürzungen

$$|0\rangle_A \otimes |0\rangle_B \equiv |00\rangle \quad (7.2.6)$$

etc. eingeführt, um Schreibarbeit zu sparen.

Wir betrachten nun den Fall höherdimensionaler Hilberträume. Häufige Anwendungen treten bei der Beschreibung von *Dissipation und Dekohärenz* auf. Hierfür benötigt man, wie in der Thermodynamik, ein Gesamtsystem, das sich aus zwei Anteilen zusammensetzt: System und Bad. Sei das Gesamtsystem im reinen Zustand $|\Psi\rangle$, den wir wie folgt zerlegen:

$$|\Psi\rangle = \sum_{ab} c_{ab}|a\rangle \otimes |b\rangle \quad (7.2.7)$$

wobei $|a\rangle$ ein VOS in \mathcal{H}_A und $|b\rangle$ ein VOS in \mathcal{H}_B . Die Matrix c ist dabei i. A. rechteckig,

$$c \leftrightarrow \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & \dots & c_{1N} \\ c_{21} & \dots & \dots & c_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{M1} & \dots & \dots & c_{MN} \end{pmatrix}, \quad \dim(\mathcal{H}_A) = M, \quad \dim(\mathcal{H}_B) = N, \quad (7.2.8)$$

denn die Dimensionen der Hilberträume brauchen ja nicht übereinzustimmen.

7.2.2 Reduzierte Dichtematrix

Jetzt kommt mit dem Begriff der reduzierten Dichtematrix der eigentliche Auftritt der Dichtematrix als unverzichtbares Konzept in der Quantenmechanik. Die reduzierte Dichtematrix spielt eine zentrale Rolle bei der Quantifizierung von Informationsverlust, Verschränkung, Dekohärenz bis hin zum Messprozess.

Im zusammengesetzten System $A + B$ wollen wir uns nur für die Information über das System A interessieren, d.h. Erwartungswerte aller Observablen \hat{A} des Systems A , aber nicht die von B . Diese **reduzierte** Information liegt z.B für einen Beobachter A vor, der keinen Zugang zum System B hat bzw. keine Möglichkeit, etwas über B zu erfahren. Im Falle eines System-Bad Hilbertraums, $\mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B$, kann das umgebende Bad z.B.zwar an das System gekoppelt, ansonsten aber unzugänglich sein.

Wir nehmen wieder an, daß sich das Gesamtsystem durch eine Wellenfunktion $|\Psi\rangle = \sum_{ab} c_{ab}|a\rangle \otimes |b\rangle$, Eq. (7.2.7), beschrieben wird, sich also in einem reinen Zustand befindet.

Die Erwartungswerte einer Observablen in A sind dann wie immer einfach durch die Skalarprodukte gegeben,

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A \otimes 1 | \Psi \rangle, \quad \text{Observable operiert nur in } \mathcal{H}_A \quad (7.2.9)$$

$$= \sum_{aba'b'} c_{ab}^* c_{a'b'} \langle b | \otimes \langle a | A \otimes 1 | a' \rangle \otimes | b' \rangle = \sum_{aba'b'} c_{ab}^* c_{a'b'} \langle a | A | a' \rangle \quad (7.2.10)$$

$$\equiv \text{Tr}_A(\rho_A A), \quad \rho_A \equiv \sum_{aba'b'} c_{ab}^* c_{a'b'} | a' \rangle \langle a |. \quad (7.2.11)$$

Hiermit wird der **reduzierte Dichteoperator** ρ_A des Teilsystems A definiert, dessen Kenntnis die Berechnung sämtlicher Erwartungswerte in A ermöglicht. Die Spur Tr_A wird dabei nur im Teilraum A ausgeführt! Es gilt

$$\rho_A = \text{Tr}_B(|\Psi\rangle\langle\Psi|) = \sum_{aba'b'} c_{ab}^* c_{a'b'} \text{Tr}_B(|a'\rangle \otimes |b'\rangle \langle b| \otimes \langle a|) \quad (7.2.12)$$

$$= \sum_{aba'b'} c_{ab}^* c_{a'b'} |a'\rangle \langle a| = \sum_{aa'} (cc^\dagger)_{a'a} |a'\rangle \langle a| \quad (7.2.13)$$

$$(cc^\dagger) = \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & \dots & c_{1N} \\ c_{21} & \dots & \dots & c_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{M1} & \dots & \dots & c_{MN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11}^* & \dots & c_{M1}^* \\ c_{12}^* & \dots & c_{M2}^* \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ c_{1N}^* & \dots & c_{MN}^* \end{pmatrix}. \quad (7.2.14)$$

Weiterhin gilt (AUFGABE)

$$\rho_A = \rho_A^\dagger, \quad \text{Tr}_A \rho_A = 1, \quad \rho_A \geq 0. \quad (7.2.15)$$

Deshalb definiert ρ_A tatsächlich einen Dichteoperator in \mathcal{H}_A .

Wie sieht das konkret aus? Wir nehmen als BEISPIEL ein System aus zwei Qubits A und B , das sich im Zustand

$$|\Psi\rangle \equiv a|00\rangle + b|11\rangle \equiv a|0\rangle_A \otimes |0\rangle_B + b|1\rangle_A \otimes |1\rangle_B \quad (7.2.16)$$

befinde. Für die Koeffizienten $a, b \in \mathbb{C}$ muß wegen der Normierung

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (7.2.17)$$

gelten. Die Dichtematrix in A folgt zu

$$\rho_A = |a|^2 |0\rangle\langle 0|_A + |b|^2 |1\rangle\langle 1|_A = \begin{pmatrix} |a|^2 & 0 \\ 0 & |b|^2 \end{pmatrix}. \quad (7.2.18)$$

Den Spezialfall $a = b = 1/\sqrt{2}$ schauen wir uns noch etwas genauer an. Der Gesamtzustand sei

$$|\Psi\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow \mathbf{e}_z\rangle_A \otimes |\uparrow \mathbf{e}_z\rangle_B + |\downarrow \mathbf{e}_z\rangle_A \otimes |\downarrow \mathbf{e}_z\rangle_B). \quad (7.2.19)$$

Wir haben hier jeweils \mathbf{e}_z in den Vektoren geschrieben, um die Basis mit ‘Stern-Gerlach-Apparatur’ in z -Richtung zu bezeichnen. Die Dichtematrix ρ_A lautet

$$\rho_A = \frac{1}{2} |\uparrow \mathbf{e}_z\rangle_A \langle \uparrow \mathbf{e}_z| + \frac{1}{2} |\downarrow \mathbf{e}_z\rangle_A \langle \downarrow \mathbf{e}_z| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (7.2.20)$$

In der Blochsphäre ist das ein Zustand Eq. (7.1.22) mit $\mathbf{p} = 0$, d.h. genau im Ursprung. Interessant ist nun, daß wir diesen (gemischten) Zustand ρ_A genauso gut als

$$\rho_A = \frac{1}{2} |\uparrow \mathbf{e}_x\rangle_A \langle \uparrow \mathbf{e}_x| + \frac{1}{2} |\downarrow \mathbf{e}_x\rangle_A \langle \downarrow \mathbf{e}_x|, \quad (7.2.21)$$

d.h. als Gemisch bezüglich der Basis für die x -Richtung der SG-Apparatur schreiben können, und genauso für jede beliebige Richtung \mathbf{n} (AUFGABE). Für den Beobachter A ist also überhaupt keine Spin-Richtung ausgezeichnet! Er hat einen Spin-Zustand ρ_A , bei dessen Messung in einer beliebige Richtung \mathbf{n} jeweils Spin \uparrow und Spin \downarrow mit den gleichen Wahrscheinlichkeiten $\frac{1}{2}$ auftreten.

7.2.3 Reine und verschränkte Zustände

Definition Zustände $|\Psi\rangle$ eines bipartiten Systems $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ heissen **reine Tensoren** (separabel), falls sie sich in der Form

$$|\Psi\rangle = |\phi\rangle_A \otimes |\phi'\rangle_B, \quad \text{reiner Tensor} \quad (7.2.22)$$

mit (normierten) $|\phi\rangle_A \in \mathcal{H}_A$ und $|\phi'\rangle_B \in \mathcal{H}_B$ schreiben lassen. Zustände $|\Psi\rangle$, die sich nicht als reine Tensoren schreiben lassen, heissen **verschränkt**.

Wenn $|\Psi\rangle$ separabel ist, folgt für die zugehörigen reduzierten Dichteoperatoren

$$\rho_A = \text{Tr}_B |\phi\rangle_A \otimes |\phi'\rangle_B \langle \phi'| \otimes \langle \phi| \quad (7.2.23)$$

$$= |\phi\rangle_A \langle \phi| \times \text{Tr}_B |\phi'\rangle_B \langle \phi'| = |\phi\rangle_A \langle \phi| \quad (7.2.24)$$

$$\rightsquigarrow \rho_A^2 = \rho_A, \quad |\Psi\rangle \text{ separabel} \rightsquigarrow \rho_A \text{ rein.} \quad (7.2.25)$$

Entsprechend ist dann auch ρ_B rein. Wenn $|\Psi\rangle$ verschränkt ist, gilt nicht mehr $\rho_A^2 = \rho_A$, es muss also $\text{Tr}_A \rho_A^2 < 1$ gelten und deshalb

$|\Psi\rangle$ **verschränkt** $\rightsquigarrow \rho_A$ Gemisch und ρ_B Gemisch.

Wir werden weiter unten die physikalischen Konsequenzen der Verschränkung diskutieren.

AUFGABE 1 a) Betrachte das 2-Qubit (zwei Systeme A und B),

$$|\Psi\rangle \equiv a|00\rangle + b|11\rangle \equiv a|0\rangle_A \otimes |0\rangle_B + b|1\rangle_A \otimes |1\rangle_B \quad (7.2.26)$$

$$\rightsquigarrow \rho_A = |a|^2 |0\rangle_A \langle 0| + |b|^2 |1\rangle_A \langle 1|, \quad (7.2.27)$$

wobei ρ_A die reduzierte Dichtematrix für A ist. Für welche a, b ist $|\Psi\rangle$ verschränkt ?

AUFGABE 1b) Betrachte das 2-Qubit

$$|\Psi\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle) \quad (7.2.28)$$

Berechne hierfür die reduzierte Dichtematrix ρ_A . Ist $|\Psi\rangle$ verschränkt?

AUFGABE 2. Ein Spin $\frac{1}{2}$ (System A) sei an ein ‘Wärmebad’ (System B) mit N Zuständen gekoppelt. Das Gesamtsystem befinde sich im normierten Zustand

$$|\Psi\rangle \equiv |\uparrow\rangle \otimes (\alpha_1|1\rangle + \dots + \alpha_N|N\rangle) + |\downarrow\rangle \otimes (\beta_1|1\rangle + \dots + \beta_N|N\rangle) \quad (7.2.29)$$

mit komplexen Koeffizienten, die als N -komponentige Vektoren $\vec{\alpha}$ und $\vec{\beta}$ zusammengefaßt werden.

a) Drücken Sie die reduzierte Dichtematrix ρ_A für System A mittels der Vektoren $\vec{\alpha}$ und $\vec{\beta}$ aus.

b) Berechnen Sie die Eigenwerte λ_{\pm} von ρ_A und überprüfen Sie, daß ρ_A tatsächlich eine Dichtematrix ist.

c) Diskutieren Sie für reelle $\vec{\alpha}$ und $\vec{\beta}$ mit $|\vec{\alpha}| = |\vec{\beta}|$ die Abhängigkeit der von-Neumann Entropie $S \equiv -\text{Tr}(\rho_A \ln \rho_A)$ vom Winkel zwischen $\vec{\alpha}$ und $\vec{\beta}$. Wann ist der Zustand $|\Psi\rangle$ verschränkt?

7.2.4 Die Schmidt-Zerlegung

Ausgehend von einem reinen Zustand $|\Psi\rangle$ eines bipartiten Systems $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ erhält man die reduzierten Dichtematrizen ρ_A (für System A) und ρ_B (für System B). Wie hängen ρ_A und ρ_B miteinander zusammen, und wie lassen sie sich charakterisieren? Wir beginnen mit einem

Satz 3. *Jeder Zustand (Tensor) $|\Psi\rangle$ eines bipartiten Systems $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ kann zerlegt werden als*

$$|\Psi\rangle = \sum_n \lambda_n |\alpha_n\rangle \otimes |\beta_n\rangle, \quad \lambda_n \geq 0, \quad (7.2.30)$$

wobei $\{|\alpha\rangle\}$ ein VOS in \mathcal{H}_A und $\{|\beta\rangle\}$ ein VOS in \mathcal{H}_B ist.

Beweis: Zunächst für $\dim(\mathcal{H}_A) = \dim(\mathcal{H}_B) = N$ (endlichdimensional). Ein Tensor lässt sich immer schreiben als $|\Psi\rangle = \sum_{ab} c_{ab} |a\rangle \otimes |b\rangle$ mit $\{|a\rangle\}$ ein VOS in \mathcal{H}_A und $\{|b\rangle\}$ ein VOS in \mathcal{H}_B . Wir zerlegen die quadratische Matrix C (Elemente c_{ab}) mit der **Singulärwertzerlegung (singular value decomposition)** (s.u.),

$$C = UDV, \quad U, V \text{ unitär, } D = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N), \lambda_n \geq 0 \text{ diagonal.} \quad (7.2.31)$$

Man hat dann

$$|\alpha_n\rangle \equiv \sum_a U_{an} |a\rangle, \quad |\beta_n\rangle \equiv \sum_b V_{nb} |b\rangle \quad (7.2.32)$$

$$\rightsquigarrow |\Psi\rangle = \sum_{abn} U_{an} D_{nn} V_{nb} |a\rangle \otimes |b\rangle = \sum_n \lambda_n |\alpha_n\rangle \otimes |\beta_n\rangle, \quad (7.2.33)$$

wie behauptet. QED. Hier ist noch das

Satz 4. *Singulärwertzerlegung: Jede quadratische Matrix A lässt sich zerlegen als*

$$A = UDV, \quad U, V \text{ unitär, } D = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_N), \lambda_n \geq 0 \text{ diagonal.} \quad (7.2.34)$$

Die Diagonalelemente von D heissen die singulären Werte der Matrix A .

Bemerkung: diese Zerlegung ist allgemeiner als die Spektralzerlegung für hermitesche Matrizen H , $H = UDU^\dagger$ mit diagonalem (aber nicht unbedingt positivem) D und unitärem U und kann auch einfach auf rechteckige Matrizen erweitert werden. Literatur: NIELSEN/CHUANG.

Diskussion der Schmidt-Zerlegung:

- Man hat also statt der doppelten Summe $|\Psi\rangle = \sum_{ab} c_{ab} |a\rangle \otimes |b\rangle$ nur eine einfache Summe $|\Psi\rangle = \sum_n \lambda_n |\alpha_n\rangle \otimes |\beta_n\rangle$, $\lambda_n \geq 0$.
- Folgerung für die reduzierten Dichtematrizen ρ_A (für System A) und ρ_B (für System B):

$$\rho_A = \sum_n \lambda_n^2 |\alpha_n\rangle \langle \alpha_n|, \quad \rho_B = \sum_n \lambda_n^2 |\beta_n\rangle \langle \beta_n|, \quad (7.2.35)$$

d.h. die reduzierten Dichtematrizen in beiden Teilsystemen haben dieselben Eigenwerte λ_n^2 ! Die Kenntniss von ρ_A und ρ_B ist allerdings nicht ausreichend, um den Zustand $|\Psi\rangle$ zu rekonstruieren: die Information über die Phasen der $|\alpha_n\rangle$, $|\beta_n\rangle$ ist in ρ_A und ρ_B nicht enthalten!

- Für zwei verschiedene Ausgangszustände $|\Psi\rangle$ und $|\Psi'\rangle$ erhält man i.A. Schmidt-Zerlegungen mit verschiedenen VOS in \mathcal{H}_A und \mathcal{H}_B . Die VOS $\{|\alpha\rangle\}$ und $\{|\beta\rangle\}$ in der Schmidt-Zerlegung $|\Psi\rangle = \sum_n \lambda_n |\alpha_n\rangle \otimes |\beta_n\rangle$ hängen also ganz vom Ausgangszustand $|\Psi\rangle$ ab.
- Die von-Neumann-Entropie $S = -k_B \sum_n \lambda_n^2 \ln \lambda_n^2$ ist dieselbe für beide Zustände ρ_A und ρ_B .
- Für $\dim(\mathcal{H}_A) \neq \dim(\mathcal{H}_B)$ gibt es in genau der gleichen Weise eine Schmidt-Zerlegung, nur dass einige der λ_n dann Null sein können.
- Die Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte λ_n in der Schmidt-Zerlegung von $|\Psi\rangle$ heisst **Schmidt-Zahl** n_S . Für $n_S = 1$ ist der Zustand $|\Psi\rangle$ separabel, für $n_S > 1$ ist er verschränkt.

7.3 Dekohärenz

7.3.1 Einführung

Wir bezeichnen ein System in einem reinen Zustand $|\Psi\rangle \langle \Psi|$ als quantenmechanisch kohärent oder kurz kohärent. Es gibt Basisdarstellungen, z.B.

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad \text{kohärente Überlagerung (Superposition)} \quad (7.3.1)$$

nach einer VOS-Basis $|\alpha\rangle$. Ist in dieser Darstellung mehr als einer der Koeffizienten $c_\alpha \neq 0$, so hat man prinzipiell die Möglichkeit, *Interferenzterme* zu beobachten, beispielsweise bei Ortswellenfunktionen als

$$\begin{aligned}\Psi(x) &= c_0\Psi_0(x) + c_1\Psi_1(x) \\ \rightsquigarrow |\Psi(x)|^2 &= |c_0|^2|\Psi_0(x)|^2 + |c_1|^2|\Psi_1(x)|^2 + \underbrace{2\text{Re}(c_0c_1^*\Psi_0(x)\Psi_1^*(x))}_{\text{Interferenzterm}}.\end{aligned}\quad (7.3.2)$$

Beim Doppelspaltexperiment ist der Interferenzterm für das charakteristische Beugungsmuster verantwortlich. Als **Dekohärenz** bezeichnet man dann einen Prozess, durch den der Interferenzterm unwirksam gemacht wird und als Konsequenz das charakteristische Beugungsmuster verloren geht.

Dieser Prozess kann in der Quantenmechanik für allgemeine Situationen (nicht nur für das Doppelspaltexperiment) im Rahmen von *System-Bad-Theorien* systematisch und mikroskopisch beschrieben werden. Beispiele reichen von der Kernspin-Resonanz (NMR) über die Atom- und Molekülspektroskopie bis hin zu makroskopischen Überlagerungszuständen (‘Schrödingers Katze’). Dabei wird das Gesamtsystem (‘Universum’) in ein ‘System’ mit Hamiltonian \mathcal{H}_S und ein ‘Bad’ (Umgebung) mit Hamiltonian \mathcal{H}_{SB} aufgeteilt,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_{SB}, \quad (7.3.3)$$

die miteinander über eine Wechselwirkung \mathcal{H}_{SB} gekoppelt sind. Das Gesamtsystem wird dann z.B. durch einen reinen Zustand mit Ket $|\Psi\rangle$ beschrieben, der Zustand des Systems ist hingegen ein Gemisch, das durch einen reduzierten Dichteoperator $\rho_S(t)$ beschrieben wird. Dem Experimentator liegt dann nur die in $\rho_S(t)$ enthaltene Information und nicht die gesamte Information $|\Psi\rangle$ über das ‘Universum’ vor. Dieser *Informationsverlust* ist dann für das Auftreten von Dekohärenz verantwortlich. Wie schnell und wie stark der Interferenzverlust erfolgt, hängt vom Gesamtsystem \mathcal{H} und damit von sehr vielen Bedingungen ab.

Sei das Gesamtsystem im reinen Zustand $|\Psi\rangle$. Wir betrachten ein System mit nur zwei Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ sowie ein Bad mit N Zuständen $|b\rangle$ und zerlegen den Gesamtzustand wie in Eq. (7.2.7),

$$|\Psi\rangle = \sum_{b=1}^N (c_{0b}|0\rangle \otimes |b\rangle + c_{1b}|1\rangle \otimes |b\rangle) \quad (7.3.4)$$

$$\rightsquigarrow \rho_S \equiv \sum_{aa'=0,1} \sum_{b=1}^N c_{ab}^* c_{a'b} |a'\rangle \langle a| = \sum_{b=1}^N \begin{pmatrix} |c_{0b}|^2 & c_{0b}^* c_{1b} \\ c_{1b}^* c_{0b} & |c_{1b}|^2 \end{pmatrix} \quad (7.3.5)$$

Für eine erste, qualitative Diskussion machen nun eine weitere Annahme, nämlich über die Form der $c_{0b}(t)$, $c_{1b}(t)$ als Funktion der Zeit:

$$c_{0b}(t) = ce^{i\phi_b(t)}, \quad c_{1b}(t) = ce^{i\phi'_b(t)}, \quad c = \frac{1}{\sqrt{2N}} \quad (7.3.6)$$

$$\phi_b(0) = \phi'_b(0) = 0 \quad (7.3.7)$$

mit irgendwelchen *Phasen* $\phi_b^{(l)}(t)$, die vom Bad und der Wechselwirkung mit dem Bad bestimmt werden. Damit stimmt die Normierung,

$$\text{Tr}\rho_S(t) = \langle 0|\rho_S(t)|0\rangle + \langle 1|\rho_S(t)|1\rangle = \sum_{b=1}^N (|c_{0b}|^2 + |c_{1b}|^2) = 1, \quad (7.3.8)$$

und man hat

$$\rho_S(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & r(t) \\ r^*(t) & 1 \end{pmatrix}, \quad r(t) \equiv \frac{1}{N} \sum_{b=1}^N e^{-i(\phi_b(t) - \phi_b'(t))}. \quad (7.3.9)$$

Die Phasen $\phi_b(t)$ werden für jedes b unterschiedlich sein und sich im Laufe der Zeit t unterschiedlich schnell entwickeln. Selbst obwohl anfänglich bei $t = 0$ alle $\phi_b(0)$ und $\phi_b'(0)$ identisch Null sind, summiert man nach einer endlichen Zeit t im *Interferenzterm* $r(t)$ eine große Anzahl von Phasenfaktoren, die wild fluktuieren und sich für große N letztendlich effektiv wegmitteln,

$$r(t) \rightarrow 0, \quad \text{für große Zeiten } t. \quad (7.3.10)$$

Der Dichteoperator des Systems (in der $|0\rangle, |1\rangle$ -Basis) geht dadurch von einem reinen Zustand zur Zeit $t = 0$ mit Ket $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ zu einem völlig inkohärenten Gemisch mit maximaler Entropie über

$$\rho_S(0) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \rho_S(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{für große Zeiten } t. \quad (7.3.11)$$

Einen solchen Fall von System-Bad-Wechselwirkung, bei der sich nur die Außerdiagonal-Terme (Interferenzterme), aber nicht die Diagonalterme (Populationen) der Dichtematrix verändern, nennt man *reine Dephasierung* (engl. ‘dephasing’).

7.3.2 Mikroskopische Dekohärenz-Modelle

Aufgabe der Quantenmechanik ist es nun, über das obige phänomenologische Modell hinauszugehen und realistische Berechnungen zur Dephasierung vorzulegen.

7.4 *Messungen

Messungen sind in der Quantenmechanik durch das Projektions-Axiom und die ‘Reduktion des Wellenpakets’ axiomatisiert: Eine Observable \hat{A} habe ein vollständiges System von Eigenvektoren $|\alpha\rangle$ zum Eigenwert α . Ein System sei im Zustand $|\Psi\rangle$ mit der Fourier-Entwicklung

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle. \quad (7.4.1)$$

Das Postulat besagt, daß bei einer Messung von \hat{A} das Resultat einer der Eigenwerte α ist, der mit Wahrscheinlichkeit $|c_{\alpha}|^2$ eintritt, wobei sich der Zustand unmittelbar nach

der Messung in dem betreffenden Eigenzustand $|\alpha\rangle$ befindet ('Reduktion des Wellenpakets'). Bei einer zweiten, unmittelbar folgenden Messung ist das System bereits in dem Eigenzustand $|\alpha\rangle$. Das Ergebnis der zweiten Messung reproduziert dann das Ergebnis der ersten.

7.4.1 Verschiedene Arten von Messungen

Man möchte genauer verstehen, was bei einer Messung eigentlich passiert, und zwar auch aus ganz praktischen Gründen: Moderne Experimente erlauben z.B. das Beobachten einzelner Ionen oder das Zählen einzelner Elektronen oder Photonen. Insbesondere stellt sich z.B. die Frage, wie gut ein Messgerät prinzipiell eigentlich messen kann.

Man unterscheidet zwei Typen von Messungen:

- Messungen ohne Rückwirkung auf die zu messende Größe.
- Messungen mit Rückwirkung auf die zu messende Größe.

Wir definieren:

Definition Eine Rückwirkungs-freie Messung (QND-Messung, engl. **QND measurement, quantum non-demolition measurement**) einer Observablen \hat{A} hat eine Zeitentwicklung, bei der \hat{A} eine Konstante der Bewegung ist, d.h. bei der sich der Heisenberg-Operator $\hat{A}(t)$ zeitlich nicht ändert. Alle anderen Messungen heißen 'nicht-QND-Messungen' oder Messungen mit Rückwirkung.

Diese Definition geht von einer dynamischen Beschreibung des Messprozesses im Rahmen der Quantenmechanik mit Hilfe eines Gesamt-Hamiltonoperators \mathcal{H} aus, der die Zeitentwicklung der Messgröße $\hat{A}(t)$ bestimmt und den Messaufbau inclusive Messapparatur beschreibt. Es ist also

$$[\hat{A}, \mathcal{H}] = 0 \leftrightarrow \text{Messung von } \hat{A} \text{ ist QND.} \quad (7.4.2)$$

QND-Messungen sind wegen der fehlenden Rückwirkung auf das System häufig konzeptionell am einfachsten zu beschreiben. Sie entsprechen in der mikroskopischen Beschreibung oft einfachen, exakt lösbaren Dekohärenz-Modellen. Für weitere Literatur vgl. auch BREUER/PETRUCCIONE ('The Theory of Open Quantum Systems').

7.4.2 Modell für eine Messung

Wir wollen die Messung wie in Eq. (7.3.3) im Rahmen einer *System-Bad-Theorie* beschreiben, wobei das System mit dem Messgerät wechselwirkt. Die Wechselwirkung zwischen System und Messgerät legt die Art der Messung fest.

Wir betrachten hierfür ein einfaches Modell, definiert durch

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_{SM} \\ \mathcal{H}_S &= \frac{\omega_0}{2}\sigma_z, \quad \text{System: Spin-}\frac{1}{2}, \text{ Energiedifferenz } \omega_0\end{aligned}\quad (7.4.3)$$

$$\mathcal{H}_M = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad \text{Messgerät: harmonischer Oszillator} \quad (7.4.4)$$

$$\mathcal{H}_{SM} = g\sigma_z x, \quad \text{Wechselwirkung.} \quad (7.4.5)$$

(andere und genauere Modelle sind möglich). Falls σ_z gemessen wird, ist die Messung wegen $[\sigma_z, \mathcal{H}] = 0$ also QND. Falls σ_x gemessen wird, ist die Messung wegen $[\sigma_x, \mathcal{H}] \neq 0$ also nicht QND. Die Wechselwirkung \mathcal{H}_{SM} beschreibt eine *Verschiebung* des Oszillators um $+gx$, falls der Spin-Zustand $|\uparrow\rangle$ ist, und eine Verschiebung des Oszillators um $-gx$, falls der Spin-Zustand $|\downarrow\rangle$ ist, denn

$$\mathcal{H}_{SM}|\uparrow\rangle = +gx|\uparrow\rangle, \quad \mathcal{H}_{SM}|\downarrow\rangle = -gx|\downarrow\rangle. \quad (7.4.6)$$

Zur Zeit $t = 0$ sei das System im Spin-Zustand $|\uparrow\rangle$ und das Messgerät, d.h. der Oszillator, im Grundzustand $|n = 0\rangle$. Der Gesamtzustand (System und Messgerät) ist dann

$$|\Psi(0)\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |n = 0\rangle. \quad (7.4.7)$$

Wegen $\sigma_z|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle$ läßt die Zeitentwicklung den Spin stets im Zustand $|\uparrow\rangle$.

Wir betrachten zur Vereinfachung einen langsamen Messprozess, bei dem die Wechselwirkung $g(t)$ langsam *adiabatisch* hochgefahren wird, so daß

$$g(t = 0) = 0, \quad g(t \rightarrow \infty) = g > 0. \quad (7.4.8)$$

Dann ist der Hamiltonian $\mathcal{H} = \mathcal{H}(t)$ zeitabhängig, und die Schrödingergleichung lautet

$$\begin{aligned}i\partial_t|\Psi(t)\rangle &= \mathcal{H}|\Psi(t)\rangle \\ \rightsquigarrow i\partial_t\langle\uparrow|\Psi(t)\rangle &= \left(\frac{\omega_0}{2} + \mathcal{H}_M + g(t)x\right)\langle\uparrow|\Psi(t)\rangle,\end{aligned}\quad (7.4.9)$$

wobei $\langle\uparrow|\Psi(t)\rangle$ der Oszillator-Anteil ist (der Spin bleibt immer im Zustand $|\uparrow\rangle$). Der Grundzustand $|GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)}$ des Oszillator-Hamiltonians $\mathcal{H}(t = 0)$ wird in den Grundzustand $|GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=\infty)}$ des nach *links* (wegen $+g(t)x$) verschobenen Oszillator-Hamiltonians $\mathcal{H}(t = \infty)$ überführt (*adiabatisches Theorem*, dazu mehr in Lehrbüchern). Es gilt insgesamt

$$|\uparrow\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)} \rightarrow |\uparrow\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=\infty)} = |\uparrow\rangle \otimes |z = -g\rangle. \quad (7.4.10)$$

Der Endzustand des Oszillators ist dann also der *kohärente* Zustand $|z = -g\rangle$ in der Basis des unverschobenen Oszillators, vgl. Eq. (??). Entsprechend ist für einen Spin-Anfangszustand $|\downarrow\rangle$ die Schrödingergleichung

$$\begin{aligned}i\partial_t|\Psi(t)\rangle &= \mathcal{H}|\Psi(t)\rangle \\ \rightsquigarrow i\partial_t\langle\downarrow|\Psi(t)\rangle &= \left(-\frac{\omega_0}{2} + \mathcal{H}_M - g(t)x\right)\langle\downarrow|\Psi(t)\rangle,\end{aligned}\quad (7.4.11)$$

wobei jetzt $\downarrow |\Psi(t)\rangle$ der Oszillator-Anteil ist (der Spin bleibt immer im Zustand $|\downarrow\rangle$). Der Grundzustand $|GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)}$ des Oszillator-Hamiltonians $\mathcal{H}(t=0)$ wird wieder in den Grundzustand $|GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=\infty)}$ des jetzt nach *rechts* (wegen $-g(t)x$) verschobenen Oszillator-Hamiltonians $\mathcal{H}(t=\infty)$ überführt, d.h.

$$|\downarrow\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)} \rightarrow |\downarrow\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=\infty)} = |\downarrow\rangle \otimes |z = +g\rangle. \quad (7.4.12)$$

Die zwei Spinzustände des Systems sind somit mit den Endzuständen des ‘Messgerätes’ (Oszillator) korreliert. Diese Endzustände sind räumlich verschobene Wellenfunktionen, die bei hinreichend starker Verschiebung räumlich voneinander aufgelöst werden können. Solche Zustände nennt man auch **Zeigerzustände (pointer states)**.

7.4.3 Messung und Verschränkung

Interessant ist jetzt die *Messung einer Superposition*: Sei der Spin-Anfangszustand

$$|\Psi_0\rangle \equiv \alpha |\uparrow\rangle_z + \beta |\downarrow\rangle_z \quad (7.4.13)$$

mit Normierung $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Das Projektionspostulat, das ja keine Aussage über den Ablauf des Messprozesses macht, gibt Wahrscheinlichkeit $|\alpha|^2$ bzw. $|\beta|^2$ für spin-up bzw. spin-down.

Wir wenden auf den Spin-Anfangszustand $|\Psi_0\rangle$ unser adiabatisches Modell Eq. (7.4.3) an. Wegen der Linearität der Schrödingergleichung wird der Anfangszustand mit dieser Superposition dann folgendermaßen adiabatisch überführt:

$$(\alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle) \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} (\alpha |\uparrow\rangle \otimes |z = -g\rangle + \beta |\downarrow\rangle \otimes |z = g\rangle). \quad (7.4.14)$$

Hierbei ist N ein Normierungsfaktor, denn die kohärenten Zustände $|z = g\rangle$ und $|z = -g\rangle$ sind nicht orthogonal (AUFGABE). Zur Zeit $t = 0$, also bevor die Messung beginnt, ist der Zustand des Systems durch die reduzierte Dichtematrix

$$\begin{aligned} \rho_S &= \text{Tr}_{\text{osc}} |\Psi_0\rangle \otimes |GZ\rangle_{\mathcal{H}(t=0)} \langle\Psi_0| \otimes \langle GZ|_{\mathcal{H}(t=0)} = |\Psi_0\rangle \langle\Psi_0| \\ &= \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* \\ \alpha^*\beta & |\beta|^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.4.15)$$

(reiner Zustand).

Der Endzustand des Systems hingegen ist nun nicht mehr in Spin- und Oszillator-Anteil separabel: durch den Messprozess sind Spin- (System-) und Oszillator- (Messgerät-) Anteil miteinander *verschränkt* worden, der Zustand ist ein *verschränkter Zustand*, vgl. unsere Definition in Eq. (7.2.22). Die reduzierte Dichtematrix des Systems (Spin) erhalten wir aus

$$\begin{aligned} \rho_S^{\text{end}} &= \frac{1}{N} \text{Tr}_{\text{osc}} (\alpha |\uparrow\rangle \otimes |z = -g\rangle + \beta |\downarrow\rangle \otimes |z = g\rangle) (\alpha^* \langle\uparrow| \otimes \langle z = -g| + \beta^* \langle\downarrow| \otimes \langle z = g|) \\ &= \frac{1}{N} \alpha \alpha^* \langle z = -g|z = -g\rangle |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + \frac{1}{N} \beta \beta^* \langle z = g|z = g\rangle |\downarrow\rangle \langle\downarrow| \\ &+ \frac{1}{N} \alpha \beta^* \langle z = g|z = -g\rangle |\uparrow\rangle \langle\downarrow| + \frac{1}{N} \beta \alpha^* \langle z = -g|z = g\rangle |\downarrow\rangle \langle\uparrow|. \end{aligned} \quad (7.4.16)$$

Wenn g hinreichend groß ist, dann sind die *Überlapp-Matrixelemente* zwischen den nach links und nach rechts verschobenen Oszillator-Grundzuständen $|z = \pm g\rangle$ exponentiell klein und der Normierungsfaktor $N \approx 1$. Die reduzierte Dichtematrix geht also durch den Messprozess über von ρ_S in ρ_S^{end} ,

$$\rho_S = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* \\ \alpha^*\beta & |\beta|^2 \end{pmatrix} \rightarrow \rho_S^{\text{end}} \approx \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 \\ 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix} \quad (7.4.17)$$

in der Spin-Basis in z -Richtung. Die Dichtematrix des Systems nach der Messung wird also durch einen gemischten Zustand beschrieben, der auf der Diagonalen die Wahrscheinlichkeiten $|\alpha|^2$ bzw. $|\beta|^2$ enthält, spin-up bzw. spin-down zu finden. Die Fourierkoeffizienten des zu messenden Zustands $|\Psi_0\rangle$ erscheinen als Betragsquadrate auf den Diagonalen. Dieses Ergebnis ist also konsistent mit dem Projektionspostulat.

Weiterhin gilt für die Wahrscheinlichkeiten für spin-up in der z - und der x -Basis (Spezialfall $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$).

$$w_{\uparrow,z}(\rho_S) = \frac{1}{2} \rightarrow w_{\uparrow,z}(\rho_S^{\text{end}}) = \frac{1}{2}, \quad (7.4.18)$$

wie es sein sollte, denn es handelt sich ja um eine QND-Messung von σ_z . Dahingegen ist

$$w_{\uparrow,x}(\rho_S) = 1 \rightarrow w_{\uparrow,x}(\rho_S^{\text{end}}) = \frac{1}{2}, \quad (7.4.19)$$

d.h. der Wert der Observablen σ_x (spin-up in x -Richtung mit Wahrscheinlichkeit eins) wird durch die Messung zerstört (spin-up und down in x -Richtung werden gleichwahrscheinlich): Die Messung ist nicht QND bezüglich σ_x .

7.4.4 Information und Kollaps

Die Dichtematrix ρ_S gibt die Wahrscheinlichkeiten für die zwei Möglichen Messwerte an und beschreibt den Zustand des Spins *vor* dem Ablesen der Messwerte, die man dann ja noch nicht kennt: Deshalb hat man ein Gemisch.

Sobald man das Messgerät abgelesen hat, weiss man, ob der Oszillator nach rechts bzw. links verschoben ist und hat damit den Spinzustand: entweder spin-up oder spin-down. Das ist natürlich analog zur Stern-Gerlach-Apparatur. Nach der Messung ist der Spin also in einem der beiden *reinen* Zustände $|\uparrow\rangle\langle\uparrow|$ oder $|\downarrow\rangle\langle\downarrow|$. Es gilt also

$$\rho_S = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 \\ 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix}, \quad \text{vor dem Ablesen} \quad (7.4.20)$$

$$\rho_S^c = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{nach dem Ablesen.} \quad (7.4.21)$$

Der Zustand ρ_S^c nach dem Ablesen ist *konditioniert* durch die Information, die man durch das Ablesen erhält. Der ‘Kollaps’ des Wellenpakets, der sich durch den Übergang $\rho_S \rightarrow \rho_S^c$ ausdrückt, ist hiermit also letztlich in den Akt des ‘Ablesens’ verschoben worden. Man

hat das zentrale ‘Dilemma’ der QM, d.h. die Frage, wo und wie der Kollaps passiert (‘im Gehirn des Beobachters’?), durch die Dichte-Matrix und Messtheorie-Maschinerie soweit also auch nicht besser in den Griff bekommen. REBHAN benutzt den Begriff ‘erste Reduktion’ (ρ_S) und ‘zweite Reduktion’ (ρ_S^c), um die beiden Fälle in Eq. (7.4.20) voneinander abzugrenzen.

Die konditionierte Dichtematrix ρ_S^c , Eq. (7.4.20), kann man jetzt z.B. verwenden, um eine erneute Messung von σ_z durchzuführen: dabei wird sich nichts mehr am Messergebnis ändern, denn wegen der speziellen Wahl unseres QND- Messaufbaus bleibt ein Spin, der einmal im reinen Zustand $|\uparrow, \mathbf{e}_z\rangle$ ist, für immer in diesem Zustand (entsprechend für $|\downarrow, \mathbf{e}_z\rangle$). Die Messung ändert nichts mehr am Zustand.

Anders ist das mit einem Spin im Zustand $|\uparrow, \mathbf{e}_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \mathbf{e}_z\rangle + |\downarrow, \mathbf{e}_z\rangle)$, d.h. ein Spin-up in x -Richtung, der unserem Anfangszustand in Eq. (7.4.14) mit $\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$ entspricht: wie wir gesehen haben, geht dieser Zustand durch die Messung in das Gemisch ρ_S über: die Messung ändert den Zustand drastisch. In beiden Fällen handelt es sich um eine QND-Messung, aber je nach ‘hineingestecktem’ Anfangszustand beeinflusst die Messung diesen Zustand oder nicht. Die QND-*Observable* σ_z hingegen ändert sich nicht durch die Messung, es gilt z.B. für den Erwartungswert

$$\langle \sigma_z \rangle_t = \text{const}, \quad \text{für alle Zeiten } t. \quad (7.4.22)$$

Wenn wir statt σ_z nun σ_x messen, handelt es sich nicht mehr um eine QND Messung wegen $[\mathcal{H}, \sigma_x] \neq 0$. Für den Anfangszustand $|\uparrow, \mathbf{e}_x\rangle$ gilt z.B. $\langle \sigma_x \rangle_{t=0} = 1$, wohingegen $\langle \sigma_x \rangle_{t=\infty} = 0$.

7.5 *Verschränkung

Wir diskutieren im Folgenden eine der erstaunlichsten Folgerungen aus der Quantentheorie: das Auftreten von Korrelationen zwischen Messergebnissen bei Messungen, die mit verschränkten Zuständen durchgeführt werden. Diese Korrelationen sind nicht-lokal und treten z.B. auch für Beobachter auf, die Lichtjahre weit voneinander entfernt sind. Sie sind rein quantenmechanischer Natur und können in einer klassischen Theorie nicht erklärt werden.

7.5.1 Korrelationen in Spin-Singlett-Zuständen

(Literatur: J. J. SAKURAI “Modern Quantum Mechanics”, Benjamin 1985). Wir gehen von zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Zuständen aus, die auf zwei Teilchen A und B lokalisiert sind. Bei den Teilchen kann es sich z.B. um Elektronen handeln, die zunächst zusammengeführt werden. Wir interessieren uns im Folgenden nur für den Spinanteil der gesamten Wellenfunktion der zwei Teilchen. Die beiden Spins sollen z.B. in einem Singlett-Zustand

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \hat{z}\rangle_A \otimes |\downarrow, \hat{z}\rangle_B - |\downarrow, \hat{z}\rangle_A \otimes |\uparrow, \hat{z}\rangle_B) \quad (7.5.1)$$

(Vorlesung Atom- und Molekülphysik) präpariert werden. Die Teilchen (Elektronen) A und B werden jetzt getrennt, dabei sollen die Spinfreiheitsgrade vollständig unverändert

bleiben. Diese Art von Präparation ist i.a. nicht ganz einfach, aber prinzipiell möglich. Anstelle des Spin-Freiheitsgrades der Elektronen kann man auch den *Polarisations-Freiheitsgrad von Photonen* benutzen: mit Photonen sind in der Tat auch die ersten Experimente zum Nachweis der Verschränkung durchgeführt worden (A. Aspect). Statt des Freiheitsgrades ‘Spin’ hat man dann gewissermassen einen ‘Pseudo-Spin’, der aber nach wie vor in einem zweidimensionalen Hilbertraum beschrieben werden kann. Wir wollen im Folgenden der Anschaulichkeit halber mit ‘richtigen’ Spins weitermachen, die wir z.B. mit einer Stern-Gerlach-Apparatur messen können.

Zwei Beobachter A (Alice) und B (Bob) sollen nun jeweils ihr Teilchen A und B mit sich nehmen und sich dann weit voneinander entfernen. Die räumliche Wellenfunktionen der Teilchen entfernen sich dann natürlich ebenso voneinander. Der Spinanteil hingegen lebt ja in seinem eigenen Spin-Hilbertraum,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \quad (7.5.2)$$

und wird durch die räumliche Trennung der beiden Teilchen nicht beeinflusst.

Die beiden Spins sind miteinander verschränkt: die Bobs und Alices reduzierte Dichtematrizen sind gemischte Zustände, wir können leicht nachrechnen, dass

$$\rho_B = \text{Tr}_A |S\rangle\langle S| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_B, \quad \rho_A = \text{Tr}_B |S\rangle\langle S| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_A, \quad (7.5.3)$$

d.h. jeder der beiden hat für seinen Spin einen maximal gemischten Zustand vorliegen. Wir wissen bereits, dass z.B. Bob bei einer Messung mit einer Stern-Gerlach-Apparatur mit gleicher Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ spin-up und spin-down findet, und zwar für beliebige Richtung \mathbf{n} der Apparatur - keine Spin-Richtung ist ausgezeichnet. Wir nehmen jetzt an, dass A und B viele Exemplare gleichartig präparierter Spins vorliegen haben. Dann findet Bob z.B. bei jeder Messung stets eine zufällige Folge von spin-ups oder spin-downs, und das unabhängig von der Richtung \mathbf{n} . Dennoch sind die Messergebnisse, die Bob findet, *nicht* unabhängig von dem, was Alice mit ihren Spins tut. Dazu betrachten wir folgende Messung:

- A misst ihren Spin in \hat{z} -Richtung. Der Gesamtzustand Eq. (7.5.1), der ja eine Superposition von zwei Anteilen ist, muss dann kollabieren (‘Reduktion des Wellenpakets’). Findet A z.B. spin-up $|\uparrow, \hat{z}\rangle_A$, so wird der Spin-Zustand Eq. (7.5.1) auf den Anteil mit ‘spin-up’ für Alice projiziert, d.h.

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \hat{z}\rangle_A \otimes |\downarrow, \hat{z}\rangle_B - |\downarrow, \hat{z}\rangle_A \otimes |\uparrow, \hat{z}\rangle_B) \rightarrow |\uparrow, \hat{z}\rangle_A \otimes |\downarrow, \hat{z}\rangle_B, \quad (7.5.4)$$

und damit ist der Gesamtzustand separiert und Bobs Spin-Anteil festgelegt, d.h. Bob muss bei Messung in \hat{z} -Richtung $|\downarrow, \hat{z}\rangle_B$ messen. Natürlich läßt sich nicht voraussagen, ob Alice spin-up oder down messen wird. Wir wissen aber, daß Bob immer ‘das Gegenteil’ von Alices Ergebnis finden wird.

Bis hierher ist das noch nicht besonders aufregend, denn es geht noch nicht über die klassische Physik hinaus: wir vergleichen hierzu mit einem einfachen klassisches Experiment, analog zu dem quantenmechanischen oben, bei dem sich eine weisse ('spin up') und eine schwarze ('spin down') Kugel zunächst in einem gemeinsamen Kasten befinden und dann 'ohne hinzusehen' in Einzelkästen getrennt von A und B weggeschleppt werden: wenn A ihren Kasten öffnet, weiss sie, was B hat und umgekehrt!

Das Interessante an dem *quantenmechanischen* Fall mit dem Zustand Eq. (7.5.1) ist nun aber, daß Alice und Bob eine beliebige, für beide gleiche Richtung \mathbf{n} festlegen können und dann genau das Gleiche passiert: A findet immer das Gegenteil von dem, was B misst. Mathematisch sieht man das an der Darstellung

$$\begin{aligned} |\uparrow, \hat{n}\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow, \hat{z}\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow, \hat{z}\rangle \\ |\downarrow, \hat{n}\rangle &= -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow, \hat{z}\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow, \hat{z}\rangle. \end{aligned} \quad (7.5.5)$$

Aus dieser Darstellung folgt nämlich

$$\begin{aligned} &|\uparrow, \hat{n}\rangle |\downarrow, \hat{n}\rangle - |\downarrow, \hat{n}\rangle |\uparrow, \hat{n}\rangle = \\ &(\cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow\rangle)(-\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow\rangle) \\ &- (-\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow\rangle)(\cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow\rangle) \\ &= (\cos^2 \frac{\theta}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2}) |\uparrow\rangle |\downarrow\rangle - (\cos^2 \frac{\theta}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2}) |\downarrow\rangle |\uparrow\rangle \\ &= |\uparrow\rangle_z |\downarrow\rangle_z - |\downarrow\rangle_z |\uparrow\rangle_z, \end{aligned} \quad (7.5.6)$$

d.h. der Zustand Eq. (7.5.1) hat in jeder Basis bzgl. einer festgelegten Richtung \mathbf{n} die gleiche Form, er ist isotrop im Raum der Spins. Im Beispiel der zwei klassischen Kugeln hieße das, daß man nicht nur ein 'Farbpaar' weiss-schwarz, sondern beliebig viele 'gegenteilige Farbpaare' bekäme, je nach Messrichtung.

Messen beide Beobachter nun andererseits in *verschiedenen* Richtungen, so kann man z.B. folgendes bekommen:

- A misst ihren Spin in \hat{z} -Richtung. Bob misst in \hat{x} -Richtung und bekommt up oder down mit je Wahrscheinlichkeit 1/2, völlig unabhängig von A's Resultat. Denn die Zustände $|\uparrow, \hat{z}\rangle_B, |\downarrow, \hat{z}\rangle_B$ haben ja, geschrieben in der x -Basis, jeweils die gleichen Amplituden für spin-up und down in x -Richtung.

Zusammenfassend finden wir also, daß Bobs Messergebnisse davon abhängen, *wie* und ob Alice misst. Die Resultate von Bobs und Alices Messungen sind jeweils eine zufällige Folge von ups oder downs: in beiden Fällen werden die Resultate der Messungen durch die jeweilige reduzierte Dichtematrix $\rho_{A/B}$ bestimmt, die ja keinerlei Präferenz für up oder down oder für eine bestimmte Richtung aufweist. Wenn Alice gemessen hat, ist die reduzierte Dichtematrix für Bob das gleiche $\rho_A = \frac{1}{2}\hat{1}$, denn er kennt ja Alices Messergebnis nicht und weiss nur, daß beide Ergebnisse die gleiche Wahrscheinlichkeit

$\frac{1}{2}$ haben. Wenn A und B 10000 Exemplare vom Spinzustand $|S\rangle$ haben, wird B bei seinen Messungen (egal in welche Richtung) also immer nur eine zufällige Folge von up oder down finden, und A genauso. Erst wenn sich die beiden zusammensetzen und ihre Messergebnisse vergleichen, werden sie Korrelationen zwischen ihren Messwerten finden.

Das Unbehagen an diesem Phänomen liegt jetzt an Folgendem: Es läßt sich zwar keine Information (schon gar nicht mit Überlichtgeschwindigkeit) durch diese Messungen (und die damit verbundenen Kollapse der Gesamtwellenfunktion) übertragen. Die Messergebnisse in jedem einzelnen der beiden Systeme sind ja immer nur eine Folge zufälliger Werte. Der Kollaps der Gesamtwellenfunktion allerdings geschieht instantan, und damit wird durch die Geschehnisse (Messungen) im System A instantan festgelegt, was in B passiert! Alice kollabiert durch ihre Messung den Gesamtzustand des Spins und präpariert damit den Zustand in Bobs System, obwohl beide so weit voneinander räumlich entfernt sein können, dass sie sich *raumartig voneinander getrennt* befinden.

Obwohl sich hieraus also *kein* Widerspruch zur Relativitätstheorie ergibt, war z.B. Albert Einstein war mit dieser Tatsache unzufrieden und forderte

Definition “Einstein-Lokalität”: Für ein EPR-Paar sollte die ‘gesamte Physik’ in B nur lokal durch den Spin B gegeben sein und z.B nicht davon abhängen, was in A passiert (z.B. davon, was und ob A misst). Eine vollständige Beschreibung der Physik in B sollte ergeben, dass der Spin B nicht mehr mit Spin A korreliert ist.

Nach diesem Kriterium ist die Quantenmechanik eine unvollständige Beschreibung der Natur.

Definition Ein Paar zweier verschränkter Spins wie in Eq. (7.5.1) heisst **Einstein-Podolsky-Rosen (EPR)-Paar** (benannt nach einer berühmten Veröffentlichung hierzu).²

Versteckte-Variablen-Theorien versuchen, hier einen Ausweg zu finden:

Definition “Versteckte-Variablen-Theorie für Spin”: Ein Spin \uparrow in \hat{n} -Richtung wird in Wirklichkeit durch einen Zustand $|\uparrow, \hat{n}, \{\lambda\}\rangle$ beschrieben, wobei $\{\lambda\}$ uns noch unbekannt Parameter sind. Wäre $\{\lambda\}$ bekannt, so wären alle Messwerte des Spins deterministisch. Weil $\{\lambda\}$ unbekannt ist, erhalten wir in der QM zufällige Messwerte.

Es gibt jetzt allerdings Ungleichungen, mit denen Versteckte-Variablen-Theorien experimentell getestet werden können (Bellsche Ungleichungen).

7.5.2 Bellsche Ungleichungen

Wir diskutieren hier eine Variante für unser Spin-Singlett $|S\rangle$: Alice misst ihren Spin in \hat{n} -Richtung. Erhält sie $|\downarrow, \hat{n}\rangle_A$, so ist Bobs Spin im Zustand $|\uparrow, \hat{n}\rangle_B$, wobei

$$|\uparrow, \hat{n}\rangle_B = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix} = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} |\uparrow, \hat{z}\rangle_B + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} |\downarrow, \hat{z}\rangle_B \quad (7.5.7)$$

² Phys. Rev. **47**, 777 (1935).

TABLE 3.2. Spin-component Matching in the Alternative Theories

Population	Particle 1	Particle 2
N_1	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$
N_2	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}-)$	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}+)$
N_3	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}+)$	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}-)$
N_4	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$
N_5	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$
N_6	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}-)$	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}+)$
N_7	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}+)$	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}-)$
N_8	$(\hat{\mathbf{a}}-, \hat{\mathbf{b}}-, \hat{\mathbf{c}}-)$	$(\hat{\mathbf{a}}+, \hat{\mathbf{b}}+, \hat{\mathbf{c}}+)$

Fig. 7.1: (Aus Sakurai, 'Modern Quantum Mechanics')

vgl. Gl.(??). Misst Bob seinen Spin in \hat{z} -Richtung, so findet er up mit Wahrscheinlichkeit $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ und down mit Wahrscheinlichkeit $\sin^2 \frac{\theta}{2}$, es gilt also

$$W(\downarrow_A, \downarrow_B) = W(\uparrow_A, \uparrow_B) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (7.5.8)$$

$$W(\downarrow_A, \uparrow_B) = W(\uparrow_A, \downarrow_B) = \frac{1}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad (7.5.9)$$

wobei der Faktor $1/2$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass Alice up (bzw. down) misst.

Wie wären die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten in einer Versteckte-Variablen-Theorie? Alice und Bob mögen ihren Spin in insgesamt einer der drei Richtungen \hat{a} , \hat{b} , \hat{c} messen. Versteckte Variablen legen fest, ob dabei + (Spin up) oder - (Spin down) herauskommt. Die Variablen sind unbekannt, man kann aber eine Einteilung in 8 Zustände vornehmen. In jedem dieser 8 Zustände ist das Messergebnis festgelegt, wir wissen aber nicht, welchen der 8 wir messen (siehe Figur). Hier treten 8 relative Häufigkeiten

$$p_i \equiv \frac{N_i}{\sum_{i=1}^8 N_i}, \quad 0 \leq p_i \leq 1, \quad i = 1, \dots, 8. \quad (7.5.10)$$

auf. Wenn das Gesamtsystem z.B. im Zustand 3 ist, erhält Alice (particle 1) bei Messung in einer von ihr gewählten Richtung immer einen Wert (z.B. + für \hat{a}), der unabhängig davon ist, was Bob macht.

Wir können jetzt Wahrscheinlichkeiten $P(\hat{a}+; \hat{b}+)$ etc. angeben, z.B.

$$P(\hat{a}+; \hat{b}+) = p_3 + p_4 \quad (7.5.11)$$

durch Nachschauen in der Tabelle. Entsprechend

$$P(\hat{a}+; \hat{c}+) = p_2 + p_4, \quad P(\hat{c}+; \hat{b}+) = p_3 + p_7. \quad (7.5.12)$$

Wegen $p_i \geq 0$ gilt trivialerweise $p_3 + p_4 \leq p_3 + p_4 + p_2 + p_7$ oder

$$P(\hat{a}+; \hat{b}+) \leq P(\hat{a}+; \hat{c}+) + P(\hat{c}+; \hat{b}+). \quad (7.5.13)$$

Das ist bereits eine Form der Bellschen Ungleichungen. Wir vergleichen nun mit der quantenmechanischen Vorhersage: $P(\hat{a}+; \hat{b}+)$ entspricht $W(\uparrow \hat{a}+; \uparrow \hat{b}+) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta_{ab}}{2}$, wobei θ_{ab} der Winkel zwischen \hat{a} und \hat{b} ist. Wir zeigen nun: die quantenmechanischen (gemeinsamen) Wahrscheinlichkeiten $W(\uparrow \hat{a}+; \uparrow \hat{b}+)$ verletzen die Bellschen Ungleichungen, GL. (7.5.13). Es reicht, das mit einer bestimmten Wahl der Achsen \hat{a} , \hat{b} , \hat{c} zu zeigen: \hat{c} symmetrisch zwischen \hat{a} und \hat{b} ,

$$\theta = \theta_{ac} = \theta_{cb}, \quad \theta_{ab} = 2\theta. \quad (7.5.14)$$

Mit $P = W$ hätte man

$$\begin{aligned} W(\uparrow \hat{a}+; \uparrow \hat{b}+) &\leq W(\uparrow \hat{a}+; \uparrow \hat{c}+) + W(\uparrow \hat{c}+; \uparrow \hat{b}+) \\ \Leftrightarrow \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta_{ab}}{2} &\leq \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta_{ac}}{2} + \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta_{cb}}{2} \\ \Leftrightarrow \sin^2 \theta &\leq 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad \text{Widerspruch} \end{aligned} \quad (7.5.15)$$

Widerspruch z.B. für $\theta = \frac{\pi}{3}$,

$$\begin{aligned} \theta = \frac{\pi}{3} &\rightsquigarrow \sin \theta = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad \sin^2 \theta = \frac{3}{4} \\ &\rightsquigarrow \sin \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}, \quad 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (7.5.16)$$

Daraus folgt, dass die Quantenmechanik nicht mit den Bellschen Ungleichungen vereinbar ist. Die Bellschen Ungleichungen können andererseits experimentell überprüft werden; bisher fand man stets eine Verletzung der Bellschen Ungleichungen (erste Experimente mit Photonen: A. Aspect, 80er Jahre), also keinen Widerspruch zur Quantenmechanik.

Es erscheint erstaunlich, dass sich so tiefe Fragen wie Lokalität, versteckte Variablen, Verschränkung etc. auf eine so triviale mathematische Ungleichung wie Eq. (7.5.16) kondensieren lassen - das zeigt aber eben auch den Erfolg der naturwissenschaftlichen Vorgehensweise³. Weitere Literatur: NIELSEN/CHUANG. Zur BOHMSCHEN Quantenmechanik siehe weiter unten.

Weitere Anwendungen wie Teleportation etc.: Seminarvorträge bzw. NIELSEN/CHUANG oder andere Lehrbücher.

³ vgl. hierzu auch den Artikel von R. P. Feynman, 'Simulating Physics with Computers', Int. J. Theor. Phys. **21**, 467 (1982).

8. WECHSELWIRKENDE SYSTEME

8.1 Ising-Modell

Einfachstes Modell für Magnetismus: N Freiheitsgrade (Spins) $\sigma_i = \pm 1$ auf den Plätzen i eines d -dimensionalen Gitters, wobei $\sigma_i = \pm 1$ den Eigenwerten der z -Komponente des Spin-1/2-Operators entspricht. Die Spins wechselwirken miteinander über eine **Austauschwechselwirkung** J_{ij} und mit einem Magnetfeld h_i am Platz i . Der Hamiltonian ist definiert als

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - g \mu_B \sum_i h_i \sigma_i, \quad J_{ij} = J_{ji}. \quad (8.1.1)$$

Im folgenden setzen wir das Produkt aus g (Lande-Faktor) und μ_B (Bohr-Magneton) der Einfachheit halber gleich eins. Weiteres zur MOTIVATION dieses Hamiltonians

- Einfachstes Modell für Ferromagnetismus oder Antiferromagnetismus.
- Theoretische Beschreibung von Phasenübergängen.

s. a. Lehrbücher.

Die kanonische Zustandssumme des Isingmodells

$$e^{-\beta F} = Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{-\beta H} \quad (8.1.2)$$

lässt sich bis auf wenige Ausnahmen nicht exakt berechnen. Man beginnt am besten mit Näherungsmethoden.

8.1.1 Mean-Field-Methode: Weiss'sche Molekularfeld-Näherung

Für $J_{ij} = 0$ hat man nichtwechselwirkende Spins und das Modell ist exakt lösbar. Für $J_{ij} \neq 0$ nehmen wir jetzt an, dass wir den Effekt der Spin-Spin-Wechselwirkungen durch ein **effektives Magnetfeld** h_i^{eff} beschreiben können: Man schreibt den Hamiltonian

zunächst exakt um als

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (\delta\sigma_i + \langle\sigma_i\rangle) (\delta\sigma_j + \langle\sigma_j\rangle) - \sum_i h_i \sigma_i, \quad \delta\sigma_i \equiv \sigma_i - \langle\sigma_i\rangle \quad (8.1.3)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (\delta\sigma_i \delta\sigma_j + \delta\sigma_j \langle\sigma_i\rangle + \delta\sigma_i \langle\sigma_j\rangle + \langle\sigma_i\rangle \langle\sigma_j\rangle) - \sum_i h_i \sigma_i \quad (8.1.4)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (\delta\sigma_i \delta\sigma_j + \sigma_j \langle\sigma_i\rangle + \sigma_i \langle\sigma_j\rangle - \langle\sigma_i\rangle \langle\sigma_j\rangle) - \sum_i h_i \sigma_i \quad (8.1.5)$$

$$\equiv H^{\text{MF}} - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \delta\sigma_i \delta\sigma_j \quad (8.1.6)$$

$$H^{\text{MF}} = -\sum_i h_i^{\text{eff}} \sigma_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \langle\sigma_i\rangle \langle\sigma_j\rangle, \quad h_i^{\text{eff}} \equiv h_i + \sum_j J_{ij} \langle\sigma_j\rangle. \quad (8.1.7)$$

Das ist zunächst nichts weiter als eine exakte Umschreibung des Hamiltonians, wobei $m_i \equiv \langle\sigma_i\rangle$ Mittelwerte bezüglich einer noch nicht definierten Verteilung sind. Sind nun die Fluktuationsterme, $\delta\sigma_i \delta\sigma_j$, ‘klein’, so liegt es nahe, den vollen Hamiltonian H durch den **Mean-Field-Hamiltonian** H^{MF} zu ersetzen. Entsprechend werden dann die Mittelwerte $\langle\sigma_i\rangle$ mit der kanonischen Verteilung bezüglich dieses neuen Mean-Field-Hamiltonians berechnet, d.h.

$$\langle\sigma_j\rangle \equiv \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \sigma_j e^{-\beta H^{\text{MF}}}. \quad (8.1.8)$$

Im Vergleich zum exakten Hamiltonian fehlen im Mean-Field-Hamiltonian also die **Fluktuationsterme**

$$\delta\sigma_i \delta\sigma_j. \quad (8.1.9)$$

Der Term $\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \langle\sigma_i\rangle \langle\sigma_j\rangle$ in H^{MF} ist eine Konstante und geht deshalb in die Dichtematrix selbst nicht ein. Er beschreibt eine Verschiebung der Grundzustandsenergie.

Der Mean-Field-Hamiltonian beschreibt dann unabhängige Spins, wobei sich jeder Spin in einem effektiven, durch die anderen Spins erzeugten Magnetfeld h_i^{eff} befindet, das selbst wieder von den Mittelwerten $\langle\sigma_j\rangle$ abhängt und deshalb **selbstkonsistent** ausgerechnet werden muss.

Wir nehmen jetzt ein homogenes äusseres Magnetfeld und eine homogene Magnetisierung an,

$$h_i = h, \quad \langle\sigma_j\rangle = m, \quad \text{unabhängig vom Gitterplatz } i. \quad (8.1.10)$$

Dann kann alles einfach gelöst werden:

$$m = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \sigma_1 e^{-\beta H^{\text{MF}}} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \sigma_1 e^{\beta \sum_i h_i^{\text{eff}} \sigma_i} \quad (8.1.11)$$

$$= \frac{\sum_{\sigma_1=\pm 1} \sigma_1 e^{\beta h^{\text{eff}} \sigma_1}}{\sum_{\sigma_1=\pm 1} e^{\beta h^{\text{eff}} \sigma_1}} = \frac{\sinh \beta h^{\text{eff}}}{\cosh \beta h^{\text{eff}}} = \tanh \left[\beta \left(h + \sum_j J_{1j} m \right) \right]. \quad (8.1.12)$$

Die Magnetisierung $\langle \sigma_j \rangle = m$ folgt also aus

$$m = \tanh[\beta(h + \mathcal{J}m)], \quad \text{Selbstkonsistenzgleichung} \quad (8.1.13)$$

$$\mathcal{J} \equiv \sum_j J_{1j}. \quad (8.1.14)$$

Die Selbstkonsistenzgleichung kann graphisch oder numerisch gelöst werden (s.u.), womit z.B. die Bedingungen für die Existenz eines Phasenübergang und die kritische Temperatur im Rahmen dieser **Mean-Field-Näherung** einfach hergeleitet werden können.

8.1.2 Mean-Field-Methode: Diskussion der Selbstkonsistenzgleichung

Zunächst hat man für \mathcal{J} , d.h. keine Spin-Spin-Wechselwirkungen,

$$m = \tanh[\beta h], \quad \text{Paramagnet}, \quad (8.1.15)$$

d.h. die Spins sind unabhängig. Dieses Ergebnis bekommt man natürlich auch sofort aus

$$e^{-F_{\text{free}}} = Z_{\text{free}} = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{\beta \sum_i h_i \sigma_i} \quad (8.1.16)$$

$$= \prod_{i=1}^N 2 \cosh \beta h_i \rightsquigarrow m_i = -\frac{\partial F}{\partial h_i} = \tanh \beta h_i \quad (8.1.17)$$

und unter Beachtung von $h_i = h$ für den homogenen Fall. Ohne Magnetfeld, d.h. für $h = 0$, ist die Magnetisierung also Null.

Das Bemerkenswerte an der Mean-Field-Lösung $m = \tanh[\beta(h + \mathcal{J}m)]$ für $\mathcal{J} \neq 0$ ist nun, dass es selbst für Magnetfeld $h = 0$ eine endliche, **spontane Magnetisierung** geben kann: Die Gleichung

$$m = \tanh(\beta \mathcal{J}m), \quad \mathcal{J} \equiv \sum_j J_{1j} \quad (8.1.18)$$

hat unterhalb einer kritischen Temperatur T_c Lösungen mit $m \neq 0$, nämlich genau eine positive und eine negative (SKIZZE). Hierbei bestimmt sich T_c aus der Steigung $\beta \mathcal{J}$ des \tanh am Ursprung: ist diese grösser als 1, so gibt es drei Schnittpunkte des \tanh mit der Geraden $y = m$, ist sie kleiner als 1, so gibt es nur die 'triviale' paramagnetische Lösung $m = 0$, d.h. wir finden

$$k_B T_c = \mathcal{J} = \sum_j J_{1j}, \quad \text{kritische Temperatur.} \quad (8.1.19)$$

Die Mean-Field-Methode sagt also einen **Phasenübergang zweiter Ordnung** von einer paramagnetischen Phase mit $m = 0$ für $h = 0$ ($T > T_c$) zu einer ferromagnetischen Phase $m \neq 0$ für $h = 0$ ($T < T_c$) voraus. Für $T < T_c$ sind zwei endliche Magnetisierungen möglich (positiv oder negativ). Man interpretiert das so, dass nur eine (positiv oder

negativ) spontan vom System angenommen wird, abhängig z.B. von kleinen Magnetisierungs‘keimen’, um die sich dann die Gesamtmagnetisierung aufbaut. Die ursprüngliche Symmetrie des Modells bezüglich Vertauschung von Spin \uparrow und \downarrow ist also für $T < T_c$ verlorengegangen: man spricht von **spontaner Symmetriebrechung**, die charakteristisch für das Auftreten eines Phasenübergangs ist. Im Fall des Ising-Modells bezieht sich diese Symmetriebrechung mathematisch gesprochen also auf die Symmetriegruppe Z_2 .

Wir können nun die zugehörigen kritischen Exponenten berechnen: wir schreiben die *Zustandsgleichung* unseres magnetischen Systems als (Additionstheorem für tanh)

$$\begin{aligned} m &= \tanh[\beta(h + \mathcal{J}m)] = \tanh[\beta h + \tau m], \quad \tau \equiv T_c/T \quad (8.1.20) \\ &= \frac{\tanh \beta h + \tanh m\tau}{1 + (\tanh \beta h)(\tanh m\tau)} \rightsquigarrow \tanh \beta h = \frac{m - \tanh m\tau}{1 - m \tanh m\tau} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightsquigarrow \beta h + O(h^3) &= \left(m(1 - \tau) - \frac{1}{3}m^3\tau^3 + \dots \right) \left(1 + m(m\tau - \frac{1}{3}m^3\tau^3 + \dots) \right) \\ &= m(1 - \tau) + m^3 \left(\tau - \tau^2 + \frac{1}{3}\tau^3 + \dots \right) + \dots \quad (8.1.21) \end{aligned}$$

Erinnerung an die kritischen Exponenten, Kap. 4.5.2: Mit $\varepsilon \equiv T/T_c - 1 = \tau^{-1} - 1$,

$$m(T, h \rightarrow 0) \propto (-\varepsilon)^\beta, \quad \text{Ordnungs-Parameter} \quad (8.1.22)$$

$$\chi_T \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\gamma'} & T < T_c \\ \varepsilon^{-\gamma} & T > T_c \end{cases} \quad (8.1.23)$$

$$C_h(h = 0) \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\alpha'} & T < T_c \\ \varepsilon^{-\alpha} & T > T_c \end{cases} \quad (8.1.24)$$

$$h \propto m^\delta \quad T = T_c \quad (8.1.25)$$

8.1.2.1 Exponent δ (kritische Isotherme)

Wir setzen $\tau = 1$ und finden

$$h \sim m^3 \rightsquigarrow \delta = 3. \quad (8.1.26)$$

wie im van-der-Waals Gas, dessen theoretische Beschreibung auch eine Mean-Field-Theorie ist!

8.1.2.2 Exponent β

Wir setzen $h = 0$, also (AUFGABE)

$$m^2 = -3\varepsilon + \dots, \quad \varepsilon \equiv \tau^{-1} - 1 \quad (8.1.27)$$

und damit $\beta = 1/2$, wieder wie im van-der-Waals Gas.

8.1.2.3 Exponenten γ, γ'

Als AUFGABE.

8.1.3 Mean-Field-Methode als ‘falsche’ Theorie

Wesentliche Schwachpunkte der Mean-Field-Methode sind:

- Falsche Voraussage von Phasenübergängen, z.B. in $d = 1$ Dimensionen für das Ising-Modell, wo es in Wirklichkeit keinen Phasenübergang gibt (was man an der exakten Lösung des Ising-Modells in $d = 1$ sieht, s.u. bzw. ÜBUNGEN).
- ‘Falsche’ Werte für die kritischen Exponenten β etc., d.h. Werte, die z.B. für $d = 2$ Dimensionen nicht mit denen der exakten Lösung des Ising-Modells (Onsager 1944) übereinstimmen.

Allerdings gibt es kaum exakte Lösungen, z.B. ist das Ising-Modell schon in $d = 3$ Dimensionen nicht mehr exakt lösbar. In der Tendenz ist die Mean-Field-Methode umso besser, je höher die Dimension des Systems ist. Die Mean-Field-Methode ist allerdings häufig gut als grobe, ‘vorläufige’ Beschreibung, um sich einen Überblick zu verschaffen, erste qualitative Aussagen zu machen etc. - immer mit dem Vorbehalt, dass die Resultate sicherlich mit Vorbehalt betrachtet werden müssen. In wechselwirkenden Quantensystemen, z.B. wechselwirkende Elektronen, ist das Pendant zur Mean-Field-Methode die Hartree-Fock-Theorie.

Eine bessere Vorstellung vom Stellenwert der Mean-Field-Methode gibt ihre Herleitung 1.) aus einem Variationsprinzip (wie bei Hartree-Fock), und wichtiger noch 2.) als Sattelpunktlösung der zum Modell zugehörigen Feldtheorie.

8.1.4 *Mean-Field-Lösung aus der Feldtheorie (fluktuierenden Felder)

Diese ist eine der wichtigsten analytischen Methoden in der statistischen Mechanik (und darüberhinaus) überhaupt:

Wir schreiben die Zustandssumme für den Hamiltonian $H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_i h_i \sigma_i$ (wir definieren die Wechselwirkungsterme J_{ij} jetzt so, dass ein $1/2$ vor der Summe steht)

$$e^{-\beta F} = Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{\frac{1}{2}\beta \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \beta \sum_i h_i \sigma_i} \quad (8.1.28)$$

und formen sie mit Hilfe eines ‘Tricks’ um, nämlich mittels Gauss’scher Integrale (Beweis als AUFGABE),

$$e^{\frac{1}{2}\beta \sum_{ij} \sigma_i J_{ij} \sigma_j} = \frac{1}{\sqrt{\det \beta J}} \int \frac{dH_1}{\sqrt{2\pi}} \dots \frac{dH_N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} H_i (J^{-1})_{ij} H_j + \sum_i H_i \sigma_i}, \quad (8.1.29)$$

wobei J die Matrix der J_{ij} ist, $\det \beta J$ die Determinante von βJ und J^{-1} die Inverse von

J. Damit lassen sich die Summationen ausführen,

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \frac{1}{\sqrt{\det \beta J}} \int \frac{dH_1}{\sqrt{2\pi}} \dots \frac{dH_N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} H_i (J)_{ij}^{-1} H_j + \sum_i (H_i + \beta h_i) \sigma_i} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\det \beta J}} \int \frac{dH_1}{\sqrt{2\pi}} \dots \frac{dH_N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} H_i (J)_{ij}^{-1} H_j} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{\sum_i (H_i + \beta h_i) \sigma_i} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\det \beta J}} \int \frac{dH_1}{\sqrt{2\pi}} \dots \frac{dH_N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} H_i (J)_{ij}^{-1} H_j} e^{-F_{\text{free}}[H_i + \beta h_i]} \quad (8.1.30)
\end{aligned}$$

$$e^{-F_{\text{free}}[H_i + \beta h_i]} = \prod_{i=1}^N 2 \cosh(H_i + \beta h_i) \equiv Z_{\text{free}}[H_i + \beta h_i], \quad Z \text{ ohne Wechselwirkung}$$

Das lässt jetzt folgende Sichtweise zu: Die Zustandssumme Z des wechselwirkenden Systems,

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\det \beta J}} \int \frac{dH_1}{\sqrt{2\pi}} \dots \frac{dH_N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} H_i (J)_{ij}^{-1} H_j} Z_{\text{free}}[H_i + \beta h_i] \quad (8.1.31)$$

ist ein Mittelwert der Zustandssumme Z des wechselwirkungsfreien Systems, wobei an jedem Gitterplatz zusätzlich zum festen äusseren Magnetfeld h_i ein **fluktuierendes Magnetfeld** H_i/β wirkt. Über alle diese fluktuierenden Felder H_i wird mit einem Gauss'schen 'Gewichtsfaktor'

$$e^{-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} H_i (J)_{ij}^{-1} H_j} \quad (8.1.32)$$

gemittelt, d.h. integriert, wobei in diesen Gewichtsfaktor die 'Geometrie' des Systems durch die Form der Matrix J eingeht.

- In Z treten jetzt die Spins σ_i und die Summationen über σ_i nicht mehr auf: durch die Einführung der Integrationen ist der Schritt von einer 'materiellen' Beschreibung (mittels Spins) zu einer Beschreibung durch 'Felder' H_i vollzogen. Anstelle des komplizierten Wechselwirkungsterms hat man jetzt Felder, deren Fluktuationen die Wechselwirkung zwischen den Spins 'vermitteln'.
- Die Physik ist in beiden Beschreibungen (Z mittels Summen über Spins bzw. mittels Integralen über Felder) exakt dieselbe, nur die Sichtweise ist eine andere.
- Die feldtheoretische Beschreibung erweist sich für viele Zwecke als vorteilhafter

Aus der exakten Feldtheorie kann nun die Weiss'sche Molekularfeld-Näherung (Mean-Field) durch eine bestimmte Näherung gewonnen werden: dazu wird das Integral Gl.(8.1.31) näherungsweise berechnet: man schreibt

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\det \beta J}} \int \frac{dH_1}{\sqrt{2\pi}} \dots \frac{dH_N}{\sqrt{2\pi}} e^{-S[H_i]} \quad (8.1.33)$$

$$S[H_i] \equiv \frac{1}{2\beta} \sum_{ij} H_i (J)_{ij}^{-1} H_j - \sum_i \ln 2 \cosh(H_i + \beta h_i). \quad (8.1.34)$$

Der Hauptbeitrag in der Integration kommt von Feldwerten H_i in der Nähe des Minimums \bar{H}_i von $S[H_i]$ (**Sattelpunktmethode**). Das Minimum bestimmt sich aus

$$0 = \frac{\partial S}{\partial H_i} \rightsquigarrow \frac{1}{2\beta} \sum_j \left((J)_{ij}^{-1} \bar{H}_j + \bar{H}_j (J)_{ji}^{-1} \right) - \tanh(\bar{H}_i + \beta h_i) = 0 \quad (8.1.35)$$

$$0 = \frac{1}{2\beta} \sum_{ji} \left(J_{ik} (J)_{ij}^{-1} \bar{H}_j + \bar{H}_j (J)_{ji}^{-1} J_{ik} \right) - \sum_i J_{ik} \tanh(\bar{H}_i + \beta h_i), \quad J_{ik} = J_{ki}$$

$$\rightsquigarrow \frac{1}{\beta} \bar{H}_k = \sum_i J_{ik} \tanh(\bar{H}_i + \beta h_i). \quad (8.1.36)$$

In dieser **Sattelpunktsnäherung** ist die Zustandssumme jetzt

$$Z \rightarrow Z_{\text{SP}} = e^{-\beta F_{\text{SP}}}, \quad \beta F_{\text{SP}} \equiv S[\bar{H}_i]. \quad (8.1.37)$$

Damit können wir jetzt z.B. die Magnetisierung m_i am Gitterplatz i ,

$$m_i = \langle \sigma_i \rangle = \frac{\frac{\partial Z}{\partial \beta h_i}}{Z} = \frac{1}{\beta} \partial_{h_i} \ln Z = -\frac{\partial F}{\partial h_i} \quad (8.1.38)$$

in Sattelpunktsnäherung ausrechnen,

$$m_i = -\frac{\partial S}{\partial \beta h_i} = -\frac{\partial S}{\partial \bar{H}_i} \frac{\partial \bar{H}_i}{\partial \beta h_i} + \frac{\partial}{\partial \beta h_i} \sum_i \ln 2 \cosh(H_i + \beta h_i) \quad (8.1.39)$$

$$= 0 + \frac{\partial}{\partial \beta h_i} \sum_i \ln 2 \cosh(\bar{H}_i + \beta h_i) \quad (8.1.40)$$

$$= \tanh(\bar{H}_i + \beta h_i) = \tanh\left(\beta \sum_j J_{ij} m_j + \beta h_i\right), \quad (8.1.41)$$

wobei wir im letzten Schritt $\frac{1}{\beta} \bar{H}_k = \sum_i J_{ik} \tanh(\bar{H}_i + \beta h_i) = \sum_i J_{ik} m_i$ und wieder $J_{ik} = J_{ki}$ benutzen. Wir haben damit wieder die Weiss'sche Molekularfeld-Näherung, d.h. die Mean-Field-Methode, erhalten, diesmal sogar verallgemeinert auf beliebige (nicht notwendig konstante) äussere Magnetfelder h_i ,

$$m_i = \tanh\left(\beta \sum_j J_{ij} m_j + \beta h_i\right), \quad \text{SP-Näherung=MF-Näherung.} \quad (8.1.42)$$

In einem weiteren Schritt kann man jetzt durch Entwicklung um den Sattelpunkt systematisch **Korrekturen zu MF-Näherung** erhalten (s. Vorlesung Statistik I nächstes Sommersemester). Die erste Korrektur kommt von den Gauss'schen Fluktuationen, d.h. der Entwicklung von $S[H_i]$ bis zur quadratischen Ordnung um das Minimum \bar{H}_i und Ausführen der Gauss'schen Integrale ('one-loop-Näherung'), Literatur z.B. : ITZYKSON/DROUFFE, 'Statistical Field Theory' Vol. I.

8.1.5 *Mean-Field aus dem Variationsprinzip

Gegeben sei ein Hamiltonian H . Die Gibbs'sche Ungleichung für die freie Energie des kanonischen Ensembles besagt ($k_B = 1$)

$$F < \langle H - TS \rangle = \text{Tr} [\rho(H + T \ln \rho)], \quad \rho \text{ beliebig.} \quad (8.1.43)$$

(hier ohne Beweis). Wir benutzen diese Ungleichung nun für das Ising-Modell (hier konstantes Magnetfeld h)

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (8.1.44)$$

und eine einfach zu berechnende Form von ρ , nämlich wieder einen faktorisierenden Dichteoperator

$$\rho_B \equiv \frac{1}{Z_B} \exp \left(\beta B \sum_i \sigma_i \right), \quad Z_B = (2 \cosh \beta B)^N. \quad (8.1.45)$$

mit dem *freien Parameter*, der natürlich ein effektives Magnetfeld darstellt. B soll jetzt so variiert werden, dass die rechte Seite der Gibbs'schen Ungleichung minimal wird und die Ungleichung damit optimal erfüllt ist. Dazu müssen wir natürlich erst einmal die Erwartungswerte der Energie und Entropie mit dem Dichteoperator ρ_B berechnen:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \sigma_i e^{\beta B (\sigma_1 + \dots + \sigma_N)}}{\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} e^{\beta B (\sigma_1 + \dots + \sigma_N)}} = \tanh(\beta B) \quad (8.1.46)$$

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \sigma_i \sigma_j e^{\beta B (\sigma_1 + \dots + \sigma_N)}}{\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} e^{\beta B (\sigma_1 + \dots + \sigma_N)}} = \tanh^2(\beta B), \quad i \neq j \quad (8.1.47)$$

$$\rightsquigarrow \langle H \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \tanh^2(\beta B) - h \sum_i \tanh(\beta B) \quad (8.1.48)$$

$$\equiv -\frac{N}{2} \mathcal{J} \tanh^2(\beta B) - N h \tanh(\beta B) \quad (8.1.49)$$

Man beachte, dass der Modell-Hamiltonian keine 'Selbstwechselwirkungsanteile' enthält, d.h. $J_{ii} = 0$, und dass ausserdem für eine räumlich homogene (nicht von i abhängende) Kopplungen

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{1j} = \frac{N}{2} \sum_j J_{1j} = \frac{N}{2} \mathcal{J}. \quad (8.1.50)$$

Der Erwartungswert der Entropie ist

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= -\text{Tr} \rho \ln \rho = -\langle \beta B \text{Tr} \sum_i \sigma_i - \ln Z_B \rangle \\ &= -\beta B N \tanh(\beta B) + N \ln(2 \cosh \beta B), \end{aligned} \quad (8.1.51)$$

insgesamt bekommen wir also

$$\begin{aligned} F &< \langle H - TS \rangle \equiv \mathcal{F}(B) & (8.1.52) \\ \mathcal{F}(B) &= -\frac{N}{2} \mathcal{J} \tanh^2(\beta B) + N(B - h) \tanh(\beta B) - TN \ln(2 \cosh \beta B). \end{aligned}$$

Jetzt berechnen wir das Minimum durch Differenzieren von $\mathcal{F}(B)$. Wir beachten $\tanh' x = 1 - \tanh^2 x$ und erhalten

$$\begin{aligned} \mathcal{F}'(B) &= -N\mathcal{J}\beta \tanh(\beta B)[1 - \tanh^2(\beta B)] \\ &+ N \tanh(\beta B) + N(B - h)\beta[1 - \tanh^2(\beta B)] - T\beta N \tanh \beta B \\ &= N\beta(B - h - \mathcal{J} \tanh(\beta B)) [1 - \tanh^2(\beta B)] = 0 \\ \rightsquigarrow B - h &= \mathcal{J} \tanh(\beta B). & (8.1.53) \end{aligned}$$

Wir schreiben das etwas um mittels $m = \langle \sigma_i \rangle = \tanh(\beta B)$

$$B - h = \mathcal{J} \tanh(\beta B) \rightsquigarrow B = \mathcal{J}m + h \quad (8.1.54)$$

$$\rightsquigarrow m = \tanh(\beta B) = \tanh(\beta \mathcal{J}m + \beta h) \quad (8.1.55)$$

Das identisch mit der Selbstkonsistenzgleichung der Weiss'schen Molekularfeldnäherung!

Energie und Entropie (per Spin) lassen sich durch die (selbstkonsistente) Magnetisierung $m = \tanh(\beta \mathcal{J}m + \beta h)$ ausdrücken, nämlich als (AUFGABE).

$$\frac{H}{N} = -\frac{J}{2}m^2 - hm \quad (8.1.56)$$

$$\frac{S}{N} = -\sum_{\pm} \frac{1 \pm m}{2} \ln \frac{1 \pm m}{2}. \quad (8.1.57)$$

In der Nähe des kritischen Punktes entwickeln wir die Entropie für kleine Magnetisierungen m ,

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &= -\beta B \tanh(\beta B) + \ln(2 \cosh \beta B) = -\beta m(\mathcal{J}m + h) + \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) \\ &= -\beta m(\mathcal{J}m + h) + \ln 2 + \frac{1}{2} \left(m^2 + \frac{1}{2}m^4 + \dots \right). & (8.1.58) \end{aligned}$$

Insbesondere ist dann

$$\begin{aligned} \frac{\langle H - TS \rangle}{N} &= -\frac{J}{2}m^2 - hm + m(\mathcal{J}m + h) - T \ln 2 - \frac{T}{2} \left(m^2 + \frac{1}{2}m^4 + \dots \right) \\ &= -T \ln 2 + \left(\frac{J}{2} - \frac{T}{2} \right) m^2 - \frac{T}{4} (m^4 + \dots) \\ &= -T [\ln 2 + G(T, m) + O(m^6)] & (8.1.59) \end{aligned}$$

$$G(T, m) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) m^2 + \frac{m^4}{4} \quad (8.1.60)$$

Diskussion der Funktion $G(T, m)$:

- Für $T > T_c$ ist der Vorfaktor vor m^2 positiv, deshalb hat die Funktion nur **ein Minimum** bei $m = 0$.
- Für $T < T_c$ ist der Vorfaktor vor m^2 negativ, es gibt **zwei Minima** m_{\pm} (SKIZZE).

Das Verhalten von $G(T, m)$ beschreibt also gerade den erwarteten Phasenübergang.

8.2 Landau-Theorie

8.2.1 Ferromagnetisches System

Wir betrachten nochmals die Zustandsgleichung des Ising-Modells in Mean-Field-Näherung,

$$\beta h = m(1 - \tau) + m^3(\tau - \tau^2 + \tau^3/3 + \dots) \quad (8.2.1)$$

mit $\tau = T_c/T$. Jetzt führen wir

$$t \equiv \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{1}{\tau} - 1 \quad (8.2.2)$$

$$\eta \equiv m, \quad \text{Ordnungsparameter} \quad (8.2.3)$$

ein: der Ordnungsparameter η (Magnetisierung pro Spin) verschwindet oberhalb der kritischen Temperatur, d.h. für $t > 0$. Wir entwickeln

$$\tau = \frac{1}{1+t} = 1 - t + t^2 - t^3 + \dots \quad (8.2.4)$$

$$1 - \tau = t + O(t^2) \quad (8.2.5)$$

$$\tau - \tau^2 + \tau^3/3 = 1 - t - (1 - 2t) + \frac{1}{3}(1 - t)(1 - 2t) + O(t^2) = \frac{1}{3} + O(t^2) \quad (8.2.6)$$

womit die Zustandsgleichung zu

$$\beta h = \eta t + \frac{1}{3}\eta^3 + \dots, \quad |\eta| \ll 1, \quad |t| \ll 1. \quad (8.2.7)$$

wird.

8.2.2 Gas-Flüssigkeit-System

Wir betrachten die Zustandsgleichung des van-der-Waals-Gases in der Nähe des kritischen Punktes (P_c, V_c, T_c) , (AUFGABE),

$$p = 4t - 6tv - \frac{3}{2}v^3 + O(tv^2), \quad p = P/P_c - 1, \quad v = V/V_c - 1 \quad (8.2.8)$$

Der Ordnungsparameter ist die Dichtedifferenz

$$\eta \equiv \frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} = \frac{V_c}{V} - 1 = \frac{1}{1+v} - 1 = \frac{-v}{v+1}, \quad (8.2.9)$$

womit

$$p = 4t + 6t\eta + \frac{3}{2}\eta^3 + O(t\eta^2), \quad |\eta| \ll 1, \quad |t| \ll 1. \quad (8.2.10)$$

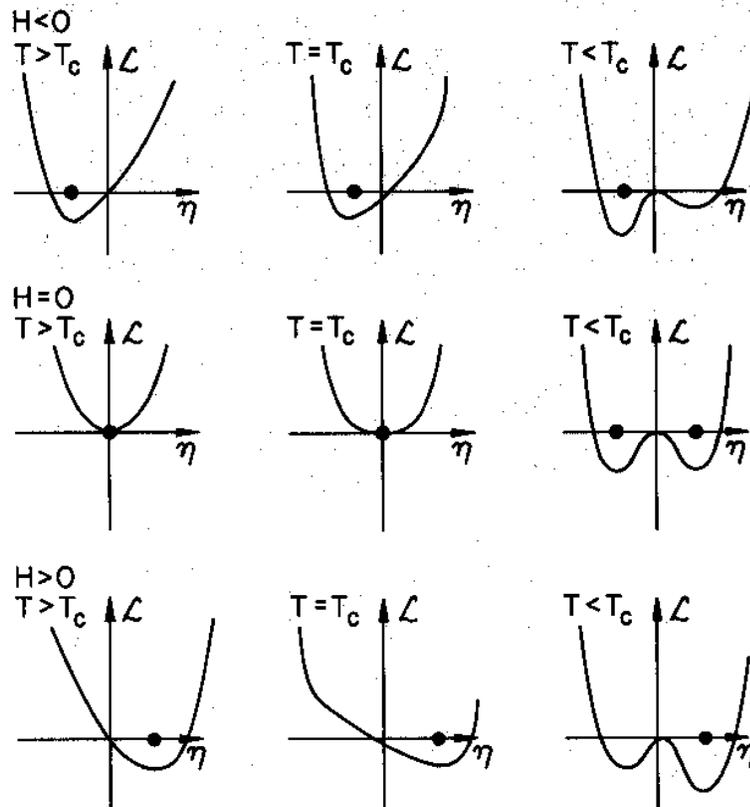


Fig. 8.1: (from N. Goldenfeld, 'Lectures on Phase Transitions and The Renormalization Group')

8.2.3 Zustandsgleichung aus Minimierung des Landau-Funktional

Die Analogie von magnetischen und fluiden Systemen in der Nähe des kritischen Punktes legt eine Verallgemeinerung nahe: In der Landau-Theorie nimmt man an, dass die Zustandsgleichung in der Nähe von T_c durch Minimieren eines Funktional (einer Funktion) \mathcal{L} des Ordnungsparameters η erhalten werden kann. In der Nähe von T_c hat \mathcal{L} eine Taylor-Entwicklung,

$$\mathcal{L}[\eta] = a_0 + a_1\eta + a_2\eta^2 + a_3\eta^3 + a_4\eta^4 + \dots \quad (8.2.11)$$

Beispiel magnetisches System:

$$\mathcal{L}_{\text{Ising}}[\eta] = a_0 - \beta h \eta + \frac{t}{2} \eta^2 + \frac{1}{12} \eta^4 + \dots \quad (8.2.12)$$

$$\rightsquigarrow 0 = -\beta h + t \eta + \frac{1}{3} \eta^3 + \dots, \quad \text{Magnet} \quad (8.2.13)$$

$$\mathcal{L}_{\text{vdWaals}}[\eta] = a_0 + (4t - p) \eta + 3t \eta^2 + \frac{3}{8} \eta^4 + \dots \quad (8.2.14)$$

$$\rightsquigarrow p = 4t + 6t \eta + \frac{3}{2} \eta^3 + \dots, \quad \text{Fluid} \quad (8.2.15)$$

$$|\eta| \ll 1, \quad |t| \ll 1. \quad (8.2.16)$$

In beiden Fällen hat \mathcal{L} die gleiche Struktur als Polynom vierter Ordnung: der Koeffizient $a_4 > 0$. Der Koeffizient a_2 wechselt das Vorzeichen bei T_c , was zum Auftreten von zwei Minima $\pm \eta \neq 0$ für $T < T_c$ führt (Bild).

8.3 *Fluktuationen (Ising Modell)

8.3.1 Einteilchen-Verteilung

Die (reduzierte) W-Verteilung für den Spin σ_1 am Gitterplatz 1 ist

$$p(\sigma_1) = \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} p(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = \sum_{\sigma_2 \dots \sigma_N} \frac{e^{-\beta H}}{Z}, \quad (8.3.1)$$

d.h. die gesamte W-Verteilung wird über alle Spins bis auf Spin 1 summiert, so dass nur noch die Information über Spin 1 übrig bleibt. Für $p(\sigma_1)$ kann man jetzt Momente definieren, z. B.

$$\langle \sigma_1^n \rangle \equiv \sum_{\sigma_1} \sigma_1^n p(\sigma_1) \quad (8.3.2)$$

etc.

8.3.2 Mehrteilchen-Verteilung

Die (reduzierte) W-Verteilung für mehrere Spins, z.B.

$$p(\sigma_i, \sigma_k) = \sum_{\sigma_l: l \neq i, k} p(\sigma_1, \dots, \sigma_N) \quad (8.3.3)$$

Aus $p(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$ kann man im Prinzip alle solche Verteilungen bestimmen, was für wechselwirkende Systeme allerdings in der Praxis sehr schwierig ist, da man 1. die Zustandssumme Z nicht berechnen kann, und 2. die entsprechenden Summationen über $e^{-\beta H}$ schwer durchzuführen sind.

Man beschränkt sich deshalb häufig auf Momente bzw. Kumulanten, die meist auch direkte physikalische Bedeutung haben:

8.3.3 Zwei-Teilchen-Korrelation

Wir schreiben

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta h_i \partial \beta h_j} Z. \quad (8.3.4)$$

Mit der Integraldarstellung

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\det \beta J}} \int \frac{dH_1}{\sqrt{2\pi}} \dots \frac{dH_N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2\beta} \sum_{ij} H_i (J)_{ij}^{-1} H_j} Z_{\text{free}}[H_i + \beta h_i] \quad (8.3.5)$$

$$\equiv \int \mathcal{D}[\mathcal{H}] e^{-S[\mathcal{H}]} \quad (8.3.6)$$

und

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta h_i \partial \beta h_j} Z_{\text{free}} = \frac{\partial^2}{\partial \beta h_i \partial \beta h_j} \prod_{k=1}^N 2 \cosh(H_k + \beta h_k) \quad (8.3.7)$$

$$= \tanh(H_i + \beta h_i) \tanh(H_j + \beta h_j) Z_{\text{free}}, \quad i \neq j \quad (8.3.8)$$

folgt

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{\int \mathcal{D}[\mathcal{H}] \tanh(H_i + \beta h_i) \tanh(H_j + \beta h_j) e^{-S[\mathcal{H}]}}{\int \mathcal{D}[\mathcal{H}] e^{-S[\mathcal{H}]}} \quad (8.3.9)$$

In Mean-Field-Näherung ist

$$H_i = \bar{H}_i, \quad \tanh(H_i + \beta h_i) = \tanh(\bar{H}_i + \beta h_i) = m_i \quad (8.3.10)$$

$$\rightsquigarrow \langle \sigma_i \sigma_j \rangle = m_i m_j = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle, \quad (8.3.11)$$

d.h. der Erwartungswert des Produktes faktorisiert in das Produkt der Erwartungswerte und die **Fluktuationen**

$$\langle \delta \sigma_i \delta \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = 0. \quad (8.3.12)$$

Hierbei ist \bar{H}_i der Sattelpunkt des Integrals, der ja gerade zur Mean-Field-Lösung führte. In Mean-Field-Näherung sind alle Fluktuationen (Zweiteilchen-Korrelationen) Null, was natürlich unrealistisch ist.

Um das zu verbessern, muss man die oben erwähnte quadratische Entwicklung von $S[H]$ durchführen. Wir schreiben

$$H_i \equiv \bar{H}_i + \phi_i, \quad S[\bar{H} + \phi] = S[\bar{H}] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial \bar{H}_i \partial \bar{H}_j} S[\bar{H}] \phi_i \phi_j + \dots \quad (8.3.13)$$

Die Matrix der zweiten Ableitungen ist

$$A_{ij} \equiv \frac{\partial^2}{\partial \bar{H}_i \partial \bar{H}_j} S[\bar{H}] = \frac{1}{2\beta} \left[J_{ij}^{-1} + J_{ji}^{-1} \right] - \frac{\delta_{ij}}{\cosh^2(\bar{H}_i + \beta h_i)} \quad (8.3.14)$$

$$= \frac{1}{\beta} J_{ij}^{-1} - (1 - m_i^2) \delta_{ij}, \quad (8.3.15)$$

denn die Inverse einer symmetrischen Matrix ist wieder symmetrisch, und wir haben wieder

$$m_i = \tanh(\bar{H}_i + \beta h_i) = \langle \sigma_i \rangle_{\text{MF}} \quad (8.3.16)$$

benutzt. Damit folgt in ‘one-loop Näherung’

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{e^{-S[\bar{H}_i]} \int \mathcal{D}[\phi] \tanh(\bar{H}_i + \phi_i + \beta h_i) \tanh(\bar{H}_j + \phi_j + \beta h_j) e^{-S''[\phi]}}{e^{-S[\bar{H}_i]} \int \mathcal{D}[\phi] e^{-S''[\phi]}} \quad (8.3.17)$$

Wir entwickeln entsprechend die tanh-Terme,

$$\begin{aligned} \tanh(\bar{H}_i + \phi_i + \beta h_i) &= \tanh(\bar{H}_i + \beta h_i) + [1 - \tanh^2(\bar{H}_i + \beta h_i)] \phi_i + \dots \\ &= m_i + (1 - m_i^2) \phi_i + \dots, \end{aligned} \quad (8.3.18)$$

und erhalten (AUFGABE)

$$\langle \delta \sigma_i \delta \sigma_j \rangle = (1 - m_i^2)(1 - m_j^2) \langle \phi_i \phi_j \rangle \quad (8.3.19)$$

$$\langle \phi_i \phi_j \rangle = \frac{\int \mathcal{D}[\phi] \phi_i \phi_j e^{-S''[\phi]}}{\int \mathcal{D}[\phi] e^{-S''[\phi]}}, \quad S''[\phi] \equiv \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_i A_{ij} \phi_j. \quad (8.3.20)$$

Um das zu berechnen, benutzt man am besten

8.3.4 Fourierzerlegung auf Gittern

Es gilt z.B. auf einem linearen 1d Gitter mit Gitterkonstante a und Gitterpunkten na , $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$,

$$\frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk e^{ikna} = \delta_{n,0}. \quad (8.3.21)$$

Damit kann man die Fourierzerlegung einer auf dem **reziproken Gitter**, d.h. im k -Raum, periodischen Funktion $\phi(k) = \phi(k + 2\pi m/a)$ definieren:

$$\phi(k) = \sum_m \phi_m e^{-ikma}, \quad k\text{-Raum} \quad (8.3.22)$$

$$\phi_n = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk e^{ikna} \phi(k), \quad \text{Gitter}. \quad (8.3.23)$$

Hierbei sind die ϕ_n , d.h. die (diskreten) Werte der Funktion auf dem Ortsraum-Gitter, die Entwicklungskoeffizienten der (i.a. glatten) Funktion im k -Raum.

Man findet

$$\begin{aligned} \phi(k) &= \sum_m \phi_m e^{-ikma} = \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk' \sum_m e^{ik'ma} e^{-ikma} \phi(k) \\ \rightsquigarrow \sum_m e^{i(k'-k)ma} &= \frac{2\pi}{a} \delta(k - k'). \end{aligned} \quad (8.3.24)$$

Notation einführen:

$$\begin{aligned} \frac{a}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \dots &\equiv \int_{\mathbf{k}} \dots, \quad \text{Integral über erste Brillouin-Zone} \\ \rightsquigarrow \int_{\mathbf{k}} \sum_m e^{i(k'-k)ma} \phi(k) &= \phi(k'). \end{aligned} \quad (8.3.25)$$

Jetzt alles entsprechend für d -dimensionale Gitter: Gegeben sei das Gitter $\{\mathbf{R}_i\}$ und Funktionen $\phi_i = \phi(\mathbf{R}_i)$, $J_{ij} = J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ (Vektoren bzw. Matrizen) auf dem Gitter.

$$\phi_i \equiv \int_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \phi(\mathbf{k}) \quad (8.3.26)$$

$$J_{ij} \equiv \int_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}_j} J(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \quad (8.3.27)$$

wobei für translationsinvariante $J_{ij} = J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$, die wir im Folgenden immer voraussetzen wollen, gilt

$$J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{(2\pi)^d}{a^d} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') J(\mathbf{k}). \quad (8.3.28)$$

Dann gilt z.B. für die Inverse J^{-1} von J im Fourierraum

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_l)} = \delta_{il} &= \sum_j J_{ij} J_{jl}^{-1} \\ &= \sum_j \int_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} J(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}''\mathbf{R}_l} J^{-1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') \\ &= \int_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} J(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \frac{(2\pi)^d}{a^d} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}''\mathbf{R}_l} J^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'') \\ &= \int_{\mathbf{k}, \mathbf{k}''} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}''\mathbf{R}_l} J(\mathbf{k}) J^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'') \\ \rightsquigarrow J^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'') &= \frac{(2\pi)^d}{a^d} \frac{\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}'')}{J(\mathbf{k})}. \end{aligned} \quad (8.3.29)$$

8.3.5 Berechnung von $\langle \phi_i \phi_j \rangle$

Das geht jetzt mit Hilfe der Fourierzerlegung und für homogenes $m_i = m$:

$$\begin{aligned}
\phi_i \phi_j &= \int_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}') \\
S''[\phi] &\equiv \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_i A_{ij} \phi_j = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} \int_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}_j} \left[\frac{1}{\beta} J_{ij}^{-1} - (1 - m^2) \delta_{ij} \right] \phi(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}') \\
&= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[\frac{1}{\beta J(-\mathbf{k})} - (1 - m^2) \right] \frac{(2\pi)^d}{a^d} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \phi(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}') \\
&= \frac{1}{2} \int_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{\beta J(-\mathbf{k})} - (1 - m^2) \right] \phi(\mathbf{k}) \phi(-\mathbf{k}). \tag{8.3.30}
\end{aligned}$$

Wiederum wegen Translationsinvarianz

$$\langle \phi(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}') \rangle = \frac{(2\pi)^d}{a^d} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \langle \phi(\mathbf{k}) \phi(-\mathbf{k}) \rangle, \tag{8.3.31}$$

und aus den Gauss'schen Integralen haben wir

$$\langle \phi(\mathbf{k}) \phi(-\mathbf{k}) \rangle = \frac{\int \mathcal{D}[\phi] \phi(\mathbf{k}) \phi(-\mathbf{k}) e^{-S''[\phi]}}{\int \mathcal{D}[\phi] e^{-S''[\phi]}} = \left[\frac{1}{\beta J(-\mathbf{k})} - (1 - m^2) \right]^{-1} \tag{8.3.32}$$

Damit haben wir die Korrelationsfunktion

$$\langle \delta\sigma_i \delta\sigma_j \rangle = (1 - m_i^2)(1 - m_j^2) \langle \phi_i \phi_j \rangle \tag{8.3.33}$$

$$\equiv G(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \int_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \tilde{G}(\mathbf{k}) \tag{8.3.34}$$

$$\tilde{G}_\phi(\mathbf{k}) \equiv \langle \phi(\mathbf{k}) \phi(-\mathbf{k}) \rangle = \left[\frac{1}{\beta J(-\mathbf{k})} - (1 - m^2) \right]^{-1} \tag{8.3.35}$$

Wir können $\frac{1}{\beta J(-\mathbf{k})}$ entwickeln (OE $\mathbf{R}_1 = 0$) mit

$$J(\mathbf{k}) \equiv \sum_i J_{1i} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} = \sum_i J_{1i} \left(1 + i\mathbf{k}\mathbf{R}_i - \frac{1}{2} (\mathbf{k}\mathbf{R}_i)^2 + \dots \right). \tag{8.3.36}$$

Für **nächste-Nachbar-Wechselwirkung** $J_{1i} = J\delta_{1,i(NN)}$ hat man direkt

$$J(\mathbf{k}) = 2J \sum_{\alpha=1}^d \cos \mathbf{k}\mathbf{a}_\alpha = 2dJ - J \sum_{\alpha=1}^d (\mathbf{k}\mathbf{a}_\alpha)^2 + \dots = 2dJ - Jk^2 a^2 + \dots \tag{8.3.37}$$

wobei $\mathbf{a}\alpha$ die d Basis-Vektoren der Länge a sind. Mit $T_c = \mathcal{J} = 2dJ$ folgt

$$\tilde{G}_\phi(\mathbf{k}) = \left[\frac{1}{\beta(2dJ - Jk^2a^2 + \dots)} - (1 - m^2) \right]^{-1} \quad (8.3.38)$$

$$= \frac{T_c}{T \left[1 - \frac{T_c}{T}(1 - m^2) + k^2a^2/2d + O(k^4) \right]} \quad (8.3.39)$$

$$\approx \frac{2dT_c/Ta^2}{\kappa^2 + k^2}, \quad \kappa^2 \equiv \frac{2d}{a^2} \left(1 - \frac{T_c}{T}(1 - m^2) \right). \quad (8.3.40)$$

Im Ortsraum und in $d = 3$ Dimensionen wird das

$$G_\phi(R) \propto \frac{e^{-R/\xi}}{R}, \quad R \rightarrow \infty, \quad \xi = \kappa^{-1}, \quad \text{Korrelationslänge.} \quad (8.3.41)$$

Das führt zu einer wichtigen Interpretation: die Korrelationen zwischen Spins mit Abstand R zerfallen exponentiell auf der Längenskala ξ . Bei Annäherung an den kritischen Punkt von hohen Temperaturen, $T \rightarrow T_c$, divergiert diese Korrelationslänge! Die Korrelationen zerfallen dann nicht mehr exponentiell, sondern algebraisch

$$G(R) \propto R^{2-d+\eta}, \quad T = T_c, \quad \text{Def. des krit. Exponenten } \eta. \quad (8.3.42)$$

In unserer Mean-Field-Theorie mit Gauss'schen Fluktuationen bekommen wir offensichtlich $\eta = 0$.

8.3.6 Linearer Response

Wir betrachten die Änderung der Magnetisierung am Ort i , $\delta\langle\sigma_i\rangle$, wenn sich die Magnetfelder h_j um δh_j ändern,

$$\delta\langle\sigma_i\rangle \equiv \langle\sigma_i\rangle_{h+\delta h} - \langle\sigma_i\rangle_h \equiv \sum_j \chi_{ij} \delta h_j, \quad (8.3.43)$$

wobei χ_{ij} als **Response-Funktion** oder verallgemeinerte Suszeptibilität bezeichnet wird, da sie die 'Antwort' des Systems (in Form einer Änderung der Magnetisierung) auf eine externe Störung in linearer Ordnung in dieser Störung beschreibt.

Die Response-Funktion χ_{ij} kann nun durch die Fluktuationen *in Abwesenheit der Störung* ausgedrückt werden,

$$\delta\langle\sigma_i\rangle \equiv \langle\sigma_i\rangle_{h+\delta h} - \langle\sigma_i\rangle_h = \sum_j \frac{\partial\langle\sigma_i\rangle}{\partial h_j} \delta h_j = \sum_j \frac{\partial}{\partial h_j} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta h_i} \delta h_j \quad (8.3.44)$$

$$= \sum_j \left[\frac{-\beta}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial h_j} \frac{\partial Z}{\partial h_i} + \frac{\beta}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta h_i \partial \beta h_j} \right] \delta h_j \quad (8.3.45)$$

$$= \sum_j \beta [\langle\sigma_i \sigma_j\rangle - \langle\sigma_i\rangle \langle\sigma_j\rangle] \delta h_j \quad (8.3.46)$$

$$= \sum_j \beta \langle \delta\sigma_i \delta\sigma_j \rangle \delta h_j, \quad (8.3.47)$$

es gilt also

$$\chi_{ij} = \beta \langle \delta\sigma_i \delta\sigma_j \rangle = \beta G(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j), \quad \text{Flukuations-Dissipations-Theorem (8.3.48)}$$

Zusammenhang mit der isothermen Suszeptibilität χ_T der Thermodynamik: homogenes Magnetfeld h (wieder OE $\mathbf{R}_1 = 0$),

$$\chi_T \equiv \frac{\partial M}{\partial h} = \sum_i \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle}{\partial h} = \sum_i \chi_{i1} = \beta \sum_i G(\mathbf{R}_i) = \beta \tilde{G}(\mathbf{k} = 0). \quad (8.3.49)$$

9. * FLUKTUATIONEN

In diesem Kapitel geht es um eine erste Bekanntschaft mit der *Nichtgleichgewichtsstatistik*, die immer noch ein nicht abgeschlossenes Forschungsgebiet ist (und wohl auch auf absehbare Zeit bleiben wird).

9.1 Die Brownsche Bewegung

Die Deutung der Brownschen Molekularbewegung ist ein wichtiger Meilenstein der statistischen Mechanik.

Ein ‘großes’ Teilchen (Brownsches Teilchen, ‘System’) bewege sich unter dem Einfluß der Wechselwirkung mit vielen ‘kleinen’ Teilchen (‘Bad’). Beobachtet man ein einzelnes Brownsches Teilchen, so findet man eine stochastisch irreguläre Trajektorie. Beobachtet man ein Ensemble von vielen Brownschen Teilchen, so betrachtet man statt einer einzelnen Trajektorie $x(t)$ besser die Dichte $n(x, t)$ bzw. die Stromdichte $j(x, t)$ der Teilchen. Aus dem phänomenologischen 1. Fickschen Gesetz

$$j(x, t) = -D\nabla n(x, t), \quad \text{1. Ficksches Gesetz} \quad (9.1.1)$$

mit der Diffusionskonstante D folgt mit der Kontinuitätsgleichung

$$\nabla j(x, t) + \dot{n}(x, t) = 0, \quad \text{Kontinuitätsgleichung} \quad (9.1.2)$$

die Diffusionsgleichung

$$\dot{n}(x, t) = D\Delta n(x, t). \quad (9.1.3)$$

Statt der Dichte im Ensemble-Bild stellt man jetzt eine entsprechende Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x, t)$ auf, ein einzelnes Brownsches Teilchen zur Zeit t am Ort x zu finden,

$$\dot{p}(x, t) = D\Delta p(x, t). \quad (9.1.4)$$

Die Diffusionsgleichung kann man einfach lösen (z.B. durch Fouriertransformation, AUFGABE oder SKRIPT MATHEMATISCHE METHODEN), z.B. für Deltaförmige Anfangsbedingung $p(t=0) = \delta(x)$ bei $x=0$,

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad t > 0. \quad (9.1.5)$$

Daraus lassen sich nun *Momente und Kumulanten* der W-Dichte $p(x, t)$ berechnen, z.B.

$$\langle x \rangle_t = 0, \quad \langle x^2 \rangle_t = 2Dt. \quad (9.1.6)$$

Man hat hier also bereits eine volle statistische Interpretation: das Brownsche Teilchen diffundiert von seinem Ausgangsort weg. Man beachte hier aber den Unterschied zwischen einzelner Trajektorie und dem Ensemblemittel.

9.1.1 Einstein-Relation

Es folgt jetzt eine wichtige (und, wie sich herausstellen wird, tiefer als zunächst ersichtliche) Beziehung zwischen der Diffusionskonstante D und der Beweglichkeit μ des Brownschen Teilchens. Letztere wird folgendermaßen definiert: Auf das Brownsche Teilchen wirke eine externe Kraft $F(x)$. Durch die Wechselwirkung mit den Bad-Teilchen ('Reibung') stellt sich eine konstante *Drift-Geschwindigkeit*

$$v(x) = \mu F(x), \quad \text{Beweglichkeit } \mu \quad (9.1.7)$$

ein.

Wir stellen uns jetzt die Kraft durch ein Potential erzeugt vor, z.B. wie in der barometrischen Höhenformel durch ein einfaches Schwerfeld $U(x) = mgx, x \geq 0$. Durch das 'nach-unten-Driften' der Teilchen würde unten die Konzentration $n(x)$ ständig ansteigen, dem wirkt aber die Diffusion von hohen zu niedrigen Dichten nach dem 1. Fickschen Gesetz entgegen. Ein stationäres Dichteprofil $n(x)$ bildet sich aus, falls sich Drift- und Diffusionsstromdichte kompensieren,

$$-Dn'(x) + v(x)n(x) = 0 \rightsquigarrow n(x) = e^{\int_0^x dx' \frac{v(x')}{D}} n_0 = e^{-\frac{\mu}{D}U(x)} n_0, \quad (9.1.8)$$

wobei wir im letzten Schritt $F(x) = -U'(x)$ benutzten sowie $n_0 \equiv n(x=0)$ setzen.

Der sich auf diese Weise einstellende Zustand, d.h. das Profil $n(x)$, kann mit einem thermischen Gleichgewichtszustand verglichen werden - hier also mit einem idealen Gas im Potential $U(x)$. Nehmen wir ein kanonisches Ensemble der Temperatur T an, so ergibt sich ein thermisches Profil nach der barometrischen Höhenformel (AUFGABE),

$$n_{\text{th}}(x) = e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} n_0. \quad (9.1.9)$$

An dieser Stelle kann man nun vermuten, dass die dissipative Wechselwirkung der Brownschen Teilchen mit den 'Bad-Teilchen' (es entsteht ja eine Reibung und daher eine konstante Driftgeschwindigkeit) einem Wärmebad mit einer bestimmten Temperatur T äquivalent ist, zumindest für nicht zu starke Wechselwirkung, d.h. kleine Kräfte $F(x)$ und somit kleine Reibungseffekte. Der Vergleich der Dichteprofile führt auf

$$D = \mu k_B T, \quad \text{Einstein-Relation.} \quad (9.1.10)$$

9.1.2 Langevin-Gleichung

Ein weiterer Zugang zur Brownschen Bewegung geht über die Einführung einer *stochastischen Kraft* $M\xi(t)$ in einer Bewegungsgleichung für die Geschwindigkeit $v(t)$ des Brownschen Teilchens der Masse M , indem man

$$M\dot{v}(t) = -M\gamma v(t) + M\xi(t), \quad \text{Langevin-Gleichung} \quad (9.1.11)$$

ansetzt. Hierbei ist γ eine Reibungskonstante und $\xi(t)$ ein *stochastischer Prozess*, d.h. eine zeitabhängige Zufallsvariable, die die zufälligen Stöße des Brownschen Teilchens mit den Teilchens des Bades modellieren soll.

Man kann sich $\xi(t)$ als eine kontinuierliche Abfolge von Zufallszahlen vorstellen, die alle eine bestimmte Wahrscheinlichkeitsverteilung haben. Diskretisiert man die Zeit t in Zeiten t_i , so bekommt man eine diskrete Folge von Zufallsvariablen $\xi_i \equiv \xi(t_i)$.

BEISPIEL Gaußverteilung: Für eine Zufallsvariable x mit Mittelwert 0 ist die W-Dichte

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \rightsquigarrow \mathcal{M}(\chi) \equiv \langle e^{i\chi x} \rangle = e^{-\frac{1}{2}\sigma^2\chi^2}, \quad \langle x^2 \rangle = \sigma^2. \quad (9.1.12)$$

Die Funktion $\mathcal{M}(\chi)$ heißt Momenten-generierende Funktion oder *charakteristische Funktion*.

Für einen n -dimensionalen Vektor von Zufallsvariablen \mathbf{x} mit Mittelwert 0 ist die W-Dichte für eine Gaußverteilung

$$p(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\det\Sigma}} e^{-\frac{1}{2}\mathbf{x}\Sigma^{-1}\mathbf{x}} \rightsquigarrow \mathcal{M}(\mathbf{k}) \equiv \langle e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \rangle = e^{-\frac{1}{2}\mathbf{k}\Sigma\mathbf{k}}, \quad \langle x_i x_j \rangle = \Sigma_{ij}. \quad (9.1.13)$$

Die symmetrische, positiv definite Matrix Σ entspricht dem σ^2 im eindimensionalen Fall und heißt *Kovarianz-Matrix*.

Entsprechend ist nun die charakteristische Funktion für einen Gaußschen stochastischen Prozess $\xi(t)$ mit verschwindenden Mittelwerten $\langle \xi(t) \rangle = 0$ gegeben durch

$$\mathcal{M}[\chi(t)] \equiv \langle e^{i \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(t) \xi(t)} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt dt' \chi(t) C(t, t') \chi(t')} \quad (9.1.14)$$

$$C(t, t') \equiv \langle \xi(t) \xi(t') \rangle, \quad \text{Korrelationsfunktion der stochastischen Kraft.} \quad (9.1.15)$$

Für Mittelwert Null ist also alles durch die *Korrelationsfunktion* $C(t, t') \equiv \langle \xi(t) \xi(t') \rangle$ bestimmt. Der Mittelwert $\langle \cdot \rangle$ ist hier wieder als Ensemblemittelwert zu verstehen, d.h. als Mittelwert über alle Realisierungen der stochastischen Kraft $\xi(t)$.

Wir setzen $C(t, t')$ jetzt so an, dass das Brownsche Teilchen unabhängig von seiner Anfangsgeschwindigkeit im Ensemblemittel einen thermischen Mittelwert für seine kinetische Energie erhält (Äquipartitionstheorem), d.h.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} M \langle v^2(t) \rangle = k_B T, \quad \text{Äquipartitionstheorem} \quad (9.1.16)$$

Hierfür berechnen wir aus der Langevin-Gleichung

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \xi(t') \quad (9.1.17)$$

und durch Quadrieren unter Ausnutzen von $\langle \xi(t) \rangle = 0$

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \int_0^t \int_0^t dt' ds e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t-s)} \langle \xi(t') \xi(s) \rangle. \quad (9.1.18)$$

Als Ansatz wählen wir

$$\langle \xi(t') \xi(s) \rangle = c \delta(t' - s), \quad (9.1.19)$$

d.h. unkorrelierte Kräfte zu verschiedenen Zeiten $t' \neq s$. Zu bestimmen bleibt dann die Konstante c :

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + c \int_0^t dt' e^{-2\gamma(t-t')} = \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{c}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (9.1.20)$$

und damit

$$c = 2\gamma k_B T / M, \quad (9.1.21)$$

also

$$\langle \xi(t') \xi(s) \rangle = 2\gamma \frac{k_B T}{M} \delta(t' - s). \quad (9.1.22)$$

9.1.3 Langevin-Gleichung und Diffusionsgleichung

Ein Zusammenhang zwischen Langevin-Gleichung und Diffusionsgleichung kann sehr einfach im überdämpften Fall ('Smolukowski-Limes')

$$\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) = \xi(t) \rightarrow \dot{x}(t) = \frac{\xi(t)}{\gamma} \quad (9.1.23)$$

hergestellt werden, in der der Beschleunigungsterm $\ddot{x}(t)$ vernachlässigt wird. Dann gilt

$$x(t) = \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' \xi(t') \quad (9.1.24)$$

und es folgt

$$\langle e^{i\chi x} \rangle_t \equiv \langle e^{i\chi x(t)} \rangle = \langle e^{i\chi \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' \xi(t')} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t dt' ds \frac{\chi^2}{\gamma^2} C(t,t')} = e^{-\frac{\chi^2 ct}{2\gamma^2}}. \quad (9.1.25)$$

Die charakteristische Funktion für $x(t)$ ist eine Gauß-Funktion, also ist $x(t)$ wieder ein Gaußscher Prozess. Wir vergleichen mit der Diffusionsgleichung:

$$\langle e^{i\chi x} \rangle_t = \int dx p(x, t) e^{i\chi x} = e^{-\chi^2 D t}. \quad (9.1.26)$$

Mit $c = 2\gamma k_B T / M$ finden wir also durch Vergleich

$$D = \frac{k_B T}{M\gamma}, \quad \text{Einstein-Relation.} \quad (9.1.27)$$

Das ist wieder die Einstein-Relation, denn $(M\gamma)^{-1}$ ist mit der Beweglichkeit μ zu identifizieren: in Anwesenheit einer äußeren Kraft F_{ext} sollte gelten

$$M\dot{v} + M\gamma v = F_{\text{ext}} + \xi \rightsquigarrow \langle v_{\text{Drift}} \rangle = \frac{1}{M\gamma} F_{\text{ext}}. \quad (9.1.28)$$

In unserer Smolukowski-Näherung ist die Langevin-Gleichung $\gamma\dot{x}(t) = \xi(t)$ also zur Diffusionsgleichung Eq. (9.1.3) äquivalent, insbesondere gilt wieder $\langle x^2 \rangle_t = 2Dt$ für alle $t > 0$. Aus der vollen Langevin-Gleichung Eq. (9.1.23) findet man (AUFGABE)

$$\langle x^2 \rangle_t = \frac{2D}{\gamma} [\gamma t - (1 - e^{-\gamma t})]. \quad (9.1.29)$$

Für große Zeiten $\gamma t \gg 1$ wird daraus wieder das Diffusions-Ergebnis $\langle x^2 \rangle_t = 2Dt$.

9.1.4 Langevin-Gleichung für einen RC-Kreis, Nyquist-Formel

Wir betrachten einen Kondensator C , dessen Ladung $Q(t)$ über einen Widerstand R entladen wird. Für $t \rightarrow \infty$ ist die Ladung Null; allerdings gibt es thermische Fluktuationen, die wir aus dem Boltzmann-Faktor für die Ladungsenergie $E_Q \equiv \frac{Q^2}{2C}$ berechnen können: in einem kanonischen Ensemble ist die Wahrscheinlichkeit für eine Ladung Q auf dem Kondensator

$$\begin{aligned} p_{\text{th}}(Q) = \frac{e^{-\beta E_Q}}{Z} &\rightsquigarrow \langle E_Q \rangle = \frac{\int dQ E_Q e^{-\beta E_Q}}{Z} = -\partial_\beta \ln Z, \quad Z \equiv \int dQ e^{-\beta E_Q} \\ &\rightsquigarrow \langle E_Q \rangle = \partial_\beta \frac{1}{2} \ln \beta = \frac{1}{2} k_B T, \quad \text{Äquipartitionstheorem.} \end{aligned} \quad (9.1.30)$$

Die Langevin-Gleichung für den RC-Kreis bekommen wir durch Addition einer stochastischen ‘Kraft’ zur Bewegungsgleichung $\dot{Q} = -\frac{1}{RC}Q$ der Ladungsrelaxation, die dann

$$\dot{Q}(t) = -\frac{1}{RC}Q(t) + \xi_I(t) \quad (9.1.31)$$

lautet, wobei $\xi_I(t)$ jetzt eine stochastische Stromfluktuation ist. Wie beim Brownschen Teilchen oben setzen wir

$$\langle \xi_I(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi_I(t) \xi_I(t') \rangle = c \delta(t - t'). \quad (9.1.32)$$

Die Konstante c ergibt sich durch Analogie zur kinetischen Energie $\frac{1}{2}Mv^2$ und E_Q , d.h. die Masse M entspricht der inversen Kapazität C^{-1} , und die Relaxationsrate γ ist $(RC)^{-1}$, insgesamt also wie oben in Eq. (9.1.21) $c = 2\gamma k_B T / M = 2k_B T / R$, also

$$\langle \xi_I(t) \xi_I(t') \rangle = \frac{2k_B T}{R} \delta(t - t'). \quad (9.1.33)$$

Der stochastische Term $\xi_I(t)$ führt also zu Stromfluktuationen $\delta I(t)$ um den Mittelwert $I(t)$, und entsprechenden Fluktuationen $\delta(U)(t) = R\delta I$ der Spannung.

$$\langle \delta U(t)\delta U(t') \rangle = 2k_B T R \delta(t-t'). \quad (9.1.34)$$

Definition Die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion eines stochastischen Prozesses $X(t)$,

$$S_X(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \delta X(\tau)\delta X(0) \rangle e^{i\omega\tau}, \quad \delta X(\tau) \equiv X(\tau) - \langle X(\tau) \rangle \quad (9.1.35)$$

heißt *Spektraldichte* von $X(t)$.

Die Spektraldichte kann über das *Wiener-Kinchin-Theorem* als ein ‘Leistungsspektrum’ interpretiert werden (z.B. VAN KAMPEN, RÖPKE). In unserem Beispiel ist die Spektraldichte der Spannungsfuktuationen einfach gegeben durch

$$S_U(\omega) = 2k_B T R, \quad (9.1.36)$$

was man wegen der Unabhängigkeit von ω als *weißes Rauschen* bezeichnet. Wiederum ist hier der Zusammenhang zwischen der Fluktuation einer Größe (der Spannung) und einem Dissipationseffekt (durch den Widerstand R) gegeben.

9.1.5 Langevin-Gleichung und Fokker-Planck-Gleichung

Aus Eq. (9.1.17) folgt für die charakteristische Funktion des stochastischen Prozesses $v(t)$, der wegen des linearen Zusammenhanges von $v(t)$ mit der stochastischen Kraft $\xi(t)$ wieder Gaußisch sein muss,

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_v(\chi, t) &\equiv \langle e^{i\chi v(t)} \rangle = e^{i\chi \langle v(t) \rangle - \frac{\chi^2}{2} [\langle v^2(t) \rangle - \langle v(t) \rangle^2]} \\ &= e^{i\chi \langle v(0) \rangle e^{-\gamma t} - \frac{\chi^2}{2} \frac{k_B T}{M} (1 - e^{-2\gamma t})}, \end{aligned} \quad (9.1.37)$$

wobei wir Eq. (9.1.20) und $c = 2\gamma k_B T/M$ benutzt haben. Differentiation nach t liefert

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{M}}_v(\chi, t) &= -\gamma i\chi \langle v(0) \rangle e^{-\gamma t} \mathcal{M}_v(\chi, t) - 2\frac{\chi^2}{2} \gamma e^{-2\gamma t} \frac{k_B T}{M} \mathcal{M}_v(\chi, t) \\ \partial_\chi \mathcal{M}_v(\chi, t) &= i\langle v(0) \rangle e^{-\gamma t} \mathcal{M}_v(\chi, t) - \chi \frac{k_B T}{M} (1 - e^{-2\gamma t}) \mathcal{M}_v(\chi, t) \\ \rightsquigarrow \dot{\mathcal{M}}_v(\chi, t) &= -\gamma \chi \partial_\chi \mathcal{M}_v(\chi, t) - \gamma \chi^2 \frac{k_B T}{M} (1 - e^{-2\gamma t}) \mathcal{M}_v(\chi, t) - \chi^2 \gamma \frac{k_B T}{M} e^{-2\gamma t} \mathcal{M}_v(\chi, t) \\ &= -\gamma \chi \partial_\chi \mathcal{M}_v(\chi, t) - \gamma \chi^2 \frac{k_B T}{M} \mathcal{M}_v(\chi, t) \end{aligned} \quad (9.1.38)$$

Damit haben wir eine geschlossene Gleichung, die nicht mehr von der Anfangsbedingung $\langle v(0) \rangle$ abhängt. Durch Fourier-Rücktrafo von

$$\mathcal{M}_v(\chi, t) = \int dp v(p, t) e^{i\chi v} \quad (9.1.39)$$

wird jetzt mittels (AUFGABE)

$$\chi^2 \rightarrow -\partial_v^2, \quad \chi \partial_\chi \rightarrow -\partial_v v \quad (9.1.40)$$

die *Fokker-Planck-Gleichung* für die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(v, t)$,

$$\partial_t p(v, t) = \gamma \partial_v \left(vp(v, t) + \frac{k_B T}{M} \partial_v p(v, t) \right), \quad \text{Ornstein-Uhlenbeck-Prozess.} \quad (9.1.41)$$

9.2 Theorie der Linearen Antwort

9.2.1 Wechselwirkungsbild

Wir definieren das Wechselwirkungsbild über eine Aufspaltung des Gesamt-Hamiltonians

$$H \equiv H_0 + V \quad (9.2.1)$$

mit der Störung V .

Sei $\rho(t)$ die Dichtematrix des Systems. Sie gehorcht der Liouville-von-Neumann-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i[H, \rho(t)] \rightsquigarrow \rho(t) = e^{-iHt} \rho(t=0) e^{iHt}, \quad (9.2.2)$$

mit Anfangsbedingung $\rho(t=0)$. Wir definieren das Wechselwirkungsbild über

$$\tilde{\rho}(t) \equiv e^{iH_0 t} \rho(t) e^{-iH_0 t} \quad (9.2.3)$$

$$\tilde{A}(t) \equiv e^{iH_0 t} A e^{-iH_0 t} \quad (9.2.4)$$

für Observablen A . Damit erhält man die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{\rho}(t) &= i[H_0, \tilde{\rho}(t)] + e^{iH_0 t} \frac{d}{dt} \rho(t) e^{-iH_0 t} \\ &= i[H_0, \tilde{\rho}(t)] - i e^{iH_0 t} [H, \rho(t)] e^{-iH_0 t} \\ &= i[H_0, \tilde{\rho}(t)] - i e^{iH_0 t} [H_0 + V, \rho(t)] e^{-iH_0 t} \\ &= i[H_0, \tilde{\rho}(t)] - i[H_0 + \tilde{V}(t), \tilde{\rho}(t)] \\ &= -i[\tilde{V}(t), \tilde{\rho}(t)]. \end{aligned} \quad (9.2.5)$$

In Integralform lautet die Lösung des Anfangswertproblems

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}_0 - i \int_{t_0}^t dt' [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')] \quad (9.2.6)$$

mit $\tilde{\rho}_0 \equiv \tilde{\rho}(t_0)$, wobei t_0 eine Anfangszeit ist. Bis hierhin ist noch alles exakt. Erwartungswerte von Observablen werden

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_t &\equiv \text{Tr} \rho(t) A = \text{Tr} \tilde{\rho}(t) \tilde{A}(t) = \text{Tr} \tilde{\rho}_0 \tilde{A}(t) - i \int_{t_0}^t dt' \text{Tr} [\tilde{V}(t'), \tilde{\rho}(t')] \tilde{A}(t) \\ &= \text{Tr} \tilde{\rho}_0 \tilde{A}(t) - i \int_{t_0}^t dt' \text{Tr} \tilde{\rho}(t') [\tilde{A}(t), \tilde{V}(t')]. \end{aligned} \quad (9.2.7)$$

9.2.2 Suszeptibilität

Definition Sei $H(t) = H_0 - f(t)B$ ein Hamiltonian mit Störoperator $-f(t)B$ (mit skalarer Funktion $f(t)$) und ρ_0 eine Dichtematrix zur Anfangszeit t_0 . Wir definieren die Abweichung des Erwartungswerts $\langle A \rangle_t$ für $t \geq t_0$ vom Wert für $f = 0$ in erster (linearer) Ordnung in f ,

$$\delta \langle A \rangle_t \equiv \int_{t_0}^{\infty} dt' \chi_{AB}(t, t') f(t'), \quad t \geq t_0 \quad (9.2.8)$$

$$\chi_{AB}(t, t') \equiv i \text{Tr} \left(\tilde{\rho}_0 [\tilde{A}(t), \tilde{B}(t')] \right) \theta(t - t'), \quad \text{dynamische Suszeptibilität.} \quad (9.2.9)$$

Im exakten Ergebnis Eq. (9.2.6) haben wir also $\tilde{\rho}(t')$ durch $\tilde{\rho}_0$, d.h. die ungestörte Dichtematrix, ersetzt. Die Stufenfunktion $\theta(t - t')$ schneidet das Integral bei t ab und wird in die dynamische Suszeptibilität hineindefiniert. Dadurch wird garantiert, dass

$$\delta \langle A \rangle_t = 0, \quad t \leq t_0. \quad (9.2.10)$$

Beim Einschalten einer Störung zur Zeit t_0 erfolgt eine endliche Änderung des Erwartungswerts also erst *nach* dem Einschalten.

AUFGABE: Man überlege sich, wie man die obige Definition zu ändern hat, wenn man die Dichtematrix-Änderung ‘rückwärts’ in der Zeit, d.h. für $t < t_0$, verfolgen möchte.

Besonders interessante Fälle sind jetzt Gleichgewichtssituationen für ρ_0 :

Satz 5. Falls ρ_0 ein Gleichgewichtszustand zum Hamiltonian H_0 ist, d.h. falls $[\rho_0, H_0] = 0$, gilt

$$\chi_{AB}(t, t') = i \text{Tr} \left(\rho_0 [\tilde{A}(t - t'), \tilde{B}(0)] \right) \theta(t - t'). \quad (9.2.11)$$

(Beweis als AUFGABE, einfach). In diesem Fall, der uns im Folgenden interessieren wird, benutzt man der Übersicht halber dasselbe Symbol, $\chi_{AB}(t, t') = \chi_{AB}(t - t')$. Es gilt dann also

$$\chi_{AB}(t) \equiv i \text{Tr} \left(\rho_0 [\tilde{A}(t), B] \right) \theta(t). \quad (9.2.12)$$

In die Definition der dynamischen Suszeptibilität geht die Anfangszeit t_0 nicht mehr explizit ein, wohl aber in den Erwartungswert

$$\delta \langle A \rangle_t = \int_{t_0}^{\infty} dt' \chi_{AB}(t - t') f(t'). \quad (9.2.13)$$

FALL 1: Wenn t_0 endlich ist, kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit $t_0 = 0$ annehmen und den Faltungssatz für Laplace-Transformationen verwenden,

$$\delta \langle A \rangle_t = \int_0^{\infty} dt' \chi_{AB}(t - t') f(t'), \quad \delta \langle A \rangle_z = \hat{\chi}_{AB}(z) \hat{f}(z) \quad (9.2.14)$$

$$\hat{f}(z) \equiv \int_0^{\infty} dt e^{-zt} f(t), \quad \hat{\chi}_{AB}(z) \equiv \int_0^{\infty} dt e^{-zt} \chi_{AB}(t), \quad \Re(z) > 0. \quad (9.2.15)$$

Die Laplace-Transformation konvergiert in der rechten Halbebene (z.B. BRONSTEIN).

FALL 2: Häufiger wird der Fall $t_0 = -\infty$ benutzt, wo man den Faltungssatz für Fourier-Transformationen verwenden kann,

$$\delta\langle A \rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AB}(t-t') f(t'), \quad \delta\langle A \rangle_\omega = \tilde{\chi}_{AB}(\omega) \tilde{f}(\omega) \quad (9.2.16)$$

$$\tilde{f}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} f(t), \quad \tilde{\chi}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{AB}(t). \quad (9.2.17)$$

Wegen $\chi_{AB}(t < 0) = 0$ haben in beiden Fällen die Integrale über $\chi_{AB}(t)$ die Untergrenze Null.

Es gilt weiterhin

Satz 6. Seien A und B hermitesch sowie $f(t) = f_0 \sin(\omega t)\theta(t)$ (periodische Störung wird zur Zeit $t = 0$ eingeschaltet). Dann gilt

$$\delta\langle A \rangle_{t \rightarrow \infty} = \Re \tilde{\chi}_{AB}(\omega) f_0 \sin \omega t - \Im \tilde{\chi}_{AB}(\omega) f_0 \cos \omega t. \quad (9.2.18)$$

Beweis: Zunächst ist für A und B hermitesch $\chi_{AB}(t)$ nach seiner Definition reell. Dann kann man die Definition für die Fouriertransformierte $\tilde{\chi}_{AB}(\omega)$ in Real- und Imaginärteil aufspalten und erhält (Additionstheorem für den Sinus) damit die obige Zerlegung. QED.

9.2.3 Analytische Eigenschaften von $\tilde{\chi}_{AB}(\omega)$

Wir betrachten $\tilde{\chi}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{AB}(t)$ als Funktion einer komplexen Frequenz ω . Damit das Integral konvergiert, sollte $\Im(\omega) > 0$ gelten. Dann folgt: *Die dynamische Suszeptibilität $\tilde{\chi}_{AB}(\omega)$ ist analytisch in der oberen Halbebene.* Diese Eigenschaft hängt natürlich mit $t \geq t_0$ und der daraus resultierenden θ -Funktion in der Definition von $\chi_{AB}(t)$ zusammen, d.h. wir lösen ein Anfangswertproblem für die Änderung des Dichteoperators durch die Störung $-f(t)B$ und kein Endwertproblem, was häufig als 'Kausalität' bezeichnet wird.

Um herauszufinden, was für reelle ω passiert, wendet man den Cauchy-Integralsatz an,

$$\int_C \frac{\tilde{\chi}_{AB}(z)}{z - \omega} dz = 0, \quad \omega \in \mathbb{R}, \quad (9.2.19)$$

wobei C der Halbkreis nach oben ist, der auf der reellen Achse den Punkt $z = \omega$ oben umfährt (SKIZZE). Explizit folgen damit dann durch die Zerlegung

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \tilde{\chi}_{AB}(\omega + i\delta) \equiv \chi'_{AB}(\omega) + i\chi''_{AB}(\omega) \quad (9.2.20)$$

die *Kramers-Kronig-Relationen* (AUFGABE)

$$\chi''_{AB}(\omega) = -P \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi'_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} \quad (9.2.21)$$

$$\chi'_{AB}(\omega) = +P \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega}. \quad (9.2.22)$$

Hierbei bezeichnen die Striche und Doppelstriche an χ nicht die Ableitungen, sondern Real- und Imaginärteil, und P steht für das Hauptwert-Integral.

Weiterhin folgt aus der Dirac-Identität

$$\frac{1}{x - i0} = P \frac{1}{x} + i\pi\delta(x) \quad (9.2.23)$$

die Darstellung

$$\tilde{\chi}_{AB}(z) = \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''_{AB}(\omega')}{\omega' - z}, \quad \text{Lehmann-Spektraldarstellung,} \quad (9.2.24)$$

zunächst für $z = \omega + i0$ aus den Kramers-Kronig-Relationen für reelle ω und dann über analytische Fortsetzung als Integraldarstellung in der ganzen komplexen z -Ebene.

Für A und B hermitesch gilt wegen $\tilde{\chi}_{AB}(\omega) \equiv \int_0^\infty dt (\cos \omega t + i \sin \omega t) \chi_{AB}(t)$ die (Anti)-Symmetrie

$$\chi'_{AB}(\omega) = \chi'_{AB}(-\omega), \quad \chi''_{AB}(\omega) = -\chi''_{AB}(-\omega). \quad (9.2.25)$$

9.2.4 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Wir definieren zunächst Korrelationsfunktionen für hermitesche Operatoren \tilde{A} und B ,

$$\begin{aligned} C_{AB}^+(t) &\equiv \langle \tilde{A}(t)B \rangle_0, & C_{AB}^-(t) &\equiv \langle B\tilde{A}(t) \rangle_0 \\ C_{AB}^\pm(t) &\equiv S_{AB}(t) \pm iA_{AB}(t) \\ S_{AB}(t) &= \frac{1}{2} \langle \tilde{A}(t)B + B\tilde{A}(t) \rangle_0, & A_{AB}(t) &= \frac{1}{2i} \langle \tilde{A}(t)B - B\tilde{A}(t) \rangle_0 \end{aligned} \quad (9.2.26)$$

mit reellen Funktionen $S_{AB}(t)$, $A_{AB}(t)$. Die Erwartungswerte beziehen sich jetzt auf einen thermischen Zustand,

$$\langle X \rangle_0 \equiv \frac{1}{Z} \text{Tr} e^{-\beta H_0} X, \quad Z \equiv \text{Tr} e^{-\beta H_0}. \quad (9.2.27)$$

Jetzt benutzen wir

$$\begin{aligned} \text{Tr}(e^{-\beta H_0} B\tilde{A}(t)) &= \text{Tr}(e^{-\beta H_0} B e^{\beta H_0} e^{-\beta H_0} \tilde{A}(t)) = \text{Tr}(\tilde{B}(i\beta) e^{-\beta H_0} \tilde{A}(t)) \\ &= \text{Tr}(e^{-\beta H_0} \tilde{A}(t) \tilde{B}(i\beta)) = \text{Tr}(e^{-\beta H_0} \tilde{A}(t - i\beta) B) \\ &\rightsquigarrow C_{AB}^-(t) = C_{AB}^+(t - i\beta), \end{aligned} \quad (9.2.28)$$

was als *Kubo-Martin-Schwinger-Relation* (KMS) bezeichnet wird. Durch Fouriertransformation folgt

$$\tilde{C}_{AB}^-(\omega) = \tilde{C}_{AB}^+(\omega)e^{-\beta\omega}, \quad \text{detaillierte Gleichgewichtsrelation.} \quad (9.2.29)$$

In der Aufspaltung

$$\tilde{\chi}_{AB}(\omega) \equiv \tilde{\chi}'_{AB}(\omega) + i\tilde{\chi}''_{AB}(\omega) \quad (9.2.30)$$

wollen wir jetzt einen Zusammenhang zwischen $\tilde{\chi}''_{AB}(\omega)$ und $\tilde{C}_{AB}^+(\omega)$ herstellen. Dazu integrieren wir die Lehmann-Spektraldarstellung über $\frac{e^{-i\omega t}}{2\pi}$,

$$\chi_{AB}(t) = \lim_{i0 \rightarrow 0} \int d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{2\pi} \tilde{\chi}(\omega + i0) = \lim_{i0 \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{\pi} \int d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{2\pi} \frac{\chi''_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega - i0}, \quad (9.2.31)$$

wofür wir folgendes Integral benötigen:

$$\int d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{2\pi} \frac{1}{\omega' - \omega - i0} = ie^{-i\omega' t} \theta(t), \quad (9.2.32)$$

was aus dem Residuensatz folgt, denn der Pol liegt in der unteren ω -Ebene, in der man das Integral für $t > 0$ schliessen muss, damit der Halbkreisbeitrag verschwindet. Es gilt also

$$\chi_{AB}(t) = 2i\chi''_{AB}(t)\theta(t) \rightsquigarrow \chi''_{AB}(t) = \frac{1}{2} \langle [\tilde{A}(t), B] \rangle_0. \quad (9.2.33)$$

Fouriertransformation liefert nun

$$\chi''_{AB}(\omega) = \frac{1}{2} \left(\tilde{C}_{AB}^+(\omega) - \tilde{C}_{AB}^-(\omega) \right), \quad (9.2.34)$$

woraus aus dem detaillierten Gleichgewicht folgt

$$\chi''_{AB}(\omega) = \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\beta\omega} \right) \tilde{C}_{AB}^+(\omega), \quad \text{Fluktuations-Dissipations-Theorem} \quad (9.2.35)$$

(Callen, Welton 1951). Man kann es mittels der symmetrischen Korrelationsfunktion umschreiben,

$$\tilde{S}_{AB}(\omega) = \frac{1}{2} (\tilde{C}_{AB}^+(\omega) + \tilde{C}_{AB}^-(\omega)) = \frac{1}{2} (1 + e^{-\beta\omega}) \tilde{C}_{AB}^+(\omega), \quad (9.2.36)$$

und zwar in der Form

$$\tilde{S}_{AB}(\omega) = \chi''_{AB}(\omega) \coth \frac{\beta\omega}{2}. \quad (9.2.37)$$

9.2.4.1 Beispiel: harmonischer Oszillator

Wir betrachten die Orts-Orts-Korrelationsfunktion des harmonischen Oszillators im thermischen Gleichgewicht,

$$C^+(t) = \langle \tilde{x}(t)x \rangle_0, \quad H_0 = \Omega a^\dagger a \quad (9.2.38)$$

wobei der Ortsoperator durch Leiteroperatoren ausgedrückt wird,

$$x = \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}} (a + a^\dagger), \quad \tilde{x}(t) = \sqrt{\frac{1}{2M\Omega}} (ae^{-i\Omega t} + a^\dagger e^{i\Omega t}). \quad (9.2.39)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} C^+(t) &= \langle \tilde{x}(t)x \rangle_0 = \frac{1}{2M\Omega} \langle aa^\dagger e^{-i\Omega t} + a^\dagger a e^{i\Omega t} \rangle = \frac{1}{2M\Omega} \{ (1 + n_B) e^{-i\Omega t} + n_B e^{i\Omega t} \} \\ &= \frac{1}{2M\Omega} \{ (1 + 2n_B) \cos \Omega t - i \sin \Omega t \}, \end{aligned} \quad (9.2.40)$$

also

$$\langle \tilde{x}(t)x \rangle_0 = \frac{1}{2M\Omega} \left\{ \coth \frac{\beta\Omega}{2} \cos \Omega t - i \sin \Omega t \right\}, \quad \text{harmonischer Oszillator,} \quad (9.2.41)$$

wobei wir im letzten Schritt die Beziehung für die Bose-Einstein-Verteilung $n_B \equiv \frac{1}{e^{\beta\Omega} - 1}$,

$$1 + 2n_B = 1 + \frac{2}{e^{\beta\Omega} - 1} = \frac{e^{\beta\Omega} + 1}{e^{\beta\Omega} - 1} = \coth \frac{\beta\Omega}{2} \quad (9.2.42)$$

ausgenutzt haben. Aus $C^+(t) \equiv \langle \tilde{x}(t)x \rangle_0$ folgt jetzt direkt durch Ablesen der (anti)symmetrische Teil der Korrelationsfunktion,

$$\begin{aligned} S(t) &= \frac{1}{2M\Omega} \coth \frac{\beta\Omega}{2} \cos \Omega t, \quad A(t) = -\frac{1}{2M\Omega} \cos \Omega t \\ \rightsquigarrow S(\omega) &= \frac{1}{2M\Omega} \pi \{ \delta(\omega + \Omega) + \delta(\omega - \Omega) \} \coth \frac{\beta\Omega}{2} \\ &= \frac{1}{2M\Omega} \pi \{ -\delta(\omega + \Omega) + \delta(\omega - \Omega) \} \coth \frac{\beta\omega}{2} \\ \rightsquigarrow \tilde{\chi}_{xx}''(\omega) &= \frac{\pi}{2M\Omega} \{ -\delta(\omega + \Omega) + \delta(\omega - \Omega) \}, \end{aligned} \quad (9.2.43)$$

wobei wir im letzten Schritt das FDT benutzt haben, um $\tilde{\chi}_{xx}''(\omega)$ abzulesen. Andererseits erhalten wir das auch direkt mit

$$\begin{aligned}
\chi_{xx}(t) &= -2\theta(t)A_{xx}(t) = 2\theta(t)\frac{1}{2M\Omega}\sin\Omega t \\
\tilde{\chi}_{xx}''(\omega) &= \text{Im}\int_0^\infty dt\chi_{xx}(t)e^{i\omega t} = \text{Im}\frac{i}{2M\Omega}\int_0^\infty dt(e^{-i\Omega t} - e^{i\Omega t})e^{i\omega t} \\
&= \frac{1}{2M\Omega}\int_0^\infty dt\{\cos(\omega - \Omega)t - \cos(\omega + \Omega)t\} \\
&= \frac{1}{2M\Omega}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty dt\{\cos(\omega - \Omega)t - \cos(\omega + \Omega)t\} \\
&= \frac{1}{2M\Omega}\frac{2\pi}{2}\{\delta(\omega - \Omega) - \delta(\omega + \Omega)\}. \tag{9.2.44}
\end{aligned}$$

9.2.5 Oszillator mit Ohmscher Dämpfung

(z.B. U. WEISS)

Definition Ein Oszillator mit Masse M , Eigenfrequenz ω_0 , Ortskoordinate x in einer Dimension und Ohmscher Dämpfungskonstante $\gamma > 0$ wird durch die Bewegungsgleichung

$$\ddot{x}(t) + \gamma\dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = \frac{1}{M}f(t), \quad \gamma > 0 \tag{9.2.45}$$

beschrieben, wobei $f(t)$ eine äußere Kraft ist.

Wegen der Linearität der Bewegungsgleichung erfüllen die Erwartungswerte $\langle x \rangle_t$ der Ortskoordinate dieselbe Bewegungsgleichung, aus der wir damit sofort durch Fouriertransformation die dynamische Suszeptibilität erhalten,

$$\begin{aligned}
(-\omega^2 - i\gamma + \omega_0^2)\langle x \rangle_\omega &= \frac{1}{M}\tilde{f}(\omega) \rightsquigarrow \langle x \rangle_\omega \equiv \tilde{\chi}_{xx}(\omega)\tilde{f}(\omega) \\
\tilde{\chi}_{xx}(\omega) &= \frac{1}{M}\frac{1}{-\omega^2 - i\gamma + \omega_0^2}. \tag{9.2.46}
\end{aligned}$$

Es folgen Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität zu

$$\chi'_{xx}(\omega) = \frac{1}{M}\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(-\omega^2 + \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \tag{9.2.47}$$

$$\chi''_{xx}(\omega) = \frac{1}{M}\frac{\gamma\omega}{(-\omega^2 + \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \tag{9.2.48}$$

Interessant ist jetzt die Berechnung z.B. der symmetrisierten Korrelationsfunktion des Ortes,

$$S_{xx}(t) = \frac{1}{2}(\langle x(t)x \rangle_0 + \langle xx(t) \rangle_0) \tag{9.2.49}$$

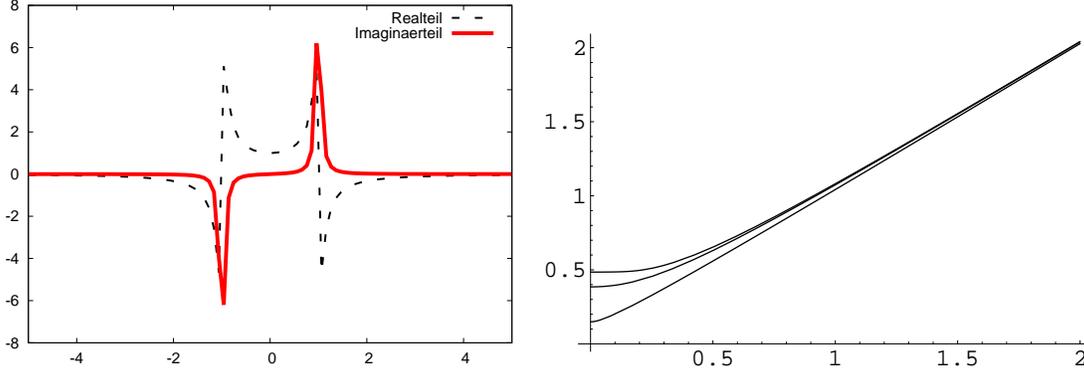


Fig. 9.1: Gedämpfter harmonischer Oszillator. LINKS: Real- und Imaginärteil von $\tilde{\chi}_{xx}(\omega)$. Rechts: $S_{xx}(t=0)/(M\omega_0^2)$ nach Eq. (9.2.50) als Funktion der Temperatur $k_B T/\hbar\omega_0$ für Dämpfungskonstanten $\gamma/\omega_0 = 0.1$ (obere Kurve) $\gamma/\omega_0 = 1$ und $\gamma/\omega_0 = 10$ (untere Kurve).

über das Fluktuations-Dissipations-Theorem. Zunächst wird in $S_{xx}(t)$ von einem thermischen Gleichgewichtszustand ρ_0 mit Temperatur T und $\langle x \rangle_0 = 0$ ausgegangen. Der entscheidende Punkt hier ist nun, dass man für die Berechnung von Gleichgewichtsfuktuationen (z.B. $S_{xx}(t=0)$) ρ_0 nicht explizit zu kennen braucht. In der Tat ist die Herleitung der Bewegungsgleichung aus einem mikroskopischem Hamiltonian nicht-trivial und erfordert z.B. mikroskopische System-Bad-Modelle (z.B. WEISS). Durch das FDT ist man aber zum Glück trotzdem in der Lage, diese Gleichgewichtsfuktuationen zu berechnen.

Konkret haben wir also

$$S_{xx}(t) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \tilde{S}_{xx}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \chi''_{xx}(\omega) \coth \frac{\beta\omega}{2} \quad (9.2.50)$$

$$= \frac{1}{2\pi M} \int dt e^{-i\omega t} \frac{\gamma\omega}{(-\omega^2 + \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \coth \frac{\beta\omega}{2}. \quad (9.2.51)$$

9.2.6 Relaxationsfunktion

(z.B. BRENIG, VL Prof. W. Zwerger Göttingen 1989). Ein zweiter Ansatz für linearen Antwortfunktionen ist das *Ausschalten* einer Störung $-fB$ zur Zeit $t = 0$, d.h.

$$H(t) = H_0 - fB\theta(-t). \quad (9.2.52)$$

Zur Zeit $t = 0$ sei das System im thermischen Zustand

$$\rho \equiv \frac{e^{-\beta(H_0 - fB)}}{Z}, \quad Z \equiv \text{Tr} e^{-\beta(H_0 - fB)}, \quad (9.2.53)$$

der für $t \geq 0$ wegen $[H_0 - fB, H_0] \neq 0$ ein Nichtgleichgewichtszustand ist (Ausnahme: $[H_0, B] = 0$).

Wir berechnen die Zeitentwicklung des Erwartungswerts einer Observable A ,

$$\langle A(t) \rangle \equiv \text{Tr} \rho A(t), \quad A(t) \equiv e^{iH_0 t} A e^{-iH_0 t} \quad (9.2.54)$$

Hier ist die Zeitentwicklung der Observable ‘einfach’ (mit H_0) und der Zustand ρ ‘schwierig’ (Störung $-fB$ vorhanden), so dass wir eine Störungstheorie für ρ ansetzen: dazu definieren wir eine Wechselwirkungsbild gemäß

$$\begin{aligned} e^{-\beta H} = U(\beta) e^{-\beta H_0} &\rightsquigarrow U'(\beta) = \partial_\beta e^{-\beta H} e^{\beta H_0} = e^{-\beta H} (-H + H_0) e^{\beta H_0} \\ &= f e^{-\beta H} e^{\beta H_0} e^{-\beta H_0} B e^{\beta H_0}, \end{aligned} \quad (9.2.55)$$

also

$$U'(\beta) = f U(\beta) B(i\beta), \quad B(i\beta) \equiv e^{-\beta H_0} B e^{\beta H_0}. \quad (9.2.56)$$

Iteration bis zur ersten Ordnung in f ergibt

$$U(\beta) = 1 + f \int_0^\beta d\beta' B(i\beta') + O(f^2). \quad (9.2.57)$$

Die Zustandssumme wird dann

$$\begin{aligned} Z &\equiv \text{Tr} e^{-\beta(H_0 - fB)} = \text{Tr} U(\beta) e^{-\beta H_0} = \text{Tr} \left(1 + f \int_0^\beta d\beta' B(i\beta') + \dots \right) e^{-\beta H_0} \\ &= Z_0 \left(1 + f \int_0^\beta d\beta' \langle B(i\beta') \rangle_0 \right) + O(f^2), \quad Z_0 \equiv \text{Tr} e^{-\beta H_0}, \end{aligned} \quad (9.2.58)$$

wobei der Erwartungswert $\langle \dots \rangle_0$ mit $\rho_0 = e^{-\beta H_0} / Z_0$ berechnet wird. Damit hat man

$$\begin{aligned} \rho &\equiv \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \left(1 + f \int_0^\beta d\beta' B(i\beta') + \dots \right) \left(1 - f \int_0^\beta d\beta' \langle B(i\beta') \rangle_0 + \dots \right) \frac{e^{-\beta H_0}}{Z_0} \\ &= \left(1 + f \int_0^\beta d\beta' (B(i\beta') - \langle B(i\beta') \rangle_0) \right) \frac{e^{-\beta H_0}}{Z_0} + O(f^2) \end{aligned} \quad (9.2.59)$$

und somit

$$\begin{aligned} \langle A(t) \rangle &= \langle A(t) \rangle_0 + f \int_0^\beta d\beta' (\langle A(t) B(i\beta') \rangle_0 - \langle A(t) \rangle_0 \langle B(i\beta') \rangle_0) + O(f^2) \\ &= \langle A \rangle_0 + f \int_0^\beta d\beta' (\langle A(t) B(i\beta') \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B(i\beta') \rangle_0) + O(f^2). \end{aligned} \quad (9.2.60)$$

Im letzten Schritt haben wir $\langle A(t) \rangle_0 = \langle A \rangle_0$ benutzt. Formal wird dieses Ergebnis jetzt geschrieben als

$$\delta \langle A(t) \rangle = f \Phi_{AB}(t) \equiv f \langle A(t) | B^\dagger \rangle, \quad \text{Relaxationsfunktion } \Phi_{AB}(t) \quad (9.2.61)$$

$$\langle A(t) | B \rangle \equiv \int_0^\beta d\beta' (\langle A(t) B^\dagger(i\beta') \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B^\dagger(i\beta') \rangle_0), \quad \text{Mori-Skalarprodukt.} \quad (9.2.62)$$

$$B^\dagger(i\beta) = e^{-\beta H_0} B^\dagger e^{\beta H_0}. \quad (9.2.63)$$

Es gilt weiterhin (ohne Beweis) der Zusammenhang mit der dynamischen Suszeptibilität

$$\chi_{AB}(t) = -\frac{\partial}{\partial t}\Phi_{AB}(t), \quad t > 0. \quad (9.2.64)$$

9.2.6.1 Thermische Suszeptibilität

Für $t = 0$ kann man aus dem Ergebnis für $\delta\langle A(t) \rangle$ das Ergebnis der rein thermodynamischen Störungstheorie ablesen: wir haben den thermischen Zustand in erster Ordnung in f und damit die Änderung der Erwartungswerte

$$\chi_{AB}^{\text{th}} \equiv \partial_f \text{Tr} \rho A|_{f=0} = \Phi_{AB}(0), \quad \text{thermische Suszeptibilität}, \quad (9.2.65)$$

es gilt also

$$\chi_{AB}^{\text{th}} = \int_0^\beta d\beta' (\langle AB(i\beta') \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B(i\beta') \rangle_0). \quad (9.2.66)$$

9.2.6.2 Klassischer Limes für $\Phi_{AB}(t)$

Im klassischen Limes werden aus den Operatoren A und B c -Zahlen. Insbesondere hat man dann im Mori-Skalarprodukt $B(i\beta') = B$ und deshalb

$$\Phi_{AB}^{\text{cl}}(t) = \beta (\langle A(t)B \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0) = \beta \langle \delta A(t) \delta B \rangle_0 \quad (9.2.67)$$

mit $\delta A(t) \equiv A(t) - \langle A \rangle_0$ und $\delta B \equiv B - \langle B \rangle_0$. Die Relaxationsfunktion läßt sich also durch die Fluktuationen im ungestörten Gleichgewicht ausdrücken. Insbesondere gilt für die thermische Suszeptibilität im klassischen Limes

$$\chi_{AB}^{\text{th,cl}} = \beta \langle \delta A \delta B \rangle_0 \quad (9.2.68)$$

Manchmal wird bereits dieser Zusammenhang als eine Manifestation des Fluktuations-Dissipations-Theorems bezeichnet.

BEISPIEL: Im großkanonischen Ensemble hatten wir in Kapitel 2 gefunden, dass

$$\chi_{NN}^{\text{th,cl}} \equiv \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle = \frac{\kappa_T \langle N \rangle^2}{V}, \quad (9.2.69)$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität ist und V das Volumen. Die Suszeptibilität gibt hier also die Änderung der mittleren Teilchenzahl bei einer Änderung des chemischen Potentials μ , gemäß

$$H = H_0 - \mu N \quad (9.2.70)$$

also mit $f = \mu$ und $B = N$ (Gesamtteilchenzahloperator) in unserer Terminologie. Die zweite Kumulante κ_2 der Verteilung p_n der fluktuierenden Teilchenzahl war andererseits

$$\kappa_2 \equiv \langle \delta N \delta N \rangle = \frac{k_B T \kappa_T \langle N \rangle^2}{V}, \quad (9.2.71)$$

also

$$\chi_{NN}^{\text{th,cl}} = \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle = \frac{1}{k_B T} \langle \delta N \delta N \rangle, \quad (9.2.72)$$

was mit unserem allgemeinen Ergebnis übereinstimmt.

9.2.7 Energieabsorption

Es ist klar, dass mit einem zeitabhängigen Hamiltonian $H(t) = H_0 - f(t)B$ die Energie keine Erhaltungsgröße ist: durch die zeitabhängige Störung wird Energie in das System hineingesteckt.

Man kann aber formal den ungestörten Hamiltonian H_0 weiterhin als Energieoperator auffassen und dessen Erwartungswert berechnen: Aus der Liouville-von-Neumann-Gleichung folgt zunächst

$$\begin{aligned} \langle H_0 \rangle_t &= \text{Tr} \rho_0 \tilde{H}_0(t) + i \int_{t_0}^t dt' f(t') \text{Tr} \tilde{\rho}(t') [\tilde{H}_0(t), \tilde{B}(t')] \\ &= \text{Tr} \rho_0 H_0 + i \int_{t_0}^t dt' f(t') \text{Tr} \tilde{\rho}(t') [H_0, \tilde{B}(t')] = \langle H_0 \rangle_0 + \int_{t_0}^t dt' f(t') \text{Tr} \tilde{\rho}(t') \frac{d}{dt'} \tilde{B}(t') \end{aligned} \quad (9.2.73)$$

Im letzten Term haben wir

$$\begin{aligned} \text{Tr} \tilde{\rho}(t') \frac{d}{dt'} \tilde{B}(t') &= \frac{d}{dt'} \text{Tr} \tilde{\rho}(t') \tilde{B}(t') - \text{Tr} \frac{d}{dt'} (\tilde{\rho}(t')) \tilde{B}(t') \\ &= \frac{d}{dt'} \text{Tr} \tilde{\rho}(t') \tilde{B}(t') - i f(t') \text{Tr} [\tilde{B}(t'), \tilde{\rho}(t')] \tilde{B}(t') \\ &= \frac{d}{dt'} \text{Tr} \tilde{\rho}(t') \tilde{B}(t') = \frac{d}{dt'} \langle B \rangle_{t'} \end{aligned} \quad (9.2.74)$$

und damit haben wir

$$\delta \langle H_0 \rangle_t = \int_{t_0}^t dt' f(t') \frac{d}{dt'} \langle B \rangle_{t'}. \quad (9.2.75)$$

Jetzt definieren wir

$$\begin{aligned} \Delta E &\equiv \lim_{t_0 \rightarrow -\infty, t \rightarrow \infty} \delta \langle H_0 \rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t') \frac{d}{dt'} \langle B \rangle_{t'} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{f}(-\omega) (-i\omega) \langle B \rangle_{\omega}, \end{aligned} \quad (9.2.76)$$

wobei wir im letzten Schritt die Parsevalsche Gleichung der Fouriertransformation benutzen. Bis hierher ist noch alles exakt, aber jetzt machen wir eine linear-response-Näherung für

$$\langle B \rangle_\omega = \langle B \rangle_0 + \tilde{\chi}_{BB}(\omega) \tilde{f}(\omega) + O(f^2). \quad (9.2.77)$$

Wenn $f(t)$ reell ist, gilt $\tilde{f}(-\omega) = f^*(\omega)$, und wir erhalten

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} |f(\omega)|^2 (-i\omega) \tilde{\chi}_{BB}(\omega). \quad (9.2.78)$$

Wegen der Symmetrien

$$\tilde{\chi}'_{BB}(\omega) = \tilde{\chi}'_{BB}(-\omega), \quad \tilde{\chi}''_{BB}(\omega) = -\tilde{\chi}''_{BB}(-\omega) \quad (9.2.79)$$

folgt also

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \tilde{\chi}''_{BB}(\omega) |f(\omega)|^2. \quad (9.2.80)$$