

SKRIPTUM ZUR VORLESUNG

STATISTISCHE PHYSIK (THEORIE E)

Albert Schmid

1990

Institut für Theorie der Kondensierten Materie

Universität Karlsruhe

INHALTSVERZEICHNIS

I. GRUNDLAGEN DER STATISTISCHEN PHYSIK

§ 1. Einführung	1
§ 2. Reine Zustände	1
§ 3. Statistische Zustände	3
§ 4. Verallgemeinerte Entropie	4
§ 5. Thermodynamisches Gleichgewicht für ein abgeschlossenes System	5
§ 6. Die thermodynamische Entropie	7
§ 7. Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme	8
§ 8. Wärme und Arbeit	11
§ 9. Entropie und Information	13
§ 10. Entropie und Wahrscheinlichkeit	16

II. IDEALE SYSTEME

§ 11. Mittelwerte und Korrelationen beim Spin-Modell	18
§ 12. Thermodynamik des Spin-Modells	19
§ 13. Lineare Oszillatoren	21
§ 14. Das ideale Boltzmannngas	23
§ 15. Identische Teilchen	25
§ 16. Das ideale Fermigas	28
§ 17. Das entartete Fermigas	29
§ 18. Das ideale Bosegas	32
§ 19. Hohlraumstrahlung	34

III. AUFBAU DER STATISTISCHEN PHYSIK

§ 20. Der Zustandsoperator	37
§ 21. Schrödinger- und Heisenbergbild	39
§ 22. Thermodynamisches Gleichgewicht	41
§ 23. Störungsrechnung für den kanonischen Zustand	42
§ 24. Approximation durch beste Anpassung	44
§ 25. Die klassische Näherung	45
§ 26. Die klassische Zustandsfunktion	47
§ 27. Die zeitliche Entwicklung der klassischen Zustandsfunktion	49
§ 28. Physikalische Interpretation des Ensemblebegriffs	51

IV. REALE SYSTEME UND PHASENÜBERGÄNGE

§ 29. Spin-Modelle mit Wechselwirkung	53
§ 30. Das eindimensionale Isingmodell	54
§ 31. Approximation durch ein selbstkonsistentes Feld beim Heisenberg-Modell	56
§ 32. Der Phasenübergang in selbstkonsistenter Feld-Approximation	58
§ 33. Kritik der selbstkonsistenten Feld-Approximation	61
§ 34. Verdünnte Gase	63
§ 35. Van der Waals'sche Zustandsgleichung	66
§ 36. Phasenübergang beim Van der Waals'schen Gas	67
§ 37. Debye-Hückel'sche Theorie	70
§ 38. Coulombwechselwirkung beim entarteten Fermigas	72
§ 39. Quasiteilchen und Fermiflüssigkeit	74
§ 40. Thermodynamische Eigenschaften einer Fermiflüssigkeit	76

V. SCHWANKUNGSERSCHEINUNGEN UND IRREVERSIBLE PROZESSE

§ 41. Thermodynamische Schwankungen	80
§ 42. Gauß'sche Approximation	82
§ 43. Schwankungen elementarer thermodynamischer Größen	84
§ 44. Schwankung der Teilchenzahl eines idealen Gases	86
§ 45. Korrelation räumlicher Schwankungen	88
§ 46. Korrelation kritischer Fluktuationen	89
§ 47. Statische Suszeptibilität	92
§ 48. Dynamische Suszeptibilität	94
§ 49. Kausalität und Stabilität	96
§ 50. Fluktuations-Dissipationstheorem	97
§ 51. Dynamische Suszeptibilität und Zeitumkehr	100
§ 52. Ausgleichsvorgänge	101

ANHANG

§ 53. Dipol-Wechselwirkung	104
----------------------------	-----

Anmerkungen:

Ein knappes Drittel dieses Stoffes wurde in den Übungen und in Form von Aufgaben behandelt. Im übrigen ist die Darstellung wiederholend: dies entspricht dem Charakter eines Vorlesungsmanuskripts.

In der dritten Auflage konnten einige Durckfehler und Irrtümer korrigiert werden. Für diesbezügliche Hinweise und auch für Vorschläge zur Verbesserung danke ich zunächst den Herren U. Eckern und M. Schmutz, und dann auch den Herren B. Kniehl und E. Tüngler, die zudem die Mühe des Korrekturlesens auf sich genommen haben.

Schließlich möchte ich herzlich danken Frau R. Schrempp, deren Erfahrung im $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ -Textsystem sich in der angenehmen äußeren Erscheinung des Manuskripts ausdrückt. Ich danke auch Frau M. Bielfeldt für ihre Sorgfalt bei der Anfertigung der Zeichnungen.

PS: Das vorliegende Skript, das Rose Schrempp in $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ erstellt hat, wurde im September 2011 auf $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ umgestellt. Leider haben die Bilder aufgrund mehrmaligen Kopierens, Scannens und Konvertierens nicht mehr die Qualität der Originale. Einige Gleichungen wurden geringfügig editiert; ansonsten ist das Skript unverändert.

U. Eckern, Augsburg, September 2011

I. GRUNDLAGEN DER STATISTISCHEN PHYSIK

§ 1. Einführung

[a.] "Wärme ist ungeordnete Bewegung der *Atome*". Die Statistische Physik verdankt ihre Entwicklung also der atomistischen Auffassung von der Struktur der Materie. Im letzten Jahrhundert war Boltzmann ein bedeutender Vertreter dieser Theorie. Einsteins Arbeit über die Brownsche Bewegung (1905) bedeutete einen wichtigen Schritt: "*Erwies sich umgekehrt die Vorhersage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.*"

[b.] Thermodynamik. Erhaltung der Energie (erster Hauptsatz).

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta A \quad (1)$$

wobei ΔQ und ΔA die zugeführte Wärme bzw. Arbeit bezeichnet. Es ist $1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J} = 4,185 \cdot 10^7 \text{ erg}$. Aus der Analyse des Carnotprozesses folgt daß

$$\Delta S = \Delta Q/T \quad (2)$$

eine Zustandsgröße ist. Sie heißt Entropie. Für ein abgeschlossenes System ist

$$\Delta S \geq 0 \quad (3)$$

(Zweiter Hauptsatz). Außerdem gilt

$$S \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0 \quad (4)$$

(Dritter Hauptsatz).

Die Zustandsgröße S hängt von den den Zustand bestimmenden Größen (E, V, N, \dots) ab und es gilt

$$\frac{\partial S(E, V, \dots)}{\partial E} = \frac{1}{T}; \quad \frac{\partial S(E, V, \dots)}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad (5)$$

etc.

[c.] Ideales Gas:

$$\begin{aligned} pV &= NkT : \text{thermische Zustandsgleichung} \\ C_V &= 3Nk/2 : \text{kalorische Zustandsgleichung} \end{aligned} \quad (6)$$

Dabei ist die Boltzmannkonstante $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$. Weitere wichtige Größen sind: Avogadrosche Konstante $L = 6,02 \cdot 10^{23} / \text{Mol}$; Gaskonstante $R = kL = 8,31 \text{ J/(K Mol)}$. Es gilt

$$\frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad (7)$$

§ 2. Reine Zustände

[a.] Die formale Aufgabe der statistischen Physik ist es, die reinen Zustände eines Systems abzuzählen.

In der klassischen Mechanik entspricht jedem Punkt im Phasenraum ein reiner Zustand. In der Quantenmechanik kann man sich aber die reinen Zustände als diskrete Objekte vorstellen; die Vorschrift zur Abzählung dieser Objekte ist daher grundsätzlich einfach.

Für einen Zustand $|\psi\rangle$ gilt die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad (8)$$

Dabei ist \hat{H} der Hamiltonoperator und $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ ergs}$. Wichtig sind stationäre Zustände mit

$$|\psi_n\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (9)$$

wobei

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (10)$$

Für diese Zustände sind alle Erwartungswerte zeitunabhängig. In der statistischen Physik ist man vorwiegend an diesen stationären Zuständen interessiert.

[b.] Systeme mit einem Freiheitsgrad.

1. Teilchen der Masse m in einem Grundbereich der Länge L ($0 \leq x \leq L$) mit periodischen Randbedingungen. Hier ist $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$ und

$$\begin{aligned} \langle x|n\rangle &= L^{-1/2} \exp ik_n x \\ k_n &= \frac{2\pi}{L} n; n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; E_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m \end{aligned} \quad (11)$$

2. Spin mit $S = \frac{1}{2}$ (Gesamtdrehimpuls $\hbar\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{3}\hbar/2$). Als Quantenzahl dient die Projektion

$$s = \pm 1/2 \quad (12)$$

des Drehimpulses (geteilt durch \hbar) auf die z-Achse. Es sei nun mit dem Spin ein magnetisches Moment μ_0 verknüpft. Dann gilt für die Energie im Magnetfeld $\mathbf{H} = (0, 0, H)$:

$$E_n = -\mu\mathbf{H} = -2\mu_0 H s \quad (13)$$

[c.] Nicht-wechselwirkende Vielteilchensysteme.

1. N Teilchen der Masse m (unterscheidbar!) im Kasten mit Volumen $V = L^3$ und mit periodischen Randbedingungen. Dieses System ist formal äquivalent zu $3N$ eindimensionalen Teilchen im Kasten der Länge L :

$$\begin{aligned} |\dots\rangle &= |n_{1x}\rangle \otimes |n_{1y}\rangle \otimes |n_{1z}\rangle \otimes \dots \otimes |n_{Nz}\rangle \\ &= |n_{1x}, n_{1y}, \dots, n_{Nz}\rangle \end{aligned} \quad (14)$$

Der Vektor

$$n \equiv (n_{1x}, n_{1y}, \dots, n_{Nz}) \quad (15)$$

kann als Quantenzahl des Gesamtzustands aufgefaßt werden. Für die Eigenenergie gilt

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} [k_{n_{1x}}^2 + k_{n_{1y}}^2 + \dots + k_{n_{Nz}}^2] \quad (16)$$

Die Wellenfunktion ist eine Funktion der $3N$ Koordinaten x_1, y_1, \dots, z_N . Im vorliegenden Fall ist sie gleich dem Produkt der Einteilchenwellenfunktionen.

$$\langle x_1, y_1, \dots, z_N | n \rangle = \psi_{n_{1x}}(x_1) \psi_{n_{1y}}(y_1) \cdots \psi_{n_{Nz}}(z_N) \quad (17)$$

2. Spin-Modell: N Spins mit $S = 1/2$. Hier gilt

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |s_1\rangle \otimes |s_2\rangle \otimes \cdots \otimes |s_N\rangle \\ &\equiv |s_1, s_2, \dots, s_N\rangle \\ E_n &= -2\mu_0 H \sum_{i=1}^N s_i; \quad s_i = \pm \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (18)$$

§ 3 Statistische Zustände

[a.] Ein makroskopisches System hat eine große Zahl von Freiheitsgraden: $N \sim 10^{23}$. Die Anzahl der reinen Zustände ist aber noch viel größer $\mathcal{A} \sim e^{aN}$. Da makroskopisch nur eine geringe Zahl physikalischer Größen (z. B. die Gesamtenergie) kontrolliert werden können, erscheint es unwahrscheinlich, daß ein spezieller reiner Zustand $|n\rangle$ für das Verhalten des Systems bestimmend sein könnte.

Wir nehmen daher an, daß alle reinen Zustände, welche durch die äußeren Bedingungen (Kontrolle) zugelassen sind, zu dem Verhalten des Systems beitragen. Es sei nun $W(n)$ das relative Gewicht, mit dem der reine Zustand $|n\rangle$ beiträgt. Aus der Definition folgt

$$0 \leq W(n) \leq 1; \quad \sum_n W(n) = 1 \quad (19)$$

Diese Gewichte legen einen Zustand des Systems in einem statistischen Sinne fest; ich nenne daher

$$W(n) : \text{Zustandsfunktion eines statistischen Zustands.} \quad (20)$$

Dieser statistische Zustand kann - bis auf einen Sonderfall - nicht durch eine Wellenfunktion beschrieben werden; er unterscheidet sich i.allg. von einem reinen Zustand.

[b.] Statistisches Ensemble. Die Gewichte $W(n)$ kann man als Wahrscheinlichkeiten auffassen. Es ist dann zweckmäßig, den Begriff eines statistischen Ensembles einzuführen. Darunter versteht man eine Menge von sehr vielen Kopien des betrachteten Systems. Jede der Kopien befindet sich in einem reinen Zustand; man findet dabei den Zustand $|n\rangle$ gerade mit der relativen Häufigkeit $W(n)$ realisiert. Also:

$$W(n) = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}_{gesamt}} \quad (21)$$

wobei $\mathcal{N}(n)$ die Zahl der Kopien im reinen Zustand $|n\rangle$ und \mathcal{N}_{gesamt} die Zahl der Kopien insgesamt ist.

Das statistische Ensemble ist zunächst eine formale Konstruktion, mit deren Hilfe viele mathematische Operationen anschaulich interpretiert werden können. In vielen wichtigen Fällen kann man sich physikalisch ein Ensemble wie folgt konstruieren. Aus dem Begriff eines makroskopischen Systems folgt, daß auch Teilsysteme makroskopisch sind. Bei hinreichend oft wiederholter Teilung kann man daher jede gewünschte Zahl von Kopien für ein Ensemble herstellen.

Eine strenge Formulierung dieses Prinzips macht es schließlich nötig, unendlich große, d. h. unendlich ausgedehnte Systeme zu betrachten. Dieser wichtige Grenzfall wird als thermodynamischer Limes bezeichnet ($V \rightarrow \infty$; wobei spezifische Größen wie E/V konstant bleiben).

[c.] Mittelwerte. Bei einem statistischen Zustand mag man erwarten, daß eine Messung der physikalischen Größe X im wesentlichen mit ihrem Mittelwert übereinstimmt:

$$\bar{X} = \sum_n X_n W(n) \quad (22)$$

Dabei ist $X_n = \langle n | \hat{X} | n \rangle$ der Erwartungswert (Mittelwert im quantenmechanischen Sinn) der physikalischen Größe. I. a. ist der Wert einer physikalischen Größe Schwankungen unterworfen:

$$\overline{(X - \bar{X})^2} = \sum_n (X_n - \bar{X})^2 W(n) \geq 0 \quad (23)$$

(Im Augenblick sollen Schwankungen, die quantenmechanische Ursache haben, keine Rolle spielen.)
Bei makroskopischen Größen aber findet man

$$\overline{(X - \bar{X})^2} / \bar{X}^2 \rightarrow 0 \quad (24)$$

wenn die Systemgröße gegen Unendlich wächst. (Thermodynamischer Limes).

Mikroskopische Größen können aber in einem statistischen Zustand erhebliche Schwankungen erleiden. Die Beobachtung dieser Schwankungen muß die Vorstellung über statistische Zustände bestätigen.

Für zwei physikalische Größen X und Y ist

$$\overline{(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})} = \sum_n (X_n - \bar{X})(Y_n - \bar{Y}) W(n) \quad (25)$$

ein Maß für deren Korrelation. Verschwindet dieser Ausdruck, dann nennt man die beiden Größen unkorreliert.

[d.] Gelegentlich findet man auch die Bezeichnung Mikrozustand für einen reinen Zustand und Makrozustand für einen statistischen Zustand. Diese Bezeichnungen kann man z.T. rechtfertigen durch den Hinweis daß ein Mikrozustand nur durch eine sehr große Menge von Parametern, d. h. durch mikroskopische Quantenzahlen, festzulegen ist, während ein Makrozustand nur durch wenige, d. h. makroskopische Angaben charakterisiert ist. Darüber sollte man aber nicht vergessen, daß die Dynamik von Mikro- wie auch von Makrozuständen durch den mikroskopischen Hamiltonoperator bestimmt wird.

§ 4. Verallgemeinerte Entropie

[a.] **Postulat.** Gegeben sei ein beliebiger Makrozustand mit der Zustandsfunktion $W(n)$. Diesem Zustand ist zugeordnet eine verallgemeinerte Entropie

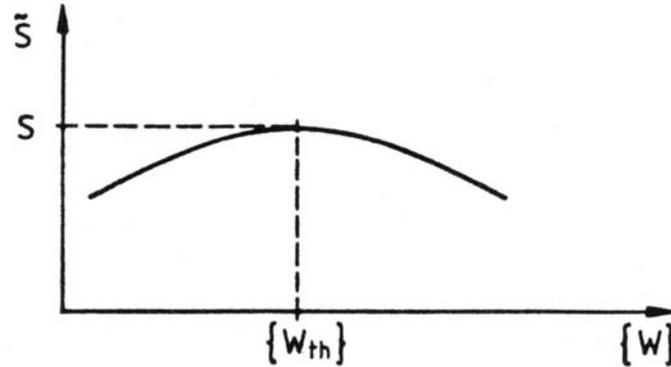
$$\tilde{S}(\{W(n)\}) = -k \sum_n W(n) \ln W(n) \quad (26)$$

Diese verallgemeinerte Entropie ist nicht-negativ. Ihre wichtigste Eigenschaft ist, daß sie maximal wird für die Zustandsfunktion $W^{\text{th}}(n)$, die dem thermodynamischen Gleichgewicht (unter den gegebenen äußeren Bedingungen) entspricht. Insbesondere gilt für die thermodynamische Entropie

$$S(E, \dots) = \tilde{S}(\{W^{\text{th}}(n)\}) \quad (27)$$

Man beachte daß \tilde{S} eine Funktion von sehr vielen Variablen ist; deren Zahl ist gleich der Anzahl der reinen Zustände des Systems. Schematisch machen wir uns folgendes Bild (Fig. 1).

Figure 1:



[b.] Die verallgemeinerte Entropie ist additiv in folgendem Sinn. Gegeben sei ein System, welches aus zwei unabhängigen Teilsystemen besteht, derart, daß die Quantenzahl des Gesamtsystems $n = (n_1, n_2)$, wobei n_1 und n_2 die Quantenzahlen der Teilsysteme bedeuten. Da die Teilsysteme unabhängig sind, kann man die Wahrscheinlichkeit als Produkt darstellen:

$$W(n) = W_1(n_1) \cdot W_2(n_2) \quad (28)$$

Dabei gilt

$$\sum_n W(n) = \sum_{n_1} W_1(n_1) \cdot \sum_{n_2} W_2(n_2) = 1 \cdot 1 = 1 \quad (29)$$

Es folgt für die verallgemeinerte Entropie

$$\begin{aligned} \tilde{S}(\{W(n)\}) &= -k \sum_{n_1, n_2} W_1(n_1) W_2(n_2) [\ln W_1(n_1) + \ln W_2(n_2)] \\ &= \tilde{S}(\{W_1(n_1)\}) + \tilde{S}(\{W_2(n_2)\}) \end{aligned} \quad (30)$$

Man kann zeigen, daß aus der Forderung der Additivität notwendigerweise die funktionale Form von $\tilde{S}(\{W_n\})$ folgt (bis auf eine multiplikative Konstante).

[c.] Grundsätzlich kommt der verallgemeinerten Entropie eine physikalische Bedeutung zu nur für Zustände des thermodynamischen Gleichgewichts. Gewisse Ausnahmen dieser Regel sind möglich; ich verweise hier auf Zustände lokalen thermodynamischen Gleichgewichts.

§ 5. Thermodynamisches Gleichgewicht für ein abgeschlossenes System

[a.] Bei einem abgeschlossenen System hat die Energie einen festen Wert E . Daher gilt für die Zustandsfunktion

$$W(n) = 0 \quad \text{für } E_n \neq E \quad (31)$$

Mit anderen Worten: $W(n)$ ist nur für die zugelassenen reinen Zustände von Null verschieden. Dementsprechend können wir im folgenden die Summe über die reinen Zustände einschränken:

$$\sum_n \rightarrow \sum'_n \quad (32)$$

Die Aufgabe ist, das Maximum von

$$\tilde{S} = -k \sum'_n W(n) \ln W(n) \quad (33)$$

zu finden unter der Nebenbedingung

$$\sum'_n W(n) = 1 \quad (34)$$

[b.] Die Aufgabe, ein Extremum unter Nebenbedingung zu finden, führen wir mit Hilfe der Lagrangeschen Multiplikatormethode über in die Aufgabe, das absolute Maximum von

$$-k \sum'_n W(n) \ln W(n) + \lambda \left[\sum'_n W(n) - 1 \right] \quad (35)$$

zu finden. Wir wählen eine Quantenzahl n' und differenzieren diesen Ausdruck partiell nach $W(n')$. Dabei finden wir die notwendige Bedingung

$$-k \ln W(n') - k + \lambda = 0 \quad (36)$$

Die Lösung lautet: $W(n) = \text{const}$ im zugelassenen Bereich reiner Zustände. Bei Berücksichtigung der Normierung finden wir für das thermodynamische Gleichgewicht eines abgeschlossenen Systems die mikrokanonische Zustandsfunktion $W_M(n)$:

$$W_M(n) = \begin{cases} 1/\Omega(E) & \text{für alle } n \text{ mit } E_n = E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (37)$$

Dabei ist $\Omega(E)$ die Zahl der zugelassenen reinen Zustände mit $E_n = E$ (Entartungsgrad).

[c.] Der Wert der Entropie im mikrokanonischen Zustand ist

$$S(E) = \tilde{S}(\{W_M(n)\}) = k \ln \Omega(E) \quad (38)$$

Für alle anderen Verteilungen hat die verallgemeinerte Entropie einen geringeren Wert. Wir bilden

$$\tilde{S}(\{W(n)\}) - S(E) = -k \sum'_n \left\{ W(n) \ln W(n) - W_M(n) \ln W_M(n) \right\} \quad (39)$$

Da einerseits $\ln W_M(n)$ konstant ist und andererseits die Verteilungen normiert sind, dürfen wir $W_M(n) \ln W_M(n)$ durch $W(n) \ln W_M(n)$ ersetzen. Dann folgt

$$\begin{aligned} \tilde{S}(\{W(n)\}) - S(E) &= -k \sum'_n W(n) [\ln W(n) - \ln W_M(n)] \\ &\leq k \sum'_n W(n) \left[\frac{W_M(n)}{W(n)} - 1 \right] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (40)$$

Die Ungleichung gilt, da $\ln x \leq x - 1$ (konvexe Funktion).

[d.] Bei Systemen mit quasikontinuierlichen Spektren ist es zweckmäßig, den mikrokanonischen Zustand wie folgt zu definieren

$$W_M(n) = \begin{cases} 1/\Omega(E) & \text{für alle } n \text{ mit } E \leq E_n < E + \delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (41)$$

Die Breite δE des Energieintervalls kann durch die Schärfe der externen Kontrolle bestimmt sein. Die Anzahl der Zustände bis zu einer vorgegebenen Energie ist

$$\mathcal{A}(E) = \sum_n \theta(E - E_n) \quad (42)$$

wobei θ die Stufenfunktion bezeichnet, dann können wir schreiben

$$\Omega(E) = \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial E} \delta E \quad (43)$$

und wir finden nun für die thermodynamische Entropie

$$S = k \ln \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial E} + k \ln \delta E \quad (44)$$

Im thermodynamischen Limes verschwindet der relative Beitrag des letzten Summanden.

§ 6. Die thermodynamische Entropie

[a.] Wir betrachten ein aus zwei nichtwechselwirkenden Teilsystemen zusammengesetztes, abgeschlossenes System. Die Energien der Teilsysteme seien nun E_1 und E_2 . Die Zahl der unter diesen Bedingungen zugelassenen reinen Zustände stellt sich als Produkt dar:

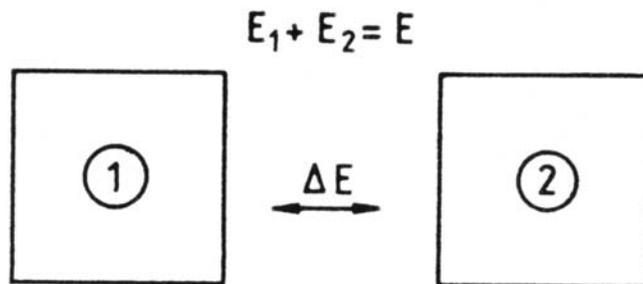
$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2) \quad (45)$$

Dementsprechend ist die Entropie additiv

$$S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2) \quad (46)$$

wobei $S_i(E_i) = k \ln \Omega_i(E_i)$. Nun soll der Austausch von Energie zwischen den beiden Teilsystemen zugelassen sein derart, daß die Gesamtenergie erhalten bleibt: Die Aufhebung einer Einschränkung

Figure 2:



bedeutet, daß jetzt im allgemeinen höhere Werte der Entropie erreicht werden können. Den höchsten Wert nimmt sie im thermodynamischen Gleichgewicht an; dafür findet man die Bedingung

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \cdot \frac{dE_2}{dE_1} = 0 \quad (47)$$

[b.] Aus der Thermodynamik weiß man, daß zwei Systeme im Gleichgewicht sind bezüglich Energieaustausch, wenn sie sich auf gleicher Temperatur befinden. Somit ist die Relation

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \quad (48)$$

der formale Ausdruck dafür, daß beide Systeme gleiche Temperaturen besitzen.

Wir machen nun davon Gebrauch, daß die Entropie als Funktion der Energie ein thermodynamisches Potential darstellt. Dabei gilt:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = k \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (49)$$

Im allgemeinen hängt Ω , und daher auch S , von weiteren physikalischen Größen ab. Im gegebenen Fall gelten dann folgende Relationen:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}; \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}; \quad \frac{\partial S}{\partial H} = \frac{M}{T}; \quad \dots \quad \frac{\partial S}{\partial X} = y \quad (50)$$

[c.] Streng genommen gilt bei freiem Energieaustausch für die Zahl der zugelassenen Zustände

$$\Omega(E) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (51)$$

Damit ist

$$P(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)} \quad (52)$$

gleich dem Bruchteil der reinen Zustände, für welche die Energie E_1 einen festen Wert besitzt. Es entspricht ganz der Vorstellung eines statistischen Ensembles, wenn wir $P(E_1)$ als Wahrscheinlichkeit dafür auffassen, daß die Energie des ersten Teilsystems gerade den Wert E_1 besitzt. Im besonderen gilt

$$\sum_{E_1} P(E_1) = 1; \quad \sum_{E_1} E_1 P(E_1) = \bar{E}_1 \quad (53)$$

Wir schreiben nun (Einstein-Relation)

$$P(E_1) = \text{const} \cdot \exp \frac{1}{k} [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)] \quad (54)$$

und stellen fest: Im thermischen Gleichgewicht nimmt E_1 gerade einen solchen Wert an, daß P maximal wird. Im thermodynamischen Limes werden übrigens wahrscheinlichster Wert der Energie (Maximum von P) und ihr mittlerer Wert relativ zu einander gleich.

§ 7. Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme

[a.] Wir betrachten ein System im Kontakt mit einem Wärmereservoir. Im Prinzip sind dann Mikrozustände beliebiger Energien E_n zulässig; verschiedene statistische Zustände unterscheiden sich aber im Mittelwert \bar{E} der Energie. Das heißt, daß wir die verallgemeinerte Entropie $\tilde{S}(\{W(n)\})$ maximalisieren müssen derart, daß die Nebenbedingungen

$$\sum_n W(n) = 1; \quad \sum_n E_n W(n) = \bar{E} \quad (55)$$

eingehalten werden. Hier führt die Lagrange'sche Multiplikatorenmethode zur folgenden Aufgabe

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial W(n')} & \left\{ \sum_n [-kW(n) \ln W(n) + \lambda W(n) + \eta E_n W(n)] - \lambda - \eta \bar{E} \right\} \\ & = -k \ln W(n') - k + \lambda + \eta E_{n'} = 0 \end{aligned} \quad (56)$$

Die Lösung ist

$$W^{\text{th}}(n) = \left[\sum_n \exp \eta E_n / k \right]^{-1} \exp \eta E_n / k \quad (57)$$

wobei $\eta = \eta(\bar{E})$ zu bestimmen wäre aus der Bedingung, daß der Mittelwert \bar{E} eingehalten werde. Es ist aber vorteilhaft, anders vorzugehen. Ausgehend von

$$S(\bar{E}) = \tilde{S}(\{W^{\text{th}}(n)\}) = k \ln \left[\sum_n \exp \eta E_n / k \right] - \eta \bar{E} \quad (58)$$

bilden wir $\partial S / \partial \bar{E}$ und finden dafür $-\eta$. Also muß gelten

$$\eta = -1/T \quad (59)$$

[b.] Wir können also schließen, daß T die Temperatur des Wärmereservoirs ist; wir wollen nun T anstelle der mittleren Energie \bar{E} als Parameter behalten. Für das thermodynamische Gleichgewicht eines System im Kontakt mit einem Wärmereservoir gilt die "kanonische Zustandssumme"

$$\begin{aligned} W(n) &= W_K(n) \\ W_K(n) &= Z_K^{-1} \exp -E_n / kT \end{aligned} \quad (60)$$

wobei

$$Z_K = \sum_n \exp -E_n / kT \quad (61)$$

die kanonische Zustandssumme heißt. Wir berechnen nun die freie Energie

$$\begin{aligned} F = F(T) &= \bar{E} - TS \\ &= \sum_n E_n W_K(n) + kT \sum_n W_K(n) [-\ln Z_K - E_n / kT] \\ &= -kT \ln Z_K(T) \end{aligned} \quad (62)$$

Dieser Zusammenhang weist auf die praktische Bedeutung der Zustandssumme hin. Der Vollständigkeit halber seien noch folgende thermodynamische Relationen angeführt:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -p; \quad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu; \quad \frac{\partial F}{\partial H} = -M; \quad \dots \quad \frac{\partial F}{\partial X} = z \quad (63)$$

[c.] Großkanonische Verteilung. Wir betrachten nun ein System im Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir. Das heißt, daß wir jetzt die verallgemeinerte Entropie \tilde{S} maximalisieren müssen unter den Nebenbedingungen

$$\sum_n W(n) = 1; \quad \sum_n E_n W(n) = \bar{E}; \quad \sum_n N_n W(n) = \bar{N} \quad (64)$$

Als Lösung dieser Aufgabe erhält man die großkanonische Verteilung

$$\begin{aligned} W(n) &= W_G(n) \\ W_G(n) &= Z_G^{-1} \exp -(E_n - \mu N_n) / kT \end{aligned} \quad (65)$$

wobei die großkanonische Zustandssumme durch

$$Z_G = \sum_n \exp -(E_n - \mu N_n)/kT \quad (66)$$

gegeben ist. Man sollte unbedingt beachten, daß nun über reine Zustände verschiedener Teilchenzahl zu summieren ist. Direkten Zugriff hat man hier zu dem thermodynamischen Potential

$$K(T, \mu) = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} = -kT \ln Z_G = -pV \quad (67)$$

Dabei gilt:

$$\frac{\partial K}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial K}{\partial V} = -p; \quad \frac{\partial K}{\partial \mu} = -\bar{N}; \quad \frac{\partial K}{\partial H} = -M; \quad \dots \quad \frac{\partial K}{\partial X} = z \quad (68)$$

[d.] Die konstruierten statistischen Zustände führen tatsächlich zu dem größten Wert der Entropie, der mit den Nebenbedingungen verträglich ist. Das soll am Beispiel des kanonischen Zustands gezeigt werden. Wir wählen zunächst einen statistischen Zustand $W(n)$, welcher den Nebenbedingungen genügt aber sonst beliebig ist. Dann beachten wir daß

$$S(\bar{E}) = -k \sum_n W_K(n) \ln W_K(n) = -k \sum_n W(n) \ln W_K(n) \quad (69)$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} S(\{W(n)\}) - S(\bar{E}) &= -k \sum_n W(n) \{ \ln W(n) - \ln W_K(n) \} \\ &= k \sum_n W(n) \ln \frac{W_K(n)}{W(n)} \\ &\leq k \sum_n W(n) \left\{ \frac{W_K(n)}{W(n)} - 1 \right\} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (70)$$

wobei wir in der letzten Zeile wieder von der Ungleichung $\ln x \leq x - 1$ Gebrauch gemacht haben. Das Gleichheitszeichen gilt nur für $x = 1$; dem entspricht der Sonderfall $W(n) = W_K(n)$.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß es ein Funktional der verallgemeinerten freien Energie gibt. Dieses lautet

$$\tilde{F}(\{W(n)\}) = \sum_n W(n) [E_n + kT \ln W(n)] \quad (71)$$

Es hat die Eigenschaft, daß es für den kanonischen Zustand $W_K(n)$ den kleinsten Wert $F(T) = \tilde{F}(\{W_K(n)\})$ annimmt.

§ 8. Wärme und Arbeit

[a.] Die folgenden Betrachtungen sollen gewisse Aspekte der zuvor aufgestellten Postulate sowie der daraus gezogenen Schlüsse beleuchten und veranschaulichen. Einem Brauch der Thermodynamik entsprechend zerlegen wir die Änderung der Energie nach Wärme und Arbeit wie folgt:

$$\begin{aligned} d\bar{E} &= \sum_n \{ E_n dW(n) + (dE_n)W(n) \} \\ &= \not{d}Q + \not{d}A \end{aligned} \quad (72)$$

Das Symbol des quergestrichenen Differentialen trägt dem Umstand Rechnung, daß Wärme und Arbeit keine Zustandsgrößen sind (die Differentiale \not{d} können nicht von Differenzen abgeleitet werden.)

Bei festen äußeren Bedingungen ändern sich die Eigenenergien nicht. Offenbar verschiebt sich hier nur der ‘‘Schwerpunkt’’ der Zustandsfunktion W um den Energiebetrag $dE = \not{d}Q$. In diesem Fall muß aber die Entropieänderung

$$dS = \frac{\not{d}Q}{T} = \sum_n \frac{E_n}{T} dW(n) \quad (73)$$

sich als totale Änderung der Zustandsfunktion W ausdrücken lassen; also $dS = d\sum_n \Phi(W(n))$. Es muß also gelten $E_n/T = \Phi'(W(n))$. Ein solcher Zusammenhang ist am einfachsten aufzuweisen für den kanonischen Zustand, wo gilt

$$\frac{E_n}{T} = -\ln W_K(n) + \text{const} \quad (74)$$

[b.] Reversible Prozesse ohne Wärmezufuhr heißt man oft adiabatisch. Diese Bezeichnung erinnert an die aus der Quantenmechanik bekannten adiabatischen Prozesse: Bei langsamer Änderung des das System kontrollierenden Parameters — sagen wir X — werden keine Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Quantenzahlen induziert. Das heißt, daß bei solchen Prozessen die Änderung $dW(n)$ (als Funktion der Quantenzahl n) verschwindet und damit auch die Änderung der Entropie. Es ist nun

$$dE_n = \frac{\partial E_n}{\partial X} dX \quad (75)$$

und daher

$$d\bar{E} = \not{d}A = \sum_n W(n) \frac{\partial E_n}{\partial X} dX \quad (76)$$

Wegen $S = \text{const}$ gilt:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial X} \right)_S = \sum_n W(n) \frac{\partial E_n}{\partial X} = \frac{\partial \bar{E}_n}{\partial X} \quad (77)$$

Ein einfaches Beispiel bildet das Spinmodell, wo

$$\frac{\partial \bar{E}_n}{\partial H} = -2\mu_0 \sum_i \overline{s_i} = -M \quad (78)$$

Beim monoatomaren idealen Gas haben wir $E_n \propto L^{-2} = V^{-2/3}$. Also

$$\frac{\partial \bar{E}_n}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{\bar{E}_n}{V} = -p \quad (79)$$

Mit $\overline{E_n} = (3/2)NkT$ folgt die thermische Zustandsgleichung.

[c.] Wir betrachten nun einen mikrokanonischen Zustand und schreiben

$$\Omega(E, X) = \sum_n \Delta(E_n - E) \quad (80)$$

wobei

$$\Delta(\xi) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 \leq \xi < \delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (81)$$

Dann bilden wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial X} &= \sum_n \Delta'(E_n - E) \frac{\partial E_n}{\partial X} \\ &= -\frac{\partial}{\partial E} \sum_n \Delta(E_n - E) \frac{\partial E_n}{\partial X} \\ &= -\frac{\partial}{\partial E} \left(\Omega \frac{\partial \overline{E_n}}{\partial X} \right) \end{aligned} \quad (82)$$

Da Ω sehr viel rascher mit der Energie wächst ($\propto E^N$) als $\partial \overline{E_n} / \partial \lambda$, braucht die Differentiation (im thermodynamischen Limes) nur auf Ω angewandt zu werden. Dann erhalten wir

$$\frac{\partial S(E, X)}{\partial X} = k \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial X} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \overline{E_n}}{\partial X} \quad (83)$$

Für das thermodynamische Potential $E(S, X, \dots)$ gilt

$$dE = TdS + zdX + \dots \quad (84)$$

Daraus folgt die Relation

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{z}{T}dX + \dots \quad (85)$$

Das heißt also

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_X &= \frac{1}{T} & \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_E &= -\frac{z}{T} = y \\ \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_X &= T & \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_S &= \frac{\partial \overline{E_n}}{\partial X} = z \end{aligned} \quad (86)$$

Später werden wir auch die Bezeichnung

$$y = -\frac{z}{T} \quad (87)$$

Also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right) = y \quad (88)$$

[d.] Vom Konzept her gesehen, liegt der Vorteil des mikrokanonischen Ensembles darin, daß seine Definition allein auf mechanischen Größen beruht. Dagegen muß bei der Konstruktion des kanonischen (und auch des Großkanonischen) Ensembles auf Begriffe wie Temperatur (Temperatur und chemisches Potential) zurückgegriffen werden, denen keine mechanische Größe entspricht. Dieser Nachteil wird aber weitgehend kompensiert durch einen bequemen Formalismus.

Als Beispiel betrachten wir die freie Energie $F = E - TS = F(T, X, \dots)$. Dafür gilt

$$\begin{aligned} dF &= -SdT + zdX + \dots \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_X &= -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_T = z \end{aligned} \quad (89)$$

Zur Kontrolle führen wir die letzte Differentiation explizit durch

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial X} &= \frac{\partial}{\partial X} \left[-kT \ln \sum_n e^{-E_n/kT} \right] \\ &= \sum_n W_k(n) \frac{\partial E_n}{\partial X} \\ z &= \left(\frac{\partial \overline{E_n}}{\partial X} \right)_T \end{aligned} \quad (90)$$

§ 9. Entropie und Information

[a.] Über den subjektiven Wert einer Nachricht ist allgemein wenig oder gar nichts zu sagen. Daher nehmen wir den Standpunkt eines Postbeamten oder eines Ingenieurs ein, dessen Beruf es ist, Nachrichten zu übermitteln.

Diesem Standpunkt ist es angemessen, eine Nachricht als einen Vorgang oder als ein Ereignis aufzufassen. Dann liegt es nahe den Informationsgehalt I einer Nachricht um so höher anzusetzen, je unwahrscheinlicher das Ereignis \mathcal{E} ist. Also

$$I(\mathcal{E}) = F(W(\mathcal{E})) \quad (91)$$

wobei F eine monoton fallende Funktion ist und wobei $W(\mathcal{E})$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß das Ereignis \mathcal{E} eintrete.

Die zunächst recht allgemeine Funktion F wollen wir so wählen, daß der Informationsgehalt additiv ist für zwei (statistisch) unabhängige Ereignisse \mathcal{E}' und \mathcal{E}'' . Es sei nun \mathcal{E}_V das Ereignis dafür, daß sowohl \mathcal{E}' wie auch \mathcal{E}'' (d. h. also \mathcal{E}' zusammen mit \mathcal{E}'') eintrete. Nach Voraussetzung ist

$$W(\mathcal{E}_V) = W(\mathcal{E}') \cdot W(\mathcal{E}'') \quad (92)$$

und die Forderung der Additivität entspricht somit der Funktionalgleichung

$$F(W(\mathcal{E}') \cdot W(\mathcal{E}'')) = F(W(\mathcal{E}')) + F(W(\mathcal{E}'')) \quad (93)$$

Aus der Lösung dieser Gleichung folgt

$$I(\mathcal{E}) = -\frac{1}{\ln 2} \ln W(\mathcal{E}) \quad (94)$$

wobei der zunächst beliebige Faktor mit Rücksicht auf den in der Technik weit verbreiteten binären Kode gewählt worden ist.

Betrachten wir als Beispiel eine Information, die im binären Kode als Wort von μ Stellen sich darstellt. Dabei kann jede Stelle mit 0 oder 1 mit gleicher Wahrscheinlichkeit belegt sein. Ein bestimmtes Wort, also ein Ereignis mit einer bestimmten Sequenz von Nullen oder Einsen, besitzt die Wahrscheinlichkeit

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^\mu = 2^{-\mu} \quad (95)$$

Demnach können wir jedem Wort den Informationsgehalt

$$I = -\frac{1}{\ln 2} \ln 2^{-\mu} = \mu \text{ (bit)} \quad (96)$$

zuordnen.

[b.] Zu unserer Orientierung betrachten wir nun den Fall, daß die Information in der Form von Wörtern vorliegt, die in üblicher Weise durch eine Folge lateinischer Buchstaben dargestellt sind. Wörter, ja sogar ganze Sätze, Absätze und Bücher sollen nach unserer Auffassung nichts anderes sein als eine Folge von μ elementaren Ereignissen \mathcal{E}_n ; $n = 1, \dots, M$, welche die Buchstaben A, B, \dots, Y, Z , sowie die Satzzeichen repräsentieren. Der Einfachheit halber nehmen wir als Satzzeichen nur den Zwischenraum, der die Worte trennt; dann haben wir zusammen mit den 26 Buchstaben $M = 27$ elementare Ereignisse ("Symbole").

In einem ersten Versuch ordnen wir einem Wort der Länge μ die Wahrscheinlichkeit $W = 27^{-\mu}$ zu. Daraus folgt der Informationsgehalt $I = \mu \ln 27 / \ln 2 = \mu \cdot 4,76$ bit; und es folgt, daß die Information bezogen auf ein Symbol 4,76 bit ist.

Diesen Ansatz müssen wir aber als zu grob verwerfen. Schon ein oberflächlicher Blick auf vorhandene Texte belehrt uns, daß es Buchstaben gibt, die selten vorkommen, wogegen andere Buchstaben großer Häufigkeit sich erfreuen. In der beigefügten Tabelle sind die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für die englische Sprache wiedergegeben. Wir sehen uns also gezwungen dem Buchstaben Q eine höhere Information zuzuordnen als dem Buchstaben E .

Symbol	W	Symbol	W
Word space or "blank"	0.2	L	0.029
E	0.105	C	0.023
T	0.072	FU	0.0225
O	0.0654	M	0.021
A	0.063	P	0.0175
N	0.059	YW	0.012
I	0.055	G	0.011
R	0.054	B	0.0105
S	0.052	V	0.008
H	0.047	K	0.003
D	0.035	X	0.002
		JQZ	0.001

[c.] Wir konstruieren nun ein Wort oder einen Text mit ν elementaren Ereignissen wie folgt. Gegeben sei ein Ensemble ("Setzkasten") in dem \mathcal{A} Symbole im Verhältnis ihrer relativen Gewichte $W(n) = \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}_G$; $n = 1, \dots, \mathcal{A}$; vorkommen. Grundsätzlich ist der Umfang des Ensembles unbeschränkt; daher ändern sich die relativen Gewichte nicht, wenn wir eine beliebige (aber endliche) Menge von Symbolen dem Ensemble entnehmen.

Wir entnehmen nun dem Ensemble also ν Symbole (= elementare Ereignisse) \mathcal{S} und fragen nach der Wahrscheinlichkeit $W(\text{Text})$, daß

$$\begin{aligned} \nu_1 \text{ mal das Symbol } \mathcal{S}_1 \\ \vdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\nu_n & \text{ mal das Symbol } \mathcal{S}_n \\
& \vdots \\
\nu_{\mathcal{A}} & \text{ mal das Symbol } \mathcal{S}_{\mathcal{A}}
\end{aligned} \tag{97}$$

in diesem Text enthalten sind. Es gilt offenbar

$$W(\text{Text}) = \prod_{n=1}^{\mathcal{A}} [W(n)]^{\nu_n} \tag{98}$$

wobei

$$\sum_{n=1}^{\mathcal{A}} \nu_n = \nu \tag{99}$$

Daraus folgt der Informationsgehalt des Textes

$$\begin{aligned}
I(\text{Text}) &= -\frac{1}{\ln 2} \ln W(\text{Text}) \\
&= -\frac{1}{\ln 2} \sum_{n=1}^{\mathcal{A}} \nu_n \ln W(n)
\end{aligned} \tag{100}$$

In einem letzten Schritt machen wir Gebrauch von der Tatsache, daß die relative Häufigkeit ν_n/ν , mit der das Symbol \mathcal{E}_n im Text vorkommt, für $\nu \rightarrow \infty$ mit der relativen Häufigkeit $W(n)$ im Ensemble übereinstimmen muß. Wir schließen daraus, daß der mittlere Informationsgehalt eines Textes, bezogen auf ein Symbol, gleich ist

$$\overline{I(\text{Symbol})} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\nu} I(\text{Text}) = -\frac{1}{\ln 2} \sum_{n=1}^{\mathcal{A}} W(n) \ln W(n) \tag{101}$$

Für die englische Sprache findet man aus obenstehender Tabelle $\bar{I} = 4,03$ bit.

[d.] Formal entspricht der mittlere Informationsgehalt weitgehend der verallgemeinerten Entropie. Im ersten Fall besteht das Ensemble aus einer Kollektion von Symbolen (oder elementaren Ereignissen) \mathcal{S}_n und im zweiten Fall sind die Mitglieder des Ensembles die reinen Zustände $|n\rangle$. Gleiche Bedeutung haben die relative Häufigkeit $W(n)$ für die Symbole bzw. für die Zustände. Einen trivialen Unterschied nur bedeutet die Wahl der multiplikativen Konstante mit $1/\ln 2$ bzw. k (Boltzmannkonstante).

Die physikalische Interpretation unterscheidet sich aber in folgendem. In der Informationstheorie deutet eine geringe Wahrscheinlichkeit auf eine große Zahl von verschiedenen Kombinationen, also auf einen großen Informationsgehalt des einzelnen Ereignisses hin. In der statistischen Physik meint aber eine geringe Wahrscheinlichkeit eine große Freiheit in der Wahl eines speziellen reinen Zustands. Somit müssen wir die verallgemeinerte Entropie (bis auf einen Faktor $1/k \ln 2$) verstehen als einen Informationsbedarf, den wir benötigen würden bei einer Festlegung auf einen speziellen reinen Zustand. Somit dürfen wir folgendes behaupten: Die verallgemeinerte Entropie gibt an, wie viel Information zur Festlegung auf einen reinen Zustand fehlt.

Das Prinzip der maximalen verallgemeinerten Entropie berücksichtigt demnach auf höchst unvoreingenommene Art, daß wir – abgesehen von der recht geringen Zahl externer Kontrollbedingungen – über keine Information verfügen, in welchem der vielen möglichen reinen Zuständen das System vorgefunden werden kann.

§ 10. Entropie und Wahrscheinlichkeit (verallgemeinerte Einstein-Relation)

[a.] Gegeben sei ein Ensemble, welches Kopien des zu betrachtenden Systems enthält derart, daß jede Kopie in irgend einem der möglichen reinen Zustände $|n\rangle$ sich befindet. Die statistische Zustandsfunktion $W(n)$ können wir wie bekannt interpretieren als Wahrscheinlichkeit dafür, daß wir bei einem Zugriff aus dem Ensemble ein System ziehen, welches sich gerade in dem reinen Zustand $|n\rangle$ befindet. Wie üblich betrachten wir den Umfang des Ensembles als unbeschränkt. Daher ändern sich die Wahrscheinlichkeiten nicht, wenn wir eine beliebige Menge von Systemen dem Ensemble entnehmen.

Wir führen nun eine Stichprobe durch und entnehmen dem Ensemble ν Systeme. Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit P daß

$$\begin{array}{l} \nu_1 \text{ mal der Zustand } |1\rangle \\ \vdots \\ \nu_n \text{ mal der Zustand } |n\rangle \\ \vdots \end{array} \quad (102)$$

in der Stichprobe enthalten ist. Im Unterschied zu § 9 [c] kommt es uns hier nicht auf die Reihenfolge an. Somit ist

$$P(\{\nu_n\} | \sum_{n=1}^A \nu_n = \nu) = \nu! \prod_n \frac{1}{\nu_n!} [W_{(n)}^{\text{th}}]^{\nu_n} \quad (103)$$

Wir überzeugen uns, daß P korrekt normiert ist. Es ist nämlich

$$\sum_{\{\nu_n\}} P(\{\nu_n\} | \sum_n \nu_n = \nu) = [\sum_n W(n)]^\nu = 1 \quad (104)$$

wobei die Summe über die ν_n (natürlich unter der angegebenen Einschränkung) durchzuführen ist.

Es sei nun ν_n so groß, daß $\nu_n! = (\nu_n/e)^{\nu_n}$ (der Einfachheit halber vernachlässigen wir Korrekturen zu diesem Ausdruck). Dann gilt

$$P(\{\nu_n\} | \sum_n \nu_n = \nu) = \left\{ \prod_n [W(n)/(\nu/\nu_n)]^{(\nu_n/\nu)} \right\}^\nu \quad (105)$$

[b.] Es liegt nahe, die Menge der Stichproben als Ensemble, und die relativen Gewichte

$$\frac{\nu_n}{\nu} = W^{\text{st}}(n) \quad (106)$$

als eine durch die Stichprobe realisierte Zustandsfunktion zu interpretieren. Diese braucht mit der durch das Ensemble dargestellten Zustandsfunktion $W(n)$ nicht übereinstimmen; Stichproben liefern ja nur eine Näherung der tatsächlichen Verhältnisse. Somit ist also $P = P(\{W^{\text{st}}(n)\})$; wir wählen nun folgende Darstellung

$$P(\{W^{\text{st}}(n)\}) = \exp \left\{ -\nu \sum_n W^{\text{st}}(n) \ln [W^{\text{st}}(n)/W(n)] \right\} \quad (107)$$

Für ein abgeschlossenes System (im thermodynamischen Gleichgewicht) ist $W(n)$ gleich dem mikrokanonischen Zustand $W_M(n)$. In diesem Fall ist natürlich $W^{\text{st}}(n)$ und $W(n)$ nur von Null

verschieden, wenn E_n gleich der vorgegebenen Energie E ist. Dann können wir mit Hilfe der verallgemeinerten und der thermodynamischen Entropie von § 4 auch schreiben

$$P(\{W^{\text{st}}(n)\}) = \exp \nu \frac{1}{k} \left[\tilde{S}(\{W^{\text{st}}(n)\}) - S(E) \right] \quad (108)$$

Wir betrachten nun ein System im Kontakt mit einem Energiereservoir. Dann ist $W(n)$ gleich dem kanonischen Zustand $W_K(n)$. In diesem Fall läßt sich $P(\{W^{\text{st}}(n)\})$ mit Hilfe der verallgemeinerten und der thermodynamischen freien Energie von § 7 auch schreiben

$$P(\{W^{\text{st}}(n)\}) = \exp -\nu \frac{1}{kT} \left[\tilde{F}(\{W^{\text{st}}(n)\}) - F(T) \right] \quad (109)$$

[c.] Wir interpretieren die Resultate so, indem wir sagen, daß die verallgemeinerte Entropie die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung von statistischen Zustandsfunktionen kontrolliert. Dabei gilt für ein abgeschlossenes System, daß der thermodynamische Zustand der mit der größten Wahrscheinlichkeit ist. Demgegenüber haben Zustände kleinerer verallgemeinerter Entropie eine kleinere Wahrscheinlichkeit; bei großen Systemen liegt diese Wahrscheinlichkeit praktisch bei Null. Es liegt nahe, diese Beziehung wie folgt zu deuten: Eine Beobachtung, die auf eine spontane Abnahme der Entropie hinweisen würde, ist ein praktisch unwahrscheinliches Ereignis.

Gleiches gilt für die verallgemeinerte freie Energie, und zwar dann, wenn das System im Kontakt mit einem Energiereservoir steht. In einem übertragenen Sinn kann man also sagen, daß eine Beobachtung, die auf eine spontane Zunahme der freien Energie hinweisen würde, ein unwahrscheinliches Ereignis darstellt. Diese Überlegungen lassen sich ohne Schwierigkeiten verallgemeinern für Systeme im Kontakt mit beliebigen Reservoiren.

Schließlich erinnere ich, daß die oben berechneten Wahrscheinlichkeiten für Stichproben gelten, bei denen ν Kopien dem Ensemble entnommen wurden. Ausgehend von den Darstellungen in [b.] kann man in einen gewissen Sinn sagen, daß

$$\tilde{S}(\{W^{\text{st}}(n)\}) - S(E)$$

und

$$\tilde{F}(\{W^{\text{st}}(n)\}) - F(T)$$

gerade die Differenz von Entropie bzw. von freier Energie für *eine* Kopie im Ensemble der Stichproben darstellt. Diese Aussage kann man bei einiger Vorsicht mit Nutzen verwenden. Man darf aber dabei nicht vergessen, daß die Entropie streng genommen nur für ein Ensemble zu definieren ist.

[d.] Irreversible Prozesse bewirken (bei einem abgeschlossenen System) eine Zunahme der Entropie. Dies würde einem Verlust an Information entsprechen. Da aber eine zeitliche Entwicklung, die sich nach den Gesetzen der Quantenmechanik vollzieht, die Information voll erhält, so ist hier ein Widerspruch festzustellen. Qualitativ würde der Begriff "praktisch verwertbare Information" weiterhelfen; es steht aber keine quantitative Formulierung in Aussicht.

Abschließend stellen wir fest, daß die verallgemeinerte Entropie ein sehr nützliches Verfahren zur Konstruktion thermodynamischer Gleichgewichtszustände liefert. Es ist aber höchst zweifelhaft, ob diese Größe für Zustände außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts eine physikalische Bedeutung besitzt.

II. IDEALE SYSTEME

§ 11. Mittelwerte und Korrelationen beim Spin-Modell

[a.] Die möglichen Energiewerte eines Systems mit N Spins sind $E = -m\mu_0 H$, wobei m die Werte $-N, -N + 2, \dots, N - 2, N$ annehmen kann. Bei einem Zustand mit dieser Energie zeigen $(N + m)/2$ Spins nach oben und $(N - m)/2$ Spins nach unten. Die Zahl der bei dieser Energie zugelassenen Zustände ist also

$$\Omega(N, m) = \frac{N!}{\frac{N+m}{2}! \frac{N-m}{2}!} \quad (110)$$

[b.] Wir betrachten nun ein abgeschlossenes System im thermischen Gleichgewicht. Dem entspricht ein mikrokanonisches Ensemble, bei dem $\Omega(N, m)$ verschiedene Mikrozustände zugelassen sind und davon jeder mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Unter diesen Zuständen gibt es bei der Bedingung, daß der erste Spin nach oben zeigt ($s_1 = +1/2$), genau $\Omega(N - 1, m - 1)$; zeigt der Spin aber nach unten ($s_1 = -1/2$), so ist deren Zahl $\Omega(N - 1, m + 1)$. Somit ist

$$\bar{s}_1 = \frac{1}{2} \frac{\Omega(N - 1, m - 1)}{\Omega(N, m)} - \frac{1}{2} \frac{\Omega(N - 1, m + 1)}{\Omega(N, m)} = \frac{1}{2} \frac{m}{N} = -\frac{1}{2} \frac{E}{\mu_0 H N} \quad (111)$$

Die Schwankung für diesen Spin ist

$$\overline{(s_1 - \bar{s}_1)^2} = \overline{s_1^2} - \bar{s}_1^2 = \frac{1}{4} \left[1 - \frac{m^2}{N^2} \right] \quad (112)$$

Als nächstes berechnen wir die Korrelation zwischen erstem und zweitem Spin. Für bestimmte Konfigurationen des ersten und zweiten Spins ist die Zahl der zugelassenen Zustände wie folgt

$$\begin{array}{lll} \uparrow\uparrow & (s_1 s_2 = \frac{1}{4}) & : \quad \Omega(N - 2, m - 2) \\ \downarrow\downarrow & (s_1 s_2 = \frac{1}{4}) & : \quad \Omega(N - 2, m + 2) \\ \uparrow\downarrow; \downarrow\uparrow & (s_1 s_2 = -\frac{1}{4}) & : \quad \Omega(N - 2, m) \end{array} \quad (113)$$

Damit berechnen wir

$$\begin{aligned} \overline{s_1 s_2} &= \frac{1}{4} \frac{\Omega(N - 2, m - 2) + \Omega(N - 2, m + 2) - 2\Omega(N - 2, m)}{\Omega(N, m)} \\ &= \frac{1}{4} \frac{m^2 - N}{N(N - 1)} \end{aligned} \quad (114)$$

Somit ist die Korrelation beider Größen

$$\overline{(s_1 - \bar{s}_1)(s_2 - \bar{s}_2)} = \overline{s_1 s_2} - \bar{s}_1 \bar{s}_2 = \frac{1}{4} \left[\left(\frac{m}{N} \right)^2 - 1 \right] \frac{1}{N - 1} \quad (115)$$

Obwohl dynamisch unabhängig, so sind die beiden Spins doch korreliert, und zwar im entgegengesetzten Sinn. Dies kommt von der Nebenbedingung, daß die Gesamtenergie fest vorgegeben sei. Im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) verschwindet aber diese Korrelation.

[c.] Das System sei nun im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir. Dem entspricht ein kanonisches Ensemble mit der Zustandfunktion

$$W_K(\{s_i\}) = Z_K^{-1} \exp\left(\frac{+2\mu_0 H}{kT} \sum_{i=1}^N s_i\right)$$

$$\begin{aligned}
Z_K &= \sum_{s_1=-\frac{1}{2}}^{+1/2} \cdots \sum_{s_N=-\frac{1}{2}}^{+1/2} \exp\left(\frac{+2\mu_0 H}{kT} \sum_{i=1}^N s_i\right) = Z_0^N \\
Z_0 &= \sum_{s_i=-\frac{1}{2}}^{+1/2} \exp\left(\frac{+2\mu_0 H s_i}{kT}\right) = 2 \cosh \frac{\mu_0 H}{kT}
\end{aligned} \tag{116}$$

In diesem Zustand sind die Spins unkorreliert (statistisch unabhängig); es gilt nämlich

$$\begin{aligned}
\overline{s_i s_j} &= \overline{s_i} \overline{s_j} \\
\overline{(s_i - \overline{s_i})(s_j - \overline{s_j})} &= 0 \quad (\text{für } i \neq j)
\end{aligned} \tag{117}$$

Die Wahrscheinlichkeit $F(s_i)$, den i -ten Spin in einem Mikrozustand mit der Spinprojektion s_i zu finden, ist gegeben durch

$$F(s_i) = Z_0^{-1} \exp \frac{2\mu_0 H s_i}{kT} \tag{118}$$

Daher gilt

$$\begin{aligned}
\overline{s_i} &= \sum_{s_i=-\frac{1}{2}}^{+1/2} s_i F(s_i) = \frac{1}{2} \tanh \frac{\mu_0 H}{kT} \\
\overline{(s_i - \overline{s_i})^2} &= \frac{1}{4} \left[1 - \tanh^2 \frac{\mu_0 H}{kT} \right] = \frac{1}{4} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu_0 H}{kT}}
\end{aligned} \tag{119}$$

Wir betrachten nun eine Gruppe von ν Spins mit $s^{(\nu)} = \sum_{i=1}^{\nu} s_i$. Da die Spins unkorreliert sind, so

$$\overline{(s^{(\nu)} - \overline{s^{(\nu)}})^2} = \nu \overline{(s_i - \overline{s_i})^2} \tag{120}$$

Die relative Schwankung von $s^{(\nu)}$ geht also mit $\nu \rightarrow \infty$ gegen Null.

§ 12. Thermodynamik des Spin-Modells

[a.] Wir betrachten zuerst einen mikrokanonischen Zustand mit vorgegebener Energie $E = -m\mu_0 H$. Dann gilt für die Entropie

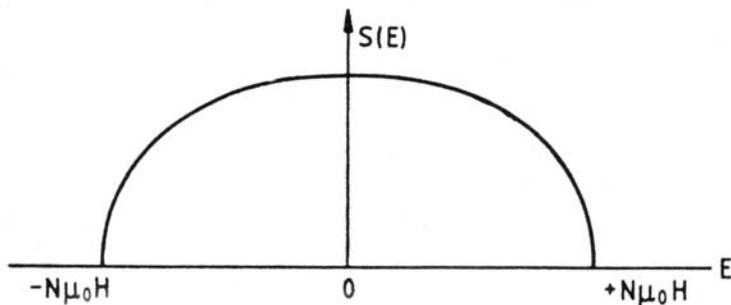
$$\begin{aligned}
S(E) &= k \ln \Omega(N, m) \\
&= -k \left\{ \frac{N+m}{2} \ln \frac{N+m}{2N} + \frac{N-m}{2} \ln \frac{N-m}{2N} \right\}
\end{aligned} \tag{121}$$

Dabei wurden $N, N \pm m$ als so groß angenommen, daß die Stirling'sche Formel in der Form von $N! = (N/e)^N$ angewandt werden kann. Für $E < 0$ verhält sich das Spinsystem normal. Bei Energiezufuhr vergrößert sich die Entropie. Für $E > 0$ verhält sich das System außergewöhnlich. Bei Energiezufuhr verringert sich die Entropie. Die Temperatur ist also negativ. Physikalisch sind negative Temperaturen "überheißere" Temperaturen. Beim Ausgleich fließt die Energie von negativen zu positiven Temperaturen. Nur Systeme mit nach oben beschränkter Energie besitzen Zustände negativer Temperatur.

[b.] Es ist

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial m} \cdot \frac{1}{-\mu_0 H} = \frac{k}{2\mu_0 H} \ln \frac{1 - E/N\mu_0 H}{1 + E/N\mu_0 H} \tag{122}$$

Figure 3: links: normaler Zweig, $\partial S/\partial E = 1/T > 0$; rechts: außergewöhnlicher Zweig, $\partial S/\partial E = 1/T < 0$.



Durch Auflösen erhält man

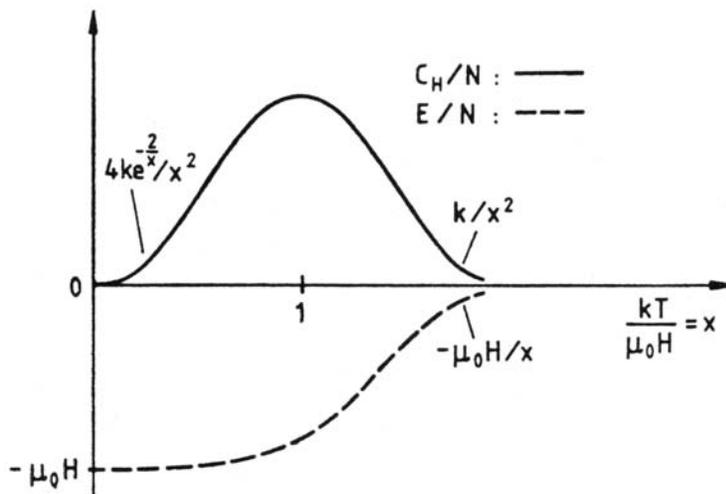
$$E = -N\mu_0 H \tanh \frac{\mu_0 H}{kT} \quad (123)$$

Die spezifische Wärme berechnen wir wie folgt

$$C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H = N \cdot k \left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu_0 H}{kT}} \quad (124)$$

Für die Magnetisierung erhalten wir

Figure 4:



$$\frac{M}{T} = \frac{\partial S}{\partial H} = \frac{\partial S}{\partial m} \cdot \frac{E}{\mu_0 H^2} = -\frac{\partial S}{\partial E} \cdot \frac{E}{H} \quad (125)$$

Somit gilt:

$$M = -\frac{E}{H} = +N \mu_0 \tanh \frac{\mu_0 H}{kT}, \quad E = -MH \quad (126)$$

[c.] Es sei nun das System im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad. Dann finden wir für die freie Energie

$$F(T) = -kT \ln Z_K = -NkT \ln 2 \cosh \frac{\mu_0 H}{kT} \quad (127)$$

Für die Entropie erhält man

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left\{ \ln 2 \cosh \frac{\mu_0 H}{kT} - \frac{\mu_0 H}{kT} \tanh \frac{\mu_0 H}{kT} \right\} \quad (128)$$

Die spezifische Wärme kann man wie folgt ermitteln.

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = Nk \left(\frac{\mu_0 H}{kT} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu_0 H}{kT}} \quad (129)$$

Für das magnetische Moment findet man

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = N \mu_0 \tanh \frac{\mu_0 H}{kT} \quad (130)$$

Allgemein kann man zeigen, daß $F(T)$ und $S(E)$ durch eine Legendretransformation miteinander verknüpft sind.

§ 13. Lineare Oszillatoren

[a.] Wir betrachten ein System von N Oszillatoren gleicher Frequenz ω . Von jedem einzelnen Oszillator wissen wir, daß die möglichen Eigenenergien von der Form $\hbar\omega(n_i + \frac{1}{2})$ sind, wobei $n_i = 0, 1, 2, \dots$ die Bedeutung von Anregungszahlen haben. Es gehört zu jedem Energiewert nur ein reiner Zustand. Für die Eigenzustände des gesamten Systems setzen wir daher an $|n\rangle = |n_1, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle$, und die zugehörigen Eigenenergien sind daher

$$E_n = \sum_{i=1}^N \hbar\omega(n_i + \frac{1}{2}) \quad (131)$$

Man kann also ein Niveau durch die ganze Zahl

$$m = \sum_{i=1}^N n_i \quad (132)$$

kennzeichnen. Die Zahl der Zustände eines Niveaus ist nun gleich der Zahl der Möglichkeiten, m gleiche Kugeln auf N verschiedene Kästen zu verteilen. Also ist

$$\Omega(E) = \frac{(N+m-1)!}{(N-1)!m!} \quad (133)$$

[b.] Es sei nun das System abgeschlossen und im thermodynamischen Gleichgewicht. Dann gilt für ein makroskopisches System ($N \gg 1, m \gg 1$),

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega(E) \\ &= k \left\{ (N+m) \ln(N+m) - N \ln N - m \ln m \right\} \end{aligned} \quad (134)$$

wobei $E = \hbar\omega(m + N/2)$. Für den kleinsten Energiewert $E = \hbar\omega N/2$ wird die Entropie Null, und für große Energiewerte wird die Entropie durch $Nk \ln E/\hbar\omega N$ angenähert. Es gilt

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial m} \cdot \frac{1}{\hbar\omega} = \frac{k}{\hbar\omega} \ln \frac{E + \hbar\omega N/2}{E - \hbar\omega N/2} \quad (135)$$

Durch Auflösen erhält man

$$E = N \cdot \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} = N \cdot \hbar\omega \left[\frac{1}{\exp \hbar\omega/kT - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (136)$$

Offenbar ist

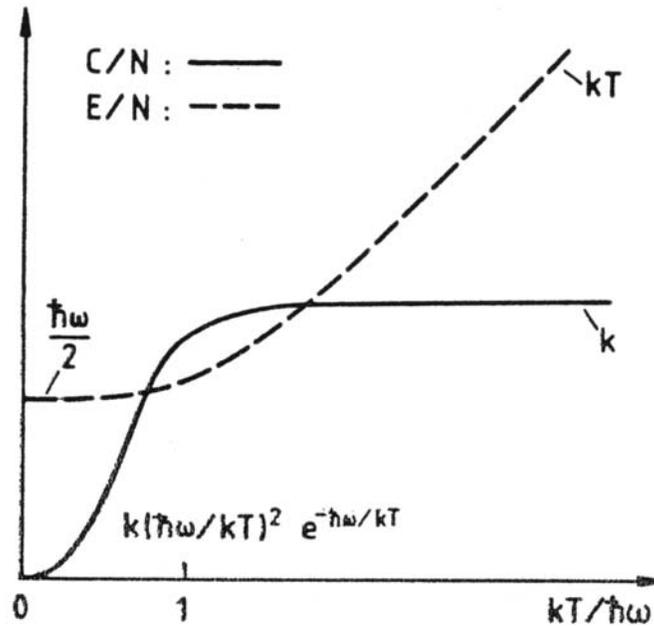
$$\bar{n} = \frac{1}{\exp \hbar\omega/kT - 1} \quad (137)$$

die mittlere Anregungszahl eines Oszillators.

Für die spezifische Wärme enthält man

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk(\hbar\omega/kT)^2 \frac{1/4}{\sinh^2 \hbar\omega/2kT} \quad (138)$$

Figure 5:



[c.] Das System sei nun im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir. Dann ist die Zustandfunktion

$$W_K(\{n_i\}) = Z_K^{-1} \exp \frac{-\hbar\omega}{kT} \sum_{i=1}^N (n_i + \frac{1}{2})$$

$$\begin{aligned}
Z_K &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp \frac{-\hbar\omega}{kT} \sum_{i=1}^N (n_i + \frac{1}{2}) = Z_0^N \\
Z_0 &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp -(\hbar\omega/kT)(n + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2 \sinh \hbar\omega/2kT}
\end{aligned} \tag{139}$$

Für die freie Energie gilt daher

$$\begin{aligned}
F(T) &= -kT \ln Z_K = -kT N \ln Z_0 = kT N \ln 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \\
&= N \left\{ kT \ln [1 - e^{-\hbar\omega/kT}] + \frac{1}{2} \hbar\omega \right\}
\end{aligned} \tag{140}$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß $F(T)/T$ mit $S(E)$ durch eine Legendretransformation verknüpft ist.

Im kanonischen Ensemble sind die individuellen Oszillatoren unkorreliert. Die Wahrscheinlichkeit $F(n_i)$, den i -ten Oszillator im Zustand mit der Anregungszahl n_i zu finden, ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
F(n_i) &= Z_0^{-1} \exp -(\hbar\omega/kT)(n_i + \frac{1}{2}) \\
&= (1 - \exp -\hbar\omega/kT) \exp -\hbar\omega n_i/kT
\end{aligned} \tag{141}$$

Daher ist die mittlere Anregungszahl

$$\bar{n}_i = \sum_{n_i} n_i F(n_i) = \frac{1}{\exp \hbar\omega/kT - 1} \tag{142}$$

Abschließend stellen wir fest: Das kanonische Ensemble gestattet eine bequeme Behandlung einer beliebigen Menge von Oszillatoren beliebiger Frequenz.

§ 14. Das ideale Boltzmannngas

[a.] Wir betrachten ein System nichtwechselwirkender Teilchen mit periodischen Randbedingungen in einem Kasten vom Volumen L^3 . Dann sind die Eigenenergien

$$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 [n_{1x}^2 + \cdots + n_{Nz}^2]; \quad n_{i\alpha} = 0, \pm 1, \cdots \tag{143}$$

Da bei großem L das Energiespektrum quasikontinuierlich ist, bestimmen wir zunächst die Anzahl $\mathcal{A}(E)$ der Mikrozustände mit $E_n \leq E$. Dazu stellen wir uns einen $3N$ -dimensionalen Raum vor, der von n_{1x}, \cdots, n_{Nz} aufgespannt wird. Die möglichen Mikrozustände sind dann Gitterpunkte in diesem Raum; der Gitterabstand ist dabei 1. Es ist nun $\mathcal{A}(E)$ gerade gleich der Zahl der Gitterpunkte in einer Kugel um den Ursprung mit Radius

$$R = \frac{L}{2\pi\hbar} (2mE)^{1/2} \tag{144}$$

Für großes L ist aber diese Zahl in hinreichender Genauigkeit gleich dem Volumen dieser Kugel; also

$$\mathcal{A}(E) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} R^{3N} = \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left(\frac{mL^2}{2\pi\hbar^2} E \right)^{3N/2} \tag{145}$$

An dieser Stelle muß nun ein Prinzip erwähnt werden, das mit der Ununterscheidbarkeit atomarer Teilchen zusammenhängt. Grob gesprochen gilt, daß wir reine Zustände, die sich nur durch eine Permutation der den Teilchen zugeordneten Quantenzahlen unterscheiden, nicht als verschieden ansehen dürfen. Als Approximation setzen wir an (Boltzmann-Statistik)

$$\mathcal{A}_B(E) = \frac{\mathcal{A}(E)}{N!} \quad (146)$$

[b.] Für ein abgeschlossenes System im thermodynamischen Gleichgewicht gilt (mit $N! = (N/e)^N$, etc.):

$$S = k \ln \mathcal{A}_B(E) = \frac{3}{2} k N \ln \left[\frac{m e^{5/3}}{3 \pi \hbar^2} \frac{E}{N} \cdot \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \right] \quad (147)$$

Für hinreichend kleine Energien wird die Entropie negativ, im Widerspruch zum dritten Hauptsatz. Die Schuld trägt die pauschale Behandlung der Ununterscheidbarkeit.

Wir ermitteln nun thermodynamische Relationen des Boltzmannngases. Es ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} k \frac{N}{E} ; E = \frac{3}{2} k T \cdot N \\ \frac{p}{T} &= \frac{\partial S}{\partial V} = k \cdot \frac{N}{V} ; pV = kT \cdot N \\ \frac{\mu}{T} &= -\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{3}{2} k \ln \left[\frac{m}{3 \pi \hbar^2} \frac{E}{N} \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \right] \end{aligned} \quad (148)$$

[c.] Dasselbe System sei nun im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir. Die Zustandssumme ist:

$$Z_K = \sum_n \exp -E_n/kT = \sum_{n_{1x}} \cdots \sum_{n_{Nz}} \exp -E_n/kT = Z_1^N \quad (149)$$

Der Faktor $Z_1 = z^3$ ist selbst ein Produkt dreier gleicher Faktoren, die den drei kartesischen Richtungen entsprechen. Dabei ist

$$z = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp -2\pi^2 \hbar^2 n^2 / m k T L^2 \quad (150)$$

Für $L \rightarrow \infty$ kann a leicht berechnet werden; man erhält

$$z = \int dn \exp -2\pi^2 \hbar^2 n^2 / m k T L^2 = \frac{L}{\lambda_T} \quad (151)$$

wobei

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k T} \right)^{1/2} \quad (152)$$

die thermische de Broglie-Wellenlänge heißt. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigen wir wieder approximativ durch Division von Z_K durch $N!$. Dann gilt mit $N! = (N/e)^N$

$$F = -kT \ln \frac{Z_K}{N!} = -kT N \ln \frac{eV}{N \lambda_T^3} \quad (153)$$

Im übrigen sind $F(T)$ und $S(E)$ durch Legendretransformation miteinander verknüpft.

[d.] Maxwell-Verteilung. Es ist offenbar

$$Z_1^{-1} \exp \frac{-2\pi^2 \hbar^2}{mkTL^2} (n_{ix}^2 + n_{iy}^2 + n_{iz}^2) \quad (154)$$

die Wahrscheinlichkeit, das i -te Teilchen in einem Zustand mit den angegebenen Quantenzahlen zu finden. Dem entspricht ein Impuls $\mathbf{p} = (2\pi\hbar/L)(n_{ix}, n_{iy}, n_{iz})$. Nun ist für $L \rightarrow \infty$ der Impuls praktisch eine kontinuierliche Variable. Daher macht es Sinn, eine Wahrscheinlichkeitsdichte $F(\mathbf{p})$ einzuführen derart, daß $F(\mathbf{p})d^3p$ gleich der Wahrscheinlichkeit ist, daß das Teilchen einen Impuls im Bereich $p_x \cdots p_x + dp_x; p_y \cdots p_y + dp_y; p_z \cdots p_z + dp_z$ hat. Bei Berücksichtigung der Normierung findet man

$$F(\mathbf{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} \exp -\mathbf{p}^2/2mkT \quad (155)$$

§ 15. Identische Teilchen

[a.] Um einen Kontrast herzustellen, beginnen wir mit möglichen Mikrozuständen eines Systems von gleichen, aber unterscheidbaren Teilchen. Diese konstruieren wir aus einem vollständigen Satz von Einteilchenzuständen $\{|\lambda\rangle\}$ mit den Quantenzahlen λ . Die Wellenfunktion kann von Orts- wie auch Spinfreiheitsgraden abhängen; der Einfachheit halber schreiben wir

$$\varphi_\lambda(\mathbf{r}_j, s_j) \rightarrow \varphi_\lambda(j) = \langle j|\lambda\rangle \quad (156)$$

In dieser Kurzschrift gilt:

$$\int dj \varphi_\lambda^*(j) \varphi_{\lambda'}(j) = \delta_{\lambda\lambda'}; \quad \sum_\lambda \varphi_\lambda^*(j) \varphi_\lambda(k) = \delta(j-k) \quad (157)$$

Ein spezieller Zustand des N -Teilchensystems ist

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \varphi_\alpha(1) \varphi_\beta(2) \cdots \varphi_\kappa(N) \quad (158)$$

Zur Abkürzung setzen wir $n = (\alpha, \beta, \dots, \kappa)$. Dann ist

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \Phi_{n'} \rangle &= \int d1 \cdots dN \Phi_n^*(1, \dots, N) \Phi_{n'}(1, \dots, N) \\ &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \cdots \delta_{\kappa\kappa'} = \delta_{nn'} \end{aligned} \quad (159)$$

Das heißt, daß derartige Zustände dann und nur dann gleich sind, wenn die Einteilchenquantenzahlen der individuellen Teilchen übereinstimmen. Im übrigen kann man aus diesen Produktzuständen ein vollständiges System aufbauen.

Bei nicht-wechselwirkenden Teilchen ist

$$\hat{H}(1, 2, \dots, N) = \sum_{j=1}^N \hat{h}(j) \quad (160)$$

Dann wählt man $|\lambda\rangle$ so, daß

$$\hat{h}|\lambda\rangle = \epsilon_\lambda|\lambda\rangle \quad (161)$$

In dem Fall gilt

$$\hat{H}|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle; \quad E_n = \epsilon_\alpha + \epsilon_\beta + \cdots + \epsilon_\kappa \quad (162)$$

[b.] Bei gleichen, aber unterscheidbaren Teilchen ist jedes Niveau $N!$ -fach entartet. Denn Zustände, die sich durch Permutation der Teilchenkoordinaten unterscheiden, sind im allgemeinen orthogonal; die individuellen Teilchen sind Träger der Quantenzahlen. Die Natur hat nun aber darüber verfügt, daß Teilchen, die in jeder Hinsicht gleich sind, auch ununterscheidbar in einem strengen Sinn sein sollen. Das heißt also, daß in der Natur nur solche Zustände vorkommen, die physikalisch sich nicht ändern, wenn die Koordinaten der Teilchen beliebig permutiert werden. Es sei nun \hat{P} der einer Permutation P zugeordnete Operator, also z. B.

$$\hat{P}\Phi(\dots, i, \dots, j, \dots) = \Phi(\dots, j, \dots, i, \dots) \quad (163)$$

Dann läßt sich das oben formulierte Prinzip ausdrücken durch

$$\hat{P}|\Phi\rangle = g(P)|\Phi\rangle ; |g(P)| = 1 \quad (164)$$

Man kann nun mathematisch zeigen, daß es in dem durch die Permutationen erzeugten $N!$ dimensionalen Zustandsunterraum nur zwei verschiedene Zustände gibt, die dieser Forderung genügen.

1. *Symmetrische Zustände*

$$\hat{P}|\Phi_s\rangle = |\Phi_s\rangle \quad (165)$$

Die Teilchen mit solchen Zustandsfunktionen heißen Bosonen.

2. *Antisymmetrische Zustände*

$$\hat{P}|\phi_a\rangle = (-1)^P|\phi_a\rangle \quad (166)$$

wobei $(-1)^P = +1$ (-1), wenn die Permutation gerade (ungerade) ist, d. h. durch eine gerade (ungerade) Zahl von Transpositionen aufgebaut werden kann. Teilchen mit solchen Zustandsfunktionen heißen Fermionen.

[c.] Bosonen. Wir bilden

$$|\Phi_s\rangle = K \sum_P \hat{P}|\Phi\rangle \quad (167)$$

wobei über alle $N!$ Permutationen zu summieren ist. Dieser Zustand ist symmetrisch, da

$$\hat{P}' \sum_P \hat{P} = \sum_P \hat{P}' \hat{P} = \sum_P \hat{P} \quad (168)$$

da die Permutationen eine Gruppe bilden. Es gilt nun

$$\langle \Phi_s | \Phi_s \rangle = |K|^2 N! n_1! n_2! \dots n_\lambda! \dots \quad (169)$$

wobei n_λ angibt, wie oft der Einteilchenzustand φ_λ in dem Produkt für Φ vorkommt. Für die Normierung legen wir fest

$$K = \{N! \prod_\lambda n_\lambda!\}^{-1/2} \quad (170)$$

Die Zahlen n_λ sind das einzige Merkmal des ursprünglichen Ansatzes für $\Phi(1, \dots, N)$, das die Symmetrisierungsoperation überlebt. Somit können sie als Quantenzahlen für den symmetrischen Zustand benutzt werden:

$$|\Phi_s\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_\lambda, \dots\rangle = |\{n_\lambda\}\rangle \quad (171)$$

Man nennt n_λ die Besetzungszahl des Einteilchenzustands $|\lambda\rangle$. Sie gibt an, wieviele Bosonen sich in diesem Einteilchenzustand befinden. Mögliche Werte sind

$$n_\lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (172)$$

[d.] Man beachte, daß zuerst die individuellen Teilchen, jetzt aber die Einteilchenzustände Träger der Quantenzahlen sind. Darüberhinaus hat sich unsere Auffassung vom Zustandsraum (Hilbert-Raum) grundlegend geändert. Wir haben nun eine Quantenzahl

$$n = (n_1, n_2, \dots, n_\lambda, \dots) \quad (173)$$

die unendlich viele Komponenten hat (da es ja i. a. unendlich viele Einteilchenzustände gibt); wegen $N = \sum_\lambda n_\lambda$ sind aber fast alle gleich Null. Man nennt ein solchen Zustandsraum auch einen Fock-Raum.

Zustände mit scharfen Werten der Besetzungszahlen bilden ein vollständiges, orthonormales Basissystem. So gilt z. B.

$$\langle \{n_\lambda\} | \{n_{\lambda'}\} \rangle = \delta_{n_1, n_{1'}} \delta_{n_2, n_{2'}} \dots \delta_{n_\lambda, n_{\lambda'}} \dots \quad (174)$$

Man kann einen Operator \hat{N} der Teilchenzahl definieren gemäß

$$\begin{aligned} \hat{N} | \{n_\lambda\} \rangle &= N(\{n_\lambda\}) | \{n_\lambda\} \rangle \\ N(\{n_\lambda\}) &= \sum_\lambda n_\lambda \end{aligned} \quad (175)$$

Für nicht-wechselwirkende Teilchen gilt überdies

$$\begin{aligned} \hat{H} | \{n_\lambda\} \rangle &= E(\{n_\lambda\}) | \{n_\lambda\} \rangle \\ E(\{n_\lambda\}) &= \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda \end{aligned} \quad (176)$$

[e.] Fermionen. Hier bilden wir

$$|\Phi_a\rangle = K \sum_P (-1)^P \hat{P} |\Phi\rangle \quad (177)$$

Dieser Zustand ist antisymmetrisch, da gilt

$$\hat{P}' \sum_P (-1)^P \hat{P} = (-1)^{P'} \sum_P (-1)^{P'} (-1)^P \hat{P}' \hat{P} = (-1)^{P'} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad (178)$$

Es ist klar, daß $|\Phi_a\rangle = 0$, wenn in dem Ansatz für $\Phi(1, \dots, N)$ ein Einteilchenzustand mehr als einmal vorkommt (Pauliprinzip). Für die Normierung folgt daher

$$K = [N!]^{-1/2} \quad (179)$$

Wichtig ist aber, daß die Besetzungszahlen n_λ nur die Werte

$$n_\lambda = 0, 1 \quad (180)$$

annehmen können. Die Besetzungszahlen sind (bis auf ein Vorzeichen!) das einzige Merkmal des Ansatzes für $\Phi(1, \dots, N)$, das die Antisymmetrisierung überlebt. Daher schreiben wir für den antisymmetrischen Zustand

$$|\Phi_a\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_\lambda, \dots\rangle = | \{n_\lambda\} \rangle \quad (181)$$

Im übrigen gelten alle die Relationen, welche schon bei den Bosonen aufgeführt worden sind.

§ 16. Das ideale Fermigas

[a.] Als Energieeigenzustände wählen wir die Zustände scharfer Besetzungszahl. Da bei einer beliebigen Änderung der Besetzungszahlen die Gesamtenergie wie auch die Gesamtteilchenzahl nicht konstant bleiben, wollen wir nur die mittlere Energie und die mittlere Teilchenzahl vorgeben. Dem entspricht ein Fermigas im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem Wärme- und Teilchenreservoir. Dieses Gleichgewicht wird durch die großkanonische Zustandsfunktion beschrieben; also

$$W_G(\{n_\lambda\}) = Z_G^{-1} \exp -[E(\{n_\lambda\}) - \mu N(\{n_\lambda\})]/kT ; n_\lambda = 0, 1 \quad (182)$$

Die Zustandssumme können wir wie folgt berechnen

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_\lambda\}} \exp -[E(\{n_\lambda\}) - \mu N(\{n_\lambda\})]/kT \\ &= \left(\sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_\lambda} \cdots \right) \left(\prod_{\lambda} \exp -(\epsilon_\lambda - \mu)n_\lambda/kT \right) = \prod_{\lambda} Z_\lambda \end{aligned} \quad (183)$$

Dabei ist

$$Z_\lambda = \sum_{n_\lambda=0}^1 \exp -(\epsilon_\lambda - \mu)n_\lambda/kT = 1 + \exp -(\epsilon_\lambda - \mu)/kT \quad (184)$$

[b.] Die Bestzungszahlen verschiedener Einteilchenzustände sind unkorreliert

$$\overline{n_\lambda n_{\lambda'}} = \overline{n_\lambda} \cdot \overline{n_{\lambda'}} \quad (\text{für } \lambda \neq \lambda') \quad (185)$$

Die Wahrscheinlichkeit $F_\lambda(n_\lambda)$, die Besetzungszahl n_λ für den Einteilchenzustand λ vorzufinden, ist gegeben durch

$$F_\lambda(n_\lambda) = \frac{\exp -(\epsilon_\lambda - \mu)n_\lambda/kT}{1 + \exp -(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} \quad (186)$$

Daher ist die mittlere Besetzungszahl

$$\overline{n_\lambda} = \sum_{n_\lambda=0}^1 n_\lambda F_\lambda(n_\lambda) = \frac{1}{\exp(\epsilon_\lambda - \mu)/kT + 1} =: f(\epsilon_\lambda - \mu) \quad (187)$$

Man nennt $f(\epsilon_\lambda - \mu)$ die Fermifunktion. Da $\overline{n_\lambda^2} = \overline{n_\lambda}$, ist die Schwankung der Besetzungszahl

$$\overline{(n_\lambda - \overline{n_\lambda})^2} = \overline{n_\lambda} - \overline{n_\lambda}^2 \leq \overline{n_\lambda} \quad (188)$$

Somit gilt für die relative Schwankung der Gesamtteilchenzahl

$$\overline{(N - \overline{N})^2}/\overline{N}^2 \leq 1/\overline{N} \quad (189)$$

Ein thermodynamisches Potential erhalten wir gemäß

$$K(T, \mu) = -kT \ln Z_G = -kT \sum_{\lambda} \ln[1 + \exp -(\epsilon_\lambda - \mu)/kT] \quad (190)$$

Man bestätigt leicht, daß

$$\overline{N} = -\frac{\partial K}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} f(\epsilon_\lambda - \mu) \quad (191)$$

Der Vollständigkeit halber erinnere ich an die Relationen

$$S = -\frac{\partial K}{\partial T} \quad c_\mu = T \frac{\partial S(T, \mu)}{\partial T} \quad (192)$$

[c.] Bei hohen Temperaturen und für geringe Teilchendichten ist das chemische Potential negativ derart, daß

$$\exp(\mu - \epsilon_0)/kT \ll 1 \quad (193)$$

Dabei ist ϵ_0 die kleinste Einteilchenenergie. In diesem Grenzfall dürfen wir schreiben

$$\bar{N} = \left(\exp \mu/kT \right) Z_1 ; \quad Z_1 = \sum_{\lambda} \exp -\epsilon_{\lambda}/kT \quad (194)$$

Wir berechnen nun die freie Energie in gleicher Genauigkeit:

$$\begin{aligned} F &= K + \mu \bar{N} = -kT \left(\exp \mu/kT \right) \sum_{\lambda} \exp -\epsilon_{\lambda}/kT + \mu \bar{N} \\ &= -kT \bar{N} \ln \frac{e Z_1}{\bar{N}} \end{aligned} \quad (195)$$

Wir erkennen in Z_1 die Einteilchenzustandssumme, wie sie beim Boltzmannngas in Erscheinung tritt. Berechnen wir sie für Teilchen in einem Kasten, wo $\epsilon_{\lambda} = p^2/2m$, und berücksichtigen wir die Spinmultiplizität, so ist $Z_1 = (2S + 1)V/\lambda_T^3$. Wir stellen fest, daß der angenommene Grenzfall dann gegeben ist, wenn $N\lambda_T^3/V \ll 1$. Mit anderen Worten: Das Fermigas verhält sich wie ein Boltzmannngas, wenn die thermische Wellenlänge viel kleiner als der mittlere Teilchenabstand ist.

§ 17. Das entartete Fermigas

[a.] Den Grundzustand eines idealen Fermigases erhält man dadurch, daß man alle Einteilchenzustände bis zu einer vorgegebenen Einteilchenenergie vollständig besetzt. Also

$$n_{\lambda} = \begin{cases} 1 & \text{für } \epsilon_{\lambda} < \epsilon_F \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (196)$$

Dabei heißt ϵ_F die Fermienergie. Vom Grundzustand ausgehend kann man angeregte Zustände dadurch erhalten, daß man Teilchen aus besetzten Einteilchenzuständen (mit $\epsilon_{\lambda_1} < \epsilon_F$) in leere Einteilchenzustände (mit $\epsilon_{\lambda_2} > \epsilon_F$) umsetzt. Die Anregungsenergie ist dabei $\Delta E = \epsilon_{\lambda_2} - \epsilon_{\lambda_1} > 0$.

[b.] Für die Thermodynamik ist die Zahl der Einteilchenzustände $\mathcal{A}_1(\epsilon)$ pro Spin bis zu einer vorgegebenen Energie ϵ von Bedeutung. So ist z. B. die Teilchenzahl im Grundzustand

$$N = (2S + 1) \mathcal{A}_1(\epsilon_F) \quad (197)$$

Diese Beziehung kann man auch als implizite Definition von ϵ_F ansehen. Wichtig ist nun, daß für alle Systeme, die makroskopisch homogen sind, \mathcal{A}_1 proportional zum Volumen ist. Daher kann man eine Einteilchenzustandsdichte

$$\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{A}_1(\epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (198)$$

bilden, welche die Zahl der Einteilchenzustände pro Energie und Volumen und pro Spineinstellung angibt.

Für Teilchen in einem Kasten mit periodischen Randbedingungen können wir setzen

$$\lambda \rightarrow \mathbf{p}, s; \epsilon_\lambda \rightarrow \epsilon_{\mathbf{p}} = p^2/2m \quad (199)$$

Dann gilt

$$\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{4\pi m p(\epsilon)}{(2\pi\hbar)^3}; p(\epsilon) = \sqrt{2m\epsilon} \quad (200)$$

Speziell für den Grundzustand gilt

$$\begin{aligned} N &= (2S + 1)V \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{p_F}{2\pi\hbar}\right)^3 \\ E_0 &= \frac{3}{5} \epsilon_F \cdot N \end{aligned} \quad (201)$$

Dabei heißt $p_F = p(\epsilon_F)$ der Fermiimpuls. Da Einteilchenzustände nun Gitterpunkte in einem dreidimensionalen Impulsraum bilden, kann man sich den Grundzustand als gefüllte Kugel (Fermikugel) mit Radius p_F vorstellen.

[c.] Für $T \rightarrow 0$ gilt:

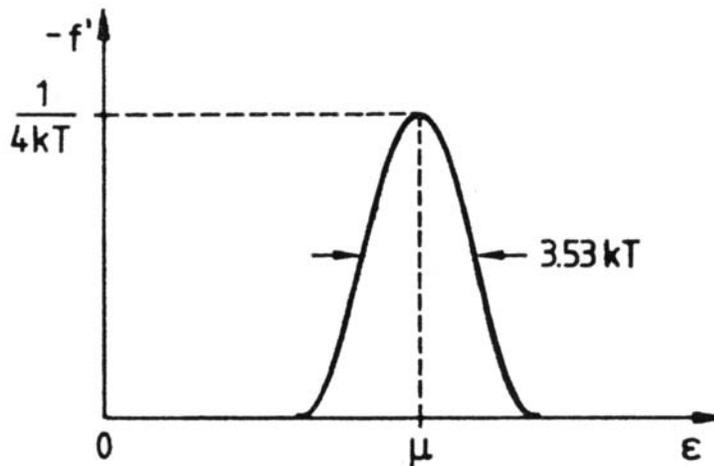
$$\bar{n}_\lambda = \frac{1}{\exp(\epsilon_\lambda - \mu)/kT + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{für } \epsilon_\lambda < \mu \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (202)$$

Am absoluten Nullpunkt ist also der thermodynamische Gleichgewichtszustand gleich dem Grundzustand des Systems. Dabei ist $\mu(T = 0) = \epsilon_F$. Für das entartete Fermigas,

$$kT \ll \mu \quad (203)$$

weicht die Fermifunktion $f(\epsilon_\lambda - \mu) = \bar{n}_\lambda$ nur in einem kleinen Energiebereich von der Stufenfunktion ab. Daher ist die Ableitung $-f'(\epsilon_\lambda - \mu)$ nur in einem kleinen Bereich wesentlich von Null verschieden; siehe Fig. 6. Es gilt

Figure 6:



$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^n [-f'(x)] = \begin{cases} 1 & n=0 \\ (\pi^2/3)(kT)^2 & n=2 \\ (7\pi^4/15)(kT)^4 & n=4 \end{cases} \quad (204)$$

das Integral verschwindet für alle ungeraden n .

Das thermodynamische Potential kann man wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{K(T, \mu)}{(2S+1)V} &= -kT \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \ln[1 + \exp -(\epsilon - \mu)/kT] \\ &= - \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon b(\epsilon) [-f'(\epsilon - \mu)] \end{aligned} \quad (205)$$

Dabei wurde die zweite Form durch zweimalige partielle Integration gewonnen; es ist daher

$$b(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' a(\epsilon'); \quad a(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' \mathcal{N}(\epsilon') = \mathcal{A}_1(\epsilon)/V \quad (206)$$

Es liegt nun nahe, $b(\epsilon)$ an der Stelle μ zu entwickeln:

$$b(\epsilon) = b(\mu) + a(\mu)[\epsilon - \mu] + \frac{1}{2} \mathcal{N}(\mu)[\epsilon - \mu]^2 + \dots \quad (207)$$

Dann erhält man

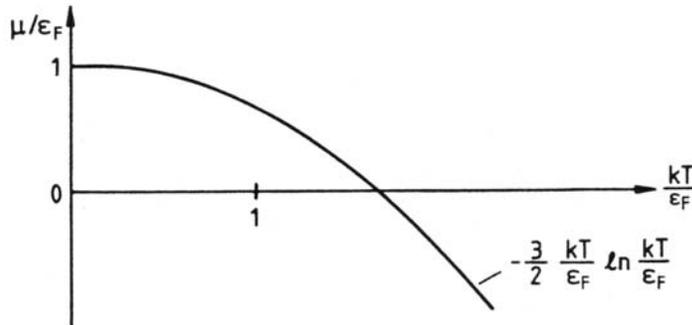
$$\frac{K(T, \mu)}{(2S+1)V} = -b(\mu) - \frac{\pi^2}{6} \mathcal{N}(\mu)(kT)^2 + O(kT)^4 \quad (208)$$

[d.] In vielen Fällen ist die Teilchendichte $n = \bar{N}/V$ fest vorgegeben. Aus der Beziehung

$$n = -\frac{1}{V} \frac{\partial K}{\partial \mu} = (2S+1) \left[a(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \frac{\partial \mathcal{N}(\mu)}{\partial \mu} (kT)^2 + \dots \right] \quad (209)$$

bestimmen wir $\mu = \mu(T, n)$. Das Ergebnis ist qualitativ in Fig. 7 dargestellt. (Man beachte, daß

Figure 7:



die Bedingungen $kT \gg \epsilon_F$ und $\lambda_T^{-2} \gg n^{2/3}$ sich im wesentlichen entsprechen).

Zur Bestimmung der freien Energie wenden wir die Regel an, daß kleine Korrekturen zu thermodynamischen Potentialen sich entsprechen und daß sie daher nur in den entsprechenden Variablen ausgedrückt werden müssen. Daher gilt

$$F(T, N) = F(0, N) - V(2S+1) \frac{\pi^2}{6} \mathcal{N}(\epsilon_F)(kT)^2 \quad (210)$$

Es folgt

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = V(2S+1)\frac{\pi^2}{3}k\mathcal{N}(\epsilon_F)kT \\ C_N &= T\frac{\partial S}{\partial T} = S \end{aligned} \quad (211)$$

§ 18. Das ideale Bosegas

[a.] Wir betrachten das System im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem Wärme- und Teilchenreservoir. Dieses Gleichgewicht wird durch die großkanonische Zustandssumme beschrieben

$$W_G = Z_G^{-1} \exp -[E(\{n_\lambda\}) - \mu N(\{n_\lambda\})]/kT = \prod_\lambda F_\lambda(n_\lambda) \quad (212)$$

Dabei ist

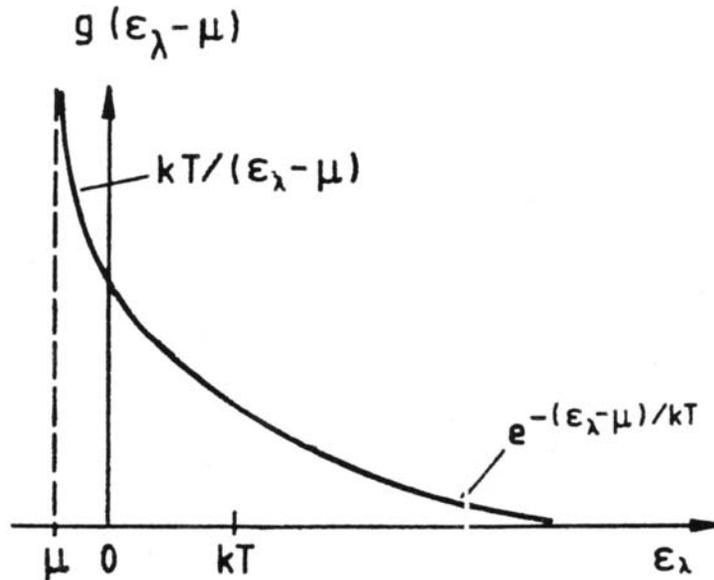
$$F_\lambda(n_\lambda) = [1 - \exp -(\epsilon_\lambda - \mu)/kT] \exp -(\epsilon_\lambda - \mu)n_\lambda/kT \quad (213)$$

gleich der Wahrscheinlichkeit, die Besetzungszahl n_λ ; $n_\lambda = 0, 1, 2 \dots$; im Einteilchenzustand λ vorzufinden. Für die mittlere Besetzungszahl erhalten wir

$$\bar{n}_\lambda = \sum_{n_\lambda} n_\lambda F_\lambda(n_\lambda) = \frac{1}{\exp(\epsilon_\lambda - \mu)/kT - 1} =: g(\epsilon_\lambda - \mu) \quad (214)$$

Wir heißen $g(\epsilon_\lambda - \mu)$ die Bose-Verteilungsfunktion (Fig. 8). Bei allen Ableitungen haben wir bisher

Figure 8:



vorausgesetzt, daß $(\epsilon_\lambda - \mu)/kT > 0$.

[b.] Für das thermodynamische Potential erhalten wir

$$K(T, \mu) = -kT \ln Z_G = kT \sum_\lambda \ln[1 - \exp -(\epsilon_\lambda - \mu)/kT] \quad (215)$$

Man bestätigt ohne weiteres, daß

$$\bar{N} = -\frac{\partial K}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} g(\epsilon_{\lambda} - \mu) \quad (216)$$

Wie beim Fermigas, so findet man auch hier $\mu \rightarrow -\infty$ für $\bar{N} \rightarrow 0$. In diesem Grenzfall kann auch hier dieselbe Konstruktion wie beim Fermigas angewandt werden, welche den Übergang zum Boltzmannngas beweist.

Nun betrachten wir speziell Bosonen mit $S = 0$, die sich in einem Kasten mit periodischen Randbedingungen befinden, also:

$$\lambda \rightarrow \mathbf{p}; \epsilon_{\lambda} \rightarrow \epsilon_p = p^2/2m \quad (217)$$

Damit berechnen wir die Teilchendichte

$$n(T, \mu) = \frac{\bar{N}}{V} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\exp(p^2/2m - \mu)/kT - 1} \quad (218)$$

Das Integral ist eine in T und in μ/T wachsende Funktion; es existiert auch der Grenzwert $\mu \rightarrow 0$. Man findet

$$n(T, \mu = 0) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \lambda_T^{-3} \propto T^{3/2} \quad (219)$$

Wir folgern, daß bei fester Teilchendichte das chemische Potential μ bei fallender Temperatur zunimmt; es erreicht von unten her den Nullwert bei der Temperatur $T = T_0$, wobei

$$kT_0 = 3,31 \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m}; \quad 3,31 = 2\pi \left[\zeta(3/2)\right]^{-2/3} \quad (220)$$

[c.] Bose-Einstein-Kondensation. Im Grundzustand eines nichtwechselwirkenden Systems von Bosonen ist nur der Einteilchenzustand mit der kleinsten Einteilchenenergie besetzt; alle andern Zustände sind unbesetzt. Also:

$$n_{\mathbf{p}} = \begin{cases} N & \text{für } \mathbf{p} = 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (221)$$

Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, daß unter Umständen auch bei endlichen Temperaturen der Einteilchengrundzustand makroskopisch besetzt sein kann. Das soll heißen, daß

$$\bar{n}_{\mathbf{p}}/V \rightarrow \begin{cases} n_0 & \text{für } \mathbf{p} = 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{für } V \rightarrow \infty \quad (222)$$

(Thermodynamischer Limes). Es kann aber $n_0 \neq 0$ sein nur wenn $\mu = 0$. Somit ergibt sich (bei vorgegebener Teilchendichte) folgende Bestimmungsgleichung

$$n = n_0 + \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\exp p^2/2mkT - 1} \quad (223)$$

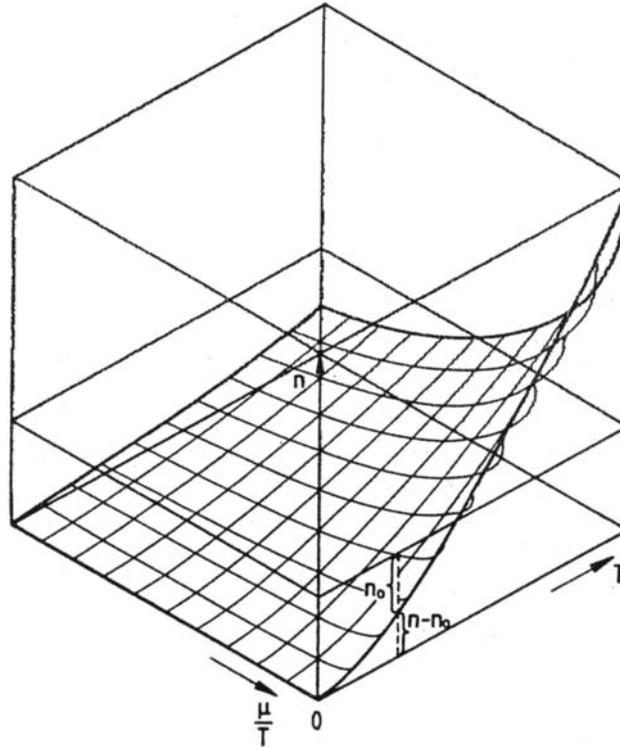
Die Lösung ist

$$n_0 = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \right] \quad (224)$$

für $T < T_0$, während $n_0 = 0$ (und $\mu < 0$) für $T > T_0$. Dieses Phänomen bezeichnet man als eine Kondensation der Bosonen in den Einteilchengrundzustand (Kondensation im Impulsraum); siehe Fig. 9. Bei diesem Phasenübergang ist die spezifische Wärme eine stetige Funktion der Temperatur; deren Ableitung weist aber einen Sprung auf; siehe Fig. 10.

[d.] Ein System harmonischer Oszillatoren ist in einer gewissen Weise einem System nichtwechselwirkender Bosonen äquivalent. Dabei entsprechen sich:

Figure 9:



Oszillator

Oszillatormode λ

Anregungszahl n_λ

$$E_n = \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda (n_\lambda + 1/2)$$

Bosonen

Einteilchenzustand λ

Besetzungszahl n_λ

$$E_n = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda$$

In beiden Fällen schreiben wir für den Zustand des gesamten Systems

$$|n\rangle = |n_1, \dots, n_\lambda, \dots\rangle \tag{225}$$

Der Unterschied besteht darin, daß

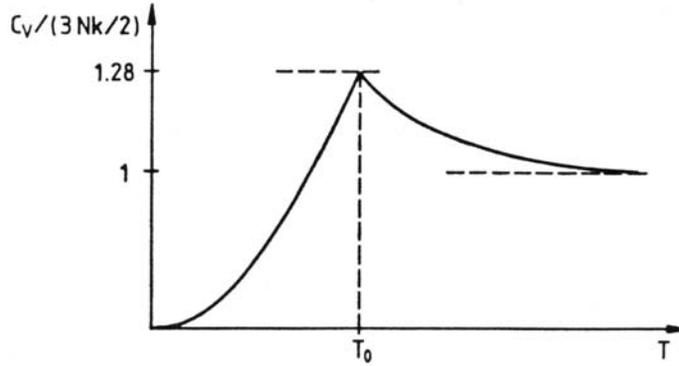
$\sum_\lambda n_\lambda$: beliebig	$\sum_\lambda n_\lambda = N$: fest
chem. Pot. $\mu = 0$	chem. Pot. $\mu \leq \epsilon_{\min}$
	Teilchenzahlerhaltung!

Faßt man μ als Lagrangeschen Multiplikator auf, so versteht man leicht, daß dieser Null gesetzt werden muß, wenn die entsprechende Nebenbedingung entfällt.

§ 19. **Hohlraumstrahlung**

[a.] Im Vakuum haben die Maxwellgleichung Lösungen vom Typ ebener Wellen, die durch einen Wellenzahlvektor \mathbf{k} und durch gewisse Polarisationsverhältnisse festgelegt werden können.

Figure 10:



Elektrisches Feld, magnetisches Feld, und Wellenzahlvektor bilden ein Dreibein; bei zirkularer Polarisierung rotiert dieses in der Zeit um den \mathbf{k} -Vektor. Für die Schwingungsfrequenz gilt dabei $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$.

Werden diese Schwingungsmoden quantisiert, so kann ihr Energieinhalt nur noch ein ganzzahliges Vielfaches von $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ sein. Diese Energiequanten kann man als Bosonen (Photonen) auffassen mit dem Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ und mit der Energie

$$\epsilon_p = \hbar\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{p}| \quad (226)$$

Dem Polarisationszustand entsprechend haben die Photonen einen Drehimpuls \hbar , der entweder parallel oder antiparallel zur Bewegungsrichtung steht ($s = \pm 1$). Wir können also davon sprechen, daß die Photonen verschiedene Schwingungsmoden ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, s$) des elektromagnetischen Feldes besetzen; die Besetzungszahl nennen wir $n_{\mathbf{p}s}$. In der klassischen Theorie sind die elektromagnetischen Feldgleichungen streng linear; daher ist die Gesamtenergie additiv:

$$E(\{n_{\mathbf{p}s}\}) = \sum_{\mathbf{p}s} \epsilon_p n_{\mathbf{p}s} \quad (227)$$

[b.] Planck'sches Strahlungsgesetz. Das chemische Potential von Photonen ist Null; daher gilt im thermodynamischen Gleichgewicht für die Besetzungszahl der Schwingungsmoden mit Impuls \mathbf{p} (pro Spineinstellung)

$$\overline{n_{\mathbf{p}s}} = \frac{1}{\exp \epsilon_p/kT - 1} \quad (228)$$

Es ist nun üblich, sich auf Frequenzen $\omega = \epsilon_p/\hbar$ zu beziehen. In dem Intervall $\omega \cdots \omega + d\omega$ gibt es nun

$$2 \cdot V \cdot \frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{dp}{d\epsilon_p/\hbar} d\omega = V \cdot \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \quad (229)$$

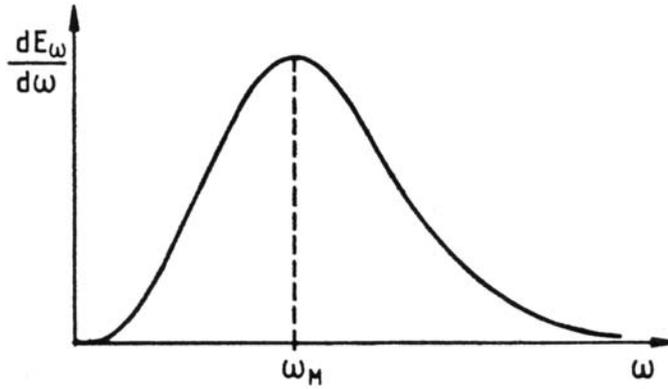
verschiedene Schwingungsmoden. Somit ist die Strahlungsenergie dE_ω in diesem Frequenzintervall

$$\frac{dE_\omega}{d\omega} = V \cdot \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp \hbar\omega/kT - 1} \quad (230)$$

$$= V \begin{cases} \pi^{-2} c^{-3} kT \omega^3 ; & \hbar\omega \ll kT \text{ (Rayleigh-Jeans)} \\ \pi^{-2} c^{-3} \hbar \omega^3 \exp -\hbar\omega/kT ; & \hbar\omega \gg kT \text{ (Wien)} \end{cases} \quad (231)$$

Für das Maximum der Strahlungsenergiedichte gilt $\hbar\omega_M = 2,822 kT$ (Wien'sches Verschiebungs-

Figure 11:



gesetz); siehe auch Fig. 11.

Der Vollständigkeit halber gebe ich die pro Frequenzintervall, Raumwinkel, und Fläche abgestrahlte Leistung an

$$\frac{dI}{d\omega d\Omega df} = \frac{dE_\omega}{d\omega} \cdot \frac{c}{2} \cos \nu \quad (232)$$

[c.] Für das thermodynamische Potential erhält man

$$\begin{aligned} K(T, \mu = 0) &= kT \sum_{\mathbf{p}s} \ln[1 - \exp -\epsilon_p/kT] \\ &= -V \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (\hbar c)^3} \end{aligned} \quad (233)$$

Man erhält wegen $\mu = 0$

$$\begin{aligned} E &= K + TS = K - T \frac{\partial K}{\partial T} = -3K \\ &= V \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (\hbar c)^3} \end{aligned} \quad (234)$$

Die spezifische Wärme kann man wie folgt berechnen

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = V \cdot \frac{4\pi^2}{15} k \cdot \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \quad (235)$$

Für den Strahlungsdruck erhält man

$$p = -\frac{\partial K}{\partial V} = \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (\hbar c)^3} \quad (236)$$

III. AUFBAU DER STATISTISCHEN PHYSIK

§ 20. Der Zustandsoperator

[a.] Wir betrachten zunächst den einfachen Fall, daß das System sich in einem wohldefinierten reinen Zustand befindet, d. h. daß sein Zustand durch eine Wellenfunktion $\psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \psi_i \rangle$ dargestellt werden kann. Für den Erwartungswert einer physikalischen Größe können wir dann folgendes schreiben

$$\begin{aligned} X_i &= \langle \psi_i | \hat{X} | \psi_i \rangle \\ &= \text{Sp} \hat{X} \hat{W} \end{aligned} \quad (237)$$

Dabei entspricht dem Zustand $|\psi_i\rangle$ vollkommen ein Zustandsoperator

$$\hat{W} = \hat{P}_i \quad (238)$$

welcher gleich dem Projektionsoperator

$$\hat{P}_i = |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (239)$$

ist, der in den vom Zustand $|\psi_i\rangle$ aufgespannten eindimensionalen Zustandsteilraum projiziert. Der Zustandsoperator hat die Eigenschaften:

1. $\text{Sp} \hat{W} = 1$. Der Erwartungswert der Einheit ist Eins.
2. $\hat{W}^+ = \hat{W}$. Der Erwartungswert physikalischer Größen ist reell.
3. $\langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \geq 0$ für alle $|\psi\rangle$. Es ist \hat{W} ein nicht negativer Operator.

[b.] Ein beliebiger statistischer Zustand entspricht einem Ensemble, d. h. einer Menge von Kopien des zu betrachtenden Systems, derart, daß jede Kopie in einem wohldefinierten Mikrozustand $|\psi_i\rangle$ sich befindet. Dabei gilt für die relativen Gewichte γ_i , also für die relativen Häufigkeiten der Kopien im Zustand $|\psi_i\rangle$

$$\sum_i \gamma_i = 1 \quad ; \quad 0 \leq \gamma_i \leq 1 \quad (240)$$

Damit erhalten wir für den gemittelten Erwartungswert

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \sum_i \gamma_i \langle \psi_i | \hat{X} | \psi_i \rangle = \sum_i \gamma_i X_i \\ &= \text{Sp} \hat{X} \hat{W} \end{aligned} \quad (241)$$

wobei der Zustandsoperator jetzt gegeben ist durch

$$\hat{W} = \sum_i \gamma_i \hat{P}_i \quad (242)$$

Man beachte, daß die Projektionsoperatoren \hat{P}_i des Ensembles nicht orthogonal sein müssen. Wir überzeugen uns, daß nach wie vor gilt

1. $\text{Sp} \hat{W} = 1$

2. $\hat{W}^+ = \hat{W}$
3. $\langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \geq 0$.

Der Operator \hat{W} besitzt also ein orthonormales System von Eigenvektoren; dabei sind die Eigenwerte reell, positiv und nicht größer als 1.

Im allgemeinen ist aber jetzt $\hat{W}^2 \neq \hat{W}$. Wir nennen den Zustand

$$\begin{cases} \text{rein} \\ \text{gemischt} \end{cases}, \text{ wenn } \hat{W}^2 \begin{cases} = \hat{W} \\ \neq \hat{W} \end{cases} \quad (243)$$

Dem entspricht die früher eingeführte Unterscheidung zwischen einem reinen Zustand und einem statistischen Zustand. Wir erkennen, daß das Konzept des Zustandsoperators eine einheitliche Behandlung beider Fälle erlaubt.

Aus historischen Gründen wird der Zustandsoperator häufig statistischer Operator oder Dichtematrix genannt.

[c.] Mittelwerte und Korrelationen. Die Mittelwerte physikalischer Größen sind reell. Da sowohl der Operator \hat{X} als auch \hat{W} hermitesch sind, so gilt

$$\overline{X^*} = (\text{Sp } \hat{X}\hat{W})^* = \text{Sp}\hat{W}^+\hat{X}^+ = \text{Sp}\hat{X}\hat{W} = \overline{X} \quad (244)$$

Die Schwankung

$$\overline{(X - \overline{X})^2} = \overline{X^2} - \overline{X}^2 = \text{Sp}\hat{X}^2\hat{W} - (\text{Sp}\hat{X}\hat{W})^2 \quad (245)$$

kann auch dann ungleich Null sein, wenn $\hat{W}^2 = \hat{W}$. In diesem Fall sind aber \hat{X} und \hat{W} nicht verträglich, d. h. $[\hat{X}, \hat{W}] \neq 0$. Man spricht dann von quantenmechanischen Schwankungen; den anderen Grenzfall bilden statistische (thermodynamische) Schwankungen.

Es sei $p(X)dX$ die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der physikalischen Größe X einen Wert in dem Intervall $X \cdots X + dX$ vorzufinden. Dann kann man eine Quasiwahrscheinlichkeitsdichte $p(X)$ definieren gemäß

$$p(X) = \text{Sp} \frac{1}{2} [\delta(X - \hat{X})\hat{W} + \hat{W}\delta(X - \hat{X})] \quad (246)$$

welche die Berechnung der Momente

$$\overline{X^n} = \int dX X^n p(X) = \text{Sp}\hat{X}^n\hat{W} \quad (247)$$

gestattet. Man beachte, daß $p(X)$ durch die symmetrische Form zwar reell, aber nicht notwendigerweise positiv ist. Es ist

$$\overline{(X - \overline{X})(Y - \overline{Y})} = \overline{XY} - \overline{X} \overline{Y} \quad (248)$$

ein Maß für die Korrelation zweier physikalischer Größen. Wenn X und Y im quantenmechanischen Sinne nicht verträgliche Größen sind, dann ist im allgemeinen der Mittelwert des symmetrisierten Produkts (siehe oben) zu nehmen

$$\overline{XY} = \text{Sp} \frac{1}{2} \{ \hat{X}\hat{Y} + \hat{Y}\hat{X} \} \hat{W} \quad (249)$$

[d.] Verkürzter Zustandsoperator. In der Physik großer Systeme begegnet man häufig dem Fall, daß man nur an den physikalischen Größen eines Teilsystems interessiert ist. Wir wählen ein Basissystem von Zuständen $|n\rangle$ des Gesamtsystems derart, daß

$$|n\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \quad (250)$$

wobei die Quantenzahl n_1 sich nur auf das Teilsystem bezieht und n_2 auf den Rest. Die oben charakterisierte physikalische Größe hat also die Eigenschaft

$$\langle n' | \hat{X}_1 | n \rangle = \langle n' | \hat{X}_1 | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \quad (251)$$

Daher kann man schreiben

$$\bar{X}_1 = \text{Sp} \hat{X}_1 \hat{W} = \text{Sp} \hat{X}_1 \hat{W}_1 \quad (252)$$

wobei \hat{W}_1 ein verkürzter Zustandsoperator ist mit den Matrixelementen

$$\langle n'_1 | \hat{W}_1 | n_1 \rangle = \sum_{n_2} \langle n_2 n'_1 | \hat{W} | n_1 n_2 \rangle \quad (253)$$

Es hat \hat{W}_1 die Eigenschaften 1-3 eines Zustandsoperators; im allgemeinen stellt \hat{W}_1 einen gemischten Zustand dar selbst dann, wenn \hat{W} dem reinen Zustand entspricht. Als wichtigstes Beispiel sei der sogenannte Einteilchenzustandsoperator erwähnt:

$$\langle \mathbf{r}'_1 | \hat{W}_1 | \mathbf{r}_1 \rangle = \int d^3 r_2 \cdots d^3 r_N \langle \mathbf{r}_N, \cdots, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1 | \hat{W} | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N \rangle \quad (254)$$

§ 21. Schrödinger- und Heisenbergbild

[a.] Wegen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i, t\rangle = \hat{H} |\psi_i, t\rangle \quad (255)$$

folgt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ |\psi_i, t\rangle \langle t, \psi_i| \} = \{ (\hat{H} |\psi_i, t\rangle) \langle t, \psi_i| - |\psi_i, t\rangle \langle t, \psi_i| \hat{H} \} \quad (256)$$

Zur Abkürzung können wir schreiben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_i(t) = [\hat{H}, \hat{P}_i] \quad (257)$$

Diese Beziehung ist linear in \hat{P}_i ; sie gilt daher auch für einen allgemeinen Zustandsoperator

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W}(t) = [\hat{H}, \hat{W}(t)] \quad (258)$$

Zur Lösung dieser Gleichung konstruieren wir den unitären Operator $\hat{U}(t)$ der zeitlichen Entwicklung von $t = 0$ bis t . Er genügt der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t) ; \quad \hat{U}(0) = \hat{1} \quad (259)$$

(Es ist $U(t) = \exp[-i\hat{H}t/\hbar]$, wenn \hat{H} zeitunabhängig ist.) Damit können wir schreiben

$$\hat{W}(t) = \hat{U}(t) \hat{W}(0) \hat{U}^\dagger(t) \quad (260)$$

Man beachte, daß im allgemeinen aber die zeitliche Entwicklung des verkürzten Zustandsoperators \hat{W}_1 nicht durch eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit beschrieben werden kann. Die Kenntnis von \hat{W}_1 zu einem Zeitpunkt gestattet also keine Vorhersage für die Zukunft.

[b.] Mit dem Zustand ändern sich auch die Mittelwerte

$$\bar{X} = \bar{X}(t) = \text{Sp} \hat{X} \hat{W}(t) \quad (261)$$

Formal kann man dieses Ergebnis auch als zeitliche Änderung des Operators bei festem Zustand deuten. Demnach ist

$$\bar{X}(t) = \text{Sp} \hat{X}_H(t) \hat{W}_H \quad (262)$$

wobei $\hat{W}_H = \hat{W}(0)$ und wobei

$$\hat{X}_H(t) = \hat{U}^+(t) \hat{X} \hat{U}(t) \quad (263)$$

Heisenberg-Darstellung des Operators heißt.

Schrödingerbild	Heisenbergbild
$\hat{W}(t) = \hat{U}(t) \hat{W}(0) \hat{U}^+(t)$	$\hat{W}_H = \hat{W}(0)$
$\hat{X} = \hat{X}_H(0)$	$\hat{X}_H(t) = \hat{U}^+(t) \hat{X} \hat{U}(t)$

Für den Fall, daß der Schrödingeroperator \hat{X} nicht explizit von der Zeit abhängt gilt

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{X}_H(t) = [\hat{H}_H(t), \hat{X}_H(t)] \quad (264)$$

[c.] Im Heisenbergbild lassen sich leicht die Korrelationen physikalischer Größen zu verschiedenen Zeiten darstellen. Also

$$\overline{X(0)X(t)} = \text{Sp} \frac{1}{2} \{ \hat{X}_H(0) \hat{X}_H(t) + \hat{X}_H(t) \hat{X}_H(0) \} \hat{W}_H \quad (265)$$

wobei das symmetrisierte Produkt gewählt wurde, da Heisenbergoperatoren zu verschiedenen Zeiten im allgemeinen nicht verträglich sind.

Diese Korrelation kann man wie folgt interpretieren. Es wird eine Reihe $\{\nu\}$ von unabhängigen Messungen durchgeführt; bei der ν ten Messung werden zur Zeit $t = 0$ und t die Werte $X_0^{(\nu)}$ und $X_t^{(\nu)}$ beobachtet. Für den Mittelwert bezüglich der Messreihe gilt

$$\overline{X_0^{(\nu)} X_t^{(\nu)}} = \overline{X(0)X(t)} \quad (266)$$

Beispiel: Für einen harmonischen Oszillator mit $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + (m\omega^2/2)\hat{x}^2$ gilt:

$$\begin{aligned} -i\hbar \dot{\hat{p}}_H(t) &= [\hat{H}_H, \hat{p}_H(t)] = i\hbar m\omega^2 \hat{x}_H(t) \\ -i\hbar \dot{\hat{x}}_H(t) &= [\hat{H}_H, \hat{x}_H(t)] = -i\frac{\hbar}{m} \hat{p}_H(t) \end{aligned} \quad (267)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems ist:

$$\begin{aligned} \hat{p}_H(t) &= \cos \omega t \cdot \hat{p}_H(0) - m\omega \sin \omega t \cdot \hat{x}_H(0) \\ \hat{x}_H(t) &= \frac{1}{m\omega} \sin \omega t \cdot \hat{p}_H(0) + \cos \omega t \cdot \hat{x}_H(0) \end{aligned} \quad (268)$$

Damit berechnet man für die Korrelationen

$$\begin{aligned} \overline{x(0)x(t)} &= \frac{1}{m\omega} \sin \omega t \overline{p(0)x(0)} + \cos \omega t \overline{x^2(0)} \\ \overline{x(0)p(t)} &= \cos \omega t \overline{p(0)x(0)} - m\omega \sin \omega t \overline{x^2(0)} \end{aligned} \quad (269)$$

§ 22. Thermodynamisches Gleichgewicht

[a.] Für die stationären Zustände eines abgeschlossenen System gilt im Schrödingerbild

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W} = [\hat{H}, \hat{W}] = 0 \quad (270)$$

Daraus folgt, daß es ein vollständiges Orthonormalsystem $\{|n\rangle\}$ gibt derart, daß

$$\begin{aligned} \hat{H}|n\rangle &= E_n|n\rangle \\ \hat{W}|n\rangle &= W(n)|n\rangle \end{aligned} \quad (271)$$

Die Eigenschaften von \hat{W} garantieren die Relationen

1. $\sum_n W(n) = 1$
2. $W^*(n) = W(n)$
3. $W(n) \geq 0$

Liegt ein reiner Fall vor, so muß zusätzlich gelten $W^2(n) = W(n)$. Dies ist aber nur möglich, wenn $W(n) = 0$ oder $= 1$. Aus der Normierung folgt, daß $W(n) = 1$ nur für eine Quantenzahl n gelten kann. Im übrigen gilt

$$\bar{X} = \text{Sp} \hat{X} \hat{W} = \sum_n X_n W(n) \quad (272)$$

wobei $X_n = \langle n | \hat{X} | n \rangle$ ist.

[b.] In Operatorschreibweise erhalten wir folgende Ausdrücke für die Zustandsoperatoren:

1. Mikrokanonischer Zustand

$$\begin{aligned} \hat{W}_M &= \Omega^{-1}(E) \Delta(\hat{H} - E) \\ \Omega(E) &= \text{Sp} \Delta(\hat{H} - E) \\ S(E) &= k \ln \Omega(E) \end{aligned} \quad (273)$$

wobei $\Delta(\xi) = 1$ für $0 \leq \xi < \delta E$ und $= 0$ sonst.

2. Kanonischer Zustand

$$\begin{aligned} \hat{W}_K &= Z_K^{-1} \exp -\hat{H}/kT \\ Z_K &= \text{Sp} \exp -\hat{H}/kT \\ F(T) &= -kT \ln Z_K(T) \end{aligned} \quad (274)$$

3. Großkanonischer Zustand

$$\begin{aligned} \hat{W}_G &= Z_G^{-1} \exp -(\hat{H} - \mu \hat{N})/kT \\ Z_G &= \text{Sp} \exp -(\hat{H} - \mu \hat{N})/kT \\ K(T, \mu) &= -kT \ln Z_G(T, \mu) \end{aligned} \quad (275)$$

[c.] Diese Zustandsfunktionen können gefunden werden, wenn man das Entropiefunktional

$$\tilde{S}([\hat{W}]) = -k \text{Sp} \hat{W} \ln \hat{W} \quad (276)$$

maximalisiert unter den entsprechenden Nebenbedingungen. Dies soll nun für den kanonischen Zustand demonstriert werden, für den ja die Nebenbedingungen

$$\text{Sp} \hat{W} = 1 \quad ; \quad \text{Sp} \hat{H} \hat{W} = \bar{E} \quad (277)$$

gelten. Eine notwendige Bedingung dafür ist, daß

$$\begin{aligned} \tilde{S} &+ \lambda[\text{Sp} \hat{W} - 1] + \eta[\text{Sp} \hat{H} \hat{W} - \bar{E}] \\ &= \text{Sp} \{-k \hat{W} \ln \hat{W} + \lambda \hat{W} + \eta \hat{H} \hat{W}\} + \text{const} \end{aligned} \quad (278)$$

stationär sei. Es sei nun \hat{W}_K der Zustand, der diesen Ausdruck stationär macht. Dann darf

$$\text{Sp} \{-k(\hat{W}_K + \delta \hat{W}) \ln(\hat{W}_K + \delta \hat{W}) + \lambda(\hat{W}_K + \delta \hat{W}) + \eta \hat{H}(\hat{W}_K + \delta \hat{W})\} \quad (279)$$

in linear Näherung nicht von $\delta \hat{W}$ abhängen. Wir beachten nun, daß ganz allgemein gilt

$$\text{Sp} f(\hat{A} + \epsilon \hat{B}) = \text{Sp} f(\hat{A}) + \epsilon \text{Sp} \hat{B} f'(\hat{A}) + 0(\epsilon^2) \quad (280)$$

In dem hier betrachteten Fall führt dies zu der Bedingung

$$\text{Sp} \{-k[\ln \hat{W}_K + 1] + \lambda + \eta \hat{H}\} \delta \hat{W} = 0 \quad (281)$$

Da $\delta \hat{W}$ beliebig ist (es braucht insbesondere nicht mit \hat{W}_K zu vertauschen), kann diese Bedingung nur erfüllt sein, wenn

$$-k[\ln \hat{W}_K + 1] + \lambda + \eta \hat{H} = 0 \quad (282)$$

Dies führt zu der angegebenen Form für \hat{W}_K .

§ 23. Störungsrechnung für den kanonischen Zustand

[a.] Wir gehen davon aus, daß der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g \hat{V} \quad (283)$$

sich zerlegen lasse in einen ungestörten Anteil \hat{H}_0 und in eine Störung $g \hat{V}$. Das ungestörte System sei uns in allen Eigenschaften wohlbekannt; insbesondere kennen wir das System der Energieeigenzustände $\{|n\rangle\}$, wobei

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (284)$$

Wir stellen uns die Aufgabe, die Zustandssumme, die freie Energie und den Operator für den kanonischen Zustand als Potenzreihe in dem Kopplungsparameter g darzustellen. Also

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 + g Z_1 + g^2 Z_2 + \dots \\ F &= F_0 + g F_1 + g^2 F_2 + \dots \\ \hat{W}_K &= \hat{W}_0 + g \hat{W}_1 + g^2 \hat{W}_2 + \dots \end{aligned} \quad (285)$$

Dabei ist

$$Z_0 = \text{Sp} \exp -\hat{H}_0/kT \quad ; \quad \hat{W}_0 = Z_0^{-1} \exp -\hat{H}_0/kT \quad (286)$$

usf.

[b.] Wir führen ein den Hilfsoperator

$$\hat{S}(\beta) = (\exp \beta \hat{H}_0) (\exp -\beta \hat{H}) \quad (287)$$

Durch Differentiation finden wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \hat{S}(\beta) &= (\exp \beta \hat{H}_0) (\hat{H}_0 - \hat{H}) (\exp -\beta \hat{H}) \\ &= -g \hat{V}(\beta) \hat{S}(\beta) \end{aligned} \quad (288)$$

wobei

$$\hat{V}(\beta) = (\exp \beta \hat{H}_0) \hat{V} (\exp -\beta \hat{H}_0) \quad (289)$$

Da $\hat{S}(0) = \hat{1}$, so erhalten wir durch formale Integration

$$\begin{aligned} \hat{S}(\beta) &= \hat{1} - g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') \hat{S}(\beta') \\ &= \hat{1} - g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') + g^2 \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta'' \hat{V}(\beta') \hat{V}(\beta'') \hat{S}(\beta'') \end{aligned} \quad (290)$$

Dabei wurde die zweite Zeile durch einmalige Iteration gewonnen. Durch unbeschränkt fortgesetzte Wiederholung erhält man, wenn konvergent, eine Potenzreihe in g

$$\begin{aligned} \hat{S}(\beta) &= \hat{1} - g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') \\ &+ g^2 \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta'' \hat{V}(\beta') \hat{V}(\beta'') + \dots \end{aligned} \quad (291)$$

Schließlich setzt man

$$\begin{aligned} \exp -\hat{H}/kT &= (\exp -\hat{H}_0/kT) \hat{S}(1/kT) \\ &= (\exp -\hat{H}_0/kT) \left[\hat{1} + g \hat{S}_1(1/kT) + g^2 \hat{S}_2(1/kT) + \dots \right] \end{aligned} \quad (292)$$

[c.] Störungsrechnung erster Ordnung. Es ist

$$gZ_1 = -g \text{Sp}(\exp -\hat{H}_0/kT) \int_0^{1/kT} d\beta' \hat{V}(\beta') = -\frac{g}{kT} \text{Sp}(\exp -\hat{H}_0/kT) \hat{V} \quad (293)$$

Für die Korrektur in der freien Energie erhält man

$$gF_1 = -kT \frac{gZ_1}{Z_0} = \text{Sp} \hat{W}_0 g \hat{V} = g \bar{V}^0 \quad (294)$$

Dies ist also gleich dem Mittelwert der Störenergie, genommen für den ungestörten Zustand.

Die entsprechende Korrektur für den Zustandsoperator ist

$$\begin{aligned} g\hat{W}_1 &= (\exp -\hat{H}_0/kT) \left\{ -g \frac{Z_1}{Z_0^2} - \frac{g}{Z_0} \int_0^{1/kT} d\beta' \hat{V}(\beta') \right\} \\ &= -g \hat{W}_0 \int_0^{1/kT} d\beta' [\hat{V}(\beta') - \bar{V}^0] \end{aligned} \quad (295)$$

Man erkennt, daß $\text{Sp}\hat{W}_1 = 0$, wie es sein soll. Im übrigen gilt für die Matrixelemente

$$\langle n'|g\hat{W}_1|n\rangle = g\langle n'|\hat{V} - \bar{V}^0|n\rangle \frac{W_0(n') - W_0(n)}{E_{n'} - E_n} \quad (296)$$

wobei der Bruch für $n' = n$ als hebbar stetig erklärt ist. In einer vereinfachenden Weise kann man abschätzen, daß $g\hat{W}_1$ klein ist, wenn die Störenergie klein gegen die thermische Energie kT ist. Bei großen Systemen ist dies aber kein nützliches Kriterium.

[d.] Freie Energie in zweiter Ordnung. Zum Ziel führt auch ein zweiter Weg, der jetzt besprochen wird. Wir betrachten $F = F(g)$ als Funktion des Kopplungsparameters g und bilden

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial g} &= -kT \frac{\partial}{\partial g} \ln \text{Sp} \exp -(\hat{H}_0 + g\hat{V})/kT \\ &= [\text{Sp} \exp -(\hat{H}_0 + g\hat{V})/kT]^{-1} [\text{Sp} \hat{V} \exp -(\hat{H}_0 + g\hat{V})/kT] \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} g^n \text{Sp} \hat{V} \hat{W}_n \end{aligned} \quad (297)$$

Da $F(g=0) = F_0$, so erhalten wir durch Integration dieser Beziehung

$$F(g) = F_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{g^{n+1}}{n+1} \text{Sp} \hat{V} \hat{W}_n \quad (298)$$

Man erkennt ohne weiteres das Resultat für gF_1 . In zweiter Ordnung gilt

$$\begin{aligned} g^2 F_2 &= \frac{1}{2} g^2 \text{Sp} \hat{V} \hat{W}_1 \\ &= \frac{1}{2} g^2 \text{Sp} (\hat{V} - \bar{V}^0) \hat{W}_1 \\ &= \frac{1}{2} g^2 \sum_{n'n} |\langle n'|\hat{V} - \bar{V}^0|n\rangle|^2 \frac{W_0(n') - W_0(n)}{E_{n'} - E_n} \end{aligned} \quad (299)$$

Man beachte, daß dieser Ausdruck negativ ist.

§ 24. Approximation durch beste Anpassung

[a.] In der Quantenmechanik kennt man das Ritz'sche Variationsverfahren, welches gestattet, die Grundzustandsenergie näherungsweise auszurechnen. Dem entspricht in der statistischen Physik ein Variationsverfahren zur angenäherten Berechnung der freien Energie. Dieses Verfahren beruht auf einem Ausdruck für eine verallgemeinerte freie Energie, wie er schon in § 7 [d.] eingeführt worden ist. Demnach ist

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\{\hat{W}\}) &= \bar{E} - T\tilde{S}(\{\hat{W}\}) \\ &= \text{Sp}\{\hat{H}\hat{W} + kT\hat{W} \ln \hat{W}\} \end{aligned} \quad (300)$$

ein Funktional für die verallgemeinerte freie Energie. Unter der Nebenbedingung $\text{Sp} \hat{W} = 1$ nimmt dieses Funktional seinen kleinsten Wert an für den kanonischen Zustand und nur für diesen Zustand.

Zum Beweis benutzen wir die Ungleichung

$$\text{Sp} \hat{W}_1 \left[\ln \hat{W}_2 - \ln \hat{W}_1 \right] \leq 0 \quad (301)$$

Damit läßt sich die Differenz

$$\tilde{F}(\{\hat{W}\}) - F(T) = \tilde{F}(\{\hat{W}\}) - \tilde{F}(\{\hat{W}_K\}) \quad (302)$$

wie folgt umschreiben

$$\begin{aligned} \tilde{F} - F(T) &= \text{Sp}\left\{\hat{H}\hat{W} + kT\hat{W} \ln \hat{W} \right. \\ &\quad \left. - \hat{H}\hat{W}_K - kT\hat{W}_K[-\ln Z_K - \hat{H}/kT]\right\} \\ &= kT\text{Sp}\{\hat{W} \ln \hat{W} - \hat{W}[-\ln Z_K - \hat{H}/kT]\} \\ &= kT \text{Sp}\hat{W}\{\ln \hat{W} - \ln \hat{W}_K\} \geq 0 \end{aligned} \quad (303)$$

[b.] Reale Systeme sind solche, bei denen die Atome oder die atomaren Freiheitsgrade untereinander in Wechselwirkung stehen. Der Hamiltonoperator solcher Systeme ist also von der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U} + \hat{H}_{\text{int}} \quad (304)$$

Dabei stellt \hat{H}_{int} die Wechselwirkung dar, und \hat{U} repräsentiert ein externes Potential.

In der Approximation durch ein selbstkonsistentes Feld (Approximation eines mittleren Feldes oder auch Molekularfeld-Approximation) ersetzt man in einem ersten Schritt den Zustandsoperator durch

$$\hat{W}_{\text{SF}} = \hat{Z}_{\text{SF}}^{-1} \exp -(\hat{H}_0 + \hat{U}_{\text{eff}})/kT \quad (305)$$

Dann bestimmt man die effektive potentielle Energie

$$\hat{U}_{\text{eff}} = \hat{U} + \hat{U}_{\text{SF}} \quad (306)$$

die in \hat{U}_{SF} Beiträge der Wechselwirkung einschließen soll derart, daß das Funktional

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\{\hat{W}_{\text{SF}}\}) &= \text{Sp}\{\hat{H} \hat{W}_{\text{SF}} + kT\hat{W}_{\text{SF}} \ln \hat{W}_{\text{SF}}\} \\ &= -kT \ln Z_{\text{SF}} + \text{Sp}[\hat{H}_{\text{int}} - \hat{U}_{\text{SF}}]\hat{W}_{\text{SF}} \end{aligned} \quad (307)$$

minimal wird. Das heißt also, daß \hat{U}_{SF} so bestimmt werden muß, daß bei einer Substitution

$$\hat{U}_{\text{SF}} \rightarrow \hat{U}_{\text{SF}} + \delta\hat{U}_{\text{SF}} \quad (308)$$

das Funktional \tilde{F} sich in linearer Ordnung nicht ändert: $\delta\tilde{F} = 0$. Bei der Durchführung dieser Aufgabe beachtet man, daß

$$-kT\delta \ln Z_{\text{SF}} + \text{Sp}(-\delta\hat{U}\delta_F)\hat{W}_{\text{SF}} = 0 \quad (309)$$

Daher ist

$$\delta\tilde{F} = \text{Sp}[\hat{H}_{\text{int}} - \hat{U}_{\text{SF}}]\delta\hat{W}_{\text{SF}} = 0 \quad (310)$$

wobei $\delta\hat{W}_{\text{SF}}$ die durch $\delta\hat{U}_{\text{SF}}$ bedingte Änderung des Zustandsoperators ist (in linearer Näherung, siehe § 23.)

§ 25. Die klassische Näherung

[a.] Es ist bekannt, daß unter bestimmten Voraussetzungen die klassische Mechanik ausgezeichnete Vorhersagen und Resultate für quantenmechanische Systeme liefert. Im allgemeinen sind die

Voraussetzungen derart, daß die de Broglie-Wellenlänge $\lambda = 2\pi\hbar/p$ der Teilchen sehr klein gegen charakteristische Längen des Systems sein soll. Diese Überlegung läßt erkennen, daß formal die klassische Mechanik im Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ aus der Quantenmechanik hervorgehen muß. Im folgenden untersuchen wir, wie die kanonische Zustandssumme in diesem Grenzfall bestimmt werden kann. Im klassischen Grenzfall spielen Impuls und Ort eine hervorragende Rolle. Daher ist es zweckmäßig, quantenmechanische Zustände einzuführen, bei denen entweder der Impuls oder der Ort scharfe Werte besitzt. Der Einfachheit halber wählen wir ein System von nur einem Freiheitsgrad.

[b.] Wir betrachten ein System mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (311)$$

Kinetische und potentielle Energie sind nicht verträgliche Größen; es ist aber ihr Kommutator

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, V(\hat{x})\right] = \frac{\hbar}{2mi}[\hat{p}V'(\hat{x}) + V'(\hat{x})\hat{p}] \quad (312)$$

allgemein von relativer Größenordnung \hbar . Somit gilt auch

$$\exp -\frac{1}{kT}\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})\right] = \left(\exp -\frac{1}{kT}\frac{\hat{p}^2}{2m}\right)\left(\exp -\frac{1}{kT}V(\hat{x})\right)[1 + O(\hbar)] \quad (313)$$

wobei die Korrektur in führender Ordnung gerade $-\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, V(\hat{x})\right]/2k^2T^2$ ist. Somit lassen sich in $\exp -\hat{H}/kT$ kinetische und potentielle Energien bis auf Korrekturen $O(\hbar)$ trennen und wir dürfen schreiben

$$Z_K = \text{Sp}\left(\exp -\frac{1}{kT}\frac{\hat{p}^2}{2m}\right)\left(\exp -\frac{1}{kT}V(\hat{x})\right)[1 + O(\hbar)] \quad (314)$$

Zur Berechnung dieses Ausdrucks führen wir ein die Eigenzustände von Ort und Impuls

$$\begin{aligned} \hat{p}|p\rangle &= p|p\rangle ; \hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \\ \langle p'|p\rangle &= 2\pi\hbar\delta(p-p') ; \langle x'|x\rangle = \delta(x-x') \\ \int \frac{dp}{2\pi\hbar}|p\rangle\langle p| &= \int dx|x\rangle\langle x| = \hat{1} \\ \langle x|p\rangle &= \langle p|x\rangle^* = \exp ipx/\hbar \end{aligned} \quad (315)$$

Damit schreiben wir

$$\begin{aligned} Z_K &= \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} \langle p|\exp -\frac{1}{kT}\frac{\hat{p}^2}{2m}|x\rangle\langle x|\exp -\frac{1}{kT}V(\hat{x})|p\rangle \\ &= \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} \exp -H(p,x)/kT \end{aligned} \quad (316)$$

wobei $H(p,x) = p^2/2m + V(x)$ die klassische Hamiltonfunktion ist. Wir können Z_K als Summe von $\exp[-H/kT]$ über alle klassischen Zustände interpretieren, wenn wir den klassischen Zustandsraum $\{p,x\}$ in Zellen der Größe $2\pi\hbar$ einteilen. Diese Einteilung entspricht im übrigen der Bohr-Sommerfeld'schen Quantisierungsbedingung. Wegen der speziellen Form der kinetischen Energie kann die Impulsintegration allgemein durchgeführt werden. Es ist

$$Z_K = \frac{1}{\lambda_T} \int dx \exp -V(x)/kT \quad (317)$$

wobei $\lambda_T = (2\pi\hbar^2/mkT)^{1/2}$ die thermische de Broglie-Wellenlänge ist.

[c.] Diese Überlegungen kann man leicht auf Systeme mit vielen Freiheitsgraden verallgemeinern. Wir betrachten ein System von N identischen Teilchen mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_i^2 + V(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) \quad (318)$$

Im klassischen Grenzfall erhalten wir für die Zustandssumme

$$Z_K = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp - \left[\sum \mathbf{p}_i^2/2m + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] / kT \quad (319)$$

wobei der Vorfaktor $1/N!$ die Ununterscheidbarkeit der Teilchen approximativ berücksichtigt. Die Impulsintegrale lassen sich leicht durchführen; man erhält

$$Z_K = \frac{1}{N!} \lambda_T^{-3N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp -V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) / kT \quad (320)$$

Bei wechselwirkenden Systemen kann das Konfigurationsintegral bestenfalls numerisch ausgerechnet werden. Entsprechende Untersuchungen zeigen, daß viele reale Gase in ihrem Verhalten, und dies auch beim Übergang in den flüssigen Zustand, durch die klassische Näherung wohl beschrieben werden können.

§ 26. Die klassische Zustandsfunktion

[a.] Wir wissen, daß ein Hamiltonoperator eines Systems, das zu einem klassischen System in Korrespondenz steht, als Funktion des Impuls- und Ortsoperators geschrieben werden kann

$$\hat{H} = H(\hat{p}, \hat{x}) \quad (321)$$

wobei $H(p, x)$ die Hamiltonfunktion des klassischen System ist.

Allgemein entsprechen in der klassischen Physik physikalische Größen gewissen Funktionen über dem Phasenraum

$$X = X(p, x) \quad (322)$$

während in der Quantenmechanik dafür Operatoren \hat{X} des Hilbertraums stehen. Wir erwarten nun daß bei systemen, für die das Korrespondenzprinzip gilt, diese Operatoren als Funktionen des Impuls- und Ortsoperators dargestellt werden können

$$\hat{X} = X(\hat{p}, \hat{x}) \quad (323)$$

Die Vorschrift der richtigen Ordnung von Impuls- und Ortsoperator muß allerdings aus anderen Überlegungen gewonnen werden.

Für den Fall, daß $X(\hat{p}, \hat{x})$ vorgegeben ist, dann können wir einen Operator X_{px} definieren, den man aus \hat{X} erhält dadurch, daß alle Impulsoperatoren nach links, und alle Ortsoperatoren nach rechts geordnet werden. Bei dieser Umordnung ergeben sich Korrekturen der Ordnung $[\hat{p}, \hat{x}] = -\hbar i$. Also gilt

$$\hat{X} = \hat{X}_{px} [1 + O(\hbar)] \quad (324)$$

Aus der Definition folgt die Beziehung

$$\langle p | \hat{X}_G | x \rangle = X(p, x) \langle p | x \rangle \quad (325)$$

für die Matrixelemente. Daraus folgt

$$\text{Sp } \hat{X} = \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} X(p, x) [1 + O(\hbar)] \quad (326)$$

In § 25. haben wir diese Beziehung auf die Berechnung der quasiklassischen Zustandssumme angewandt. Wir wenden sie nun an auf den Operator $\hat{X}\hat{W}$, der ein Produkt zweier solcher Größen ist. Dann gilt

$$\hat{X}\hat{W} = \left(\hat{X}\hat{W} \right)_{px} [1 + O(\hbar)] \quad (327)$$

und es folgt in klassischer Näherung für den Mittelwert

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \text{Sp} \hat{X}\hat{W} \\ &= \int \frac{dpdx}{2\pi\hbar} X(p, x) W(p, x) \end{aligned} \quad (328)$$

[b.] Dieser Mittelwert hängt nicht von \hbar ab. Daher muß es möglich sein, die klassische Zustandsfunktion direkt aus den Vorstellungen der klassischen Mechanik zu gewinnen. In der klassischen Mechanik kann man einen reinen Zustand (Mikrozustand) durch einen Punkt (p, x) des Zustandsraums (Phasenraum) $\{p, x\}$ darstellen.

Wir konstruieren nun ein Ensemble, d. h. eine Menge von Kopien des zu betrachtenden Systems, derart, daß jede Kopie sich in einem wohldefinierten Mikrozustand befindet. Es sei nun

$$\omega(p, x) dpdx \quad (329)$$

die relative Zahl der Kopien in einem Mikrozustand aus dem Intervall $p \cdots p + dp$; $x \cdots x + dx$. Es ist klar, daß die Zahl der Kopien des Ensembles gegen Unendlich gehen muß, wenn dieser Ausdruck auch für beliebig kleine Intervalle sinnvoll sein soll. Aus der Konstruktion ergibt sich

$$\omega(p, x) \geq 0 \quad ; \quad \int dpdx \omega(p, x) = 1 \quad (330)$$

Man kann $\omega(p, x)$ — bis auf die Normierung — als die Dichte der Zustandspunkte im Phasenraum bezeichnen. Für den Ensemblemittelwert einer physikalischen Größe ergibt sich der Ausdruck

$$\bar{X} = \int dpdx X(p, x) \omega(p, x) \quad (331)$$

Allgemein gilt (für $\hbar \rightarrow 0$)

$$\omega(p, x) = (2\pi\hbar)^{-1} W(p, x) \quad (332)$$

[c.] Diese Konstruktion läßt sich auch bei Systemen mit vielen Freiheitsgraden durchführen. Demnach gibt es ein Ensemble derart, daß

$$\omega(\mathbf{p}_1, \cdots, \mathbf{p}_N ; \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) d^{3N} p d^{3N} x \quad (333)$$

die relative Zahl der Kopien ist mit einem Mikrozustand im Volumen $d^{3N} p d^{3N} x$ des Zustandsraums. Von Bedeutung ist die Boltzmann'sche Verteilungsfunktion

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \int d^{3N} p d^{3N} x \omega(\mathbf{p}_1, \cdots ; \cdots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (334)$$

Es ist offenbar $f(\mathbf{p}, \mathbf{r})d^3pd^3r$ gleich der Zahl der Teilchen mit Impuls und Ort in dem Intervall $\mathbf{p} \cdots \mathbf{p} + d\mathbf{p}$; $\mathbf{r} \cdots \mathbf{r} + d\mathbf{r}$. Im übrigen hat $f(\mathbf{p}, \mathbf{r})/N$ die Bedeutung einer verkürzten Zustandsfunktion. Für ein ideales Boltzmannngas im thermodynamischen Gleichgewicht gilt

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \text{const} \exp -\left(\frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + u(\mathbf{r})\right)/kT \quad (335)$$

Verschiedene wichtige physikalische Größen lassen sich damit bilden; so ist z. B. die Teilchendichte gegeben durch

$$n(\mathbf{r}) = \int d^3p f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \quad (336)$$

Für die Teilchenstromdichte erhält man

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \int d^3p \frac{\mathbf{p}}{m} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \quad (337)$$

§ 27. Die zeitliche Entwicklung der klassischen Zustandsfunktion

[a.] Betrachten wir ein System mit einem Freiheitsgrad. Ein reiner Zustand ist von der Form

$$\omega(p, x) = \delta(p - p_0)\delta(x - x_0) \quad (338)$$

Das heißt, daß alle Kopien des Ensembles im gleichen Mikrozustand mit dem Impuls p_0 und Ort x_0 sich befinden.

Im Laufe der Zeit ändert sich der Zustand $(p_0, x_0) \rightarrow (p_t, x_t)$ gemäß

$$\dot{p}_t = -\frac{\partial H}{\partial x_t} ; \quad \dot{x}_t = \frac{\partial H}{\partial p_t} \quad (339)$$

Daher wird die zeitliche Entwicklung der Zustandsfunktion durch

$$\omega(p, x; t) = \delta(p - p_t)\delta(x - x_t) \quad (340)$$

dargestellt. Durch Differenzieren finden wir

$$\begin{aligned} \dot{\omega}(p, x; t) &= \left[-\dot{p}_t \frac{\partial}{\partial p} - \dot{x}_t \frac{\partial}{\partial x} \right] \omega(p, x; t) \\ &= \left[\frac{\partial H(p, x)}{\partial x} \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\partial H(p, x)}{\partial p} \frac{\partial}{\partial x} \right] \omega(p, x; t) \end{aligned} \quad (341)$$

Dies ist eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit (wie es sein muß). Wichtig ist, daß sie linear ist und daß in der zweiten Form jeder Bezug auf den speziellen Zustand vermieden werden konnte. Daher gilt sie auch für allgemeine Zustände; wir schreiben

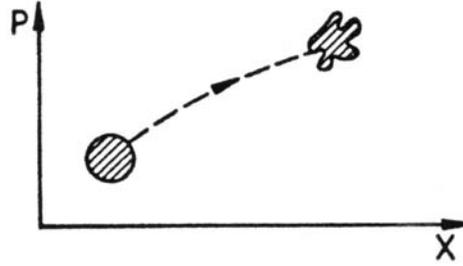
$$\dot{\omega}(p, x; t) = -\{H, \omega\} \quad (342)$$

wobei

$$\{A, B\} = \left[\frac{\partial A}{\partial p} \cdot \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \cdot \frac{\partial B}{\partial p} \right] \quad (343)$$

die Poissonklammer ist. Dieses Gesetz der zeitlichen Entwicklung kann man leicht auf Systeme mit vielen Freiheitsgraden verallgemeinern; siehe auch Fig. 12.

Figure 12:



[b.] Ein klassisches Ensemble kann man sich vorstellen als eine Menge von Punkten im Phasenraum, deren Dichte proportional zu $\omega(p, x)$ ist. Dabei bewegt sich diese Punktmenge im Phasenraum, ein jeder Punkt längs seiner Trajektorie. Wir zeichnen einen kleinen Bereich mit den darin enthaltenen Punkten aus. Im Laufe der Zeit ändert der Bereich seine mittlere Lage und seine Form; aber sein Rauminhalt und die Zahl der eingeschlossenen Punkte ändert sich nicht. Also: Die Punktdichte bleibt konstant längs ihres Wegs durch den Phasenraum. (Liouville).

In diesem Bild können wir der Punktdichte ω eine lokale Strömungsgeschwindigkeit

$$\mathbf{V} = (\dot{p}, \dot{x}) = \left(-\frac{\partial H}{\partial x}, \frac{\partial H}{\partial p} \right) \quad (344)$$

zuordnen. Die Punktstromdichte ist also $\mathbf{V}\omega$; und da die Gesamtzahl der Punkte erhalten bleibt, so gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\omega} + \text{div } \mathbf{V}\omega = 0 \quad (345)$$

Wegen $\text{div } \mathbf{V} = -\partial^2 H / \partial p \partial x + \partial^2 H / \partial x \partial p = 0$ können wir aber schreiben

$$\frac{d}{dt}\omega = \dot{\omega} + (\mathbf{V} \text{ grad})\omega = 0 \quad (346)$$

Dies ist die Bewegungsgleichung in der zuvor gefundenen Form; jetzt können wir sie zum Beweis des Liouville'schen Satzes heranziehen.

[c.] Wir betrachten ein wechselwirkendes Gas mit der Hamiltonfunktion

$$H = H_0 + H_W \quad (347)$$

wobei

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u(\mathbf{r}_i) \right\} \quad (348)$$

und H_W eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen darstellt.

Die Bewegungsgleichung für die Zustandsfunktion

$$\dot{\omega} = -\{H, \omega\} \quad (349)$$

multiplizieren wir mit $\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ und integrieren über den Phasenraum. Das Resultat sieht beinahe so aus wie eine Bewegungsgleichung für die Boltzmann'sche Verteilungsfunktion $f = f(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t)$

$$\dot{f} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I \quad (350)$$

wobei $\mathbf{F} = -\partial u(\mathbf{r})/\partial \mathbf{r}$ die Kraft auf die Teilchen bezeichnet. Die linke Seite, gleich Null gesetzt, beschreibt die Bewegung eines Ensembles nicht-wechselwirkender Teilchen unter dem Einfluß gerade dieser Kraft \mathbf{F} . Der Beitrag I der rechten Seite berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen; grundsätzlich kann er nicht allein mit Hilfe der Verteilungsfunktion f dargestellt werden.

In vielen Fällen aber führt eine von Boltzmann eingeführte Vorstellung zu guten Resultaten. Es wird dabei angenommen, daß die Wechselwirkung nur zu unregelmäßigen Stößen Anlaß gibt, deren Häufigkeit sich durch Wahrscheinlichkeiten ausdrücken läßt. Man nimmt also an, daß

$$I = I(\{f\}) \quad (351)$$

wobei das (i. a. nichtlineare) Funktional (Stoßintegral) der Dynamik des Systems angemessen gewählt werden muß .

§ 28. Physikalische Interpretation des Ensemblebegriffs

[a.] Da es sich hier um eine grundsätzliche Diskussion handelt, so können wir ein verhältnismäßig einfaches Ensemble als Beispiel wählen. Es sei dies das mikrokanonische Ensemble; dem entspricht der Zustand eines abgeschlossenen Systems im thermodynamischen Gleichgewicht. Dafür gilt die Zustandsfunktion

$$W(n) = \begin{cases} \Omega^{-1} & \text{für } E_n = E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (352)$$

Die verschiedenen Kopien des Ensembles befinden sich also nur in Mikrozuständen mit der zugelassenen Energie; und jeder zugelassene Zustand kommt mit der gleichen Häufigkeit vor. Einen solchen gemischten Zustand haben wir auch als Makrozustand bezeichnet.

Demgegenüber steht eine Auffassung — sie stammt aus einer rigorosen Interpretation der Quantenmechanik — daß das "wirkliche" System sich in einem wohldefinierten reinen Zustand (Mikrozustand) befinden müsse. Da aber nur die Energie vorgegeben ist, so wissen wir nicht, in welchem der zugelassenen Mikrozustände das System sich befindet. Grundsätzlich ist es möglich, daß eine physikalischen Größe X jeden der folgenden Werte annehmen kann:

$$X_{n_1}, X_{n_2}, \dots, X_{n_i}, \dots; (E_{n_i} = E) \quad (353)$$

Im Prinzip können diese Werte alle verschieden sein (quantenmechanische Schwankungen sollen keine Rolle spielen); was bedeutet dann der Mittelwert

$$\bar{X} = \sum_n X_n W(n) \quad (354)$$

für eine einzelne Messung? Auf diese Frage gibt es verschiedene Antworten.

[b.] Unparteiische Wahl. Da wir nur Kenntnis von dem Wert der Gesamtenergie haben, so würde die Wahl nur eines Mikrozustands $|n_i\rangle$ mit $E_{n_i} = E$ eine partiische Wahl sein, die durch nichts an objektiver Kenntnis zu rechtfertigen ist. Bei diesem Kenntnisstand ist es die einzig mögliche

unparteiische Maßnahme, daß man jedem der möglichen (d. h. zugelassenen) Mikrozustände gleiches Gewicht zuordnet. Dies führt zu der Rechenvorschrift

$$\frac{1}{\Omega} \{X_{n_1} + X_{n_2} + \dots + X_{n_i} + \dots\} = \bar{X} \quad (355)$$

Dem Inhalt nach entspricht diese Hypothese dem Postulat der Maximierung eines Entropiefunktional. Diese Argumentation ist elegant; sie erklärt aber nicht, warum Messungen an realen Systemen repräsentativ sind.

[c.] Ergodenhypothese. Grundlegende Idee ist, daß die Messung einer makroskopischen Größe an einem makroskopischen System eine Zeitspanne in Anspruch nimmt, die sehr groß im Vergleich zu atomaren oder internen Zeiten des Systems ist. Während dieser Zeitspanne durchläuft das System viele der zugelassenen Mikrozustände. Der Mittelwert über die Zeitspanne entspricht in etwa dem Mittelwert für das oben angegebene Ensemble. Man nennt insbesondere ein System ergodisch, wenn gilt

$$\text{Zeitmittelwert} = \text{Ensemblemittelwert}$$

Es gibt viele Untersuchungen zu diesem Thema im Rahmen der klassischen Mechanik.

In der Quantenmechanik aber gilt die einfache Regel: Ein System ist ergodisch dann und nur dann, wenn die Niveaus nicht entartet sind. Diese Feststellung kann nicht befriedigen, da ja der Entartungsgrad makroskopischer Systeme ungeheuer groß ist.

In diesem Zusammenhang ist aber darauf hingewiesen worden, daß ein makroskopisches System bei der ungeheuren Niveaudichte strenggenommen sich nie in einem stationären Zustand befinden kann. Denn die Wechselwirkungsenergie mit der Umgebung, so klein sie auch immer sein mag, ist immer größer als der Niveauabstand, welcher ja umgekehrt proportional zur Niveaudichte ist.

[d.] Unbeschränkte Zerlegung. Makroskopische Systeme sind so groß, daß sie beliebig oft geteilt werden können, ohne daß sich ihre Eigenschaften im makroskopischen Sinne verändern. Hinzu kommt, daß man sich meist nur für die Werte von lokalen physikalischen Größen interessiert, also für Größen, die für jedes Teilsystem definiert sind.

In diesem Sinne kann man also sagen, daß die Teilsysteme als Kopien des zu betrachtenden Systems angesehen werden können. Die Menge der Teilsysteme bildet also ein Ensemble, von denen jedes Mitglied sich in einem wohldefinierten Mikrozustand $|n_i\rangle$ befinden kann. Dementsprechend nimmt die physikalische Größe in den verschiedenen Teilsystemen verschiedene Werte X_{n_i} an. Es erscheint somit vernünftig, dem Gesamtsystem den Mittelwert \bar{X} zuzuordnen. Analysiert man diese Interpretation von einem formalen Standpunkt aus, dann müssen die als wesentlich angesehenen physikalischen Größen die Eigenschaft haben, daß sie sich als Summe über viele lokal definierte physikalischen Größen darstellen lassen:

$$X = \sum \text{lokale Größen}$$

Man kann dann zeigen, daß für alle zugelassenen Mikrozustände des Gesamtsystems der Erwartungswert von X beliebig nahe bei \bar{X} liegt.

IV. REALE SYSTEME UND PHASENÜBERGÄNGE

§ 29. Spin-Modelle mit Wechselwirkung

[a.] Bei festen Körpern, insbesondere bei Isolatoren kann der Fall eintreten, daß der elektronische Spin bestimmter Atome nicht vollständig abgesättigt ist. Der resultierende Spin ist ein Vielfaches von $\hbar/2$; er ist den Atomen und daher bestimmten Gitterplätzen zugeordnet. In einer Modellvorstellung sprechen wir von Spins, welche ein räumliches Gitter bilden.

Jedem Gitterplatz ordnen wir einen dreikomponentigen Spinoperator $\hat{\mathbf{s}}_i = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z)_i$ zu. Für verschiedene Gitterplätze sind diese Operatoren vertauschbar; die Vertauschungsrelationen am gleichen Platz können durch

$$\hat{\mathbf{s}}_i \times \hat{\mathbf{s}}_i = i\hat{\mathbf{s}}_i \quad (356)$$

ausgedrückt werden. Der Einfachheit halber betrachten wir nur den Fall $S = 1/2$. Dann gilt $\hat{\mathbf{s}}_i = \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)_i$, wobei für die Pauli-Matrizen gilt

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (357)$$

Ein Magnetfeld bringt für jeden Spin den Energiebeitrag $-2\mu_0\mathbf{H}\hat{\mathbf{s}}_i$. Daneben gibt es noch eine Energieform, welche primär von der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen an verschiedenen, bevorzugt jedoch an benachbarten Gitterplätzen herrührt.

[b.] Betrachten wir ein Paar von zwei solchen Plätzen. Der Gesamtspin des Paares $\hat{\mathbf{s}}_G = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$ kann sich zu Null (Singulett; $S_G = 0$) oder zu Eins (Triplet; $S_G = 1$) addieren. Nun ist die Spinwellenfunktion für $S_G = 0$ ungerade, und für $S_G = 1$ gerade bezüglich des Vertauschens der Spinvariablen. Da insgesamt die Wellenfunktion zweier Elektronen ungerade sein muß, so gilt für die Bahnwellenfunktion bezüglich des Vertauschens der Koordinaten zweier Elektronen:

$$\begin{array}{ll} \text{gerade} & \text{für } S_G = 0 \\ \text{ungerade} & \text{für } S_G = 1 \end{array}$$

In den beiden Fällen ist die Bahnwellenfunktion räumlich von verschiedener Form; dementsprechend ist der Beitrag der Coulombwechselwirkung verschieden. Also:

$$\begin{array}{ll} \Delta E_0 & \text{für } S_G = 0 \\ \Delta E_1 & \text{für } S_G = 1 \end{array}$$

(In einfachen Fällen ist $\Delta E_0 > \Delta E_1$). Wichtig ist nun die Feststellung, daß man formal diese Wechselwirkung als spinabhängig betrachten kann. Es gilt

$$\Delta E = \Delta E_0 + \frac{1}{2}(\Delta E_1 - \Delta E_0)S_G(S_G + 1) \quad (358)$$

Wegen $S_G(S_G + 1) = (\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2 = 3/2 + 2\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2$ kann man dafür auch schreiben

$$\Delta E = \text{const} - 4K \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2; \quad -K = \frac{1}{4}(\Delta E_1 - \Delta E_0) \quad (359)$$

Man nennt K auch die Austauschwechselwirkung.

[c.] Es sei K_{ij} die Austauschwechselwirkung zwischen den Gitterplätzen i und j . Durch Addition sämtlicher Energiebeiträge gelangen wir zum Hamiltonoperator des Heisenberg-Modells

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} 4K_{ij} \hat{\mathbf{s}}_i \hat{\mathbf{s}}_j - 2\mu_0 \mathbf{H} \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \quad (360)$$

In einem viel diskutierten Spezialfall ist die Austauschwirkung nur zwischen benachbarten Gitterplätzen von Null verschieden. Hierfür kann man schreiben

$$\hat{H} = -4K \sum_{\langle ij \rangle} \hat{s}_i \hat{s}_j - 2\mu_0 \mathbf{H} \sum_i \hat{s}_i \quad (361)$$

wobei $\langle ij \rangle$ ein Paar benachbarter Gitterplätze bezeichnet (keine Doppelzählung!). Bei $K > 0$ ($K < 0$) spricht man von ferromagnetischer (antiferromagnetischer) Kopplung. Manche Eigenschaften des Modells können noch wesentlich vom Gittertyp abhängen.

Ersetzt man $\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j$ durch $\hat{s}_{iz} \cdot \hat{s}_{jz}$, so enthält der Hamiltonoperator nur noch kommutierende Größen. Wir können also \hat{s}_{iz} durch eine einfache Variable s_i ersetzen, welche die Werte $\pm 1/2$ annehmen kann. So gelangen wir zum Ising-Modell

$$H = -4K \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - 2\mu_0 H \sum_i s_i \quad (362)$$

Man kann ein Heisenberg-Modell für Spins beliebiger Länge S definieren. Der Grenzfall $S \rightarrow \infty$ führt zum klassischen Heisenberg-Modell. Wir führen ein $\hat{\mathbf{t}}_i = \hat{\mathbf{s}}_i / \sqrt{S(S+1)}$; im Grenzfall $S \rightarrow \infty$ kommutieren die Komponenten von $\hat{\mathbf{t}}_i$, und daher erhalten wir einen klassischen Vektor \mathbf{t}_i mit $|\mathbf{t}_i| = 1$. So gelangen wir zum klassischen Heisenberg-Modell

$$H = -\bar{K} \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{t}_i \mathbf{t}_j - \bar{\mu} \mathbf{H} \sum_i \mathbf{t}_i \quad (363)$$

Eine weitere Variante ist das x - y -Modell (planares Modell), bei dem der Vektor \mathbf{t} zweidimensional ist, d. h. in einer Ebene liegt.

§ 30. Das eindimensionale Isingmodell

[a.] Wir führen die Variablen $\sigma_i = 2s_i$ sowie die Bezeichnungen $g = K/kT$ und $h = \mu_0 H/kT$ ein. Dann können wir schreiben

$$\frac{1}{kT} H = -g \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_i \sigma_i \quad (364)$$

Das System sei im Kontakt mit einem Wärmebad; dann ergeben sich die thermodynamischen Eigenschaften aus der kanonischen Zustandssumme.

Wir führen die Rechnung durch für den Fall periodischer Randbedingungen; dann gilt $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. Anschaulich bedeutet dies, daß die Gitterplätze auf einem Kreis angeordnet sind. Dann gilt

$$\begin{aligned} Z_K &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp -\frac{H}{kT} \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} T(\sigma_1 \sigma_2) T(\sigma_2 \sigma_3) \cdots T(\sigma_N \sigma_1) \end{aligned} \quad (365)$$

wobei

$$T(\sigma \sigma') = \exp(g\sigma\sigma' + h(\sigma + \sigma')/2) \quad (366)$$

Transfermatrix heißt. Sie läßt sich darstellen wie folgt:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^{g+h} & e^{-g} \\ e^{-g} & e^{g-h} \end{pmatrix} \quad (367)$$

Mit dieser Bezeichnung gilt

$$Z_K = \text{Sp} \hat{T}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N \quad (368)$$

wobei λ_1 und λ_2 die beiden Eigenwerte von \hat{T} sind.

[b.] Es gilt

$$\det(\hat{T} - \lambda \hat{1}) = 0 \quad (369)$$

also

$$\lambda_{1,2} = e^g \left[\cosh h \pm \sqrt{\sinh^2 h + \exp -4g} \right] \quad (370)$$

Im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) trägt nur der größte Eigenwert zur freien Energie bei; also

$$F(T, H) = -kTN \ln \left\{ \exp\left(\frac{J}{kT}\right) \left[\cosh \frac{\mu_0 H}{kT} + \sqrt{\sinh^2 \frac{\mu_0 H}{kT} + \exp -\frac{4J}{kT}} \right] \right\} \quad (371)$$

Für den Fall schwacher Wechselwirkung $J \ll kT$ erhält man durch eine Entwicklung:

$$F = -kT N \ln \left(2 \cosh \frac{\mu_0 H}{kT} \right) - JN \tanh^2 \frac{\mu_0 H}{kT} \quad (372)$$

Die Korrektur kann man leicht störungstheoretisch erklären.

Für $H = 0$ findet man

$$F(T) = -kT N \ln \left[2 \cosh \frac{J}{kT} \right] \quad (373)$$

Dieser Ausdruck ist von der gleichen Form wie die freie Energie beim nicht-wechselwirkenden Spin-Modell; dabei ist $\mu_0 H$ durch J ersetzt. Offenbar zeigt das eindimensionale Ising-Modell keinen Phasenübergang.

[c.] Die Korrelation zweier Spins an den Gitterplätzen m und n ; $m \leq n$; kann man für den kanonischen Zustand wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \langle s_m s_n \rangle &= \frac{1}{4} \langle \sigma_m \sigma_n \rangle = \frac{1}{4Z_K} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_m \sigma_n \exp -H/kT \\ &= \frac{1}{4Z_K} \text{Sp} \hat{T}^{m-1} \hat{\sigma}_z \hat{T}^{n-m} \hat{\sigma}_z \hat{T}^{N-n+1} \end{aligned} \quad (374)$$

Es seien $|1\rangle, |2\rangle$ die orthonormalen Eigenvektoren von \hat{T} zu den Eigenwerten λ_1 und λ_2 . Dann ist

$$\langle s_m s_n \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\ell, \ell'=1}^2 |\langle \ell | \hat{\sigma}_z | \ell' \rangle|^2 \frac{\lambda_\ell^{N+m-n} \lambda_{\ell'}^{n-m}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \quad (375)$$

Im thermodynamischen Limes bleiben nur die Terme mit $\ell = 1$ übrig. Also

$$\langle s_m s_n \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\ell'=1}^2 |\langle 1 | \hat{\sigma}_z | \ell' \rangle|^2 \left(\frac{\lambda_{\ell'}}{\lambda_1} \right)^{n-m} \quad (376)$$

Für $H = 0$ ist nun $\langle 1 | \hat{\sigma}_z | 1 \rangle = 0$ und $\langle 1 | \hat{\sigma}_z | 2 \rangle = 1$. Somit gilt

$$\langle s_m s_n \rangle = \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{n-m} = \frac{1}{4} \exp -|n-m|/\xi \quad (377)$$

Dabei haben wir uns in der letzten Form von der Einschränkung $m \leq n$ freigemacht. Weiterhin ist

$$1/\xi(T) = \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \ln \coth \frac{J}{kT} > 0 \quad (378)$$

eine Korrelationslänge (in Einheiten der Gitterkonstante). Sie ist ein Maß für den Zerfall der Korrelation mit wachsendem Abstand. Insbesondere gilt $\langle s_m s_n \rangle \rightarrow 0$ für $|n - m| \rightarrow \infty$. Daraus schließt man, daß es keine spontane Magnetisierung beim eindimensionalen Isingmodell geben kann.

§ 31. Approximation durch ein selbstkonsistentes Feld beim Heisenberg-Modell

[a.] Als Approximation wählen wir einen kanonischen Zustandsoperator von der Form

$$\begin{aligned} \hat{W}_{\text{SF}} &= Z_{\text{SF}}^{-1} \exp -\hat{H}_{\text{SF}}/kT \\ \hat{H}_{\text{SF}} &= -2\mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{SF}}) \sum_i \hat{s}_i \end{aligned} \quad (379)$$

Vom kanonischen Zustandsoperator nicht-wechselwirkender Spins unterscheidet sich dieser durch die Substitution $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{SF}}$, wobei das selbstkonsistente Feld \mathbf{H}_{SF} in einer gewissen Weise die Spin-Spin-Wechselwirkung berücksichtigen soll.

Aus diesem Ansatz resultiert folgende Approximation für die freie Energie:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{SF}}(H_{\text{SF}}) &= \tilde{F}(\{\hat{W}_{\text{SF}}\}) \\ &= -kT \ln Z_{\text{SF}} + \text{Sp} \left[-4K \sum_{\langle ij \rangle} \hat{s}_i \hat{s}_j + 2\mu_0 \mathbf{H}_{\text{SF}} \sum_i \hat{s}_i \right] \hat{W}_{\text{SF}} \end{aligned} \quad (380)$$

[b.] Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir

$$\frac{\mu_0 H_{\text{eff}}}{kT} = x ; \quad \frac{\mu_0 H}{kT} = h \quad (381)$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} Z_{\text{SF}} &= (2 \cosh x)^N \\ \langle \hat{s}_i \rangle_{\text{SF}} &= \text{Sp} \hat{s}_i \hat{W}_{\text{SF}} = \frac{1}{2} \mathbf{e} \cdot \tanh x \\ \langle \hat{s}_i \hat{s}_j \rangle_{\text{SF}} &= \frac{1}{4} \tanh^2 x \end{aligned} \quad (382)$$

wobei N die Zahl der Spins und \mathbf{e} ein Einheitsvektor in Richtung von \mathbf{H}_{eff} ist. Aus Gründen der Symmetrie dürfen wir annehmen, daß diese Richtung mit der Richtung des externen Feldes \mathbf{H} übereinstimmt. Von Bedeutung ist noch die Zahl aller Nächsten-Nachbar-Bindungen

$$\sum_{\langle ij \rangle} 1 = \frac{1}{2} pN \quad (383)$$

dabei ist p die Zahl der nächsten Nachbarn, die einen herausgegriffenen Spin umgeben. Somit erhalten wir

$$\tilde{F}_{\text{SF}}(H_{\text{SF}}) = N \left\{ -kT \ln(2 \cosh x) - \frac{Kp}{2} \tanh^2 x + kT(x - h) \tanh x \right\} \quad (384)$$

Wir wählen nun das Molekularfeld so, daß \tilde{F}_{SF} minimal wird. Dazu ist notwendig, daß

$$\frac{\partial \tilde{F}_{\text{SF}}}{\partial H_{\text{mf}}} = \frac{\partial \tilde{F}_{\text{SF}}}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial H_{\text{SF}}} = 0 \quad (385)$$

Somit erhalten wir die Bedingung

$$\left\{ -Kp \tanh x + kT(x - h) \right\} \frac{1}{\cosh^2 x} = 0 \quad (386)$$

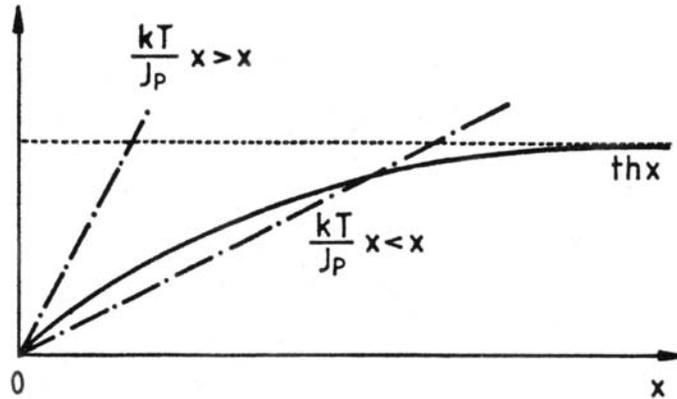
Die geschweifte Klammer wird Null wenn

$$\mu_0 H_{\text{mf}} = Kp \tanh \frac{\mu_0 H_{\text{eff}}}{kT} \quad (387)$$

Das auf einen Spin wirkende selbstkonsistente Feld H_{SF} wird also durch die polarisierten Nächste-Nachbarspins über die Austauschwechselwirkung aufgebaut. Da H_{eff} von H_{SF} abhängt, so kontrolliert diese Beziehung die Konsistenz des Verfahrens. Vergleiche Fig. 13.

[c.] Zunächst betrachten wir den Fall $H = 0$. Die Lösung der Selbstkonsistenzbedingung finden wir aus folgender grafischer Konstruktion: Wir setzen $Kp = kT_c$ und stellen fest:

Figure 13:



1. Für $T > T_c$ existiert nur die triviale Lösung $H_{\text{SF}} = 0$.
2. Für $T < T_c$ gibt es daneben zwei nichttriviale Lösungen mit $H_{\text{SF}} \neq 0$.

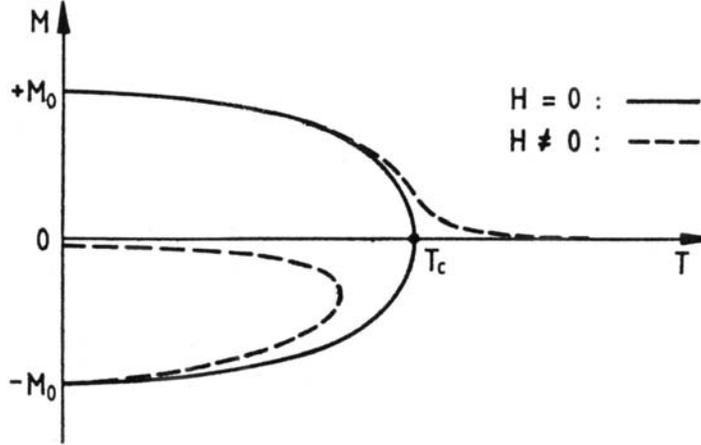
Mit den nichttrivialen Lösungen verknüpft ist ein magnetisches Moment

$$M = M_0 \tanh \frac{\mu_0 H_{\text{SF}}}{kT} ; M_0 = N\mu_0 \quad (388)$$

Dieses magnetisches Moment tritt auf ohne externes Feld; man nennt diesen Vorgang spontane Magnetisierung.

Mit äußerem Magnetfeld ist die Magnetisierung immer von Null verschieden. Dabei gibt es einen Lösungszweig, wo M parallel zu H zeigt. Dieser Zweig besteht für alle Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen gibt es auch Zweige, wo M und H antiparallel gerichtet sind. Diese Zweige entsprechen aber metastabilen bzw. instabilen Zuständen; siehe Fig. 14. Eine Untersuchung der Rolle der magnetischen Dipol-Dipolwechselwirkung findet man im Anhang unter § 53.

Figure 14:



§ 32. Der Phasenübergang in selbstkonsistenter Feld-Approximation

[a.] In dem zuvor erhaltenen Ausdruck \tilde{F}_{SF} führen wir anstelle des Molekularfelds H_{SF} die relative Magnetisierung

$$m = \tanh \frac{\mu_0(H + H_{\text{SF}})}{kT} \quad (389)$$

als Variable ein. Bei regelloser Ausrichtung der Spins ist $m = 0$; im voll geordneten Zustand ist $|m| = 1$. Somit kennzeichnet m den Grad der Ordnung; wir nennen diese Größe daher Ordnungsparameter.

Damit erhalten wir für die freie Energiedichte

$$\tilde{f}(T, m, h) = n \left\{ kT \ln 2\sqrt{1-m^2} - \frac{1}{2}kT_c m^2 + kT m [\text{Artanh}(m) - h] \right\} \quad (390)$$

wobei $n = N/V$ die Dichte der Spins ist.

In der Nähe des Phasenübergangs sind m und

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (391)$$

kleine Größen. Eine angemessene Entwicklung liefert

$$\tilde{f} = -nkT \ln 2 + f_0 \left\{ \frac{1}{2}\tau m^2 + \frac{1}{4}bm^4 - mh \right\} \quad (392)$$

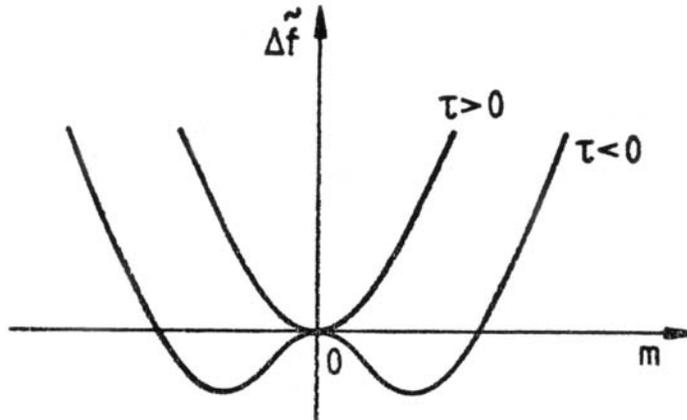
wobei $f_0 = nkT_c$ und $b = \frac{1}{3}$.

Diese Form der Abhängigkeit der freien Energie vom Ordnungsparameter ist von allgemeiner Bedeutung. Nach Landau soll diese Form für alle Phasenübergänge, die eine Änderung der Ordnung nach sich ziehen, eine gültige Beschreibung liefern.

[b.] Wenn wir den "interessanten" Teil von \tilde{f}

$$\Delta\tilde{f} = f_0 \left\{ \frac{1}{2}\tau m^2 + \frac{1}{4}bm^4 - mh \right\} \quad (393)$$

Figure 15:

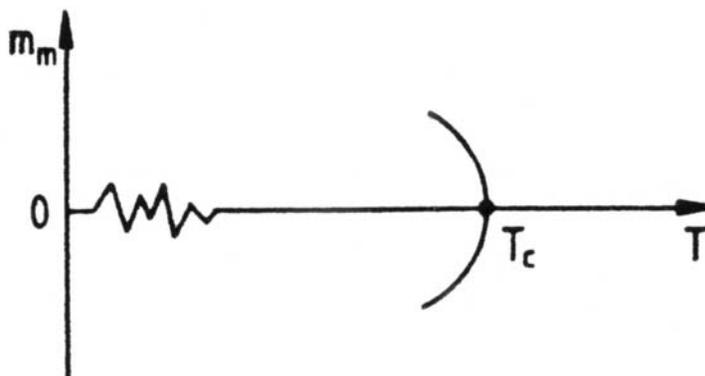


darstellen (Fig. 15), so finden wir für den Fall $h = 0$ folgenden Verlauf: Der Ordnungsparameter stellt sich nun so ein, daß die freie Energie minimal wird. Dafür findet man den Ausdruck

$$m_m = \begin{cases} 0 & \tau > 0 \\ \pm b^{-1/2} |\tau|^{1/2} & \tau < 0 \end{cases} \quad (394)$$

Wichtig ist die Beobachtung, daß es bei $\tau < 0$ dem System freigestellt ist, das linke oder das rechte der beiden äquivalenten Minima von $\Delta \tilde{f}$ als stabilen Zustand zu wählen; dem entspricht eine freie Wahl des Vorzeichens der Ordnungsparameters. Nach vollzogener Wahl ist die Symmetrie des Systems gebrochen; diesen Vorgang nennt man spontane Symmetriebrechung. Das folgende Schaubild stellt den Ordnungsparameter im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur dar, siehe Fig. 16. Weiterhin gilt für $\Delta f = \Delta \tilde{f}(m_m)$:

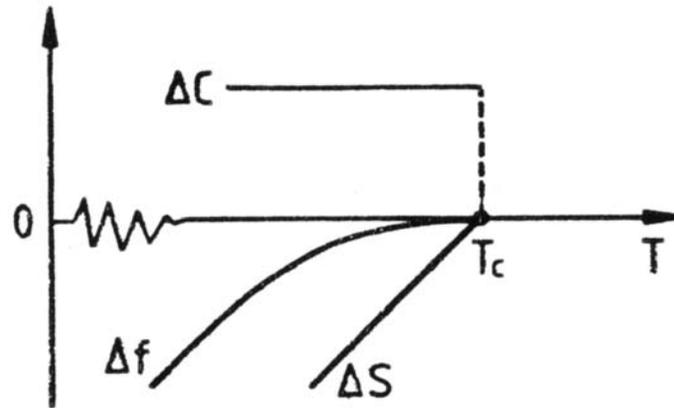
Figure 16:



$$\frac{\Delta f}{f_0} = \begin{cases} 0 & \tau > 0 \\ -\tau^2/4b & \tau < 0 \end{cases} \quad (395)$$

Für diese Größe sowie für die Entropie ΔS und spezifische Wärme ΔC findet man folgende Temperaturabhängigkeit (Fig. 17): Freie Energie und Entropie sind stetige Funktionen der Temperatur;

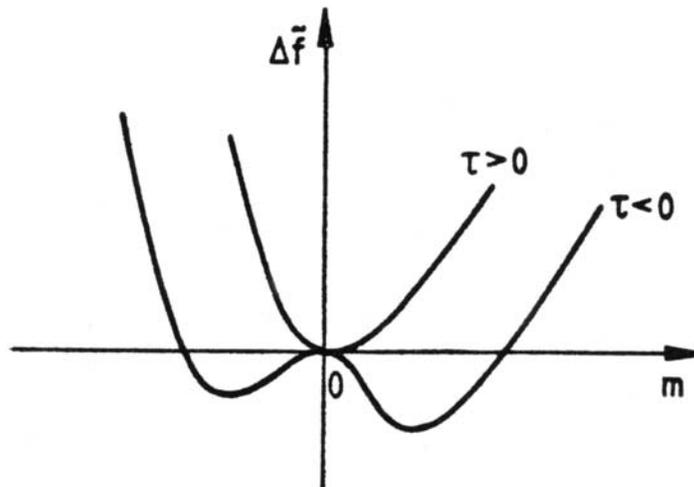
Figure 17:



die spezifische Wärme erfährt dagegen einen Sprung. Dieses Verhalten hielt man kennzeichnend für einen Phasenübergang zweiter Art.

[c.] Ein externes Magnetfeld ($h \neq 0$); *Fig. 18* zerstört die Symmetrie; man kann diesen Vorgang als eine externe Symmetriebrechung bezeichnen. Man erkennt, daß bei $\tau < 0$ die freie Energie nur

Figure 18:



in einem der beiden relativen Minima den kleinsten Wert annimmt. (Das andere Minimum kann man als metastabilen Zustand interpretieren.)

Von Interesse ist noch die Suszeptibilität

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} \quad (396)$$

Man findet

$$\chi = \begin{cases} \tau^{-1} & \tau > 0 \\ |2\tau|^{-1} & \tau < 0 \end{cases} \quad (397)$$

[d.] Diese Theorie kann man unter zwei Gesichtspunkten verallgemeinern. Im allgemeinen kann der Ordnungsparameter mehrere Komponenten haben; wir ersetzen also

$$m^2 \rightarrow \sum_{\alpha=1}^n m_{\alpha}^2 \quad (398)$$

Beim Heisenberg-Modell ist insbesondere $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ ein Vektor mit drei Komponenten.

Grundsätzlich ist es auch möglich, daß der Ordnungsparameter räumlich sich ändert

$$m_{\alpha} = m_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (399)$$

Dabei stellen wir uns vor, daß die Änderung über atomare Abstände klein ist; über große Abstände können aber die Änderungen erheblich sein. Solche räumlichen Variationen des Ordnungsparameters müssen aber zusätzlich freie Energie kosten; diesem Umstand kann man durch einen Beitrag zur freien Energiedichte von der Form $\sum_{\alpha} (\nabla m_{\alpha}(\mathbf{r}))^2$ Rechnung tragen.

Die gesamte freie Energie erhält man durch Integration der freien Energiedichte über das Volumen. Also

$$\Delta \tilde{F} = \int d^3r \Delta \tilde{f} \quad (400)$$

wobei

$$\Delta \tilde{f} = f_0 \left\{ \frac{1}{2} \tau \left(\sum_{\alpha} m_{\alpha}^2 \right) + \frac{1}{4} b \left(\sum_{\alpha} m_{\alpha}^2 \right)^2 - \sum_{\alpha} m_{\alpha} h_{\alpha} + \frac{1}{2} \xi^2(0) \sum_{\alpha} \left(\nabla m_{\alpha} \right)^2 \right\} \quad (401)$$

Wenn es die äußeren Bedingungen erlauben, so erhält man den geringsten Wert der freien Energie dann, wenn der Ordnungsparameter räumlich konstant bleibt.

§ 33. Kritik der selbstkonsistenten Feld-Approximation

[a.] Wir haben gesehen, daß diese Approximation einen Phasenübergang vorhersagt für Heisenberg-Modelle jeder räumlichen Dimension d . Es ist auch leicht nachzuprüfen, daß diese Approximation zu gleichen Resultaten führt beim Heisenberg- wie auch beim Ising-Modell; d. h. also, daß die Zahl n der Komponenten des Ordnungsparameters keine Rolle spielt.

Die exakte Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften des eindimensionalen Ising-Modells, welche wir in § 30. durchgeführt haben liefert keinen Hinweis auf eine spontane Magnetisierung oder auf einen Phasenübergang.

Wichtige Einsichten in die Natur von Phasenübergängen zweiter Art ergaben sich aus der exakten Untersuchung des zweidimensionalen Ising-Modells, welche von Onsager 1944 (und in den folgenden Jahren) durchgeführt worden ist. Demnach zeigt die freie Energie F/N im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) bei $T = T_c$ ein singuläres Verhalten und zwar derart, daß für $|\tau| \ll 1$

$$F/N = A + \frac{1}{2} B \tau^2 \ln |\tau| \quad (402)$$

(Man beachte, daß in einem quadratischen Gitter mit $p = 4$ die kritische Temperatur gegeben ist durch $kT_c = J \operatorname{Arctanh}(\sqrt{2} - 1)$). Es gilt zwar nach wie vor, daß freie Energie und Entropie beim

Phasenübergang sich stetig ändern; für die spezifische Wärme dagegen findet man eine logarithmische Singularität

$$C/N = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} F/N = -\frac{B}{T_c} \ln |\tau| \quad (403)$$

Für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters fand man, daß in der Nähe der Übergangstemperatur

$$m \propto |\tau|^{1/8} \quad (404)$$

wogegen die Suszeptibilität folgende Gesetzmäßigkeit

$$\chi \propto |\tau|^{-7/4} \quad (405)$$

aufweist.

[b.] Onsagers Resultate haben weitere Überlegungen und Untersuchungen stimuliert. In der Folge wurde erkannt, daß wichtige thermodynamische Größen sich beim Übergang singularär verhalten. Diese Erkenntnis erscheint in quantitativer Form in den sogenannten Skalengesetzen. In der einfachsten Version lauten sie

$$\begin{aligned} C/N &\propto |\tau|^{-\alpha} \\ m &\propto |\tau|^\beta \\ \chi &\propto |\tau|^{-\gamma} \end{aligned} \quad (406)$$

Dabei sind die kritischen Indizes α, β und γ charakteristische Größen für den Phasenübergang; Phasenübergänge mit gleichen Indizes werden zu einer Klasse zusammengefaßt. Die Bedingung der Stabilität führt allgemein zu Ungleichungen zwischen den kritischen Indizes; es gilt aber nun als gesichert, daß beim Phasenübergang daraus eine Gleichung entsteht. Für die hier betrachteten Indizes gilt demnach

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (407)$$

Die Tabelle gibt Beispiele für kritische Indizes. (Da $-\ln |\tau|$ schwächer als jede inverse Potenz von $|\tau|$ divergiert, ordnet man dieser Singularität den Index Null zu.)

	α	β	γ
MFA	0	1/2	1
Ising d=2	0	1/8	7/4
Ising d=3	0,12	0,31	1,25

[c.] Man hat Grund für die Annahme, daß die Einteilung der Phasenübergänge zweiter Art in Klassen universellen Charakter hat. Das heißt, daß diese Einteilung nur von typischen Merkmalen und nicht von der detaillierten mikroskopischen Struktur der Systeme abhängt. Typische Merkmale sind:

1. Die Zahl n der Komponenten des Ordnungsparameters.

Heisenbergmodell	n=3
Supraflüssigkeit	n=2
Ising-Modell	n=1
Dampf-Flüssigkeit	n=1

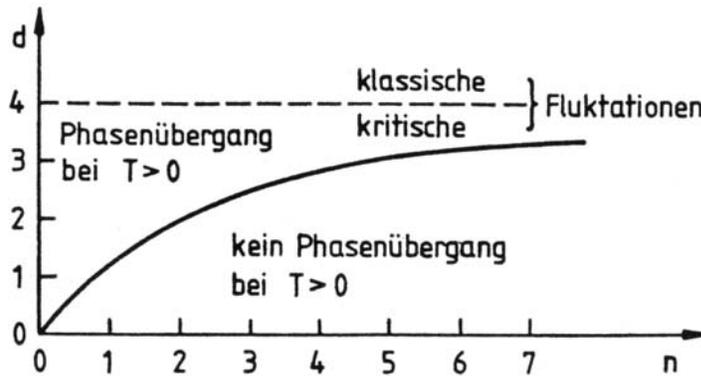
2. Räumliche Dimension d des Systems.

Filamentstrukturen	d=1
Schichtstrukturen	d=2
Filme	d=2
Kristalle, Flüssigkeiten	d=3

Siehe Fig. 19.

Für die Molekularfeld-Approximation charakteristisch ist, daß sie ein universelles Verhalten in zu großem Umfange vorhersagt und daß sie keine Klassenunterschiede bezüglich der Größe von (n, d) hervorzubringen vermag. Man kann aber z. B. allgemein zeigen, daß es für $d = 1$ und bei endlicher Reichweite der Wechselwirkung keinen Phasenübergang bei $T > 0$ geben kann. Wie schon erwähnt, so zeigt das zweidimensionale Ising-Modell ($n = 1$; $d = 2$) einen Phasenübergang; das zweidimensionale Heisenberg-Modell ($n = 3$; $d = 2$) ordnet dagegen nicht für $T > 0$. Man vermutet folgendes Schema: Grundsätzlich vernachlässigt die Molekularfeld-Approximation thermische Fluktuationen

Figure 19:



des Ordnungsparameters. Diese sind aber in der Nähe eines Phasenübergangs zweiter Ordnung sehr wichtig. Man spricht dann von einem kritischen Bereich und von kritischen Fluktuationen.

§ 34. Verdünnte Gase

[a.] Bei idealen Gasen gilt, daß $\mu \rightarrow -\infty$, wenn $n \rightarrow 0$. Man erwartet für reale Gase keine qualitative Änderung dieses Zusammenhangs. Dies soll bedeuten, daß für verdünnte reale Gase $\exp \mu/kT$ sehr klein ist und daher als Entwicklungsparameter dienen kann.

Unseren weiteren Untersuchungen legen wir die großkanonische Zustandssumme zugrunde. Es ist

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} (\exp \mu N/kT) Z_K(N) \quad (408)$$

wobei $Z_K(N)$ die kanonische Zustandssumme des Systems mit N Teilchen ist.

Wir wollen das thermodynamische Potential einschließlich der Ordnung $(\exp \mu/kT)^2$ bestimmen. Dann ist

$$\begin{aligned} K(T, \mu) &= -kT \ln [Z_K(0) + (\exp \mu/kT) Z_K(1) + (\exp 2\mu/kT) Z_K(2) + \dots] \\ &= -kT [(\exp \mu/kT) Z_1 + (\exp 2\mu/kT) Z_2] + \dots \end{aligned} \quad (409)$$

wobei $Z_K(0) = 1$ und

$$Z_1 = Z_K(1) ; \quad Z_2 = Z_K(2) - \frac{1}{2} Z_K^2(1) \quad (410)$$

Wichtig ist noch die Relation für die mittlere Teilchenzahl

$$N = -\frac{\partial K}{\partial \mu} = Z_1 \exp \mu/kT + 2 Z_2 \exp 2\mu/kT \quad (411)$$

Schließlich beachten wir, daß $pV = -K$, und dann eliminieren wir in diesem Ausdruck μ zugunsten von N . Dann erhalten wir in hinreichender Genauigkeit

$$pV = kT \left[N - Z_2 \exp 2\mu/kT \right] = kTN \left[1 + nB(T) \right] \quad (412)$$

wobei die Größe

$$B(T) = -\frac{V Z_2 \exp 2\mu/kT}{N^2} = -\frac{V Z_2}{Z_1^2} \quad (413)$$

zweiter Virialkoeffizient genannt wird.

[b.] Wir betrachten nun ein klassisches Boltzmannngas mit paarweiser Wechselwirkung der Atome. Dann ist die Hamiltonfunktion von folgender Form

$$H^{(N)} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (414)$$

und es gilt für die Zustandssumme ($N \geq 1$)

$$\begin{aligned} Z_K(N) &= \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} x}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp(-H^{(N)}/kT) \\ &= \frac{1}{N!} \lambda_T^{-3N} \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \exp\left\{-\frac{1}{2kT} \sum_{i \neq j}^N u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right\} \end{aligned} \quad (415)$$

Insbesondere ist

$$Z_K(1) = \frac{V}{\lambda_T^3} ; \quad Z_K(2) = \frac{V}{2\lambda_T^6} \int d^3 r \exp(-u(\mathbf{r})/kT) \quad (416)$$

Damit erhält man

$$B = -\frac{1}{2} \int d^3 r \left[\exp(-u(r)/kT) - 1 \right] \quad (417)$$

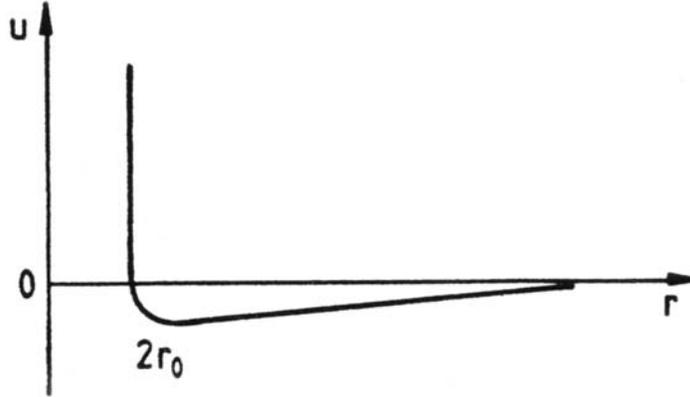
Um die weitere Auswertung zu vereinfachen, nehmen wir an, daß die Wechselwirkungsenergie einen stark abstoßenden Anteil kurzer Reichweite und einen schwach anziehenden Anteil langer Reichweite besitzt, siehe Fig. 20. Diese Annahme rechtfertigt die Näherung

$$(\exp -u/kT) - 1 = \begin{cases} -1 & \text{für } r < 2r_0 \\ -u/kT & \text{für } r > 2r_0 \end{cases} \quad (418)$$

und wir erhalten

$$\begin{aligned} B(T) &= b - a/kT \\ b &= \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3 \\ a &= -\frac{1}{2} \int_{|\mathbf{r}| > 2r_0} d^3 r u(r) > 0 \end{aligned} \quad (419)$$

Figure 20:



Für hohe Temperaturen ist $B(T) > 0$; hier überwiegt die Abstoßung. Bei tiefen Temperaturen ist aber $B(T) < 0$, und die Anziehung dominiert.

[c.] Quanteneffekte bei idealen Gasen. Wir betrachten nicht- wechselwirkende Teilchen in einem Kasten mit periodischen Randbedingungen. Es ist

$$Z_K(1) = \sum_{\mathbf{p},s} \exp -\mathbf{p}^2/2mkT = (2S + 1)\lambda_T^{-3}V \quad (420)$$

das Ergebnis ist also bis auf die Spin-Multiplizität $(2S + 1)$ das gleiche wie im quasiklassischen Fall. Für die Zweiteilchen- Zustandssumme schreiben wir zunächst

$$Z_K(2) = \sum'_{\mathbf{p}s,\mathbf{p}'s'} \exp -(\mathbf{p}^2 + \mathbf{p}'^2)/2mkT \quad (421)$$

wobei aber die Summe so auszuführen ist, daß die Zweiteilchenzustände nur antisymmetrisch bei Fermionen oder nur symmetrisch bei Bosonen sind. Für $\mathbf{p}s \neq \mathbf{p}'s'$ darf allgemein eine Vertauschung der Quantenzahlen nicht zu einem neuen Zustand führen. Dagegen gibt es für $\mathbf{p}s = \mathbf{p}'s'$ gerade einen Zustand bei Bosonen und keinen Zustand bei Fermionen. Also

$$\begin{aligned} \sum'_{\mathbf{p}s,\mathbf{p}'s'} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}s \neq \mathbf{p}'s'} + \binom{0}{1} \sum_{\mathbf{p}s = \mathbf{p}'s'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}s,\mathbf{p}'s'} \{\mp\} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}s = \mathbf{p}'s'} \end{aligned} \quad (422)$$

wobei das obere Zeichen für Fermionen, und das untere für Bosonen gilt. Schließlich folgern wir, daß

$$Z_2 = \{\mp\} \frac{1}{2} (2S + 1) \sum_{\mathbf{p}} \exp -\mathbf{p}^2/mkT \quad (423)$$

Für den zweiten Virialkoeffizienten erhält man daher

$$B(T) = \{\pm\} \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}(2S + 1)} \quad (424)$$

Man kann sagen, daß Fermionen eine Tendenz zur Abstoßung und Bosonen eine Tendenz zur Anziehung zeigen.

§ 35. Van der Waals'sche Zustandsgleichung

[a.] Van der Waals ging davon aus, daß Gase aus Molekülen bestehen. Diese Moleküle sollen Kugeln vergleichbar sein; sie haben also einen harten Kern und beanspruchen Platz. Das Phänomen Adhäsion legte ihm den Schluß nahe, daß zwischen den harten Kugeln noch eine anziehende Kraft wirkt. Diese Vorstellung führte ihn zu folgender Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = kTN \quad (425)$$

Dabei stellt Nb das Volumen dar, welches die Menge der Moleküle aufgrund ihrer Ausdehnung beanspruchen. Der Binnendruck $N^2 a/V^2$ ist auf die Anziehungskraft zwischen den Molekülen zurückzuführen. Wir schreiben

$$\begin{aligned} p &= \frac{kTN}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \\ &= kTn \left[1 + n \left(b - \frac{a}{kT} \right) + 0(n^2) \right] \end{aligned} \quad (426)$$

Durch einen Vergleich mit der Virialentwicklung finden wir eine quantitative Beziehung für die Koeffizienten a und b .

[b.] In einem qualitativen Sinn kann man die Van der Waals'sche Gleichung wie folgt begründen. Wir betrachten zunächst ein klassisches Boltzmann-Gas, welches aus harten Kugeln vom Durchmesser $2r_0$ besteht (Wechselwirkung kurzer Reichweite). Dann ist die kanonische Zustandssumme

$$Z_K^{(k)} = \frac{1}{N!} \lambda_T^{-3N} \int_{\{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > 2r_0\}} d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \cdot 1 \quad (427)$$

Das heißt, daß über alle Teilchenkoordinaten in dem vorgegebenen Volumen zu integrieren ist unter der Nebenbedingung $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > 2r_0$ für jedes Paar (i, j) . Wir setzen für das Integral an $(V - V_0)^N$. Dabei ist V_0/V eine (komplizierte) Funktion der Teilchendichte; es ist (mit $b = 4(4\pi/3)r_0^3$)

$$\frac{V_0}{V} = \begin{cases} nb & \text{für } n \rightarrow 0 \\ nb/4 \cdot 0,74 & \text{(dichteste Kugelpackung)} \end{cases} \quad (428)$$

Über Zwischenwerte ist wenig bekannt. Da die Ableitung nur qualitativen Charakter haben soll, entscheiden wir uns für den Ausdruck bei geringer Dichte und setzen

$$Z_K^{(k)} = \frac{1}{N!} \lambda_T^{-3N} (V - Nb)^N \quad (429)$$

Diesem Ansatz entspricht eine freie Energie für ein Gas aus harten Kugeln

$$F^{(k)} = -kT \ln Z_K^{(k)} \quad (430)$$

[c.] Die anziehende (weitreichende) Wechselwirkung zwischen den Kugeln berücksichtigen wir durch Störungstheorie in niedrigster Ordnung. Demnach ist die Korrektur

$$\Delta F^{(w)} = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(w)}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (431)$$

wobei $u^{(w)}$ der Beitrag langer Reichweite zur Wechselwirkung ist. Streng genommen ist der Mittelwert für ein Gas aus harten Kugeln zu nehmen; wegen der langen Reichweite der Wechselwirkung

dürfen wir den Mittelwert für ein ideales Gas dafür einsetzen. Also

$$\begin{aligned}\Delta F^{(w)} &= \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \cdots d^3r_N \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(w)}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \\ &= \frac{N^2}{2V} \int d^3r u^{(w)}(r) = -\frac{N^2}{V} a\end{aligned}\quad (432)$$

wobei wir $N(N-1)$ durch N^2 ersetzt haben.

Schließlich erhalten wir für die freie Energie insgesamt

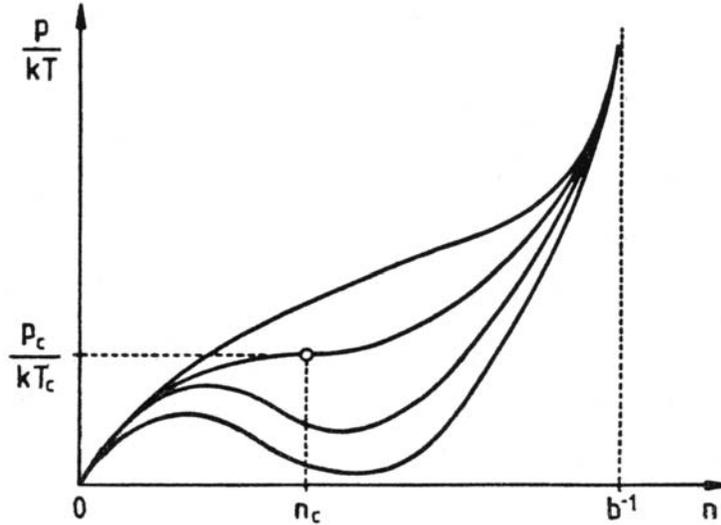
$$F = F^{(k)} + \Delta F^{(w)} = -kTN \ln \frac{e(V - Nb)}{N\lambda_T^3} - \frac{N^2 a}{V}\quad (433)$$

Dies ist die freie Energie eines Van der Waals'schen Gases; die Zustandsgleichung erhält man aus $p = -\partial F/\partial V$.

§ 36. Phasenübergang beim Van der Waals'schen Gas

[a.] In der $(p/kT, n)$ - Ebene bilden die Isothermen eine Schar wie in Fig. 21 dargestellt. Für die kritische Temperatur T_c hat die Isotherme einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente bei den

Figure 21:



kritischen Werten $(p_c/kT_c, n_c)$. Dabei gilt

$$kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}; \quad n_c = \frac{1}{3b}; \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}\quad (434)$$

Für $T < T_c$ enthält die Isotherme aber einen Bereich, in dem der Druck mit wachsender Dichte fällt.

[b.] Zur Aufklärung betrachten wir die freie Energiedichte

$$f(T, n) = \frac{F}{V} = kT n \left\{ 3 \ln \lambda_T - 1 + \ln \frac{n}{1 - bn} - \frac{an}{kT} \right\}\quad (435)$$

Dabei gilt

$$\mu = \frac{\partial f}{\partial n} = \frac{1}{n}(f + p) ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} = \frac{1}{n} \frac{\partial p}{\partial n} \quad (436)$$

Wir betrachten einen Bereich fallenden Drucks; also einen Bereich, wo die Krümmung der freien Energie negativ ist. Vorgegeben seien N und V ; daraus folgt eine mittlere Dichte $n_0 = N/V$. Wir zerlegen nun das System in zwei Teilsysteme derart, daß

$$N_1 + N_2 = N ; V_1 + V_2 = V \quad (437)$$

Der Eindeutigkeit halber wählen wir die Dichten $n_i = N_i/V_i$ so, daß

$$n_1 \leq n_0 \leq n_2 \quad (438)$$

Die freie Energie des Gesamtsystems erhalten wir durch Addition:

$$F = F_1 + F_2 = V_1 f(n_1) + V_2 f(n_2) \quad (439)$$

Als formale Größe bilden wir die Dichte $\bar{f} = F/V$. Mit

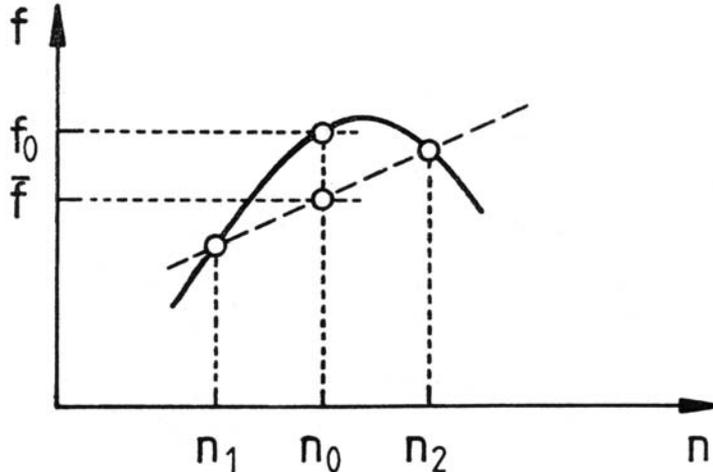
$$\frac{V_1}{V} = \frac{n_2 - n_0}{n_2 - n_1} ; \quad \frac{V_2}{V} = \frac{n_0 - n_1}{n_2 - n_1} \quad (440)$$

erhalten wir

$$\bar{f} = f(n_1) + \frac{n_0 - n_1}{n_2 - n_1} [f(n_2) - f(n_1)] \quad (441)$$

Diese Größe ist durch die grafische Konstruktion in Fig. 22 dargestellt. Es gilt offenbar $\bar{f} < f_0 =$

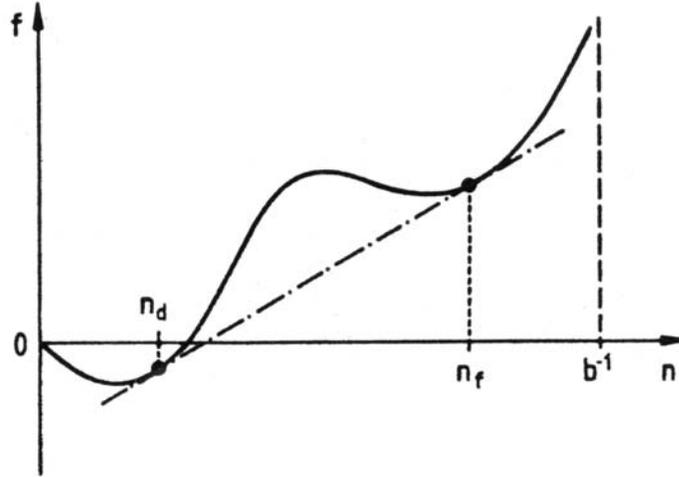
Figure 22:



$f(n_0)$. Wir schließen also, daß bei negativer Krümmung der freien Energie das System vorteilhaft, d. h. unter Gewinn freier Energie, in zwei Bereiche verschiedener Dichte aufbrechen kann. Da diese Trennung stetig erfolgen kann, ist der Zustand homogener Dichte absolut instabil.

[c.] Wir betrachten nun die freie Energie für $T < T_c$ im großen. Dazu konstruieren wir die Doppeltangente, welche die Kurve bei n_d und n_f berührt. Man erkennt, daß folgende Aussage

Figure 23:



richtig ist. Für alle mittleren Dichten n_0 im Bereich zwischen n_d und n_f kann das System freie Energie gewinnen, wenn es aufbricht in zwei Bereiche mit den Volumina V_1 und V_2 und mit den Dichten n_d und n_f derart, daß

$$n_d V_1 + n_f V_2 = N \quad (442)$$

Dabei liegt der Mittelwert \bar{f} der freien Energiedichte auf der Doppeltangente bei n_0 . Bei Werten von n_0 aus dem Teilbereich, wo die Krümmung der freien Energie positiv ist, bedarf es aber einer endlichen Dichteänderung, damit ein Gewinn an freier Energie erzielt werden kann. Zustände mit solchen Werten der Dichte nennt man metastabil.

Wir begegnen also einem Phänomen, bei dem zwei Phasen (räumlich homogene Zustände) ein und desselben Stoffes gleichzeitig im Kontakt stehen. Beide Phasen haben gleiches chemisches Potential, da ja nach Konstruktion $\mu(n_d) = \mu(n_f)$. Es gilt aber auch wegen $p = n\mu - f$

$$p(n_f) - p(n_d) = (n\mu - f)_d^f = 0 \quad (443)$$

Man beachte, daß im $p - v$ Diagramm gilt

$$\int_f^d p dv = pv \int_f^d - \int_f^d v dp = [pv - \mu]_f^d = 0 \quad (444)$$

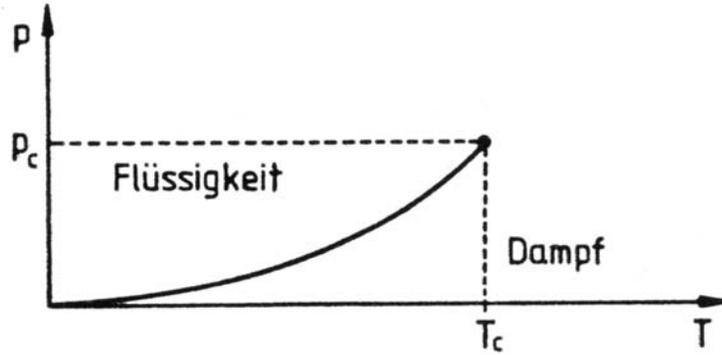
Diese Beziehung gibt Anlaß zu der sogenannten Maxwellschen Konstruktion.

[d.] Die beiden Phasen sind also im Gleichgewicht bezüglich des Austausches von Energie, Teilchenzahl und Volumen. Es ist konsistent, die Phase niedriger Dichte Dampf, und die höherer Dichte Flüssigkeit zu nennen.

Man kann in einem Druck-Temperaturdiagramm (Phasendiagramm, Fig. 24) den Existenzbereich der beiden Phasen abgrenzen. Die Koexistenzkurve endet am kritischen Punkt. Dieses Ende der Koexistenzkurve weist darauf hin, daß es keinen qualitativen Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf geben kann.

Bei einer exakten Auswertung der Zustandssumme findet man, daß die freie Energie grundsätzlich eine nicht konkave Funktion (z.B. der Dichte) ist. In der van der Waals'schen

Figure 24:



Theorie stellt der Verlauf von $f(n)$ zwischen n_d und n_f ein Artefakt dar, das wir durch eine zusätzliche Überlegung reparieren konnten. Eine weitere Analyse zeigt, daß die van der Waals'sche Theorie weitgehend einer Molekularfeld-Approximation entspricht. Bei einem Vergleich mit einem Phasenübergang eines Spinsystems hat man aber zu beachten, daß der Vorgabe von Teilchenzahl und Volumen in dem einen Fall der Vorgabe von Teilchenzahl und Magnetisierung in dem andern Fall entspricht. Weiterhin muß die Druckdifferenz $p - p_c$ mit dem Magnetfeld H verglichen werden.

§ 37. Debye-Hückel'sche Theorie

[a.] Diese Theorie wurde ursprünglich formuliert für starke Elektrolyten, d. h. für Lösungen, bei denen die gelöste Substanz fast ausschließlich in Ionen dissoziiert. Die grundlegende Idee läßt sich aber auf alle Gase anwenden, deren Moleküle oder Konstituenten über die weitreichenden Coulombkräfte wechselwirken. Ein Beispiel dafür bilden die Plasmen.

Ein Plasma ist ein partiell oder vollständig ionisiertes Gas, also ein Gas bei derart hohen Temperaturen, daß die thermische Energie kT viel größer als die Ionisierungsenergie ist. Quanteneffekte sollen sonst keine Rolle spielen; wir dürfen uns also auf den klassischen Grenzfall beschränken. Es soll nun allgemein der Index a die Sorte der Ladungsträger unterscheiden. Deren Ladung sei eZ_a und deren mittlere Dichte $\bar{n}_a = N_a/V$. Da im ganzen das Plasma elektrisch neutral sein soll, so muß gelten

$$\sum_a Z_a \bar{n}_a = 0 \quad (445)$$

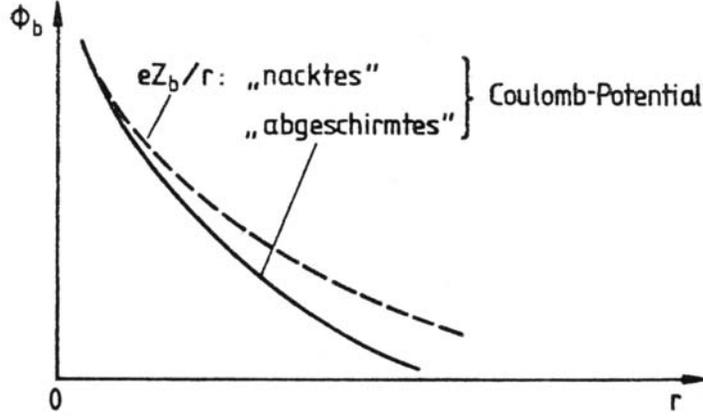
Wir fordern nun, daß die Coulombwechselwirkung $Z_a Z_b e^2/r$ im Mittel klein gegen die kinetische Energie $p^2/2m_a \sim kT$ sein soll. Da $1/\bar{r} \sim n^{1/3}$, so soll also gelten

$$n \ll (kT/e^2)^3 \quad (446)$$

[b.] Abschirmung. Wir betrachten nun einen Ladungsträger, sagen wir der Sorte b , als Testladung. In dessen Umgebung werden sich bevorzugt Ladungsträger mit entgegengesetzter Polarität aufhalten. Dieser Effekt bewirkt eine Abschirmung des von der Testladung b ausgehenden Coulombpotentials $\phi_b(\mathbf{r})$. Siehe Fig. 25. Quantitativ können wir für die Dichte $n_a(r)$ der Sorte a im Abstand r von der Testladung schreiben

$$n_a(\mathbf{r}) = \bar{n}_a \exp -eZ_a \phi_b(\mathbf{r})/kT \quad (447)$$

Figure 25:



wobei wir berücksichtigt haben, daß $n_a(\mathbf{r}) \rightarrow \bar{n}_a$ für $r \rightarrow \infty$.

Das Potential ϕ_b wird nun so bestimmt, daß es der Poissongleichung genügt. Also

$$\nabla^2 \phi_b = -4\pi\rho = -4\pi e Z_b \delta(\mathbf{r}) - 4\pi e \sum_a Z_a n_a(\mathbf{r}) \quad (448)$$

wobei der erste Term die Testladung berücksichtigt. Nach Voraussetzung sind die Wechselwirkungseffekte klein; wir dürfen also $\exp[-eZ_a\phi_b/kT]$ durch $[1 - (eZ_a/kT)\phi_b]$ ersetzen. Dann erhalten wir unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität die Differentialgleichung

$$(\nabla^2 - \lambda_D^{-2})\phi_b = -4\pi e Z_b \delta(\mathbf{r}) \quad (449)$$

wobei die Debye'sche Abschirmlänge durch

$$\lambda_D^{-2} = \frac{4\pi e^2}{kT} \sum_a Z_a^2 \bar{n}_a \quad (450)$$

bestimmt ist. Als Lösung findet man

$$\phi_b(\mathbf{r}) = eZ_b \frac{\exp -r/\lambda_D}{r} \quad (451)$$

[c.] Freie Energie. Wir betrachten e^2 formal als Kopplungsparameter. Dann gilt für die freie Energie

$$\frac{\partial F}{\partial e^2} = \frac{1}{e^2} \langle V_{\text{Coul}} \rangle \quad (452)$$

Für den Mittelwert der Coulomb'schen Wechselwirkungsenergie können wir schreiben

$$\langle V_{\text{Coul}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_b N_b e Z_b \tilde{\phi}_b(0) \quad (453)$$

wobei $\tilde{\phi}_b(0)$ das elektrische Potential am Orte der Ladung b ist, welches durch alle andern Ladungen (ausschließlich der Ladung b) erzeugt wird. Es ist also

$$\tilde{\phi}_b(0) = [\phi_b(\mathbf{r}) - \frac{eZ_b}{r}]_{r=0} = -\frac{eZ_b}{\lambda_D} \quad (454)$$

und damit erhalten wir

$$\langle V_{\text{Coul}} \rangle = -\frac{e^2}{2\lambda_D} \sum_b Z_b^2 N_b = -e^3 \left(\frac{\pi}{kTV} \right)^{1/2} \left(\sum_a Z_a^2 N_a \right)^{3/2} \quad (455)$$

Durch Integration über e^2 findet man für die freie Energie

$$F = F_{id} - \frac{2}{3} e^3 \left(\frac{\pi}{kTV} \right)^{1/2} \left(\sum_a Z_a^2 N_a \right)^{3/2} \quad (456)$$

wobei F_{id} die freie Energie des nichtwechselwirkenden (idealen) Gases ist. Den Druck berechnen wir gemäß

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT \sum_a \bar{n}_a - \frac{e^3}{3} \left(\frac{\pi}{kT} \right)^{1/2} \left(\sum_a Z_a^2 \bar{n}_a \right)^{3/2} \quad (457)$$

Man erkennt, daß für Coulombsysteme eine Virialentwicklung im üblichen Sinn nicht möglich ist.

§ 38. Coulombwechselwirkung beim entarteten Fermigas

[a.] Wir konstruieren ein Modell, welches den Einfluß der weitreichenden Coulombwechselwirkung bei Metallelektronen qualitativ richtig darstellen kann. Man kann ein Metall als Plasma aus Elektronen und Ionen betrachten, bei dem aber die Ionen durch Gitterkräfte festgehalten werden. Die festgehaltenen Ionen bauen ein periodisches Potential auf, welches auf die Elektronen wirkt und das zur Bildung von Energiebändern führt. Wir wollen uns aber hier nicht um die speziellen Probleme von Bandstrukturen kümmern; daher denken wir uns die positive Raumladung der Ionen gleichmäßig über das ganze Metall verteilt. Diese positive Raumladung dient nur dazu, die Raumladung der Elektronen im großen zu kompensieren.

In Analogie zur Debye-Hückel Theorie fordern wir auch hier, daß die Coulombenergie $e^2/r \sim e^2 n^{1/3}$ im Mittel klein gegen die kinetische Energie der Elektronen sei. Die kinetische Energie ist aber nun im wesentlichen gleich der Fermienergie $\epsilon_F \sim (\hbar^2/m)n^{2/3}$. Dies führt zu der Bedingung

$$n \gg a_0^{-3} ; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (458)$$

wobei a_0 den Bohr'schen Radius bezeichnet.

[b.] Abschirmung. Wir betrachten nun ein spezielles Elektron als Testladung. Die Coulomb'sche Abstoßung bewirkt, daß in der unmittelbaren Umgebung der Testladung die elektronische Dichte unter den Durchschnitt sinkt; die positive Raumladung kommt nun zum Vorschein und schirmt das Coulombpotential der Testladung ab.

Wir nehmen nun an, daß das abgeschirmte Potential $\phi(\mathbf{r})$ sich so langsam im Raum ändert, daß wir den Impuls als gute Quantenzahl betrachten können. Es bewirkt daher die potentielle Energie $-e\phi(\mathbf{r})$ lokal eine Änderung der Besetzungszahl der Impulszustände entsprechend

$$\overline{n_{\mathbf{p}s}} = f\left(\frac{p^2}{2m} - e\phi - \mu\right) \quad (459)$$

wobei f die Fermifunktion bezeichnet. Wir erhalten also eine Änderung der elektronischen Dichte gemäß

$$\begin{aligned} \Delta n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}s} \left\{ f\left(\frac{p^2}{2m} - e\phi - \mu\right) - f\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right) \right\} \\ &= 2 \int d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \left\{ f(\epsilon - e\phi - \mu) - f(\epsilon - \mu) \right\} \\ &= 2\mathcal{N}(\mu) e\phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (460)$$

da ja nach Voraussetzung $e\phi \ll \mu \sim \epsilon_F$ und da die Zustandsdichte $\mathcal{N}(\epsilon)$ nur über Energien der Größenordnung ϵ_F wesentlich variiert.

Schließlich bestimmen wir $\phi(\mathbf{r})$ selbstkonsistent aus der Poissongleichung; man findet

$$\phi(\mathbf{r}) = -\frac{e}{r} \cdot \exp -r/\lambda_{TF} \quad (461)$$

wobei die Thomas-Fermi'sche Abschirmlänge gegeben ist durch

$$\lambda_{TF}^{-2} = 8\pi e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F) \quad (462)$$

Größenordnungsmäßig gilt $\lambda_{TF} \sim a_0^{1/2} n^{-1/6}$; wenn $n \gg a_0^{-3}$ dann ist diese Länge groß gegen den mittleren Abstand der Elektronen.

[c.] Diese Ableitung mag man kritisieren, weil dabei Elektronen eines bestimmten Orts ein bestimmter Impuls zugeordnet wird. Dieser Kritik kann man wie folgt begegnen.

Zunächst nehmen wir wieder ein Potential $\phi(\mathbf{r})$, und damit eine potentielle Energie $-e\phi$ als gegeben an. Für dieses Problem seien ϵ_λ die Einteilchenenergien und $|\lambda\rangle$ die dazugehörigen Zustände. Dann ist im großkanonischen Zustand die Teilchendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} \langle \mathbf{r} | \lambda \rangle f(\epsilon_\lambda - \mu) \langle \lambda | \mathbf{r} \rangle \quad (463)$$

wobei $f(\epsilon_\lambda - \mu)$ die Fermifunktion ist. Es gilt nun für die Matrixelemente des Operators

$$\sum_{\lambda} |\lambda\rangle f(\epsilon_\lambda - \mu) \langle \lambda |$$

bezüglich ebener Wellen in erster Ordnung des Störpotentials

$$\sum_{\lambda} \langle \mathbf{p}' | \lambda \rangle f(\epsilon_\lambda - \mu) \langle \lambda | \mathbf{p} \rangle = f(\epsilon_p - \mu) \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} + \langle \mathbf{p}' | -e\phi | \mathbf{p} \rangle \frac{f(\epsilon_{p'} - \mu) - f(\epsilon_p - \mu)}{\epsilon_{p'} - \epsilon_p} \quad (464)$$

Diesen Ausdruck kann man entweder über thermodynamische oder über quantenmechanische Störungsrechnung erhalten. Nun berechnet man die Teilchendichte, indem man diesen Ausdruck mit $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle = V^{-1} \exp \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}$ multipliziert und über \mathbf{p}, \mathbf{p}' summiert. Wegen des Spins ergibt sich noch ein Faktor 2.

[d.] Man beachte nun, daß

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | -e\phi | \mathbf{p} \rangle &= \frac{1}{V} \int d^3r (\exp -i(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}/\hbar) (-e)\phi(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{e}{V} \phi(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (465)$$

wobei $\phi(\mathbf{k})$ die Fouriertransformierte des Potentials zum Wellenvektor $\mathbf{k} = (\mathbf{p}' - \mathbf{p})/\hbar$ ist. Man erkennt, daß $\phi(\mathbf{k})$ nur Dichteschwankungen $\Delta n(\mathbf{k})$, zum selben Wellenvektor erzeugt. Dieser Zusammenhang ist zwingend, weil das ungestörte System translationsinvariant ist. Wir können also für die Ladungsdichte schreiben

$$-e\Delta n(\mathbf{k}) = -\chi(\mathbf{k})\phi(\mathbf{k}) \quad (466)$$

Dabei ist die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi(\mathbf{k})$ gegeben durch

$$\chi(\mathbf{k}) = -\frac{2e^2}{V} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\epsilon_{p+} - \mu) - f(\epsilon_{p-} - \mu)}{\epsilon_{p+} - \epsilon_{p-}} \quad (467)$$

wobei $\mathbf{p}_\pm = \mathbf{p} \pm \hbar\mathbf{k}/2$.

Wir bestimmen ϕ selbstkonsistent aus der Poissongleichung in fouriertransformierter Form. Wegen $\nabla^2\phi \rightarrow -k^2\phi$ gilt

$$-k^2\phi(\mathbf{k}) = -4\pi(-e)\Delta n(\mathbf{k}) + 4\pi e \quad (468)$$

Demnach ist das abgeschirmte Potential gegeben durch

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{-4\pi e}{k^2 + 4\pi\chi(\mathbf{k})} \quad (469)$$

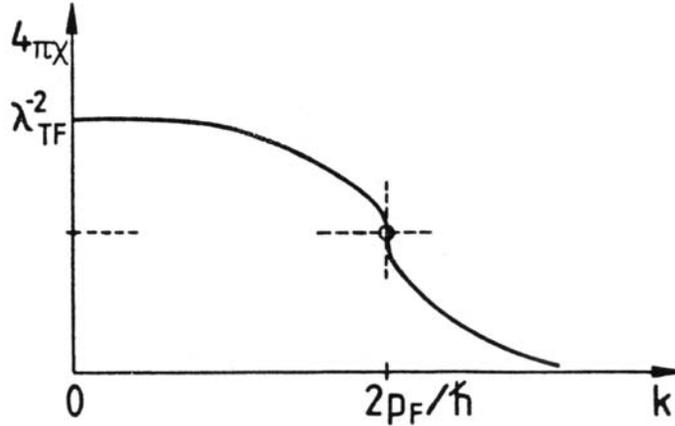
[e.] Im Grenzfall $\mathbf{k} \rightarrow 0$ findet man leicht $\chi(0) = 2e^2\mathcal{N}(\epsilon_F)$. Hier stimmt also $\phi(\mathbf{k})$ mit der Fouriertransformierten von $(e/r)\exp(-r/\lambda_{TF})$ überein.

Für $T = 0$ findet man einen geschlossenen Ausdruck für die Suszeptibilität (Lindhard; siehe Fig. 26). Es ist

$$\chi(\mathbf{k}) = 2e^2\mathcal{N}(\epsilon_F) \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] \quad (470)$$

wobei $x = \hbar k/2p_F$ ist. Das besondere Verhalten von χ für $k \sim 2p_F/\hbar$ hat seine Ursache in der

Figure 26:



Schärfe der Fermikante. Diese raschen Änderungen können verstärkt erscheinen, wenn die Bandstruktur eine Fermifläche erzeugt, bei der gegenüberliegende Flächenstücke gut ineinanderpassen. Dieses quasisinguläre Verhalten manifestiert sich in verschiedenen physikalischen Phänomenen: Friedel-, Ruderman-Kittel-Oszillationen; Kohn-Anomalie; Ladungsdichtewellen.

§ 39. Quasiteilchen und Fermiflüssigkeit

[a.] In einer Modellrechnung haben wir demonstriert, daß ein geladenes Teilchen von einer Ladungswolke entgegengesetzter Polarität begleitet wird. Diese Ladungswolke verändert die Masse und die Wechselwirkungseigenschaften des Teilchens; das nackte Teilchen wirkt angezogen. Ähnliche Phänomene beobachtet man auch bei anderen, wechselwirkenden Systemen. Angezogene Teilchen nennt man Quasiteilchen. (Darüberhinaus kann der Begriff Quasiteilchen auch kollektive Schwingungen umfassen.)

Nach einer Theorie von Landau kann man wechselwirkende Systeme von Fermionen als eine sogenannte Fermiflüssigkeit verstehen. Demnach stehen bei einer Fermiflüssigkeit die angeregten Zustände in Korrespondenz mit den angeregten Zuständen eines idealen Fermigas. Das heißt, daß es Quasiteilchen bestimmter Quantenzahl (Impuls \mathbf{p} und Spinprojektion s) gibt und daß die entsprechenden Quasiteilchenzustände (welche den Einteilchenzuständen entsprechen) entweder nicht oder nur einfach besetzt sein können.

Im Grundzustand sind nun alle Quasiteilchenzustände mit $|\mathbf{p}| < p_F$ besetzt, wobei (für $S = \frac{1}{2}$)

$$n = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} \frac{p_F^3}{(2\pi\hbar)^3} \quad (471)$$

Angeregte Zustände sind durch entsprechende Besetzungszahlen festgelegt:

$$|n_{\mathbf{p}_1 s_1}, n_{\mathbf{p}_2 s_2}, \dots\rangle = |\{n_{\mathbf{p}s}\}\rangle \quad (472)$$

und ihre Energien hängen eindeutig von diesen Besetzungszahlen ab:

$$E = E(\{n_{\mathbf{p}s}\}) \quad (473)$$

[b.] Es ist also im Grundzustand

$$n_{\mathbf{p}s}^{(0)} = \begin{cases} 1 & \text{für } |\mathbf{p}| < p_F \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (474)$$

Wir führen nun ein folgende Differenz der Besetzungszahlen

$$\nu_{\mathbf{p}s} = n_{\mathbf{p}s} - n_{\mathbf{p}s}^{(0)} \quad (475)$$

Mögliche Werte von $\nu_{\mathbf{p}s}$ sind 0 und 1 oberhalb der Fermifläche sowie 0 und -1 unterhalb der Fermifläche. Man kann die Zustände mit $|\nu_{\mathbf{p}s}| = 1$ als angeregte Zustände bezeichnen; dabei entsprechen die Anregungen unterhalb der Fermifläche den Quasiteilchenlöchern.

Die hier zu entwickelnde Theorie beansprucht Gültigkeit nur für kleine Anregungsdichten. In diesem Fall ist die Anzahl der angeregten Zustände klein im Vergleich zur gesamten Anzahl der Zustände; also

$$\sum'_{\mathbf{p}s} |\nu_{\mathbf{p}s}| \ll \sum'_{\mathbf{p}s} 1 \quad (476)$$

wobei die Summe über ein beliebiges Teilgebiet des Impulsraums sich erstreckt. Unter dieser Voraussetzung kann man das Energiefunktional $E(\{n_{\mathbf{p}s}\})$ in eine multidimensionale Taylorreihe entwickeln:

$$\begin{aligned} E &= E(\{n_{\mathbf{p}s}^{(0)}\}) + \sum_{\mathbf{p}s} \left(\frac{\partial E}{\partial n_{\mathbf{p}s}} \right)_0 \nu_{\mathbf{p}s} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}s, \mathbf{p}'s'} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n_{\mathbf{p}s} \partial n_{\mathbf{p}'s'}} \right)_0 \nu_{\mathbf{p}s} \nu_{\mathbf{p}'s'} + \dots \\ &= E_0 + \sum_{\mathbf{p}s} \epsilon_{\mathbf{p}s}^{(0)} \nu_{\mathbf{p}s} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}s, \mathbf{p}'s'} \varphi(\mathbf{p}s; \mathbf{p}'s') \nu_{\mathbf{p}s} \nu_{\mathbf{p}'s'} + \dots \end{aligned} \quad (477)$$

Die Energie eines Quasiteilchens ist gleich der Änderung der Gesamtenergie bei der Änderung der entsprechenden Besetzungszahl um eins. Also

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mathbf{p}s} &= E(\{n_{\mathbf{p}'s'}; n_{\mathbf{p}s} = 1\}) - E(\{n_{\mathbf{p}'s'}; n_{\mathbf{p}s} = 0\}) \\ &= \epsilon_{\mathbf{p}s}^{(0)} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}'s'} \varphi(\mathbf{p}s; \mathbf{p}'s') \nu_{\mathbf{p}'s'} + \dots \end{aligned} \quad (478)$$

Der zweite Term in der letzten Zeile läßt erkennen, daß Quasiteilchen sich gegenseitig energetisch beeinflussen. Eine genauere Überlegung ergibt, daß in der Summe für $\mathbf{p}'s' = \mathbf{p}s$ zu setzen ist: $\nu_{\mathbf{p}s} = \frac{1}{2}\text{sign}(p - p_F)$; diese Sonderregelung ist aber für große Systeme ($V \rightarrow \infty$) irrelevant. Man erkennt, daß im Grenzfall $V \rightarrow \infty$

$$\epsilon_{\mathbf{p}s} = \frac{\partial E(\{\nu_{\mathbf{p}s}\})}{\partial \nu_{\mathbf{p}s}} \quad (479)$$

[c.] Die Größen $\epsilon^{(0)}$ und φ sind Parameter der Theorie, welche durch Vergleich mit dem Experiment bestimmt werden müssen. In den wichtigsten Fällen nimmt nun $\nu_{\mathbf{p}s}$ nur in einer kleinen Umgebung der Fermifläche von Null verschiedene Werte an. Dementsprechend brauchen $\epsilon^{(0)}$ und φ nur in dieser Umgebung bekannt sein. Somit setzen wir an

$$\epsilon_{\mathbf{p}s}^{(0)} = \epsilon_p^{(0)} = \epsilon_F + v_F(p - p_F) \quad ; \quad v_F = p_F/m^* \quad (480)$$

und definieren die Quasiteilchenzustandsdichte wie folgt

$$\mathcal{N}(\epsilon_F) = \frac{4\pi p_F^2}{(2\pi\hbar)^3 v_F} = \frac{m^* p_F}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (481)$$

Die Wechselwirkungsfunktion braucht nur auf der Fermifläche bekannt zu sein. Dann hängt φ nur noch vom Winkel $\angle(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \theta$ ab. Im übrigen ist φ (als zweite Ableitung) eine gerade Funktion in θ . Isotropie im Spinraum verlangt, daß φ für die Spinkonfigurationen ($\uparrow\uparrow$) und ($\downarrow\downarrow$) die gleichen Werte haben muß. Entsprechendes gilt für die Konfigurationen ($\uparrow\downarrow$) und ($\downarrow\uparrow$). Somit können wir ansetzen

$$\begin{aligned} 2\mathcal{N}(\epsilon_F)\varphi(\mathbf{p}s, \mathbf{p}'s') &= F(\cos\theta) + ss'Z(\cos\theta) \\ &= \sum_{\ell} [F_{\ell} + ss'Z_{\ell}]P_{\ell}(\cos\theta) \end{aligned} \quad (482)$$

Dabei sind P_{ℓ} die Legendrepolynome und F_{ℓ}, Z_{ℓ} dimensionslose Parameter. Für ${}^3\text{He}$ findet man folgende Werte

	0 bar	30 bar	
p_F	8,3	9,3	$10^{-20} \text{g cm sec}^{-1}$
v_F	5,5	9,3	10^3cm sec^{-1}
m^*/m (${}^3\text{He}$)	3	5,9	
F_0	10	82	
F_1	6	15	
Z_0	-2,7	-3	

§ 40. Thermodynamische Eigenschaften einer Fermiflüssigkeit

[a.] Wir berechnen das thermodynamische Potential für den großkanonische Zustand nach der Methode der besten Anpassung. Die Struktur der angeregten Zustände legt folgenden Ansatz nahe

$$W_{\text{mf}} = Z_{\text{mf}}^{-1} \exp - \frac{1}{kT} \sum_{\mathbf{p}s} [\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} - \mu] n_{\mathbf{p}s} \quad (483)$$

Dabei ist $\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s}$ so zu wählen, daß das thermodynamische Potential

$$\widetilde{K}(\{\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s}\}) = -kT \ln Z_{\text{mf}} + \sum_{\{n_{\mathbf{p}s}\}} W_{\text{mf}} \left[E(\{n_{\mathbf{p}s}\}) - \sum_{\mathbf{p}s} \bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} n_{\mathbf{p}s} \right] \quad (484)$$

den kleinsten Wert annimmt.

Beachtet man nun, daß

$$\begin{aligned} Z_{\text{mf}} &= \prod_{\mathbf{p}s} [1 + \exp -[\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} - \mu]/kT] \\ \bar{n}_{\mathbf{p}s} &= \sum_{\{n_{\mathbf{p}'s'}\}} n_{\mathbf{p}s} W_{\text{mf}} = f(\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} - \mu) \end{aligned} \quad (485)$$

so findet man, daß ein Minimum nur dann vorliegen kann, wenn

$$\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} = \epsilon_{\mathbf{p}s}^{(0)} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}'s'} \varphi(\mathbf{p}s; \mathbf{p}'s') \bar{v}_{\mathbf{p}'s'} \quad (486)$$

wobei

$$\bar{v}_{\mathbf{p}s} = \bar{n}_{\mathbf{p}s} - n_{\mathbf{p}s}^{(0)} = \delta f(\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} - \mu) \quad (487)$$

Somit ergibt sich der kleinste Wert zu

$$\begin{aligned} K(T, \mu) &= E_0 - \sum_{\mathbf{p}s} \left[kT \ln \{1 + \exp -[\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} - \mu]/kT\} + \bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} n_{\mathbf{p}s}^{(0)} \right] \\ &- \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}s, \mathbf{p}'s'} \varphi(\mathbf{p}s; \mathbf{p}'s') \bar{v}_{\mathbf{p}s} \bar{v}_{\mathbf{p}'s'} \end{aligned} \quad (488)$$

Man kann übrigens zeigen, daß für $V \rightarrow \infty$ diese beste Anpassung zum exakten Resultat führt.

[b.] Spezifische Wärme. Bei konstantem chemischem Potential gilt

$$C_{\mu} = -T \frac{\partial^2 K}{\partial T^2} \quad (489)$$

und für $kT \ll \epsilon_F$ ist $C_{\mu} = C_N$ (spez. Wärme bei konstanter Teilchenzahl). Es läßt sich aber C_N nach folgendem Verfahren direkt berechnen. Man bestimmt zunächst die mittlere Energie

$$\bar{E} - E_0 = \sum_{\mathbf{p}s} \epsilon_{\mathbf{p}s}^{(0)} \bar{v}_{\mathbf{p}s} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}s, \mathbf{p}'s'} \varphi(\mathbf{p}s; \mathbf{p}'s') \bar{v}_{\mathbf{p}s} \bar{v}_{\mathbf{p}'s'} \quad (490)$$

Dabei beachtet man, daß bei fester Teilchenzahl gilt

$$\sum_{\mathbf{p}s} \bar{v}_{\mathbf{p}s} = 0 \quad (491)$$

Aus Symmetriegründen verschwindet diese Größe für jede Spinsorte separat, und übrigens auch für jede Impulsrichtung. Deswegen, und weil φ vom Betrag des Impulses nicht abhängt, verschwindet die Wechselwirkung zwischen den Quasiteilchen. Es ist also im vorliegenden Fall $\bar{\epsilon}_{\mathbf{p}s} = \epsilon_p^{(0)}$. Damit gilt

$$\bar{E} - E_0 = \sum_{\mathbf{p}s} \epsilon_p^{(0)} \delta f(\epsilon_p^{(0)} - \mu) \quad (492)$$

Wegen $C_N = \partial \bar{E} / \partial T$ ist daher die spezifische Wärme von der gleichen Form wie beim idealen Fermigas; also

$$C_N = V \cdot k \cdot \frac{2\pi^2}{3} \mathcal{N}(\epsilon_F) kT \quad (493)$$

[c.] Magnetische Suszeptibilität. Im äußeren Magnetfeld hängt die Quasiteilchenenergie auch von der Spinrichtung ab:

$$\epsilon_{\mathbf{p}s} = \epsilon_p^{(0)} - 2\mu_0 H s + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}'s'} \varphi(\mathbf{p}s; \mathbf{p}'s') \delta f(\epsilon_{\mathbf{p}'s'} - \mu) \quad (494)$$

Da im Impulsraum aber keine Richtung ausgezeichnet ist, so sind $\epsilon_{\mathbf{p}s}$ und δf unabhängig von der Impulsrichtung. Das bedeutet, daß im Wechselwirkungsbeitrag für φ der Winkelmittelwert eingesetzt werden darf. Also

$$\begin{aligned} \epsilon_{ps} &= \epsilon_p^{(0)} - 2\mu_0 H s + \frac{1}{2\mathcal{N}(\epsilon_F)V} \sum_{\mathbf{p}'s'} [F_0 + ss'Z_0] \delta f(\epsilon_{\mathbf{p}'s'} - \mu) \\ &= \epsilon_p^{(0)} - 2\mu_0 H s + \frac{Z_0}{4\mathcal{N}(\epsilon_F)} \cdot \frac{\delta N_{\uparrow} - \delta N_{\downarrow}}{V} s \end{aligned} \quad (495)$$

da ja $\delta N_{\uparrow} + \delta N_{\downarrow} = 0$. Wir sehen, daß auf die Quasiteilchen effektiv ein Feld

$$\mu_0 H \rightarrow \mu_0 \tilde{H}_{\text{eff}} = \mu_0 H - \frac{Z_0}{8\mathcal{N}(\epsilon_F)} \frac{\delta N_{\uparrow} - \delta N_{\downarrow}}{V} \quad (496)$$

wirkt. Wir berechnen nun die Magnetisierung wie folgt

$$\begin{aligned} \frac{M}{V} &= \mu_0 \frac{\delta N_{\uparrow} - \delta N_{\downarrow}}{V} = \mu_0 \mathcal{N}(\epsilon_F) \cdot 2\mu_0 H_{\text{eff}} \\ &= 2\mu_0 \mathcal{N}(\epsilon_F) \left[\mu_0 H - \frac{Z_0}{8\mathcal{N}(\epsilon_F)\mu_0} \cdot \frac{M}{V} \right] \end{aligned} \quad (497)$$

und erhalten schließlich für die magnetische Suszeptibilität

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{M}{H} = \frac{2\mu_0^2 \mathcal{N}(\epsilon_F)}{1 + \frac{1}{4} Z_0} \quad (498)$$

Bei $Z_0 < 0$ ist also χ um den Faktor $(1 + Z_0/4)^{-1}$ gegenüber dem idealen Wert verstärkt (Verstärkung durch Austauschwechselwirkung).

[d.] Schallgeschwindigkeit. Bei $T = 0$ ist die isentrope Kompressibilität gleich der isothermen Kompressibilität. Somit gilt

$$c^2 = \frac{1}{m} \frac{\partial p}{\partial n} \quad (499)$$

wobei die Ableitung bei $T = \text{const}$ genommen werden darf. Wir schreiben nun

$$\begin{aligned} c^2 &= \frac{1}{m} \frac{\partial p}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial n} \\ &= \frac{n}{m} \frac{\partial \mu}{\partial n} \end{aligned} \quad (500)$$

Bei einer Änderung der Teilchendichte um δn ändert sich das chemische Potential gemäß

$$\begin{aligned} \delta \mu &= \frac{1}{2\mathcal{N}(\epsilon_F)} \delta n + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}'s'} \varphi(\mathbf{p}s; \mathbf{p}'s') \bar{v}_{\mathbf{p}'s'} \\ &= \frac{1}{2\mathcal{N}(\epsilon_F)} [1 + F_0] \delta n \end{aligned} \quad (501)$$

wobei die zweite Zeile folgt, da $\bar{v}_{\mathbf{p}s}$ nicht von den Richtungen des Impulses und des Spins abhängt. Wegen $n/\mathcal{N}(\epsilon_F) = 2p_F v_F/3$ folgt für die Schallgeschwindigkeit

$$c^2 = \frac{p_F v_F}{3m}(1 + F_0) = \frac{v_F^2}{3} \frac{m^*}{m}(1 + F_0) \quad (502)$$

Bei diesem “hydrodynamischen Schall” ist der lokale Zustand (lokal in Raum und Zeit) stets ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand. Daneben gibt es in Fermiflüssigkeiten noch einen nullten Schall, bei dem diese Beschreibung nicht zutrifft.

Schließlich sei erwähnt, daß noch die Beziehung

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{F_1}{3} \quad (503)$$

gilt, wenn das System invariant gegenüber Galilei-Transformationen ist.

V. SCHWANKUNGSERSCHEINUNGEN UND IRREVERSIBLE PROZESSE

§ 41. Thermodynamische Schwankungen

[a.] Im allgemeinen gilt für einen statistischen Zustand

$$\overline{X^2} \neq \overline{X}^2 \quad (504)$$

Das heißt, daß physikalische Größen Schwankungen unterworfen sind selbst dann, wenn die quantenmechanische Unschärfe keine Rolle spielt. Die Art dieser Schwankungen wird durch das Konzept eines statistischen Ensembles klar umschrieben. Dabei erinnere ich noch an die Ausführungen in § 11, wo allgemein gezeigt wurde, daß der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit einer Schwankung zur verallgemeinerten Entropie proportional ist.

Für das folgende genügt aber die im Prinzip einfache Betrachtung von § 6 zur Entwicklung einer quantitativen Theorie. Demnach gilt für die Energieschwankungen in einem Teilsystem eines zusammengesetzten, abgeschlossenen Systems folgende Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} P(E_1) &= \text{const} \cdot \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1) \\ &= \text{const} \cdot \exp \frac{1}{k} [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)] \end{aligned} \quad (505)$$

Dabei bezeichnen Ω_i und S_i die Zahl der zugelassenen Zustände bzw. die Entropie des i -ten Teilsystems bei der angegebenen Energie.

Dieser Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit enthält alle Information über die fluktuierende Größe E_1 ; er gestattet insbesondere die Berechnung beliebiger Momente

$$\overline{E_1^n} = \sum_{E_1} E_1^n P(E_1) \quad (506)$$

[b.] Ein wichtiger Fall ist der, bei dem das zweite Teilsystem so groß ist, daß es als Wärmereservoir angesehen werden kann. Dann ist $S_2(E - E_1) = (E - E_1)/T + \text{const}$ und somit erhalten wir

$$P(E_1) = \mathcal{Z}_1^{-1} \exp \frac{1}{k} [S_1(E_1) - E_1/T] \quad (507)$$

Für die Normierungskonstante gilt

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_1 &= \sum_{E_1} \exp \frac{1}{k} [S_1(E_1) - E_1/T] \\ &= \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \exp -E_1/kT = \text{Sp} \exp -\hat{H}_1/kT = Z_{K_1} \end{aligned} \quad (508)$$

sie ist also gleich der kanonischen Zustandssumme des ersten Teilsystems.

Als Funktion von $\beta = 1/kT$ hat $\mathcal{Z}_1(\beta)$ den Charakter einer momentenerzeugenden Funktion. Es gilt nämlich

$$\overline{E_1^n} = (-1)^n \mathcal{Z}_1^{-1}(\beta) \frac{\partial^n}{\partial \beta^n} \mathcal{Z}_1(\beta) \quad (509)$$

wir stellen fest, daß

$$S_1\left(\frac{1}{T}\right) = S_1 - \frac{1}{T} E_1 = k \ln \mathcal{Z}_1 \quad (= -F_1/T) \quad (510)$$

ein thermodynamisches Potential ist; und zwar ist es die Legendretransformierte der Entropie bezüglich der Energie. Durch Differentiation prüft man nach, daß dieses Potential folgende Eigenschaft besitzt:

$$\begin{aligned}\overline{E_1} &= -\frac{\partial \mathcal{S}_1(\frac{1}{T})}{\partial(\frac{1}{T})} \\ \overline{(\delta E_1)^2} &= k \frac{\partial^2 \mathcal{S}_1(\frac{1}{T})}{\partial(\frac{1}{T})^2}\end{aligned}\quad (511)$$

wobei $\delta E_1 = E_1 - \overline{E_1}$.

Der folgende delikate Punkt verdient Erwähnung. $S_1 = k \ln \Omega_1$ und $\mathcal{S}_1 = k \ln \mathcal{Z}_1$ sind in Strenge nur im thermodynamischen Limes durch eine Legendretransformation verknüpft. Dieser Unterschied ist aber ohne Belang, wenn die Zahl der Größen, deren Schwankungen untersucht werden soll, sehr klein gegen die Zahl der wichtigen atomaren Freiheitsgrade ist.

[c.] Wir betrachten nun allgemein ein System mit mehreren fluktuierenden Größen

$$X_1, X_2, \dots, X_n \quad (512)$$

Damit quantenmechanische Fluktuationen keine Rolle spielen, fordern wir, daß die Kommutatoren der entsprechenden Operatoren klein im Vergleich zu den Antikommutatoren sind. Solche Variablen können wie klassische Größen behandelt werden. Daher ist es möglich die Zahl der Zustände für feste Werte dieser Größen abzuzählen, und damit eine Entropie

$$S = S(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (513)$$

zu konstruieren.

Das System sei nun im Kontakt mit den Größen X_i entsprechenden Reservoiren, deren Intensitäten durch die Parameter y_i (in Entsprechung der Ableitungen $\partial S / \partial X_i$) festgelegt sind. Dann wird die Häufigkeit von Fluktuationen durch folgende Wahrscheinlichkeit wiedergegeben

$$\begin{aligned}P(X_1, \dots, X_n) &= \mathcal{Z}^{-1} \exp \frac{1}{k} [S(X_1, \dots, X_n) - \sum_{i=1}^n y_i X_i] \\ \mathcal{Z} &= \sum_{X_1} \dots \sum_{X_n} \exp \frac{1}{k} [S(X_1, \dots, X_n) - \sum_{i=1}^n y_i X_i]\end{aligned}\quad (514)$$

Die Funktion $\mathcal{Z}(y_1, \dots, y_n)$ hat den Charakter einer Momente erzeugenden Funktion. Es gilt nämlich

$$\overline{X_1^{\nu_1} \dots X_n^{\nu_n}} = \mathcal{Z}^{-1} (-k)^{\nu_1} \frac{\partial^{\nu_1}}{\partial y_1^{\nu_1}} \dots (-k)^{\nu_n} \frac{\partial^{\nu_n}}{\partial y_n^{\nu_n}} \mathcal{Z}(y_1, \dots, y_n) \quad (515)$$

man prüft nach, daß die Legendretransformierte

$$\mathcal{S}(y_1, y_2, \dots, y_n) = k \ln \mathcal{Z} \quad (516)$$

folgende Eigenschaft besitzt:

$$\begin{aligned}\overline{X_i} &= -\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial y_i} \\ \overline{\delta X_i \delta X_j} &= k \frac{\partial^2 \mathcal{S}}{\partial y_i \partial y_j}\end{aligned}\quad (517)$$

wobei $\delta X_i = X_i - \bar{X}_i$.

Wenn eine Größe, sagen wir X_m , keinem Erhaltungssatz unterworfen ist, dann hat der Parameter y_m nur formalen Wert. Nach durchgeführter Differentiation darf man $y_m = 0$ setzen. Im übrigen ist zu beachten, daß die Zahl der zugänglichen Zustände $\exp S(X_1, \dots, X_n)/k$ für negative Werte der Argumente hinreichend rasch verschwinden muß, damit die Summationen in der Definition von \mathcal{Z} konvergieren.

[d.] Für den Fall, daß die Größen X_i ein (quasi-)kontinuierliches Spektrum besitzen führen wir ein die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$p(X_1, \dots, X_n) = \mathcal{Z}^{-1} \exp \frac{1}{k} [S(X_1, \dots, X_n) - \sum_{i=1}^n y_i X_i] \quad (518)$$

Dabei ist $p(X_1, \dots, X_n) dX_1 \cdots dX_n$ die Wahrscheinlichkeit, Werte der physikalischen Größen in den Intervallen

$$\begin{array}{c} X_1 \cdots X_1 + dX_1 \\ \vdots \\ X_n \cdots X_n + dX_n \end{array} \quad (519)$$

anzutreffen. Für die Normierung gilt

$$\mathcal{Z} = \int dX_1 \cdots dX_n \exp \frac{1}{k} [S(X_1, \dots, X_n) - \sum_{i=1}^n y_i X_i] \quad (520)$$

Mit dieser Größe kann man wie zuvor durch Ableiten Momente erzeugen.

Es ist möglich, die intensiven Größen des Systems (aber nicht die der Reservoirre)

$$y_i(X_1, \dots, X_n) = \frac{\partial S}{\partial X_i} \quad (521)$$

über ihre Abhängigkeit von den X_i als fluktuierende Größen zu betrachten. Dann gilt

$$\begin{aligned} \overline{y_i X_j} &= \int dX_1 \cdots dX_n X_j \frac{\partial S}{\partial X_i} p(X_1, \dots, X_n) \\ &= -k \delta_{ij} + y_i^R \bar{X}_j \end{aligned} \quad (522)$$

wobei nun die Reservoirgröße extra gekennzeichnet werden muß. Diese Beziehung können wir auch in der Form schreiben

$$\overline{\delta y_i \delta X_j} = -k \delta_{ij} \quad (523)$$

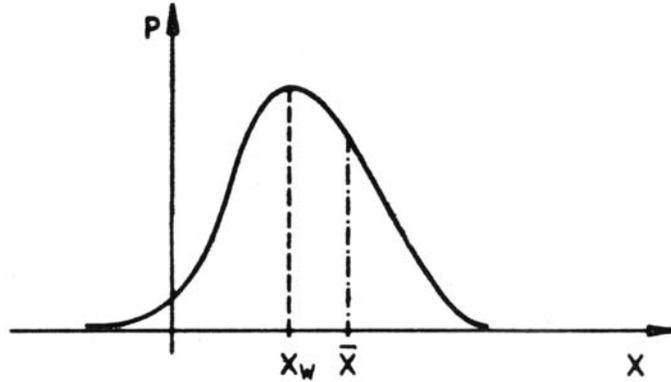
wobei $\delta y_i = y_i - y_i^R = y_i - \bar{y}_i$ und δX_j definiert ist wie zuvor.

§ 42. Gauß'sche Approximation

[a.] Im folgenden haben alle physikalischen Größen kontinuierliches Spektrum. Für einen Überblick betrachten wir zunächst den einfachen Fall nur einer Größe. Aus Fig. 27 geht unmittelbar hervor, daß i. a. der wahrscheinlichste Wert X_w

$$\left. \frac{\partial p}{\partial X} \right|_{X=X_w} = 0 \quad (524)$$

Figure 27:



von mittleren Wert \bar{X} verschieden ist.

Sind die Schwankungen aber klein ("scharfe" Verteilung) so ist dieser Unterschied vernachlässigbar. Es ist dann konsistent, die Wahrscheinlichkeitsdichte durch eine Gaußverteilung zu approximieren. Dazu entwickeln wir

$$S(X) - yX = \text{const} - \frac{1}{2}b\xi^2 + 0(\xi^3) \quad (525)$$

wobei

$$\begin{aligned} b &= -\left. \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right|_{X=X_w} \\ \xi &= X - X_w = X - \bar{X} \end{aligned} \quad (526)$$

Die Eigenschaften der Entropie (in stabilen Systemen) garantiert, daß $b > 0$. Unter Berücksichtigung der Normierung ist in Gauß'scher Approximation:

$$p(\xi) = \left(\frac{b}{2\pi k}\right)^{1/2} \exp -b\xi^2/2k \quad (527)$$

Des weiteren gilt $\overline{(\delta X)^2} = \xi^2$, wobei

$$\xi^2 = k/b \quad (528)$$

Ein Gegenstand der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist es, zu untersuchen, unter welcher Bedingung die Verteilung einer Größe gegen die Gaußverteilung konvergiert. Es wird dabei meist der Fall betrachtet, daß die Größe sich als Summe sehr vieler statistisch unabhängiger Einzelgrößen darstellen läßt.

[b.] Die Gauß'sche Approximation kann auch für den Fall mehrerer fluktuierender Größen eingeführt werden. Wir setzen

$$\begin{aligned} b_{ij} &= -\left. \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_w} \\ \xi_i &= X_i - X_{iw} = X_i - \bar{X}_i \end{aligned} \quad (529)$$

Dann ist

$$p(\xi_1, \dots, \xi_n) = \frac{(\det b_{ij})^{1/2}}{(2\pi k)^{n/2}} \exp -\frac{1}{2k} \sum_{i,j} b_{ij} \xi_i \xi_j \quad (530)$$

Wir definieren nun die Größen

$$\eta_i = - \sum_j b_{ij} \xi_j \quad (531)$$

sie entsprechen den Abweichungen der intensiven Größen $y_i(X_1, \dots, X_n)$ von den Reservoirwerten. Man findet ohne weiteres

$$\overline{\eta_i \xi_j} = \int d\xi_1 \dots d\xi_n \xi_j (k \frac{\partial}{\partial \xi_i}) p = -k \delta_{ij} \quad (532)$$

Durch geeignete Kombination läßt sich diese Relation in verschiedener Form schreiben

$$\begin{aligned} \overline{\eta_i \eta_j} &= k b_{ij} \\ \overline{\xi_i \xi_j} &= k (b^{-1})_{ij} \end{aligned} \quad (533)$$

wobei $(b^{-1})_{ij}$ die zu b_{ij} inverse Matrix bezeichnet. Dabei gilt

$$(b^{-1})_{ij} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{S}(y_1, \dots, y_n)}{\partial y_i \partial y_j} \right|_{\mathbf{y}=\mathbf{y}^R} \quad (534)$$

Bei stabilen Systemen sind diese Matrizen positiv definit.

Hat man nur zwei fluktuierende Größen, so kann es zweckmäßig sein, ξ_1 und η_2 (oder: η_1 und ξ_2) als fundamentale Größen einzuführen. Dann gilt

$$p(\xi_1, \eta_2) = (2\pi \overline{\xi_1^2} \cdot \overline{\eta_2^2})^{-1/2} \exp -\frac{1}{2} \left[\xi_1^2 / \overline{\xi_1^2} + \eta_2^2 / \overline{\eta_2^2} \right] \quad (535)$$

wobei für die Schwankungsquadrate gilt:

$$\overline{\xi_1^2} = k \frac{\partial^2 \mathcal{S}(y_1, y_2)}{\partial y_1^2} ; \quad \overline{\eta_2^2} = -k \frac{\partial^2 \mathcal{S}(X_1, X_2)}{\partial X_2^2} \quad (536)$$

§ 43. Schwankungen elementarer thermodynamischer Größen

[a.] Schwankungen der Energie. Das System steht im Kontakt nur mit einem Wärmereservoir, sodaß nur Energie ausgetauscht werden kann. Es ist also

$$\begin{aligned} \overline{(\delta E)^2} &= k \frac{\partial^2 \mathcal{S}(\frac{1}{T}; V, N)}{\partial (\frac{1}{T})^2} = -k \frac{\partial E(\frac{1}{T}, V, N)}{\partial \frac{1}{T}} \\ &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} E(T, V, N) = kT^2 C_V \end{aligned} \quad (537)$$

In Gauß'scher Näherung gilt für die Schwankungen der Temperatur:

$$\begin{aligned} \overline{(\delta \frac{1}{T})^2} &= -k \frac{\partial^2 \mathcal{S}(E, V, N)}{\partial E^2} = \frac{k}{T^2 C_V} \\ \overline{(\delta T)^2} &= kT^2 / C_V \end{aligned} \quad (538)$$

Den gleichen Ausdruck kann man auch über die Beziehung $\delta E = C_V \delta T$ ableiten.

[b.] Simultane Schwankungen in Energie und Volumen. Der Einfachheit halber betrachten wir nur die Gauß'sche Näherung. Dann sind $\delta\frac{1}{T}$ (bzw. δT) und δV unabhängige Größen. Es gilt also

$$\begin{aligned}\overline{(\delta T)^2} &= kT^2/C_V ; & \overline{\delta T \delta V} &= 0 \\ \overline{(\delta V)^2} &= k \frac{\partial^2 \mathcal{S}(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}; N)}{\partial (\frac{p}{T})^2} \\ &= -k \frac{\partial V(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N)}{\partial \frac{p}{T}} = -kT \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial p} = kT V \kappa_T\end{aligned}\quad (539)$$

wobei κ_T die isotherme Kompressibilität bezeichnet. Beachtet man nun, daß

$$\delta E = C_V \delta T + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \delta V \quad (540)$$

so kann man auch alle möglichen Korrelationen bezüglich der Energie berechnen. Simultane Schwankungen in Energie und Teilchenzahl (bei festem Volumen; das entspricht dem großkanonischen Zustand) führen zu ganz ähnlichen Korrelationen. Man hat nur zu bedenken, daß Schwankungen in Teilchenzahl und in Volumen sich gemäß $\delta N/V = -(N/V^2)\delta V$ entsprechen. Somit gilt

$$\begin{aligned}\overline{(\delta T)^2} &= kT^2/C_V ; & \overline{\delta T \delta N} &= 0 \\ \overline{(\delta N)^2} &= kT(N^2/V)\kappa_T\end{aligned}\quad (541)$$

[c.] In Gauß'scher Näherung hat man eine ziemlich freie Wahl bezüglich der elementaren Variablen. Es ist insbesondere möglich, Schwankungen δp und δS von Druck und Entropie einzuführen. Dann gilt für ein System im Kontakt mit einem Energie- und Volumenreservoir:

$$\begin{aligned}\delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V \\ \delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V\end{aligned}\quad (542)$$

Für die Korrelationen erhält man folgende Ausdrücke

$$\begin{aligned}\overline{(\delta p)^2} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \cdot \frac{kT^2}{C_V} + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^2 \cdot kT V \kappa_T \\ &= kT/(V \kappa_{ad})\end{aligned}\quad (543)$$

wobei

$$\kappa_{ad} = -V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -V^{-1} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \right]^{-1} \quad (544)$$

die adiabatische (isentropen) Kompressibilität bezeichnet. Weiterhin erhält man (unter Benutzung einiger thermodynamischer Identitäten):

$$\overline{(\delta S)^2} = k C_p ; \quad \overline{\delta p \delta S} = 0 \quad (545)$$

Man erkennt, daß das neue Variablenpaar statistisch unkorreliert ist. Dieser Umstand erlaubt es, $\overline{(\delta p)^2}$ als Druckschwankungen eines Systems zu interpretieren, das zwar adiabatisch isoliert ist, dessen Volumen aber Schwankungen erlaubt sind.

[d.] Die Volumenschwankungen eines adiabatisch isolierten Systems kann man auch wie folgt ermitteln. Man stelle sich dazu ein System vor, auf das über einen beweglichen Kolben eine Feder

konstanter Spannung wirkt. Somit gilt $(\partial E/\partial V) = -p^R$, wobei der Druck p^R die Federspannung charakterisiert. Zur Gesamtentropie der Anordnung trägt nur das System, nicht aber die Feder bei. Daher ist der wahrscheinlichste Wert des Volumens gegeben durch

$$\frac{dS}{dV} = \frac{\partial S}{\partial E} \cdot (-p^R) + \frac{\partial S}{\partial V} = 0 \quad (546)$$

Diese Relation bedeutet $p = p^R$; sie entspricht unserer Erwartung. Für die Änderung in zweiter Ordnung erhalten wir

$$\frac{d^2 S}{dV^2} = \frac{\partial}{\partial V} \left. \frac{p - p^R}{T} \right|_{p=p^R} = \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_V \frac{-p^R}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_E \cdot \frac{1}{T} \quad (547)$$

Die rechte Seite ist aber nichts anderes als die Jakobi-Determinante

$$\frac{\partial(p, S)}{\partial(V, E)} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \quad (548)$$

Es gilt daher für die Volumenschwankungen

$$\overline{(\delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = kTV \kappa_{ad} \quad (549)$$

§ 44. Schwankung der Teilchenzahl eines idealen Gases

[a.] Wir betrachten ein entartetes Fermigas und berechnen die Kompressibilität wie folgt

$$\kappa_T^{-1} = V \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{N^2}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} = \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T \quad (550)$$

Es ist aber

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\mathbf{p}s} f(\epsilon_p - \mu) \\ &= (2S + 1)V \cdot \mathcal{N}(\epsilon_F) \end{aligned} \quad (551)$$

da bei tiefen Temperaturen die Ableitung der Fermifunktion einer δ -Funktion ähnelt. Dabei ist $\mathcal{N}(\epsilon_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante ($\mu \approx \epsilon_F$). Somit erhalten wir

$$\overline{(\delta N)^2} = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T = kT(2S + 1)V \mathcal{N}(\epsilon_F) \quad (552)$$

Diese Relation kann man alternativ ableiten wie folgt:

$$\begin{aligned} \overline{N^2} - \bar{N}^2 &= \sum_{\mathbf{p}s} \sum_{\mathbf{p}'s'} [\overline{n_{\mathbf{p}s} n_{\mathbf{p}'s'}} - \bar{n}_{\mathbf{p}s} \bar{n}_{\mathbf{p}'s'}] \\ &= \sum_{\mathbf{p}s} [f(\epsilon_p - \mu) - f^2(\epsilon_p - \mu)] \end{aligned} \quad (553)$$

da im großkanonischen Zustand die Schwankungen der Besetzungszahlen unkorreliert sind, und da $\bar{n}_{\mathbf{p}s} = \bar{n}_{\mathbf{p}s}^2 = f(\epsilon_p - \mu)$. Im übrigen ist die eckige Klammer gleich

$$kT \partial f(\epsilon_p - \mu) / \partial \mu \quad (554)$$

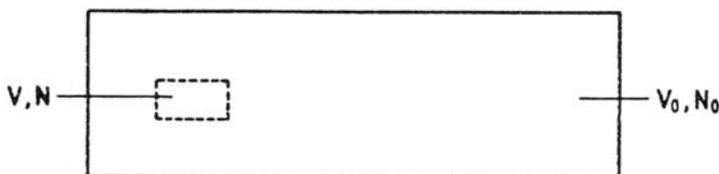
Beim entarteten Bosegas ist die Kompressibilität und die Schwankung in der Teilchenzahl unendlich groß.

[b.] Das Boltzmannngas kann man als Grenzfall eines Quantengases ansehen, für das gilt $\bar{n}_{\mathbf{p}_s} \gg \bar{n}_{\mathbf{p}_s}^2$. So findet man unmittelbar, daß

$$\overline{N^2} - \bar{N}^2 = \bar{N} \quad (555)$$

Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit von Schwankungen in der Teilchenzahl eines Boltzmannngases im Kontakt mit einem Energie- und Teilchenreservoir bestimmen. Dazu denken wir uns ein großes, abgeschlossenes System mit Volumen V_0 und Teilchenzahl N_0 und grenzen einen Teil mit Volumen V ab (Fig. 28). Die Wahrscheinlichkeit, daß sich in dem Teilvolumen gerade N Teilchen

Figure 28:



befinden, ist gleich

$$P(N) = \binom{N_0}{N} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N} \quad (556)$$

da die Teilchen statistisch unabhängig und (approximativ) ununterscheidbar sind.

Im Grenzfall $V_0 \rightarrow \infty$; $N_0/V_0 = n$ nimmt das Restsystem den Charakter eines Reservoirs an. Mit Hilfe der Stirling'schen Formel erhalten wir

$$P(N) = \frac{(N_0/e)^{N_0}}{N!((N_0 - N)/e)^{N_0-N}} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N} \quad (557)$$

Schließlich nützen wir noch aus, daß $(1 - V/V_0)^{N_0} = (1 - \bar{N}/N_0)^{N_0} \rightarrow e^{-\bar{N}}$ wobei $\bar{N} = n \cdot V$ die mittlere Zahl der Teilchen in dem abgegrenzten Volumen ist. Als Endresultat erhalten wir die Wahrscheinlichkeit (Poisson-Verteilung)

$$P(N) = \frac{1}{N!} \bar{N}^N e^{-\bar{N}} \quad (558)$$

[c.] Diese Wahrscheinlichkeit ist normiert

$$\sum_{N=0}^{\infty} P(N) = 1 \quad (559)$$

Für große \bar{N} geht sie über in das Gauß'sche Gesetz

$$P(N) = \frac{1}{(2\pi\bar{N})^{1/2}} \exp - \frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}^2} \quad (560)$$

Man kann die Poisson'sche Wahrscheinlichkeit auch direkt mit Hilfe der groß kanonischen Zustandsfunktion ableiten. Demnach ist das relative Gewicht eines Mikrozustandes $|n, N\rangle$ eines Systems von N Teilchen mit der Energie $E_n^{(N)}$ gegeben durch

$$W(n, N) = Z_G^{-1} \exp -(E_n^{(N)} - \mu N)/kT \quad (561)$$

Für ein Boltzmannngas ist nun

$$\sum_n \exp -E_n^{(N)}/kT = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N \quad (562)$$

Damit wird

$$P(N) = \sum_n W(n, N) = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}} \quad (563)$$

wobei $\bar{N} = nV$; $n = \lambda_T^{-3} \exp \mu/kT$ ist.

§ 45. Korrelation räumlicher Schwankungen

[a.] Räumliche Schwankungen physikalischer Größen sind von besonderem Interesse. Sie können nämlich zur Streuung von Wellen, die in das System eingedrungen sind, führen. Dabei können die Wellen ganz allgemeiner Art sein; es ist nur nötig, daß das System mit dieser Welle schwach (aber nicht zu schwach) wechselwirkt. Als Modell wollen wir eine Wellengleichung vom Typ

$$[-\nabla^2 + \alpha \delta X] \psi(\mathbf{r}) = k^2 \psi(\mathbf{r}) \quad (564)$$

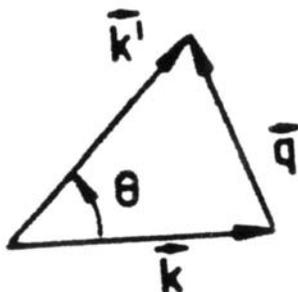
annehmen. Dabei ist $\delta X = \delta X(\mathbf{r})$ eine räumlich fluktuierende Größe; und α ist ein gewisser Koeffizient. Diese Wellengleichung kann eine Schrödinger-Gleichung darstellen; dann stellt $\hbar^2(\alpha \delta X)/2m$ eine Störung in der potentiellen Energie dar.

Für eine Streuung der Welle vom Wellenvektor \mathbf{k} zum Wellenvektor $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ ergibt sich nun in störungstheoretischer Näherung folgender differentieller Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^2 \left| \int d^3r \delta X(\mathbf{r}) \exp -i\mathbf{q}\mathbf{r} \right|^2 \quad (565)$$

Wenn man den Mittelwert des Streuquerschnitts bezüglich der Wahrscheinlichkeitsdichte von $\delta X(\mathbf{r})$

Figure 29:



nimmt, dann erscheint als zentrale Größe die Korrelationsfunktion

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{\delta X(\mathbf{r}) \delta X(\mathbf{r}')} \quad (566)$$

In vielen wichtigen Fällen ist der Zustand des Systems homogen. Dies bedingt, daß die Korrelation nur von der Koordinatendifferenz abhängen kann:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (567)$$

Für den Wirkungsquerschnitt erhält man dann

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^2 \cdot V \cdot S(\mathbf{q}) \quad (568)$$

wobei V das Volumen und

$$S(\mathbf{q}) = \int d^3r G(\mathbf{r}) \exp -i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \quad (569)$$

die Strukturfunktion des Systems ist.

[b.] Korrelation in der Teilchendichte. Es ist zweckmäßig, sich auf den klassischen Grenzfall zu beschränken. Dann kann man einem Teilchen eine genaue Lage zuordnen. Das heißt also, daß in einem hinreichend kleinen Volumenelement ΔV kein bzw. ein Teilchen sich befindet mit der Wahrscheinlichkeit $1 - n\Delta V$ bzw. $n\Delta V$. Alle anderen Möglichkeiten sind von höherer Ordnung in ΔV ; sie können daher vernachlässigt werden. Dies bedeutet aber, daß

$$\int_{\Delta V} d^3r d^3r' \overline{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')} = n\Delta V \quad (570)$$

Wir können also schließen, daß die Korrelationsfunktion einen Anteil proportional zu $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ enthalten muß. Daher setzen wir an

$$\overline{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')} = G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = n[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (571)$$

Für ein reales Gas (oder eine Flüssigkeit) von Atomen mit einem harten Kern ergibt sich etwa folgendes Bild. Die Atome meiden sich zwar im Bereich $|\mathbf{r}| < 2r_0$; bei etwas größeren Abständen aber suchen sie sich aufgrund des anziehenden Teils der Wechselwirkung. Für große Abstände sind die Dichteschwankungen unkorreliert; es verschwindet also g in diesem Grenzfall. Zwei Grenzwerte der Strukturfunktion sind von besonderem Interesse. Es gilt

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q} \rightarrow \infty) &= n \\ S(\mathbf{q} = 0) &= \frac{1}{V} \overline{(\delta N)^2} = kT n^2 \kappa_T \end{aligned} \quad (572)$$

Im übrigen mag diese Funktion folgende Darstellung haben: siehe Fig. 31.

§ 46. Korrelation kritischer Fluktuationen

[a.] Es sollen hier Schwankungen des Ordnungsparameters oberhalb der Übergangstemperatur untersucht werden. In diesem Bereich ist zwar der Ordnungsparameter im Mittel Null; für $T \rightarrow T_c$ werden aber die Kräfte, welche den Ordnungsparameter zum Mittelwert treiben, sehr klein. Daraus folgt, daß die thermodynamischen Schwankungen sehr groß werden.

Es sind nun die Schwankungen der Temperatur nicht korreliert mit den Schwankungen des Ordnungsparameters. Daher dürfen wir uns bei der Untersuchung des gestellten Problems die

Figure 30:

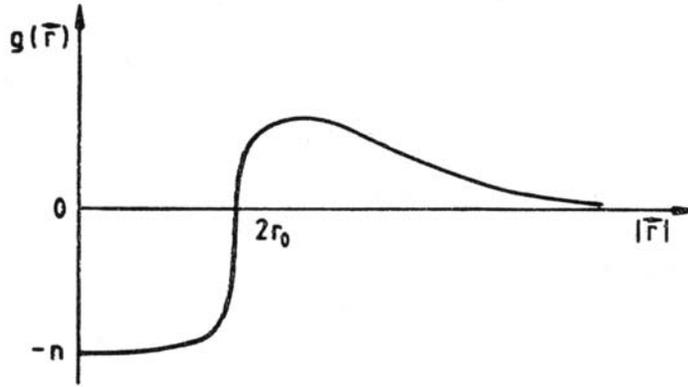
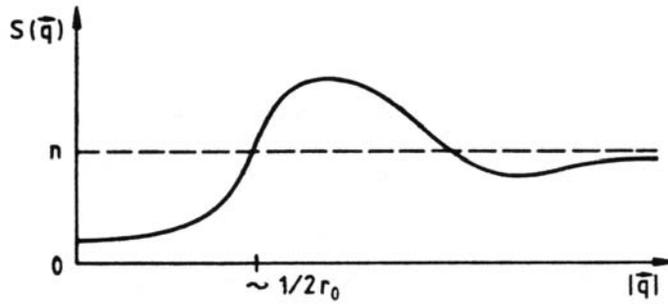


Figure 31:



Temperatur als fest vorgegeben denken. Dies bedeutet, daß wir für die Wahrscheinlichkeitsdichte folgenden Ausdruck zu betrachten haben

$$p(m) = \text{const} \cdot \exp \frac{1}{k} \mathcal{S} \left(\frac{1}{T}; m \right) = \text{const} \cdot \exp -F(T; m)/kT \quad (573)$$

Für die freie Energie des Systems bei einem vorgegebenen Ordnungsparameter wählen wir den Ausdruck, den wir bei der Molekularfeld-Approximation gefunden haben. Nach Landau soll ja diesem Ausdruck allgemeine Bedeutung zukommen. Es ist aber wichtig, die Werte des Ordnungsparameters an verschiedenen Orten als verschiedene Freiheitsgrade aufzufassen, die höchstens durch eine Deformationsenergie korrelierende Kräfte erfahren. Somit erhalten wir eine Wahrscheinlichkeitsdichte für das Ordnungsparameterfeld, welche von der Form eines Funktionals ist. Also

$$p(\{m(\mathbf{r})\}) = \text{const} \cdot \exp -\Delta \tilde{F}(\{m(\mathbf{r})\})/kT \quad (574)$$

wobei nach § 32 mit $n_0 = f_0/kT$ gilt

$$\Delta \tilde{F}/kT = n_0 \int d^3r \left[\frac{1}{2} \tau m^2 + \frac{1}{4} b m^4 - m h + \frac{1}{2} \xi^2(0) (\nabla m)^2 \right] \quad (575)$$

In dieser Form stellt das Problem eine feldtheoretische Aufgabe dar (Wilson), die i. a. und in Strenge nicht lösbar ist.

[b.] Wir nehmen an, daß für $T > T_c$ und für nicht zu große Schwankungen im Ordnungsparameter der Term $bm^4/4$ in dem Ausdruck für die freie Energie vernachlässigt werden kann. Wir wählen nun ein Normalisierungsvolumen (periodische Randbedingungen) und stellen den Ordnungsparameter wie folgt dar

$$m(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} m(\mathbf{q}) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \quad (576)$$

wobei \mathbf{q} die üblichen diskreten Werte annehmen kann. Dann ist ($h = 0$):

$$\Delta \tilde{F}/kT = n_0 V \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} [\tau + \xi^2(0)q^2] |m(\mathbf{q})|^2 \quad (577)$$

Man erkennt, daß die Fluktuationen des Ordnungsparameters zu verschiedenen Wellenvektoren statistisch unabhängig sind. (Eine gewisse Komplikation ergibt sich allerdings aus der Bedingung $m^*(\mathbf{q}) = m(-\mathbf{q})$.)

Für die Korrelation solcher Fluktuationen erhält man

$$\overline{m^*(\mathbf{q})m(\mathbf{q}')} = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \frac{1}{n_0 V} \frac{1}{\tau + \xi^2(0)q^2} \quad (578)$$

Schließlich berechnen wir

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \overline{m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')} = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \left(\exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}'] \right) \overline{m^*(\mathbf{q})m(\mathbf{q}')} \\ &= \frac{1}{n_0 V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp +i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\tau + \xi^2(0)q^2} \end{aligned} \quad (579)$$

[c.] Für große Volumina kann die Summe in üblicher Weise als Integral geschrieben werden. Dann erhält man (in 3 Dimensionen):

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi n_0 \xi^2(0)} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp -\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{\xi(T)} \quad (580)$$

wobei

$$\xi(T) = \xi(0)/\sqrt{\tau} \quad (581)$$

eine temperaturabhängige Kohärenzlänge ist. Diese divergiert bei Annäherung an die kritische Temperatur. Im Zusammenhang mit den Skalengesetzen setzt man an

$$\xi(T) \propto |\tau|^{-\nu} \quad (582)$$

In den Molekularfeldtheorie ist also $\nu = 1/2$.

Die Streuung von Wellen wird durch die Strukturfunktion

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{n_0(\tau + \xi^2(0)q^2)} \quad (583)$$

bestimmt. Man erkennt, daß für $T \rightarrow T_c$ die Streuung in Vorwärtsrichtung bevorzugt wird. Dieses Phänomen ist unter dem Namen kritische Opaleszenz bekannt.

[d.] Die erhaltenen Resultate sind quantitativ richtig, wenn die Bedingung

$$b\overline{m^4} \ll \tau\overline{m^2} \quad (584)$$

eingehalten wird. Für eine grobe Abschätzung setzen wir $\overline{m^4} \sim (\overline{m^2})^2$ und

$$\overline{m^2} \sim G(\mathbf{r}) \Big|_{|\mathbf{r}|=\xi(0)} \sim \frac{1}{n_0\xi^3(0)} \quad (585)$$

Dann ist diese Bedingung äquivalent zu $\tau_c \ll \tau$, wobei

$$\tau_c \sim \frac{b}{n_0\xi^3(0)} \quad (586)$$

Beobachtete Werte für τ_c erstrecken sich von 10^{-16} (Supraleiter) bis 10^{-1} (Ferromagnet).

Man nennt das Gebiet $\tau_c < |\tau|$ den Bereich klassischer kritischer Fluktuationen, wogegen die unmittelbare Umgebung $|\tau| < \tau_c$ der Übergangstemperatur den Bereich eigentlich kritischer Fluktuationen wiedergibt.

§ 47. Statische Suszeptibilität

[a.] Im Prinzip ist es möglich, Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeit von Schwankungen beliebiger physikalischer Größen anzugeben. Darauf wurde schon in § 20 hingewiesen. Dabei spielt es keine Rolle, ob diese Größen untereinander oder mit dem Zustandsoperator verträglich sind. Wir fragen nun, ob es auch in diesem Fall eine physikalisch sinnvolle Verallgemeinerung für die in § 41 betrachtete Zustandsumme \mathcal{Z} gibt, mit deren Hilfe man leicht alle Momente der Erwartungswerte von X angeben kann. Die Antwort auf diese Frage ist nur teilweise positiv.

Zunächst kann man z. B. versucht sein, das System in Kontakt mit einem Energie- und X -Reservoir zu bringen und dafür eine Zustandsfunktion wie

$$\hat{W} = \text{const} \cdot \exp[-\hat{H}/kT - y\hat{X}] \quad (587)$$

anzugeben. Da aber i. a. $[\hat{W}, \hat{H}] \neq 0$, so ist dieser Zustand nicht stationär, d. h. nicht sinnvoll.

Dagegen ist es häufig sehr nützlich, sich vorzustellen, daß mit der physikalischen Größe X eine Kraft f verknüpft ist derart, daß dem System bei geeigneter Handhabung ein zusätzlicher Energieanteil $-\hat{X} \cdot f$ zugefügt werden kann. Dann ist

$$\hat{W}_K^f = (Z_K^f)^{-1} \exp \frac{-1}{kT} [\hat{H} - \hat{X}f] \quad (588)$$

die kanonische Zustandsfunktion des so erweiterten Systems.

Im folgenden sind einige wichtige (X, f) Paare angegeben:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Auslenkung:} \\ \text{Kraft:} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Magnetisierung} \\ \text{Magnetfeld} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Dichte} \\ \text{pot. Energie} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{Strom} \\ \text{Vektorpotential} \end{array} \right. \quad (589)$$

[b.] Es ist nun

$$F(T; f) = -kT \ln Z_K^f \quad (590)$$

eine Funktion von f derart, daß

$$\left. \frac{\partial F}{\partial f} \right|_{f=0} = -\text{Sp} \hat{X} \hat{W}_K = -\bar{X} \quad (591)$$

Bei der Bestimmung der zweiten Ableitung müssen wir aber beachten, daß i. a. die Operatoren nicht kommutieren. Wir entwickeln daher den Zustandsoperator zur ersten Ordnung in f (siehe § 23):

$$\delta \hat{W}_K^f = \hat{W}_K \cdot f \cdot \int_0^{1/kT} d\beta [\hat{X}(\beta) - \bar{X}] \quad (592)$$

wobei $\hat{X}(\beta) = e^{\beta \hat{H}} \hat{X} e^{-\beta \hat{H}}$. Dann erhält man

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial f^2} \right|_{f=0} = - \left. \frac{\partial \bar{X}^f}{\partial f} \right|_{f=0} = -\chi^s \quad (593)$$

wobei

$$\chi^s = \int_0^{1/kT} d\beta \text{Sp} [\hat{X}(\beta) - \bar{X}] [\hat{X} - \bar{X}] \hat{W}_K \quad (594)$$

die Bedeutung einer statischen Suszeptibilität hat. Es gilt in linearer Näherung

$$\delta \bar{X} = \chi^s \cdot f \quad (595)$$

Wir erkennen aber, daß in Strenge der Zusammenhang

$$\overline{(\delta X)^2} = kT \chi^s \quad (596)$$

zwischen Fluktuationen und Suszeptibilität nur gilt, wenn $[\hat{X}, \hat{H}] = 0$ ist. Man kann aber diese Aussage wie folgt ergänzen. Dieser Zusammenhang sollte in hinreichender Genauigkeit auch dann noch gelten, wenn

$$kT \gg \hbar/\tau \quad (597)$$

wobei τ eine charakteristische Zeit für die Relaxation von X ins thermische Gleichgewicht ist.

[c.] Im System der Eigenzustände von \hat{H} lautet die Darstellung der Suszeptibilität wie folgt:

$$\chi^s = -Z_K^{-1} \sum_{nn'} \frac{\exp -E_n/kT - \exp -E_{n'}/kT}{E_n - E_{n'}} |\langle n | \hat{X} - \bar{X} | n' \rangle|^2 \quad (598)$$

Es ist also χ^s reell und positiv.

Bei mehreren physikalischen Größen bilden wir

$$F(T; f_1, \dots, f_n) = -kT \ln \text{Sp} \exp \frac{-1}{kT} [\hat{H} - \sum_{i=1}^n \hat{X}_i f_i] \quad (599)$$

Dann erhält man

$$\bar{X}_i = -(\partial F / \partial f_i)_{\mathbf{f}=0} \quad (600)$$

und es gilt in linearer Näherung

$$\delta \bar{X}_i = \sum_{j=1}^n \chi_{ij}^s f_j \quad (601)$$

wobei die Elemente

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^s &= -(\partial^2 F / \partial f_i \partial f_j)_{\mathbf{f}=0} \\ &= \int_0^{1/kT} d\beta \text{Sp} [\hat{X}_i(\beta) - \bar{X}_i] [\hat{X}_j - \bar{X}_j] \hat{W}_K \end{aligned} \quad (602)$$

die Suszeptibilitätsmatrix bilden. Sie ist reell, symmetrisch und positiv definit. Das kann man direkt einsehen, wenn man die Darstellung in Eigenzuständen von \hat{H} benutzt. Im übrigen gilt

$$\overline{\delta X_i \delta X_j} = kT \chi_{ij}^s \quad \text{wenn } kT \gg \hbar/\tau \quad (603)$$

wobei τ die kürzeste Relaxationszeit in dem Variablensystem X_1, \dots, X_n ist.

Schießlich sei noch angemerkt, daß alle diese Beziehungen auch dann gelten, wenn die Kräfte f_1, \dots, f_n im Gleichgewichtszustand verschieden von Null bleiben.

§ 48. Dynamische Suszeptibilität

[a.] Wir studieren hier die Antwort (Response) des Systems auf eine zeitabhängige Störung vom Typ

$$\hat{V}(t) = -\hat{X}f(t) \quad (604)$$

Dabei nehmen wir an, daß in der fernen Vergangenheit die Störung noch nicht in Wirkung war ($f(-\infty) = 0$) und daß das System im thermodynamischen Gleichgewicht sich befand. (Als Gleichgewichtszustand soll speziell der kanonische Zustand gewählt werden.)

Es gilt

$$\overline{X(t)} = \text{Sp} \hat{X}_{Hst}(t) \hat{W}_K \quad (605)$$

wobei $\hat{X}_{Hst}(t)$ den Heisenbergoperator bezüglich des gestörten Systems bezeichnet. Dabei gilt

$$\begin{aligned} \hat{X}_{Hst}(t) &= \hat{U}_{st}^+(t) \hat{X} \hat{U}_{st}(t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}_{st}(t) &= (\hat{H} + \hat{V}(t)) \hat{U}_{st}(t) \end{aligned} \quad (606)$$

Das Problem soll störungstheoretisch behandelt werden. Dazu setzen wir

$$\hat{U}_{st}(t) = \hat{U}(t) \hat{S}(t) \quad (607)$$

wobei $\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ die zeitliche Entwicklung des ungestörten System darstellt. Für die Größe $\hat{S}(t)$ findet man wie üblich die Integralgleichung

$$\hat{S}(t) = 1 + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{X}_H(t') f(t') \hat{S}(t') \quad (608)$$

Dabei bezeichnet $\hat{X}_H(t) = \hat{U}^+(t) \hat{X} \hat{U}(t)$ den Heisenbergoperator bezüglich des ungestörten Systems. Im übrigen gilt

$$\hat{X}_{Hst}(t) = \hat{S}^+(t) \hat{X}_H(t) \hat{S}(t) \quad (609)$$

[b.] Wir entwickeln nun $\hat{S}(t)$ nach Potenzen in der Störung. Dann finden wir bis zur ersten Ordnung

$$\hat{X}_{Hst}(t) = \hat{X}_H(t) + \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [\hat{X}_H(t), \hat{X}_H(t')] f(t') \quad (610)$$

In gleicher Genauigkeit gilt

$$\overline{X(t)} = \overline{X} + \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t, t') f(t') \quad (611)$$

wobei

$$\chi(t, t') = \frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \text{Sp} [\hat{X}_H(t), \hat{X}_H(t')] \hat{W}_K \quad (612)$$

die Bedeutung einer Suszeptibilität hat. Man beachte, daß man in dieser Beziehung $\hat{X}_H(t)$ durch die Differenz $\hat{X}_H(t) - \bar{X}$ ersetzen darf.

Im thermodynamischen Gleichgewicht hängt χ nur von der Zeitdifferenz ab. Dann ist es ein Vorteil die Fourier-Darstellung zu benutzen:

$$\begin{aligned}\overline{X(\omega)} &= \int dt e^{i\omega t} \overline{X(t)} ; \overline{X(t)} = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \overline{X(\omega)} \\ \chi(\omega) &= \int dt e^{i\omega(t-t')} \chi(t-t')\end{aligned}\quad (613)$$

etc. Jetzt gilt

$$\delta \overline{X(\omega)} = \chi(\omega) f(\omega) \quad (614)$$

Es heißt $\chi(\omega)$ die dynamische (oder frequenzabhängige) Suszeptibilität. Der eben entwickelte Formalismus ist auch unter dem Namen "lineare Resonanztheorie" bekannt.

[c.] Im System der Eigenzustände von \hat{H} stellt sich die Suszeptibilität wie folgt dar

$$\begin{aligned}\chi(t-t') &= \theta(t-t') \frac{i}{\hbar} Z_K^{-1} \sum_{nn'} \left(\exp -\frac{E_n}{kT} \right) |\langle n | \hat{X} - \bar{X} | n' \rangle|^2 \\ &\times \left\{ \exp i(E_n - E_{n'})(t-t')/\hbar - \exp -i(E_n - E_{n'})(t-t')/\hbar \right\}\end{aligned}\quad (615)$$

Bei der Fouriertransformation beachten wir, daß

$$\int dt e^{i\omega t} \theta(t) = -\frac{1}{i\omega - \epsilon} = iP \frac{1}{\omega} + \pi \delta(\omega) \quad (616)$$

wobei ϵ eine infinitesimale Größe und P den Hauptwert (bei Integralen) bezeichnet. Wir zerlegen

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (617)$$

dabei gilt wegen $\chi^*(t-t') = \chi(t-t')$

$$\chi'(-\omega) = \chi'(\omega) ; \chi''(-\omega) = -\chi''(\omega) \quad (618)$$

Für den Imaginärteil erhalten wir

$$\begin{aligned}\chi''(\omega) &= \frac{\pi}{\hbar} Z_K^{-1} \sum_{nn'} \exp -E_n/kT |\langle n | \hat{X} - \bar{X} | n' \rangle|^2 \\ &\times \left\{ \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) - \delta\left(\omega - \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) \right\}\end{aligned}\quad (619)$$

Beim zweiten Term wendet man die Bedingung $E_n = \hbar\omega + E_{n'}$ an und vertauscht dann die Summationsindizes. Dann erhält man die wichtige Beziehung

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \left[1 - \exp -\frac{\hbar\omega}{kT} \right] Z_K^{-1} \sum_{nn'} \left(\exp -\frac{E_n}{kT} \right) |\langle n | \hat{X} - \bar{X} | n' \rangle|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) \quad (620)$$

welche zeigt, daß $\omega\chi''(\omega) \geq 0$ ist. Für den Realteil erhalten wir

$$\chi'(\omega) = -Z_K^{-1} \sum_{nn'} P \frac{\exp -E_n/kT - \exp -E_{n'}/kT}{E_n - E_{n'} - \hbar\omega} |\langle n | \hat{X} - \bar{X} | n' \rangle|^2 \quad (621)$$

§ 49. Kausalität und Stabilität

[a.] Man überzeugt sich leicht, daß gilt

$$\chi'(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega - \omega'} \quad (622)$$

Wegen

$$P \int d\omega' \frac{1}{\omega - \omega'} \frac{1}{\omega'} = -\pi^2 \delta(\omega) \quad (623)$$

gilt auch

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int d\omega' \frac{\chi'(\omega')}{\omega - \omega'} \quad (624)$$

Diese Relationen (Kramers-Kronig) zeigen, daß $\chi(\omega)$ in der oberen komplexen ω -Halbebene eine holomorphe Funktion ist:

$$\chi(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int d\omega' \frac{\chi''(\omega')}{\omega - \omega' + i\epsilon} \quad (625)$$

Diese wichtige Eigenschaft folgt allein aus dem Umstand, daß $\chi(t - t') = 0$ für $t < t'$. Also

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \chi(t) \quad (626)$$

und dieses Integral existiert (vor allem) für alle ω -Werte mit $\text{Im}\omega > 0$. Physikalisch drückt diese Eigenschaft aus, daß das System nur auf Störungen reagieren kann, die der Vergangenheit, nicht aber der Zukunft angehören (Kausalität).

[b.] Allgemein bewirkt die Störung eine Änderung der Energie des Systems. Dafür gilt

$$\frac{d}{dt} \overline{E(t)} = \overline{\partial \hat{H}_{st} / \partial t} = -\overline{X(t)} \dot{f}(t) \quad (627)$$

In linearer Näherung ($\overline{X(t)} \rightarrow \overline{X}$) und für $f(\infty) = f(-\infty) = 0$ ändert sich insgesamt die Energie des Systems nicht.

In quadratischer Näherung erhalten wir

$$\frac{d}{dt} \overline{E(t)} = - \int dt' \chi(t - t') f(t') \dot{f}(t) \quad (628)$$

Daraus folgt für die gesamte Energieänderung

$$\Delta E = \int dt \frac{d}{dt} \overline{E(t)} = \int \frac{d\omega}{2\pi} \omega \chi''(\omega) |f(\omega)|^2 \quad (629)$$

Es gilt also immer: $\Delta E > 0$. Ein System im thermodynamischen Gleichgewicht kann also bei beliebiger Manipulation seiner physikalischen Größen nur Energie aufnehmen und niemals abgeben. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand ist also ein stabiler Zustand.

Es soll noch bemerkt werden, daß die wichtige Beziehung $\omega \chi''(\omega) \geq 0$ nur für den kanonischen (bzw. großkanonischen) Zustand leicht abgeleitet werden kann.

[c.] In der Darstellung von $\chi'(\omega)$ in der Basis der Eigenzustände von \hat{H} erkennt man, daß gilt

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi'(\omega) = \chi^s \quad (630)$$

Wir müssen uns aber klar machen, daß diese Beziehung nur zutreffen kann, wenn die Größe \hat{X} nicht erhalten ist, d. h. wenn gilt $[\hat{X}, \hat{H}] \neq 0$. Für eine erhaltene Größe ist die dynamische Suszeptibilität

$\chi(\omega) \equiv 0$. Somit ergibt sich die merkwürdige Situation, daß strikte Erhaltung und beliebig schwache Verletzung der Erhaltung zu fundamental verschiedenen Ergebnissen führen.

Wir betrachten wieder den allgemeinen Fall und wollen annehmen, daß $\chi'(\omega)$ bei $\omega = 0$ stetig ist. Dann können wir auch schreiben

$$\chi'(0) = \frac{1}{\pi} P \int d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega} \quad (631)$$

Es ist also $\chi'(0) > 0$.

Wir führen nun eine komplexe Frequenz ein und schreiben

$$\overline{\delta X(z)} = \chi(z) f(z) \quad (632)$$

Wenn nun χ für ein z_0 in der oberen Halbebene ($\text{Im} z_0 > 0$) einen Pol aufweisen würde, so könnte man wählen $\overline{\delta X(z_0)} \neq 0$ selbst dann, wenn $f(z_0) = 0$. Diese Abweichung vom Gleichgewichtswert würde aber exponentiell mit der Zeit anwachsen. Daher schließen wir, daß bei einem stabilen System die Suszeptibilität keinen Pol in der oberen komplexen Frequenzhalbebene haben kann. Dies ist durch die allgemeinen Eigenschaften von $\chi(z)$ gesichert. Im übrigen ist

$$\chi(x + iy) = -\frac{1}{\pi} \int d\omega \frac{(x - \omega') \chi''(\omega') - iy \chi''(\omega')}{(x - \omega')^2 + y^2} \quad (633)$$

wegen $\omega \chi''(\omega) > 0$ für alle $y > 0$ von Null verschieden.

§ 50. Fluktuations-Dissipationstheorem

[a.] Die Korrelation von Fluktuationen der Größe X zu verschiedenen Zeiten stellen wir wie folgt dar

$$\begin{aligned} \phi(t, t') &= \overline{\delta X(t) \delta X(t')} \\ &= \overline{(X(t) - \bar{X})(X(t') - \bar{X})} \\ &= \text{Sp} \frac{1}{2} [\hat{X}_H(t) \hat{X}_H(t') + \hat{X}_H(t') \hat{X}_H(t)] \hat{W}_K - \bar{X}^2 \end{aligned} \quad (634)$$

Dabei erscheint das Produkt der Heisenbergoperatoren in symmetrisierter Form; dies garantiert, daß die Korrelation reell ist. Im übrigen wurde dieser Korrelation der kanonische Zustand zugrunde gelegt. I. a. verschwinden für große Zeitdifferenzen die Korrelationen. Dann wird $\phi \rightarrow 0$ für $|t - t'| \rightarrow \infty$.

In einem stationären Zustand ist die Korrelation nur eine Funktion der Zeitdifferenz, so daß die Fourier-Transformierte von der einfachen Form

$$\phi(\omega) = \int dt e^{i\omega(t-t')} \phi(t - t') \quad (635)$$

ist.

Die Darstellung im System der Eigenzustände lautet:

$$\phi(\omega) = \pi \left[1 + \exp -\frac{\hbar\omega}{kT} \right] Z_K^{-1} \sum_{nn'} \left(\exp -\frac{E_n}{kT} \right) |\langle n | \hat{X} - \bar{X} | n' \rangle|^2 \delta(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}) \quad (636)$$

Durch Vergleich mit der Darstellung von $\chi''(\omega)$ kommen wir zu dem wichtigen Schluß

$$\phi(\omega) = \hbar \chi''(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (637)$$

(Callen und Welton). Dieses Fluktuation-Dissipationstheorem verknüpft also den Antikommutator mit dem Kommutator. Man beachte, daß $(\hbar\omega/2) \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$ gerade gleich der mittleren Energie eines harmonischen Oszillators der Frequenz ω ist (einschließlich der Nullpunktenergie).

[b.] In einer alternativen Interpretation beruht das Dissipations-Fluktuationstheorem auf einer Relation von der Form

$$\text{Sp} \hat{X}_H(t) \hat{X}_H(t') \hat{W}_K = \text{Sp} \hat{X}_H(t') \hat{X}_H(t + \frac{i\hbar}{kT}) \hat{W}_K \quad (638)$$

(KMS: Kubo-Martin-Schwinger). Diese Relation kann man aufgrund der bekannten Form von \hat{W}_K leicht nachprüfen. Man kann auch zeigen, daß diese Beziehung nötig ist, damit für alle physikalischen Größen $\omega\chi''(\omega)$ positiv ist. Diese Relation ist also ein hinreichendes und notwendiges Kennzeichen dafür, daß der Zustand stabil ist.

Für das Schwankungsquadrat zu gleichen Zeiten können wir schreiben

$$\overline{(\delta X)^2} = \int \frac{d\omega}{2\pi} \phi(\omega) = \hbar \int \frac{d\omega}{2\pi} \chi''(\omega) \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (639)$$

Man kann nun die Größe X dann als klassisch ansehen, wenn die Frequenzen aller wichtigen zeitlichen Schwankungen der Ungleichung

$$\hbar\omega \ll kT \quad (640)$$

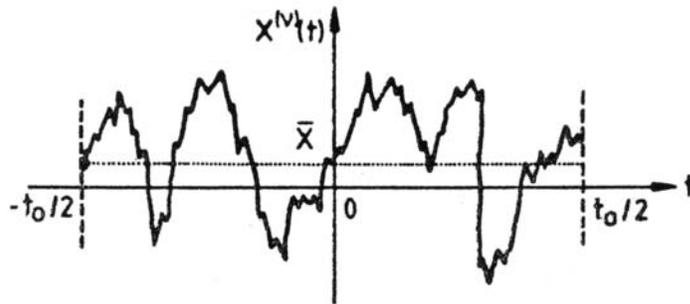
(klassischer Grenzfall) genügen. Dann gilt

$$\overline{(\delta X)^2} = kT \frac{1}{\pi} \int d\omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega} = kT \chi'(0) \quad (641)$$

Im klassischen Grenzfall erhalten wir also das wohlbekanntes Resultat.

[c.] Bei einer experimentellen Untersuchung der zeitlich fluktuierenden Größe X geben wir uns ein Zeitspanne t_0 vor und beobachten bei der ν -ten Messung einen bestimmte Verlauf $X^{(\nu)} = X^{(\nu)}(t)$ (ν -te Realisierung). Als nächstes ermittelt man die Fourierkoeffizienten

Figure 32:



$$\delta X^{(\nu)}(\omega_n) = \frac{1}{t_0} \int_{-t_0/2}^{+t_0/2} dt e^{i\omega_n t} \delta X^{(\nu)}(t) ; \omega_n = \frac{2\pi}{t_0} \cdot n \quad (642)$$

Dann gilt

$$|\delta X^{(\nu)}(\omega_n)|^2 = \frac{1}{t_0^2} \int_{-t_0/2}^{+t_0/2} dt dt' e^{i\omega_n(t-t')} \delta X^{(\nu)}(t) \delta X^{(\nu)}(t') \quad (643)$$

Bei Mittelung über alle möglichen Realisierungen erwartet man, daß

$$\overline{\delta X^{(\nu)}(t) \delta X^{(\nu)}(t')} = \phi(t - t') \quad (644)$$

Man beachte, daß der Mittelwert nur noch von der Zeitdifferenz abhängt. Diese Feststellung ist äquivalent zu der Relation

$$\overline{\{\delta X^{(\nu)}(\omega_n)\}^* \delta X^{(\nu)}(\omega_{n'})} = \delta_{\omega_n \omega_{n'}} \overline{|\delta X^{(\nu)}(\omega_n)|^2} \quad (645)$$

wobei

$$\phi(\omega_n) = t_0 \overline{|\delta X^{(\nu)}(\omega_n)|^2} \quad (646)$$

In diesem Zusammenhang lohnt es sich, für eine Größe den Begriff “ergodisches Verhalten” einzuführen. Demnach verhält sich $X(t)$ ergodisch, wenn im Grenzfall $t_0 \rightarrow \infty$ schon eine Realisierung repräsentativ ist.

Man nennt auch $\phi(\omega)$ das Leistungsspektrum des stochastischen Prozesses $\delta X(t)$. Eine bequeme Notation ist

$$\phi(\omega) = \overline{(\delta X)_\omega^2} \quad (647)$$

welche nichts anderes bedeutet als

$$\overline{\{\delta X(\omega)\}^* \delta X(\omega')} = 2\pi \delta(\omega - \omega') \overline{(\delta X)_\omega^2} \quad (648)$$

[d.] Mit Hilfe der Beziehung

$$\delta X(\omega) = \chi(\omega) f(\omega) \quad (649)$$

kann auch die Kraft als fluktuierende Größe verstanden, d. h. als stochastischer Prozeß aufgefaßt werden. Für das Leistungsspektrum dieses Prozesses erhalten wir

$$\begin{aligned} \overline{(f)_\omega^2} &= \left| \frac{1}{\chi(\omega)} \right|^2 \overline{(\delta X)_\omega^2} \\ &= -\hbar \operatorname{Im} \frac{1}{\chi(\omega)} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \end{aligned} \quad (650)$$

Als Beispiel betrachten wir die Schwankungen des elektrischen Stroms in einem Leiter. Die physikalische Größe ist also die Stromdichte $\mathbf{j} = e\mathbf{p}/(m\text{Vol})$, und die Störenergie ist von der Form

$$\hat{H}_{st} = -\hat{\mathbf{j}} \left(\frac{1}{c} \mathbf{A}(t) \cdot \text{Vol} \right) \quad (651)$$

Nach dem Ohm’schen Gesetz gilt (für jede kartesische Richtung α):

$$j_\alpha = \sigma E_\alpha = \frac{i\omega\sigma}{\text{Vol}} \left(\frac{1}{c} A_\alpha(\omega) \cdot \text{Vol} \right) \quad (652)$$

Somit ist

$$\overline{(j_\alpha)_\omega^2} = \hbar \frac{\omega\sigma}{\text{Vol}} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \rightarrow \frac{2kT\sigma}{\text{Vol}} \quad (653)$$

wobei ganz rechts der klassische Grenzfall dargestellt worden ist.

Nach der oben dargelegten Auffassung ist es auch möglich, von Schwankungen in der elektrischen Feldstärke zu sprechen. Dafür erhält man

$$\overline{(E_\alpha)_\omega^2} = \hbar \frac{\omega}{\sigma \cdot \text{Vol}} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \rightarrow \frac{2kT}{\sigma \text{Vol}} \quad (654)$$

§ 51. Dynamische Suszeptibilität und Zeitumkehr

[a.] Wir betrachten den Fall mehrerer physikalischer Größen X_1, \dots, X_n . Dementsprechend wählen wir zeitabhängige Kräfte und eine Störenergie von der Form

$$\hat{H}_{st} = - \sum_{i=1}^n \hat{X}_i f_i(t) \quad (655)$$

Wir konstruieren wie zuvor den linearen Zusammenhang zwischen den Auslenkungen $\overline{\delta X_i(t)}$ der Größen aus ihren Ruhelagen und den Kräften $f_j(t)$. Dabei erhalten wir die Suszeptibilitätsmatrix

$$\chi_{ij}(t, t') = \theta(t - t') \text{Sp} \frac{i}{\hbar} [\hat{X}_{iH}(t), \hat{X}_{jH}(t')] \hat{W}_K \quad (656)$$

welche reell ist und nur von der Zeitdifferenz abhängt. Eine Fouriertransformation führt zu den frequenzabhängigen Suszeptibilitäten und zu den Relationen

$$\overline{\delta X_i(\omega)} = \sum_{j=1}^n \chi_{ij}(\omega) f_j(\omega) \quad (657)$$

[b.] Man findet folgende Darstellung

$$\begin{aligned} -i[\chi_{ij}(\omega) - \chi_{ji}(-\omega)] &= \frac{2\pi}{\hbar} \left[1 - \exp -\frac{\hbar\omega}{kT}\right] Z_K^{-1} \sum_{nn'} \left(\exp -\frac{E_n}{kT}\right) \langle n | \hat{X}_i - \bar{X}_i | n' \rangle \\ &\times \langle n' | \hat{X}_j - \bar{X}_j | n \rangle \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (658)$$

Diese Matrix ist für $\omega > 0$ positiv definit; der Zustand ist stabil und das System nimmt bei einer äußeren Störung nur Energie auf.

Viele Eigenschaften von $\chi_{ij}(\omega)$ entsprechen denen, die wir schon bei $\chi(\omega)$ kennen gelernt haben. Also:

$$\chi'_{ij}(-\omega) = \chi'_{ij}(\omega) \quad ; \quad \chi''_{ij}(-\omega) = -\chi''_{ij}(\omega) \quad (659)$$

Die Dispersionsrelationen

$$\begin{aligned} \chi'_{ij}(\omega) &= -\frac{1}{\pi} P \int d\omega' \frac{\chi''_{ij}(\omega')}{\omega - \omega'} \\ \chi''_{ij}(\omega) &= \frac{1}{\pi} P \int d\omega' \frac{\chi'_{ij}(\omega')}{\omega - \omega'} \end{aligned} \quad (660)$$

sind Folge der Kausalität: keine Antwort vor der Kraft. Stabilität und Kausalität garantieren, daß auch die inverse Matrix $(\chi(\omega)^{-1})_{ij}$ in der oberen Frequenzhalbebene holomorph ist. Es gilt $\chi_{ij}(\omega = 0) = \chi_{ij}^s$ für alle physikalischen Größen, die keinem Erhaltungssatz unterworfen sind. Im übrigen nimmt das Dissipations-Fluktuationstheorem folgende Form an

$$\frac{1}{2} \left[\overline{(\delta X_i \delta X_j)_\omega} + \overline{(\delta X_j \delta X_i)_\omega} \right] = \hbar \frac{1}{2} \left[\chi''_{ij}(\omega) + \chi''_{ji}(\omega) \right] \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (661)$$

[c.] Grundsätzlich lassen sich die physikalischen Größen X_1, \dots, X_n so wählen, daß sie bei Zeitumkehr höchstens das Vorzeichen ändern:

$$X_i \xrightarrow{\text{Zeitumkehr}} \epsilon_i X_i; \quad \epsilon_i = \pm 1 \quad (662)$$

So ist z. B. eine physikalische Größe gerade (ungerade), wenn sie als Produkt nur von einer geraden (ungeraden) Zahl von Impulsen abhängt. Dementsprechend ist der zugeordnete Operator in Koordinatendarstellung reell (rein imaginär).

Sehr häufig ist nun der Hamiltonoperator \hat{H} des (ungestörten) Systems invariant gegenüber Zeitumkehr (reell in Koordinatendarstellung). Dann kann man die Eigenzustände von \hat{H} so wählen, daß die Wellenfunktionen $\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | n \rangle$ reell sind. In diesem Fall gilt

$$\langle n | \hat{X}_i | n' \rangle^* = \epsilon_i \langle n | \hat{X}_i | n' \rangle \quad (663)$$

und offensichtlich gilt auch

$$[\chi_{ij}(\omega) - \chi_{ji}(-\omega)]^* = -\epsilon_i \epsilon_j [\chi_{ij}(\omega) - \chi_{ji}(-\omega)] \quad (664)$$

[d.] Diese letzte Relation können wir in der Form

$$[\chi_{ij}(\omega) + \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ij}^*(\omega)] = [\chi_{ji}^*(\omega) + \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(\omega)] \quad (665)$$

schreiben. Eine Diskussion der möglichen Fälle führt mit Hilfe der Dispersionsrelationen zu der Beziehung

$$\chi_{ij}(\omega) = \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(\omega) \quad (666)$$

Liegt an dem System ein externes Magnetfeld,

$$\mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A} \quad (667)$$

so nimmt die kinetische Energie die Form $(\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c)^2/2m$ an. Dabei mag noch eine Wechselwirkungsenergie $-\mu \cdot \mathbf{H}$ der Spins mit dem Magnetfeld hinzukommen. In diesem Fall ist also der Hamiltonoperator des Systems nicht mehr invariant gegen Zeitumkehr. Es bleiben aber gewisse Relationen zwischen den Eigenzuständen bei Änderung der Richtung des Magnetfeldes bestehen. Als Folge findet man nun die Beziehung

$$\chi_{ij}(\omega; \mathbf{H}) = \epsilon_i \epsilon_j \chi_{ji}(\omega; -\mathbf{H}) \quad (668)$$

Ähnliche Überlegungen können auch für rotierende Systeme angestellt werden. Hier ist es nötig, auch noch das Vorzeichen der Rotationsfrequenz umzukehren.

Diese Beziehungen stellen eine Verallgemeinerung der Onsager'schen Reziprozitätsrelationen dar.

§ 52. Ausgleichsvorgänge

[a.] Wir erinnern uns an den in § 6 betrachteten Fall einer bestimmten Verteilung der Gesamtenergie auf zwei Teilsysteme. Die Gesamtentropie ist hier von der Form $S(E_1; E) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$; im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt E_1 einen solchen Wert an, daß $\Delta(1/T) = 0$ ist, wobei

$$\Delta \frac{1}{T} = \frac{\partial S(E_1; E)}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad (669)$$

Wir fassen nun $\Delta(1/T)$ als eine Kraft auf, welche die physikalische Größe, d. h. E_1 , antreibt, bis sie sich im Gleichgewicht befindet. Ein einfacher Ansatz ist nun der, bei dem die Änderungsgeschwindigkeit, hier also der Energiestrom, proportional zur Kraft ist; also

$$\dot{E}_1 = L \cdot \Delta \frac{1}{T} \quad (670)$$

(Man kann $T^{-2}L$ als Wärmeübergangszahl bezeichnen.) Da die Entropieerzeugung

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial E_1} \cdot \dot{E}_1 = L(\Delta \frac{1}{T})^2 \quad (671)$$

positiv sein muß, so muß auch $L > 0$ sein.

[b.] Das eben dargestellte Schema läßt sich leicht auf den Fall mehrerer physikalischer Größen X_1, X_2, \dots, X_n verallgemeinern. Da die Größen X_i keinen äußeren Bedingungen unterworfen sein sollen, müssen die verallgemeinerten Kräfte

$$y_i = \frac{\partial S(X_1, \dots, X_n)}{\partial X_i} \quad (672)$$

im Gleichgewicht verschwinden; also $y_i = 0$. Für Zustände außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts setzen wir in einem einfachen Ansatz die Ströme \dot{X}_i als lineare Funktionen der Kräfte an. Also:

$$\dot{X}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} y_j \quad (673)$$

Man heißt die Elemente L_{ij} auch kinetische Koeffizienten. Da die Entropieerzeugung

$$\dot{S} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S}{\partial X_i} \dot{X}_i = \sum_{i,j} L_{ij} y_i y_j \quad (674)$$

unter allen Umständen positiv sein muß, müssen die kinetischen Koeffizienten L_{ij} eine positiv definite Matrix bilden.

[c.] Für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht gilt für die (entropieartigen) Kräfte

$$y_i = \delta y_i = - \sum_{j=1}^n b_{ij} \delta X_j \quad (675)$$

wobei $b_{ij} = -\partial^2 S / \partial X_i \partial X_j$. Im folgenden wird vorausgesetzt, daß die physikalischen Größen sich klassisch verhalten. Dann ist die Matrix b_{ij} gleich $T^{-1}[(\chi^s)^{-1}]_{ij}$, also gleich dem Reziproken der statischen Suszeptibilitätsmatrix.

Die obenstehende Relation bedarf aber einer Korrektur für den Fall, daß externe Kräfte f_i auf das System wirken. Dann gilt

$$y_i = \frac{1}{T} \left\{ f_i - \sum_{j=1}^n [(\chi^s)^{-1}]_{ij} \delta X_j \right\} \quad (676)$$

(wobei auch noch der Unterschied zwischen entropie- und energieartigen Kräften berücksichtigt wurde). Man erkennt, daß nun die Gleichgewichtsbedingungen $y_i = 0$ zu der in § 47 abgeleiteten Beziehung zwischen Auslenkungen und Kräften führt. Man kann y_i als resultierende Kraft ansehen,

die sich aus der Konkurrenz von externer und interner Kraft ergibt. Ein Beispiel bildet das konkurrierende Paar: elektrisches Potential und chemisches Potential welches den Größen f und $\delta X|\chi^s$ entsprechen.

[d.] Bei zeitlich sich ändernden Vorgängen schreiben wir in Übereinstimmung mit bestehenden Definitionen

$$\sum_{j=1}^n [(\chi(\omega))^{-1} - (\chi^s)^{-1}]_{ij} \overline{\delta X_j(\omega)} = T y_i(\omega) \quad (677)$$

Es wird nun angenommen, daß der Ausdruck in eckiger Klammer sich nach Potenzen von ω entwickeln läßt:

$$[(\chi(\omega))^{-1} - (\chi^s)^{-1}]_{ij} = -i\omega\alpha_{ij} + O(\omega^2) \quad (678)$$

und daß die zeitliche Entwicklung hinreichend langsam verläuft, sodaß Terme von $O(\omega^2)$ vernachlässigbar sind. Dann gilt

$$\sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \delta X_j(t) = T y_i(t) \quad (679)$$

Es hat nun $(\chi(\omega))^{-1}$ im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie $\chi(\omega)$; insbesondere ist $i[(\chi(\omega)^{-1})_{ij} - (\chi(-\omega)^{-1})_{ji}]$ positiv definit. Somit gilt

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^* = \epsilon_i \epsilon_j \alpha_{ji} \quad : \quad \text{positiv definit} \quad (680)$$

Dabei charakterisiert $\epsilon_i = \pm 1$ das Verhalten der Größe X_i bezüglich Zeitumkehr. Ein Vergleich zeigt, daß die inverse Matrix $(\alpha^{-1})_{ij}$ proportional zur Matrix L_{ij} der kinetischer Koeffizienten ist. Diese ist reell und positiv definit; darüber hinaus gilt:

$$L_{ij}(\mathbf{H}) = \epsilon_i \epsilon_j L_{ji}(-\mathbf{H}) \quad (681)$$

Dies sind die Onsager'schen Reziprozitätsrelationen in spezieller Form.

Anhang

§ 53. Dipol-Wechselwirkung

[a.] Wir erweitern jetzt das Heisenberg-Modell, indem wir zum Hamiltonoperator noch den Beitrag \hat{H}_{DP} der Dipolwechselwirkung hinzufügen. Es ist bekannt, daß die Wechselwirkungsenergie zweier klassischer magnetischer Momente μ_i und μ_j an den Plätzen \mathbf{r}_i bzw. \mathbf{r}_j gegeben ist durch

$$\left(\mu_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}\right) \left(\mu_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j}\right) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (682)$$

In einem Spinmodell wird nun das magnetische Moment μ_i mit dem Operator $2\mu_0 \hat{\mathbf{s}}_i$ verknüpft, wobei $\hat{\mathbf{s}}_i$ den Operator des Spins am Orte \mathbf{r}_i darstellt. Wir schließen, daß

$$\hat{H}_{\text{DP}} = \frac{1}{2} 4\mu_0^2 \sum_{i \neq j} \left(\hat{\mathbf{s}}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j}\right) \left(\hat{\mathbf{s}}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}\right) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (683)$$

Die Wechselwirkung der Spins mit dem externen Feld bedarf noch einer Präzisierung. Wir stellen uns dazu vor, daß dieses Feld, welches in z-Richtung zeigen soll, durch zwei Dipole hinreichender Stärke, welche sich bei $z = \pm\infty$ befinden, erzeugt wird; dieses Feld wollen wir \mathbf{b}_{ext} nennen. Dementsprechend haben wir einen Beitrag zum Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{ext}} = -2\mu_0 b_{\text{ext}} \sum_i \hat{s}_{iz} \quad (684)$$

Zusammenfassend gilt also für den Hamiltonoperator des Systems

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{EX}} + \hat{H}_{\text{DP}} + \hat{H}_{\text{ext}} \quad (685)$$

wobei der Anteil der Austauschwechselwirkung wie zuvor durch

$$\hat{H}_{\text{EX}} = -2J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \quad (686)$$

gegeben ist.

[b.] Die weitreichende Natur der magnetischen Wechselwirkung macht es nötig, die Geometrie der Proben zu spezifizieren. Wir nehmen eine Probe in der Form einer Platte der Dicke a bei zwei verschiedenen Orientierungen. Zum ersten sei die Platte normal, zum zweiten parallel zum externen Feld orientiert. In diesen beiden einfachen Fällen bleibt die z-Richtung die einzige ausgezeichnete Richtung des Systems; daher gilt $\langle \hat{s}_{ix} \rangle = \langle \hat{s}_{iy} \rangle = 0$; $\langle \hat{s}_{iz} \rangle \neq 0$.

Wir wenden nun die Molekularfeldnäherung an und erhalten in einem ersten Schritt

$$\langle \hat{H}_{\text{DP}} \rangle_{\text{mf}} = \frac{1}{2} (\mu_0 \tanh x)^2 \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial z_i} \frac{\partial}{\partial z_j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (687)$$

wobei $x = \mu_0 H_{\text{eff}}/kT$ ist. Da zu dieser Doppelsumme vor allem die vielen Gitterpunkte großer Separation beitragen, so dürfen wir die Summe durch ein Integral ersetzen:

$$\langle \hat{H}_{\text{DP}} \rangle_{\text{mf}} = \frac{1}{2} (\mu_0 n \tanh x)^2 \int d^3 r_i d^3 r_j \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (688)$$

dabei ist n die Dichte der Gitterpunkte.

[c.] Die Platte sei nun normal zum externen Feld und erfülle den Bereich $0 \leq z < a$. Dann ist es zweckmäßig, den zweidimensionalen Vektor $\rho = (x, y)$ einzuführen; damit läßt sich schreiben

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}_{\text{DP}} \rangle_{\text{mf}} &= \frac{1}{2} (\mu_0 n \tanh x)^2 \int d^2 \rho_i d^2 \rho_j \int_0^a dz_i dz_j \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j} [(\rho_i - \rho_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{-1/2} \\ &= \frac{1}{2} (\mu_0 n \tanh x)^2 \int d^2 \rho_i d^2 \rho_j 2\{|\rho_i - \rho_j|^{-1} - [(\rho_i - \rho_j)^2 + a^2]^{-1/2}\}\end{aligned}\quad (689)$$

Die Integration schreiben wir nun in eine Integration bezüglich der Differenz- und Schwerpunktkoordinaten. Die Integration bezüglich der letzteren ergibt gerade das Volumen V . Die verbleibende Integration läßt sich leicht durchführen und wir erhalten wegen $n \cdot V = N$

$$\langle \hat{H}_{\text{DP}} \rangle_{\text{mf}} = V \cdot 2\pi (\mu_0 n \tanh x)^2 \quad (690)$$

Die weiteren Überlegungen und Rechnungen verlaufen analog zu dem Verfahren im vorhergehenden Paragraphen. Wir suchen das Minimum der freien Energie und finden als notwendige Bedingung (Selbstkonsistenzbedingung) bei normaler Stellung

$$H_{\text{mf}} = \left[\frac{Jp}{\mu_0} - 4\pi \mu_0 n \right] \tanh(x) \quad (691)$$

Ist dagegen die Platte parallel zum Feld gerichtet, so gilt

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}_{\text{DP}} \rangle_{\text{mf}} &= \frac{1}{2} \mu_0^2 n^2 \tanh^2 x \int_{\text{Querschnitt}} d^2 \rho_i d^2 \rho_j \int_{-\infty}^{+\infty} dz_i dz_j \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j} [(\rho_i - \rho_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{-1/2} \\ &= 0\end{aligned}\quad (692)$$

Somit lautet die Selbstkonsistenzbedingung bei paralleler Stellung

$$H_{\text{mf}} = \frac{Jp}{\mu_0} \tanh x \quad (693)$$

[d.] Die den beiden Spezialfällen entsprechenden Ergebnisse können zusammenfassend interpretiert werden. In beiden Fällen gilt für die Felder im Raum außerhalb der Probe

$$B_a = H_a = b_{\text{ext}} \quad (694)$$

Bei normaler Stellung der Platte gilt wegen der Stetigkeit der Normalkomponente des B -Feldes

$$B_i = B_a = b_{\text{ext}} \quad (695)$$

Wir beziehen uns nun auf die entsprechende Selbstkonsistenzbedingung und erinnern uns, daß für das magnetische Moment M gilt:

$$\frac{M}{V} = \frac{\mu_0 N \tanh x}{V} = \mu_0 n \tanh x \quad (696)$$

Auf der andern Seite verknüpft die Maxwell'sche Theorie die Felder im Inneren der Probe wie folgt mit der Dichte des magnetischen Moments:

$$B_i - H_i = 4\pi M/V \quad (697)$$

Diese Relationen setzen wir in die Selbstkonsistenzgleichung ein, wobei wir auf beiden Seiten b_{ext} addieren. Dann erhalten wir das Resultat

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}} &= H_{\text{mf}} + b_{\text{ext}} \\
 &= \frac{Jp}{\mu_0} \tanh x - (B_i - H_i) + b_{\text{ext}} \\
 &= \frac{Jp}{\mu_0} \tanh \frac{\mu_0 H_{\text{eff}}}{kT} + H_i
 \end{aligned} \tag{698}$$

Bei paralleler Stellung der Platte gilt wegen der Stetigkeit der Tangentialkomponenten des H-Feldes

$$H_i = H_a = b_{\text{ext}} \tag{699}$$

Auch hier addieren wir zu beiden Seiten der Selbstkonsistenzbedingung b_{ext} . Dann folgt

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}} &= H_{\text{mf}} + b_{\text{ext}} \\
 &= \frac{Jp}{\mu_0} \tanh(x) + b_{\text{ext}} \\
 &= \frac{Jp}{\mu_0} \tanh(x) + H_i
 \end{aligned} \tag{700}$$

Die an obigen zwei Beispielen gewonnene Erfahrung belegt folgende Verallgemeinerung: Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Dipolen kann pauschal berücksichtigt werden durch eine Wechselwirkung der Momente mit einem (als vorgegeben gedachten) internen Magnetfeld H_i .