

3. Statistische Physik von Gleichgewichtssystemen

Ziel ist die Ableitung der makroskopischen Eigenschaften von Vielteilchensystemen aus den mikroskopischen Bewegungsgesetzen.

Vielteilchensysteme zeichnen sich gegenüber Einzelteilchen durch neue Qualitäten aus. Dazu gehören vor allem:

- ^{die} Grundgrößen Temperatur und Entropie
- Irreversibilität
- Kollektive Phänomene in Systemen wechselwirkender Teilchen, wie Phasenübergänge, Supraleitung, nichttriviale elementare Anregungen (wie Quasiteilchen mit Ladung $e/3$ im frakt. QHE).

Von besonderem Interesse sind nicht abgeschlossene Systeme, die mit einem Reservoir-System (z.B. Wärmebad) Energie bzw. Teilchen austauschen können.

Konkret werden in der statistischen Physik

- die phänomenologischen Gleichungen (Hauptsätze der TD, Zustandsgleichungen, Maxwellgleichungen in Materie) begründet,
- Gleichgewichtsgrößen (wie Druck, Energie) sowie Struktur (Ordnungsphänomene z.B. in Magneten) und Phasendiagramme berechnet,
- Response-Funktion, Transporteigenschaften, Streuquerschnitte berechnet.

3.1. Klassische Statistik: Phasenraumstatistik

Alle Vielteilchensysteme unterliegen grundsätzlich der Quantenmechanik und damit der Quantenstatistik. Jedoch können viele Systeme in guter Näherung klassisch behandelt werden (insbesondere bei hohen Temperaturen), wie z.B. (klassische) ^{ideale} Gase, Flüssigkeiten. Hier werden zunächst rein klassische Systeme behandelt; später wird der klassische Grenzfall eines q.m. Systems diskutiert.

Ein System von N klassischen Teilchen wird durch $3N$ Ortskoordin. $(q_1, \dots, q_n)$ und $3N$ Impulskoordinaten $(p_1, \dots, p_n)$ beschrieben. Die Hamilton-Funktion $H(q, p)$ beschreibt die Zeitentwicklung im Phasenraum über die Hamiltonsche Gleichungen:

$$\dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}.$$

Bei konservativen Systemen (Hamilton-Fkt zeitunabh.) ist die Energie eine Erhaltungsgröße

$$H(q, p) = E_{\text{kin}}(q, p) + E_{\text{pot}}(q, p) = E = \text{const}$$

Je nach System kann es weitere Erhaltungsgrößen geben, wie Gesamtimpuls oder Gesamt Drehimpuls.

Der dynamische Zustand eines klassischen Systems ist eindeutig durch einen einzigen Punkt im $\wedge$ Phasenraum $q(t), p(t)$ festgelegt.
 $6N$ -dimensionalen

Gibbssches (statistisches) Ensemble:

Wir betrachten ein Ensemble identischer klassischer Systeme.

Ziel ist die Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsdichte $f(q_i, p_i, t)$

im Phasenraum (Gibbs-Verteilung) und von Erwartungswerten

$\langle A \rangle_t$ in Gestalt von Phasenraummitteln. Dabei ist $f(q_i, p_i, t) d^n q d^n p$

die relative Häufigkeit, mit der der Zustand mit Impulsen in

$[p_i; p_i + dp_i]$ und Orten in $[q_i; q_i + dq_i]$ zur Zeit t in dem

betrachteten Ensemble auftritt ($\hat{=}$ Punktdichte im Phasenraum).

$$\text{Norm} \quad \int d^n q \int d^n p f(q, p, t) = \text{const}$$

Phasenraummittel
(Schermittel)
von $A(q, p)$

$$\langle A \rangle(t) = \frac{\int d^n q \int d^n p f(q, p, t) A(q, p)}{\int d^n q \int d^n p f(q, p, t)}$$

Jeder Punkt im Phasenraum durchläuft eine bestimmte Trajektorie

$q(t), p(t)$, die durch die Hamilton-Gleichungen festgelegt ist.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $f(q, p, t)$ verhält sich wie eine inkompressible

Flüssigkeit, d.h. es gilt der lokale Erhaltungssatz

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(\vec{V}f) = 0,$$

wobei

$$\begin{aligned} \vec{V} &= \left(\frac{\partial q_1}{\partial t}, \dots, \frac{\partial q_n}{\partial t}, \frac{\partial p_1}{\partial t}, \dots, \frac{\partial p_n}{\partial t} \right) \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial p_1} H, \dots, \frac{\partial}{\partial p_n} H, -\frac{\partial}{\partial q_1} H, \dots, -\frac{\partial}{\partial q_n} H \right) \end{aligned}$$

die lokale Strömungsgeschwindigkeit im Phasenraum darstellt.

Zum Beweis betrachten wir ein Teilvolumen V_0 im Phasenraum.

Die darin enthaltene Wahrscheinlichkeit ändert sich gemäß

$$-\frac{d}{dt} \int_{V_0} d^n q d^n p f = \oint_{\partial V} d\vec{S} \underbrace{\vec{V}f}_{\substack{\text{Strom-} \\ \text{dichte}}} = \int_V d^n q d^n p \underbrace{\text{div}(\vec{V}f)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Gauß}}} //$$

Es gilt $\operatorname{div} \vec{V} = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = 0$ (Hamilton).

Damit folgt die Liouville-Gleichung:

$$\frac{d}{dt} f(q, p, t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{V} \cdot \operatorname{grad} \right) f = \frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\} = 0$$

Dabei bezeichnet $\{H, f\}$ die Poisson-Klammer, gegeben durch

$$\{H, A\} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial A}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right).$$

$\frac{d}{dt} f = 0$ beschreibt genau die Inkompressibilität, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte ändert sich nicht in Punkten, die sich mit den Trajektorien $q(t), p(t)$ mitbewegen; $f(q, p, t)$ ändert sich dagegen bei festem Ort (partielle Ableitung!).

Für stationäre Zustände, $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, folgt $f(q, p, t) = f(H(q, p))$.

$\langle A \rangle$ eine Größe $A(q, p)$

Neben dem oben definierten Scharmittel $\bar{V}$ kann man für ein System ein Zeitmittel entlang der Phasenraumtrajektorie bilden,

$$\bar{A}^t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(q(t), p(t))$$

In sogenannten ergodischen Systemen kommt das System jedem Punkt im Phasenraum (der mit den Erhaltungsräumen verträglich ist) im Verlauf der Zeit beliebig nahe. Dann folgt die

Ergoden-Hypothese

$$\bar{A}^t = \langle A \rangle \quad [\text{Zeitmittel} = \text{Scharmittel}].$$

3.2. Quantenstatistik : Hilbert - Raum - Statistik

Ein g.m. System wird durch einen Hamilton-Operator $\hat{H}$ beschrieben. Ein Quantensystem ist in einem reinen Zustand, wenn es durch eine einzelne g.m. Wellenfunktion $|\psi\rangle$ (für N Teilchen im Volumen V) beschrieben wird.

(klassisches Analogon: Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum)

Häufig ist man an stationären (Energieeigen)Zuständen interessiert:

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$$

Allgemeine Wellenfkt (Zustandsvektoren) können entwickelt werden in eine vollständige, orthonormierte Basis (z.B. die Eigenzustände von $\hat{H}$):

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle \quad \langle i|i'\rangle = \delta_{ii'}, \quad \sum_i |i\rangle\langle i| = 1$$

Physikalische Observable sind beschrieben durch Operatoren. Ihr g.m. Erwartungswert ist

$$\langle \hat{O} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_{ii'} c_i^* c_{i'} \langle i | \hat{O} | i' \rangle$$

Ein gemischter Zustand (statistischer Zustand) liegt vor, wenn nur die klassischen Wahrscheinlichkeiten W_α dafür, daß das System im Zustand $|\psi_\alpha\rangle$ ist, bekannt sind. Die statistische Wahrscheinlichkeit W_α kann wiederum als Wahrscheinlichkeit dafür interpretiert werden, daß sich aus einem Ensemble N_G identischer Kopien des Systems $N_{G,\alpha}$ im Zustand $|\psi_\alpha\rangle$ befinden,

$$W_\alpha = N_{G,\alpha} / N_G.$$

Eigenschaften: $W_\alpha > 0$, $\sum_\alpha W_\alpha = 1$

Makroskopische Observable sind dann gegeben durch quantenstatistische Mittelwerte

$$\begin{aligned}\langle \hat{O} \rangle &= \sum_\alpha W_\alpha \langle \psi_\alpha | \hat{O} | \psi_\alpha \rangle \\ &= \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}) = \sum_i \langle i | \hat{\rho} \hat{O} | i \rangle\end{aligned}$$

wobei $\hat{\rho}$ der Zustandsoperator ($\hat{=}$ Dichtematrix) ist:

$$\hat{\rho} = \sum_\alpha W_\alpha |\psi_\alpha\rangle \langle \psi_\alpha| = \sum_\alpha W_\alpha \hat{P}_\alpha \quad \leftarrow \text{Projektionsoperator}$$

Beachte: Die $|\psi_\alpha\rangle$ müssen nicht orthogonal sein. Entwickelt man $|\psi_\alpha\rangle$ in eine Orthonormalbasis, $|\psi_\alpha\rangle = \sum_i c_{i\alpha} |i\rangle$, so folgt

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \sum_{i,i'} \left(\sum_\alpha W_\alpha c_{i\alpha} c_{i'\alpha}^* \right) |i\rangle \langle i'| \\ &= \sum_{i,i'} |i\rangle \rho_{ii'} \langle i'|\end{aligned}$$

Eigenschaften von $\hat{\rho}$:

$$\text{Sp} \hat{\rho} = \sum_i \langle i | \hat{\rho} | i \rangle = \sum_{i\alpha} W_\alpha \langle i | \psi_\alpha \rangle \langle \psi_\alpha | i \rangle = 1$$

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$$

$$\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0 \quad \forall |\psi\rangle$$

$\leadsto$ Es existiert ^{immer orthonormale} eine Basis, in der $\hat{\rho}$ diagonal ist,

$$\hat{\rho} = \sum_\mu W_\mu |\mu\rangle \langle \mu|$$

Im allgemeinen gilt $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$. Für $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ liegt ein reiner Zustand vor.

Beachte: Der Begriff des gemischten Zustandes enthält bereits das Konzept der (quantenstatistischen) Gibbschen Gesamtheit!

Neben dem Mittelwert $\langle \hat{O} \rangle$ einer Observablen ist auch ihre Schwankung wichtig:

$$\langle (\hat{O} - \langle \hat{O} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{O}^2 \rangle - \langle \hat{O} \rangle^2 = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}^2) - (\text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}))^2$$

Die Zeitentwicklung des statistischen Operators $\hat{\rho}$ folgt aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle,$$

damit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{H} |\psi\rangle\langle\psi| - |\psi\rangle\langle\psi| \hat{H},$$

$\uparrow$ Matrixel des $\hat{O}$, $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$

es folgt die von-Neumann-Gleichung (auch g.m. Liouville-Gleichung)

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

(Beachte Ähnlichkeit zur klassischen Liouville-Gleichung, wenn man Kommutator durch Poisson-Klammer ersetzt,

$$\frac{1}{i} \{H, \dots\} \longleftrightarrow \frac{1}{\hbar} [\hat{H}, \dots].)$$

Die Bewegungsgleichung für $\hat{\rho}$ kann formal mittels des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t)$ gelöst werden,

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle,$$

der

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

erfüllt. Für einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator $\hat{H}$ gilt

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$$

und

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t/\hbar} = \hat{U} \hat{\rho} \hat{U}^\dagger$$

im Schrödinger-Bild.

Beachte: Wie in der Quantenmechanik üblich, kann die Zeitentwicklung auch im Heisenberg-Bild beschrieben werden. Dann folgen die Operatoren von Observablen der Bewegungsgleichung

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

die für zeitunabh. $\hat{H}$ und $\hat{O}_S$ gelöst wird durch

$$\hat{O}_H(t) = U^\dagger(t) \hat{O}_S U(t).$$

Im Heisenberg-Bild ist $\hat{p}$ zeitunabhängig, $\hat{p}_H = \hat{p}(0)$, und es gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle(t) &= \text{Sp}(\hat{p}_H \hat{O}_H(t)) = \text{Sp}(\hat{p} U^\dagger(t) \hat{O}_S U(t)) \\ &= \text{Sp}(\hat{p}_S(t) \hat{O}_S) = \text{Sp}(U(t) \hat{p} U^\dagger(t) \hat{O}_S) \end{aligned}$$

Für stationäre Zustände gilt (im Schrödinger-Bild):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{p} = [\hat{H}, \hat{p}] = 0.$$

Der klassische Grenzfall stellt die Korrespondenz zwischen $\hat{p}(t)$ und $f(q, p, t)$ her, er läßt sich formal als $\lim_{\hbar \rightarrow 0}$ auffassen. Wir benutzen Orts- und Impulseigenzustände für ein einzelnes Teilchen in einem System mit periodischen Randbedingungen. Für Systemvolumen L^3 sind die erlaubten Impulse $\frac{2\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z)$. Die Spurbildung kann dann geschrieben werden als

$$\text{Sp}(\dots) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \langle p | \dots | p \rangle \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^{-3} \int d^3p \langle p | \dots | p \rangle$$

Die Ortseigenzustände bilden eine vollständige Basis:

$$1 = \frac{1}{L^3} \int d^3q |q\rangle \langle q|$$

Eine Observable $\hat{O}$ kann durch Orts- und Impulsoperatoren ausgedrückt werden, $\hat{O}(\hat{q}, \hat{p})$; analog $\hat{g}(\hat{q}, \hat{p})$. Eine neue Größe $\hat{O}_{pq}$ können wir durch Umrorden der Impulsop. nach links, der Ortsop. nach rechts definieren;

$$\hat{O}_{pq} = \hat{O} (1 + \mathcal{O}(\hbar)),$$

da alle Korrekturen von der Vertauschungsrelation $[\hat{p}, \hat{q}] = -i\hbar$ kommen.

Für $\hat{g}$ wählen wir analog $\hat{g}_{qp}$. Es folgt

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \text{Sp} (\hat{g} \hat{O}) = \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar} \langle p | \hat{O} | q \rangle \langle q | \hat{g} | p \rangle \\ &\stackrel{\hbar \rightarrow 0}{=} \int \frac{dq dp}{2\pi\hbar} O(q, p) g(q, p), \end{aligned}$$

wobei die Funktion $O(q, p)$ dadurch entsteht, daß in $\hat{O}(q, p)$ die Operatoren durch ihre Eigenwerte ersetzt werden, also

$$\langle p | \hat{O}_{pq} | q \rangle = O(q, p).$$

Die Zustandsfunktion $\frac{g(q, p)}{2\pi\hbar} \equiv f(q, p)$ bedeutet also eine Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum.

Für N Teilchen gilt analog

$$\langle \hat{O} \rangle \stackrel{\hbar \rightarrow 0}{=} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} O(q_i, p_i) g(q_i, p_i),$$

wobei der Faktor $N!$ bei unterscheidbaren Teilchen auftritt.

Aus dieser Beziehung folgt auch die Dichte der (klassischen) Zustände im Phasenraum: $(N! (2\pi\hbar)^{3N})^{-1}$

Im folgenden werden wir die Statistik für g.m. Systeme formulieren; die klassischen Ausdrücke folgen durch die Ersetzungen

$$\sum_n \rightarrow \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \equiv \int d\Omega, \quad \hat{g} \rightarrow g(q, p).$$

3.3. Entropie

Entropie spielt eine zentrale Rolle in der Thermodynamik, ist jedoch in der mikroskopischen Physik nicht definiert.

Entropie läßt sich nicht als Erwartungswert eines Operators berechnen, d.h. ist nicht eine Eigenschaft der Dynamik des Systems, sondern muß eine Eigenschaft der Wahrscheinlichkeitsverteilung W_α (d.h. der Dichtematrix $\hat{\rho}$) sein.

Postulat:

Als Entropie eines quantenstatistischen Systems mit der Dichtematrix $\hat{\rho}$ wird definiert

$$S = -k \operatorname{Sp} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \geq 0$$

von-Neumann-
Entropie

S wird maximal für die Dichtematrix $\hat{\rho}^{\text{th}}$, die den tot.

Gleichgewichtszustand unter den gegebenen Nebenbedingungen beschreibt;

S ist dann gleich der thermodynamischen Entropie.

k ist die Boltzmannkonstante,

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}.$$

Eigenschaften:

- S ist invariant gegenüber Basistransformationen.

In Diagonalebasis von $\hat{\rho}$ gilt

$$S = -k \sum_{\mu} W_{\mu} \ln W_{\mu}.$$

- S ist zeitlich konstant, wenn $\hat{\rho}(t)$ der (reversiblen!)

von-Neumann-Gleichung genügt.

- In einem reinen Zustand gilt wegen $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$: $S = 0$.

- S ist additiv: Für zwei unabh. Teilsysteme A und B gilt

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \hat{\rho}_A \hat{\rho}_B \quad \leadsto \quad S = -k \sum_{\mu_A} \sum_{\mu_B} W_{\mu_A}^{(A)} W_{\mu_B}^{(B)} (\ln W_{\mu_A}^{(A)} + \ln W_{\mu_B}^{(B)}) \\ &= S_A + S_B. \end{aligned}$$

Interessanterweise kann die durch

$$S = -k \sum_{\mu} W_{\mu} \ln W_{\mu}$$

definierte Entropie einer Wahrscheinlichkeitsverteilung W_{μ} als Maß für die Unbestimmtheit aufgefaßt werden:

- $S \geq 0$ da $0 \leq W_{\mu} \leq 1$
- $S = 0$ falls $W_{\mu} = \delta_{\mu, \mu_0}$ (völlige Bestimmtheit)
- $S \rightarrow \max$ völlige Unbestimmtheit.

Für $\mu = 1, \dots, \Gamma$ ist dies realisiert für $W_{\mu} = \frac{1}{\Gamma}$ (gleichverteilung),
und es gilt $S = k \ln \Gamma$ (Beweis zu Hause ^{Aufg. 13})

- S symmetrisch in den W_{μ} , $S(\dots, W_i, \dots, W_j, \dots) = S(\dots, W_j, \dots, W_i, \dots)$.

Die Formel $S = -k \sum p_i \ln p_i$ geht in klassischem

Grenzfall in $S = -k \int d^N q d^N p f(q, p) \ln f(q, p)$ über (Gibbs).

3.4. Mikrozustände und Makrozustände

Für ein Vielteilchensystem werden Mikro- und Makro-zustände unterschieden:

Makrozustand spezifiziert durch Angabe makroskopischer Variablen
(z.B. U, N, V)

Mikrozustand spezifiziert durch Angabe aller mikroskopischen Freiheitsgrade.

Zu einem Makrozustand gehören i.a. viele Mikrozustände.

Bsp Paramagnet aus N ortfesten Spins $\frac{1}{2}$ ($\sigma = \pm 1$)
auf Plätzen $1, \dots, N$. Gesamtmoment $M = \mu \sum_i \sigma_i$

Beliebige Anordnung der spins $\hat{=}$ Mikrozustand $\{\sigma_i\}$
(2^N verschiedene)

Zustand mit gegebenem Moment $M \hat{=}$ Makrozustand
($n \times \uparrow : \binom{N}{n}$ verschiedene Mik.zust.)

3.5. Mikrokkanonische Gesamtheit

Die (Gibbsche) Gesamtheit abgeschlossener Systeme wird als mikrokkanonisch bezeichnet. Jedes System der Gesamtheit ist gekennzeichnet durch Energieerhaltung, $E = \text{const}$, sowie $V = \text{const}$, $N = \text{const}$.

Es folgt, daß alle Wahrscheinlichkeiten W_n aus $\hat{\rho} = \sum W_n |n\rangle \langle n|$ mit $E_n \neq E$ verschwinden. Aus dem Prinzip der maximalen Entropie

folgt

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega(E)} \Delta(\hat{H} - E), \quad \Delta(E_n - E) = \begin{cases} 1 & E_n = E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

mit

$$\Omega(E) = \text{Sp}(\Delta(\hat{H} - E)) = \text{Zahl der Zustände mit Energie } E$$

$$S(E) = k \ln \Omega(E) \quad (\text{Boltzmann})$$

($\rightarrow$ Potential $S(E, V, N)$)

Zum Beweis benutzen wir wieder eine Basis von Eigenzuständen von $\hat{H}$ und suchen das Maximum von S unter Nebenbedingungen: (5.15)

$$S_H(W_i, \lambda) = S + \lambda \left[\left(\sum_{E_i=E} W_i \right) - 1 \right] = \sum_{E_i=E} \left(\lambda W_i - k W_i \ln W_i \right) - \lambda$$

$$\frac{\partial}{\partial W_i} = 0 \quad \leadsto \quad -k \ln W_i - k + \lambda = 0 \quad \leadsto \quad W_i = \text{const} \quad \rightarrow \text{max}$$

Im klassischen Fall betrachtet man ein infinitesimales Energieintervall $E < H(q, p) < E + \delta E$. $\hat{=}$ Hypersphäre im Phasenraum. Die Anzahl der Zustände in diesem Intervall ist $\Sigma(E) \cdot \delta E = \delta E \cdot \frac{d}{dE} \underbrace{\int d\Gamma \Theta(E - H(q, p))}_{\substack{\text{Anzahl der Zustände} \\ \text{mit } H \leq E}}$.

Die klassische Zustandsfkt ist formal gegeben durch:

$$f(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(E) \delta E} & E < H(q, p) < E + \delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

und Mittelwerte sind zu berechnen als:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{E < H(q, p) < E + \delta E} d\Gamma A(q, p)$$

3.6. Kanonische Gesamtheit

Die (Gibbssche) Gesamtheit aller Systeme, die an ein Wärmebad fester Temperatur T gekoppelt sind, heißt kanonische Gesamtheit. Das Wärmebad bestimmt den Mittelwert der Energie, $\langle E \rangle = U = \text{const.}$, außerdem ist $V = \text{const.}$ und $N = \text{const.}$

Das Maximum der Entropie ist jetzt zu suchen unter den

Nebenbedingungen $\sum_{i \in F \text{ von } \hat{H}} W_i = 1$, $\sum_i W_i E_i = U$.

$$S_k(U, V, \lambda, \beta) = -k \sum_i (W_i \ln W_i + \lambda W_i + \beta W_i E_i) + k\lambda + k\beta U$$

$$\frac{\partial S_k}{\partial W_i} = 0 \leadsto -k \ln W_i - k - k\lambda - k\beta E_i = 0$$

$$\leadsto W_i = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta E_i}, \quad \text{mit der}$$

kanonischen
Zustandssumme

$$Z_k = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Weiter folgt $U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z_k} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = U(\beta, V) \quad (*)$

$$\begin{aligned} \text{und} \quad S(U, V) &= -k \sum_i W_i \ln W_i = \frac{k}{Z_k} \sum_i e^{-\beta E_i} (\beta E_i + \ln Z_k) \\ &= k\beta U + k \ln Z_k(\beta, V) \quad (**)$$

$$\leadsto \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = k\beta + kU \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V + k \frac{\partial \ln Z_k}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_V$$

Aus (*) folgt $U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k$.

Mit der td. Beziehung $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$ folgt schließlich

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Außerdem folgt für die freie Energie $F = U - TS$:

$$F = -kT \ln Z_k \quad (\text{aus } **)$$

Die Bestimmung des Extremums von S lässt sich auch basis unabhängig formulieren. Nebenbedingungen sind

$$S_P \hat{p} = 1, \quad S_P (\hat{p} \hat{H}) = U$$

$$S_k(\{\hat{p}\}, \lambda, \beta) = -k S_P \hat{p} \ln \hat{p} - \lambda (k S_P \hat{p} - 1) - \beta (k S_P \hat{p} \hat{H} - U) \rightarrow \max$$

Jetzt $\hat{p} = \hat{p}_k + \delta \hat{p}$, Einsetzen und Entwickeln.

$$\begin{aligned} \text{Dazu } S_P (\hat{p}_k \ln (\hat{p}_k + \delta \hat{p})) &= S_P (\hat{p}_k (\ln \hat{p}_k + \ln (1 + \hat{p}_k^{-1} \delta \hat{p}))) \\ &= S_P (\hat{p}_k \ln \hat{p}_k) + S_P \delta \hat{p} + \sigma(\delta \hat{p}^2) \end{aligned}$$

Variation

$$\delta S_k = S_k(\{\hat{p}\}) - S_k(\{\hat{p}_k\}) = S_P \left([-k (\ln \hat{p}_k + 1) - \lambda k - \beta k \hat{H}] \delta \hat{p} \right) \stackrel{!}{=} 0$$

$$\leadsto \ln \hat{p}_k + 1 + \lambda + \beta \hat{H} = 0$$

Damit allgemein

$$\hat{p}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\hat{H}/kT}$$

$$Z_k = S_P e^{-\hat{H}/kT}$$

(Normierung für $S_P \hat{p} = 1$)

Potential

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z_k$$

$$(Z_k = e^{-F/kT})$$

Alternative Herleitung von $\hat{p}_k$

Wir betrachten ein Gesamtsystem aus dem interessierenden System S und einem (größeren) Wärmekontakt B mit der Temperatur T .

Es wird Energie zwischen S und B ausgetauscht, das Gesamtsystem ist abgeschlossen, folglich

$$E = E_S + E_B = \text{const}, \quad E_S \ll E_B.$$

Gesucht wird nun die Wahrscheinlichkeit W_j das Bad B in einem Zustand mit der Energie $E - E_j$ (also das System im Zustand j mit Energie E_j) zu finden. Die Anzahl der entsprechenden Bad-Zustände ist $\Omega_B(E - E_j)$. Entwickeln:

$\Omega(E)$ wächst
sehr stark
→ $\ln \Omega$
entwickeln

$$\ln \Omega_B(E - E_j) = \ln \Omega_B(E) - \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_B(E) \right) E_j$$

Es ist $\frac{\partial}{\partial E} (k \ln \Omega_{B+S}(E))_{V,N} = \left(\frac{\partial S_{B+S}}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$. Da das Bad groß ist, folgt $\ln \Omega_{B+S} \approx \ln \Omega_B$. Damit gilt

$$\Omega_B(E - E_j) \propto W_j = C e^{-E_j/kT}$$

und aufgrund der Normierung $C^{-1} = Z_k = \sum_j e^{-E_j/kT}$.

Anschluss an die Thermodynamik

1) Reversible Zustandsänderung $T \rightarrow T + dT$

Änderung der (inneren) Energie $d\langle E \rangle = dU = S_p(\hat{H} d\hat{g}^\dagger)$

Änderung der Entropie $dS = -k S_p((\ln \hat{g}^\dagger + 1) d\hat{g}^\dagger)$
 $\approx -k S_p((- \hat{H}/kT - (\ln Z_k + 1)) d\hat{g}^\dagger)$

Aus der Normierung folgt $S_p d\hat{g}^\dagger = 0$,

also

$$dS = \frac{1}{T} S_p(\hat{H} d\hat{g}^\dagger),$$

dies ist konsistent mit der td. Relation

$$dU = T dS,$$

wenn man U mit der inneren Energie, S mit der Entropie und T mit der absoluten Temperatur identifiziert.

2) Ableitung d. Funktionen:

$$F(T, V, N) = -kT \ln z_k(T, V, N)$$

$$U(T, V, N) = -\partial/\partial\beta \ln z_k = kT^2 \partial/\partial T \ln z_k$$

$$S(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = k \ln z_k + kT \frac{\partial}{\partial T} \ln z_k$$

$$P(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln z_k \quad (\text{Druck})$$

(Die Volumenabhängigkeit in z_k kommt von der Volumenabh. der Energie eigenwerte des Systems, siehe später.)

$$\mu(T, V, N) = +\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln z_k \quad (\text{chem. Pot.})$$

$$G(T, V, N) = +F + PV = H - TS \quad (\text{freie Enthalpie})$$

$$= -kT \ln z_k + kTV \frac{\partial}{\partial V} \ln z_k$$

Weiter folgt für die Wärmekapazität:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_k \right)$$

$$\stackrel{U = \sum \epsilon_i g_i}{=} \frac{\partial}{\partial T} \sum_p \left(\hat{H} e^{-\hat{H}/kT} / z_k \right) = \frac{1}{kT^2} \sum_p \left(\hat{H}^2 - \hat{H} \sum_p \left(\hat{H} \right) e^{-\hat{H}/kT} / z_k \right)$$

$$= \frac{1}{kT^2} \left\langle (E - \langle E \rangle)^2 \right\rangle \geq 0 \quad (!)$$

3) Äußere Kräfte, d.h. z.B. mechanische Kopplung, führen zu

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} + d\hat{H} = H + \frac{\partial \hat{H}}{\partial a} da$$

wobei a ein äußerer Parameter wie Volumen, Magnetfeld etc. ist. Es folgt:

$$dS = -k \operatorname{Sp} \left((L\hat{p} + 1) d\hat{p} \right) = \frac{1}{T} \operatorname{Sp} \left(\hat{H} d\hat{p} \right)$$

$$dU = \operatorname{Sp} \left(\hat{H} d\hat{p} \right) + \operatorname{Sp} \left(\hat{p} d\hat{H} \right) \\ = T dS + \operatorname{Sp} \left(\hat{p} \frac{\partial \hat{H}}{\partial a} \right) da$$

z.B. Volumenänderung

$$dU = T dS - P dV \quad \text{mit} \quad P = - \operatorname{Sp} \left(\hat{p} \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \right)$$

Interpretation:

Gefäßwand durch Potential V_w : $\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^N \hat{V}_w(\vec{r}_i)$,

wobei $\vec{r}_i$ die Teilchenkoordinaten sind. Infinitesimale Verschiebung der Wand

$$\vec{R} \rightarrow \vec{R} + d\vec{x} :$$

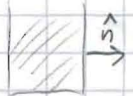
$$d\hat{H} = \sum_i \left(\vec{\nabla}_{\vec{R}} \hat{V}_w \right) d\vec{x} = - \sum_i \left(\hat{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \hat{V}_w \right) d\vec{x} \quad *$$

hier ist $(-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \hat{V}_w)$ der Operator der auf Teilchen i wirkenden Kraft.

Der auf die Wand ausgeübte Druck = Kraft / Fläche ist

$$P = + \operatorname{Sp} \left(\hat{p} \frac{1}{F} \sum_i \hat{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \hat{V}_w \right) \\ = - \operatorname{Sp} \left(\hat{p} \frac{1}{F} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \right) ,$$

wobei F die Wandfläche mit Normalenvektor $\hat{n}$ ist.



$$* \quad \hat{V}_w \text{ ist } \hat{V}_w(\vec{r}_i, \vec{R}) \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \hat{V}_w}{\partial \vec{r}_i} = - \frac{\partial \hat{V}_w}{\partial \vec{R}} \quad , \quad \text{da}$$

V_w durch Abstand $\vec{r}_i$ — Wand gegeben ist.

3.7. Großkanonische Gesamtheit

Die (Gibbssche) Gesamtheit aller Systeme, die sowohl an ein Wärme- als auch an ein Teilchenbad gekoppelt sind, wird als großkanonisch bezeichnet. Das Wärmebad bestimmt wiederum T und damit $U = \langle E \rangle$; das Teilchenbad bestimmt das chemische Potential μ und damit die mittlere (!) Teilchenzahl $\langle N \rangle$; außerdem ist $V = \text{const.}$

Das großkanonische Ensemble ist also zuständig für Systeme mit variabler Teilchenzahl. Falls die betrachteten Teilchen nicht stabil sind (Photonen, Phononen, ...), ist die Teilchenzahl N sogar in abgeschlossenen Systemen nicht erhalten; dann gilt ^{formal} $\mu = 0$.

Wir bestimmen wiederum das Maximum der Entropie unter den Nebenbedingungen

$$S_P \hat{\rho} = 1; \quad S_P (\hat{\rho} \hat{H}) = \langle E \rangle = U; \quad S_P (\hat{\rho} \hat{N}) = \langle N \rangle = N,$$

d.h.

$$S_G(\{\hat{\rho}\}, \lambda, \beta, \xi) = -k S_P \hat{\rho} \ln \hat{\rho} - \lambda k (S_P \hat{\rho} - 1) - \beta k (S_P \hat{\rho} \hat{H} - U) - \xi k (S_P \hat{\rho} \hat{N} - N)$$

Es folgt:

$$\hat{\rho}_G = \frac{1}{Z_G} e^{-(\hat{H} - \mu \hat{N})/kT}$$

$$\text{mit } \mu = -\xi/\beta \\ \text{bzw. } \xi = -\mu/kT$$

$$Z_G = S_P e^{-(\hat{H} - \mu \hat{N})/kT}$$

Potential: $\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G$

$$(Z_G = e^{-\Omega/kT})$$

Der Zusammenhang mit der kanonischen Zustandssumme ist

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_k^{(N)} e^{+\mu N/kT},$$

$e^{\mu/kT}$ wird auch als Fugazität bezeichnet.

Ausgangspunkt an die Thermodynamik

- 1) Reversible Zustandsänderung $T \rightarrow T + dT$, $\mu \rightarrow \mu + d\mu$,
wobei die Dynamik ($\hat{H}$) unverändert bleibt.

$$dU = \text{Sp}(\hat{H} d\hat{\rho})$$

$$dN = \text{Sp}(\hat{N} d\hat{\rho})$$

$$dS = -k \text{Sp}(\ln \hat{\rho} d\hat{\rho}) = k \text{Sp} \left(\left(\frac{\hat{H}}{kT} - \frac{\mu \hat{N}}{kT} \right) d\hat{\rho} \right)$$

also folgt

$$dU = T dS + \mu dN$$

und damit die Identifizierung von μ mit dem chemischen Potential.

- 2) Ableitung td. Funktionen

td. Fund. Gr.

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G = U - TS - \mu N \quad (= -PV)$$

$$U(T, V, \mu) = kT \left(T \frac{\partial}{\partial T} + \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \ln Z_G$$

$$S(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = k \ln Z_G + kT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_G$$

$$P(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G \quad (= - \frac{\Omega}{V})$$

$$N(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G$$

Für die Kompressibilität gilt:

$$\begin{aligned} \frac{N^2}{V} \chi_T &\stackrel{\text{Kap. 1}}{=} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T, V} \\ &= \frac{1}{kT} \langle (\hat{N} - \langle \hat{N} \rangle)^2 \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

Damit gilt für Energie- und Teilchenzahl fluktuationen:

$$(\Delta E)^2 = \langle (\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle)^2 \rangle = kT^2 C_V$$

$$(\Delta N)^2 = \langle (\hat{N} - \langle \hat{N} \rangle)^2 \rangle = kT \frac{N^2}{V} \chi_T$$

$$\text{Es folgt } \frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad \frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

d.h. die relativen Fluktuationen verschwinden im td. Limit $N \rightarrow \infty$.

$\Rightarrow$ Die verschiedenen td. Ensembles sind für große N äquivalent.

(b.w.)

3.8. Dritter Hauptsatz

Wir können nun die Entropie im Grenzfall $T \rightarrow 0$ diskutieren.

Z.B. gilt in kanonischer Ensemble

$$S(T, V, N) = -k \sum p_i \ln p_i$$

$T \rightarrow 0$ bedeutet $\beta \rightarrow \infty$, damit sind die Matrixelemente von $\hat{p}$ gleich 0 für alle Zustände, die um eine endliche Energie ΔE über dem Grundzustand liegen; für den Grundzustand gilt $\langle 0 | \hat{p} | 0 \rangle = 1/G$, wobei G die Entartung des Grundzustandes ist. Folglich:

$$\underline{S(T \rightarrow 0, V, N) = k \ln G}$$

Ohne Entartung ist $G=1$, damit $S \rightarrow 0$. Bei endlicher Entartung $G \ll N$ gilt $S/N = (k \ln G)/N \rightarrow 0$.

Bei einem kontinuierlichen Spektrum ist S/N nicht notwendig Null (!).

In diesem Fall kann es sein, daß die Grenzwerte $T \rightarrow 0$ und $N \rightarrow \infty$ nicht vertauschen, da $\Delta E \rightarrow 0$ für $N \rightarrow \infty$.

($T \rightarrow 0$ im Sinne des dritten Hauptsatzes bedeutet also $kT \ll \Delta E$.)

3.9. Thermodynamische Stabilität

Die gefundenen Gleichgewichtszustände sind global stabil, d.h. sie führen zu einem absoluten Maximum der Entropie (unter gegebenen Nebenbedingungen). Betrachten wir z.B. einen beliebigen (!) Zustand mit $\langle \hat{H} \rangle = U$ und der Dichtematrix $\hat{\rho}$, so gilt:

$$\begin{aligned} S[\hat{\rho}] - S[\hat{\rho}_k] &= -k \operatorname{Sp} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} + k \operatorname{Sp} \hat{\rho}_k \ln \hat{\rho}_k \\ &= k \operatorname{Sp} \hat{\rho} (\ln \hat{\rho}_k - \ln \hat{\rho}) + k \operatorname{Sp} ((\hat{\rho}_k - \hat{\rho}) \ln \hat{\rho}_k) \\ &\quad \underbrace{- \hat{H}/kT - \ln Z_k}_{=0} \end{aligned}$$

In der Diagonalebasis von $\hat{\rho}$ (!) gilt:

$$\text{wobei } \operatorname{Sp} \hat{\rho} \hat{H} = \operatorname{Sp} \hat{\rho}_k \hat{H} = U$$

$$\begin{aligned} S[\hat{\rho}] - S[\hat{\rho}_k] &= k \sum_{\mu} \langle \mu | \hat{\rho} (\ln \hat{\rho}_k - \ln \hat{\rho}) | \mu \rangle \\ &= k \sum_{\mu} W_{\mu} \langle \mu | \ln \frac{\hat{\rho}_k}{W_{\mu}} | \mu \rangle \quad \ln x \leq x-1 \\ &\leq k \sum_{\mu} W_{\mu} \langle \mu | \frac{\hat{\rho}_k}{W_{\mu}} - 1 | \mu \rangle = 0 \end{aligned}$$