# Statistische Thermodynamik

R. Werner
SS 1991


| | | |
|---|---|---|
| 0. | *Die Statistische Mechanik im Aufbau der Physik* | 2 |
| I. | *Thermostatik* | 3 |
| I.1. | Streben ins Gleichgewicht, Zustandsraum | 3 |
| I.2. | Differentialformen | 3 |
| I.3. | 1. Hauptsatz; Adiabatische Arbeitsprozesse | 5 |
| I.4. | Wärmekontakt, 0. Hauptsatz | 5 |
| I.5. | 2. Hauptsatz; Empirische Entropie | 6 |
| I.6. | Carnot-Prozesse | 6 |
| I.7. | Absolute Temperatur und Entropie | 7 |
| I.8. | Gleichgewichtsbedingungen | 10 |
| I.9. | Konvexität extensiver Zustandsfunktionen | 11 |
| I.10. | Konvexe Funktionen und Legendre-Transformation | 13 |
| I.11. | Thermodynamische Potentiale | 16 |
| I.12. | Phasenübergänge | 19 |
| II. | *Klassische Statistische Mechanik* | 20 |
| II.1. | Klassische Mechanik | 20 |
| II.2. | Wahrscheinlichkeit | 22 |
| II.3. | Mikrokanonische Gesamtheit | 25 |
| II.4. | Kanonische Gesamtheit | 28 |
| II.5. | Thermodynamische Funktionen | 31 |
| II.6. | Variationsprinzip | 33 |
| II.7. | Gleichverteilungssatz | 35 |
| II.8. | Dichteentwicklung | 37 |
| III. | *Quanten-Statistische Mechanik* | 41 |
| III.1. | Quantenmechanik | 41 |
| III.2. | Kanonische Gesamtheit aus dynamischer Stabilität | 46 |
| III.3. | Variationsprinzip | 50 |
| III.4. | 3. Hauptsatz | 53 |
| III.5. | Oszillatoren | 55 |
| III.6. | Fermionen und Bosonen | 63 |
| III.7. | Quasifreie Zustandssumme und Fockraum | 68 |
| III.8. | Großkanonische Gesamtheit | 73 |
| III.9. | Ideale Quantengase | 75 |
| III.10. | Quasifreies Variationsprinzip | 79 |
| III.11. | Mean-Field Spinsysteme | 83 |
| | *Hinweise* | 92 |
| | *Literatur* | 95 |

# 0. Die Statistische Mechanik im Aufbau der Physik

Die typische Aufgabe der Statistischen Mechanik ist von folgender Art:

**Aufgabe 0** (100 Punkte)
Gegeben eine Molekülsorte: $H_2O$. Zeigen Sie: Bei Normalbedingungen ergibt eine große Ansammlung solcher Moleküle eine (fast inkompressible) Flüssigkeit. Berechnen Sie: Wärmeleitfähigkeit, Zähigkeit, Ausdehnungskoeffizient und Dielektrizitätskonstante.

Diese Aufgabe ist sinnvoll gestellt, in dem Sinne daß die physikalische Intuition uns sagt, daß die Ausgangsdaten (die chemische Zusammensetzung) ausreichen sollten, um die Eigenschaften der Substanz zu bestimmen. Bei näherem Hinsehen ist es nicht mehr so klar, wie man an diese Aufgabe herangehen sollte. Etwas genauer also:

Wir betrachten die einzelnen Moleküle als gut beschrieben durch die Quantenmechanik. Die Quantenmechanik beschreibt auch die Zusammensetzung mehrerer Teilchen. Auf ca. $10^{25}$ Teilchen angewendet erhält man die sogenannte *mikroskopische Beschreibung* des Systems. Anstatt der Quantenmechanik verwendet man der Einfachheit halber manchmal auch die Klassische Mechanik (ebenfalls in ihrer Vielteilchen-Version) als mikroskopische Beschreibung. Das Grundproblem der Statistischen Mechanik ist, daß einige in der Aufgabenstellung verwendete Größen (Temperatur, Materialkonstanten) sich in der Vielteilchen-Quantenmechanik überhaupt nicht formulieren lassen. (Was etwa ist die Zähigkeit eines Systems aus 7 Molekülen?) Um also unsere Aufgabe überhaupt zu formulieren, müssen wir einen Beschreibungsrahmen voraussetzen, in dem solche Größen sinnvoll definierbar sind, also eine *makroskopische Beschreibung* des Systems. Das Theoriengeflecht, das man hierzu verwendet, schließt Hydrodynamik, Elastomechanik, allgemeiner die Kontinuumsmechanik, Kinetische Gastheorie mit ein und wird hier kurz Thermodynamik genannt. Materialeigenschaften, speziell "Materialkonstanten" können in der Thermodynamik (in weiten Grenzen) frei vorgegeben werden. In der Praxis werden sie meist vorab experimentell bestimmt. (Um dies zu betonen spricht man auch von der *phänomenologischen* Thermodynamik). Jedenfalls sind sie aus der makroskopischen Beschreibung nicht *erklärbar*. Genau diese Erklärung ist die Aufgabe der Statistischen Mechanik.

Obwohl durch die Statistische Mechanik die Thermodynamik auf die Vielteilchen-Quantenmechanik zurückgeführt wird, wird die Thermodynamik damit nicht überflüssig. Zum einen natürlich, weil es idiotisch wäre, ein Problem etwa der Strömungsmechanik direkt als ein System aus $10^{30}$ gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen zu behandeln. Zum anderen ist die Statistische Mechanik bis heute nicht in der Lage, die Grundeigenschaften der Thermodynamik (speziell die Irreversibilität) aus der Vielteilchen-Quantenmechanik zu beweisen, oder die nötigen Zusatzannahmen zu klären. Dies gilt vor allem für die Thermodynamik irreversibler Prozesse, weniger für die Thermostatik, die Theorie der Gleichgewichtszustände, mit der wir uns in dieser Vorlesung fast ausschließlich befassen werden.

# I. Thermostatik

## I.1. Streben ins Gleichgewicht, Zustandsraum

Die Thermostatik geht von folgender Beobachtung aus: Überläßt man ein makroskopisches System sich selbst, so erreicht es einen zeitunabhängigen Endzustand, den sogenannten Gleichgewichtszustand. Die Thermostatik ist die Theorie dieser Zustände. Jedem thermostatischen System ordnen wir die Menge $\mathcal{Z}$ seiner Gleichgewichtszustände, den *Zustandsraum* zu. Im Gegensatz zu den Nicht-Gleichgewichtszuständen, zu deren Charakterisierung fast immer unendlich viele Parameter erforderlich sind, genügen meist wenige, jedenfalls endlich viele physikalische Größen, um einen Gleichgewichtszustand $z \in \mathcal{Z}$ festzulegen. $\mathcal{Z}$ ist also endlich dimensional. Die zweckmäßigste Auswahl der Größen zur Charakterisierung von $z$ (des Koordinatensystems in $\mathcal{Z}$) richtet sich nach dem bearbeiteten Problem. Für einfache Gase reichen zwei Parameter, z.B. $(p, V), (T, p), (T, S)$. Relationen zwischen diesen Größen heißen *Zustandsgleichungen.*

Wir unterscheiden *extensive Größen* und *intensive Größen*: Die extensiven (z.B. Volumen, Teilchenzahl, innere Energie, Entropie) verändern sich proportional zur Systemgröße, die intensiven (z.B. Temperatur, Druck, Dichte) verändern sich bei Systemverdopplung nicht.

Eine besondere Rolle in der Theorie spielen die sogenannten äußeren Parameter, oder *Kontrollparameter.* Dies sind die Größen, die der Experimentator nach seinem freien Willen von außen am System einstellen kann. Die übrigen Parameter stellen sich dann spontan durch Streben ins Gleichgewicht ein. Oft reicht neben den Kontrollparametern ein einziger weiterer Parameter um den Zustand festzulegen. Wir sprechen dann von einem *einfachen System.*

Verändert man die Kontrollparameter genügend langsam, läßt dem System also genügend Zeit immer wieder (fast) einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, spricht man von einem *quasi-statischen Prozeß.* Was "genügend langsam" ist, entscheidet die Praxis. Die auf der Vorstellung von quasi-statischen Prozessen basierende Theorie war jedenfalls noch gut genug zur Konstruktion von Dampfmaschinen.

## I.2. Differentialformen

Differentialformen sind ein nützliches mathematisches Hilfsmittel, um sich von einer speziellen Koordinatenwahl im Zustandsraum freizumachen. In der Mathematik sind die hier besprochenen Objekte als "1-Formen" bekannt, Physiker sagen gelegentlich "Pfaffsche Form". Eine Differentialform ist ein Ausdruck der Form

$$\delta F = \sum_{i=1}^{k} F_i dG_i \quad ,$$

wobei die $F_i, G_i : \mathcal{Z} \to \mathbb{R}$ differenzierbare Funktionen auf dem Zustandsraum sind. Man faßt dies am besten als den Integranden eines Wegintegrals auf: Wenn $\mathcal{C}$ eine parametrisierte (stückweise differenzierbare) Kurve ist, also $z : I \subset \mathbb{R} \to \mathcal{Z}$, dann definieren wir

$$\int_{\mathcal{C}} \delta F = \int_{\mathcal{C}} \sum_{i=1}^{k} F_i dG_i = \int_I dt \sum_{i=1}^{k} F_i(z(t)) \ \tfrac{d}{dt} G_i(z(t)) \quad . \tag{I.2.1}$$

Wie man mit der Kettenregel sieht, ist dies von der Parametrisierung der Kurve unabhängig. Für eine Funktion $G$ heißt die Differentialform $dG$ der *Gradient* von $G$. Es gilt dann $\int_{\mathcal{C}} dG = G(\text{Ende}) - G(\text{Anf})$. Insbesondere ist das Integral vom Weg unabhängig. Differentialformen mit dieser Eigenschaft heißen auch "exakt" oder "totale Differentiale".

Wenn $\mathcal{Z}$ $n$-dimensional ist, und $x_1, \ldots x_n : \mathcal{Z} \to \mathbb{R}$ ein Koordinatensystem bilden, dann sind die Funktionen $F_i$ in der Zerlegung $\delta F = \sum_{i=1}^{n} F_i dx_i$ eindeutig bestimmt. Im Fall von Gradienten ist

$$dG = \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right) dx_i \quad . \tag{I.2.2}$$

Man beachte, daß eine partielle Ableitung wie $\left( \frac{\partial G}{\partial x_1} \right)$ nicht nur von den beiden Funktionen $G, x_1 : \mathcal{Z} \to \mathbb{R}$ abhängt, sondern von dem ganzen Koordinatensystem $x_1, \ldots x_n$. Um dies zu verdeutlichen, führt man oft die konstant gehaltenen übrigen Koordinaten als Index an, also

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_1} \right) \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial x_1} \right)_{x_2, \ldots x_n} \quad . \tag{I.2.3}$$

Wegen der Vertauschbarkeit von zweiten Ableitungen folgt aus $\delta F = dG$ die Gleichung $\left( \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right) = \left( \frac{\partial F_j}{\partial x_i} \right)$. Die Differentialform nennt man dann auch "geschlossen". Wenn der Zustandsraum einfach zusammenhängend ist, ist diese Bedingung auch hinreichend dafür daß $dF$ exakt (d.h. ein Gradient) ist.

Wir sagen, daß eine Kurve $\mathcal{C}$ senkrecht auf $\delta F$ steht, oder daß "$\delta F = 0$ auf $\mathcal{C}$", wenn $\sum_{i=1}^{k} F_i(z(t)) \frac{d}{dt} x_i(z(t)) \equiv 0$. Für einen Gradienten $\delta F = dG$ bedeutet dies, daß $G = \text{konst}$ auf $\mathcal{C}$. Das gleiche gilt, wenn $\delta F = \lambda dG$ mit einer Funktion $\lambda \neq 0$.

Wenn umgekehrt alle von einem festen Punkt ausgehenden Kurven, die senkrecht auf $\delta F$ stehen, in einer echten Teilfläche des Zustandsraums liegen, so kann man die von verschiedenen Startpunkten a us so erzeugten Flächen mit einer Funktion $G$ parametrisieren. Da ein Richtungsvektor genau dann auf $\delta F$ senkrecht steht, wenn er auf $dG$ senkrecht steht, müssen $\delta F$ und $dG$ proportional sein, d.h. es gibt einen *integrierenden Faktor* $\lambda$, mit $\delta F = \lambda dG$.

Zur Berechnung eines Extremums der Funktion $F : \mathcal{Z} \to \mathbb{R}$ mit den Nebenbedingungen $G_\mu = c_\mu$ $(\mu = 1, \ldots k)$ betrachten wir Kurven $\mathcal{C}$, die die Nebenbedingung überall erfüllen. Es gilt also $dG_\mu = 0$ auf $\mathcal{C}$. Führt $\mathcal{C}$ durch ein Extremum von $F$, so gilt am Ort des Extremums zusätzlich $dF|_{\text{extr}} = 0$. Da dies für alle Richtungen durch das Extremum gilt, für die $dG_\mu = 0$ ist, muß gelten: $dF = \sum_{i=1}^{k} \lambda_\mu dG_\mu$, oder $d\big(F - \sum_{i=1}^{k} \lambda_\mu G_\mu\big)|_{\text{extr}} = 0$.

Die $\lambda_\mu$ heißen *Lagrange-Multiplikatoren.* Eine Konsequenz dieses Verfahrens ist, daß $F$ an den gleichen Punkten bei festem $G$ extremal wird wie $G$ bei festem $F$, nämlich dort wo $dF$ und $dG$ proportional sind.

### I.3. 1. Hauptsatz; Adiabatische Arbeitsprozesse

Wir betrachten ein System mit Kontrollparametern $\alpha_1, \ldots \alpha_k$. Die bei einer Veränderung der Kontrollparameter vom System abgegebene Energie (bei negativem Vorzeichen: aufgenommene Energie) wird durch eine Differentialform

$$\delta A = \sum_{i=1}^{k} K_i d\alpha_i \quad , \tag{I.3.1}$$

das sogenannte *Arbeitsdifferential* beschrieben. Für ein Gas ist $\delta A = pdV$, mit $V$ als einzigem Kontrollparameter. Andere mögliche Summanden sind $M \cdot dB$ mit Magnetisierung $M$ und Induktion $B$, oder $\mu dN$ mit chemischen Potential $\mu$ und Teilchenzahl $N$.

Sei das System nun gegenüber seiner Umgebung "wärmeisoliert", was bedeuten soll, daß der Energieaustausch des Systems mit seiner Umgebung allein über die Veränderung der Kontrollparameter möglich ist. Dafür sagt man auch, der Prozeß werde *adiabatisch* geführt. Der **1. Hauptsatz** ist der Energiesatz in dieser Situation. Er besagt, daß man jedem thermodynamischen System eine nur vom Zustand abhängige "innere Energie" $U : \mathcal{Z} \to \mathbb{R}$ zuordnen kann, so daß bei adiabatischen Prozessen die Gesamtenergie erhalten bleibt. Entlang adiabatischer Kurven im Zustandsraum gilt also $dU + \delta A = 0$. Im allgemeinen kann sich die innere Energie außer durch Arbeitsprozesse auch durch "Wärmeaustausch" mit der Umgebung verändern. Der *Wärmestrom* $\delta Q$ ist definiert als das fehlende Stück in der Bilanz:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad . \tag{I.3.2}$$

### I.4. Wärmekontakt, 0. Hauptsatz

Bringt man zwei Systeme in Wärmekontakt bei festgehaltenen Kontrollparametern, so stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein. Dabei findet eine Umverteilung von Energie statt, bei der die Gesamtenergie $U = U^{(1)} + U^{(2)}$ erhalten bleibt. Wir sagen daß zwei Systeme *thermisch im Gleichgewicht* sind, wenn bei Wärmekontakt keine weitere Energie-Umverteilung stattfindet. Der **0. Hauptsatz** besagt, daß "thermisch im Gleichgewicht" eine Äquivalenzrelation ist. Man kann die Äquivalenzklassen parametrisieren durch den Zustand eines geeigneten Testsystems, z.B. der Länge der Quecksilbersäule in einem Thermometer. Eine Funktion $\tilde{T} : \mathcal{Z} \to \mathbb{R}$, so daß $\tilde{T}(z_1) = \tilde{T}(z_2)$ genau wenn $z_1$ und $z_2$ thermisch im Gleichgewicht sind, heißt *empirische Temperatur.* Der 0. Hauptsatz macht diese Skalen auch für ganz verschiedenartige thermostatische Systeme vergleichbar.

Zwei einfache thermostatische Systeme in ständigem Wärmekontakt bilden ein neues thermostatisches System. Wenn die Teilsysteme $k^{(1)}$ und $k^{(2)}$ Kontrollparameter haben, ihre Zustandsräume also $k^{(1)}+1$ und $k^{(2)}+1$-dimensional sind, so hat das zusammengesezte System $k^{(1)}+k^{(2)}$ Kontrollparameter. Die inneren Energien der Teilsysteme sind wegen des Wärmekontakts nun keine unabhängigen Variablen mehr, sonderen nur noch die Gesamtenergie $U = U^{(1)} + U^{(2)}$. Es reicht also wiederum neben den Kontrollparametern ein einziger Parameter, um den Systemzustand festzulegen. Das zusammengesetzte System ist also wieder einfach.

### I.5. 2. Hauptsatz; Empirische Entropie

Wir betrachten nun Systeme, die aus mehreren einfachen thermostatischen Systemen zusammengesetzt sind. Einige dieser Systeme mögen sehr groß sein, so daß sie bei Wärmekontakt mit kleinen Systemen ihren Zustand kaum merklich verändern. Wir nennen diese Teilsysteme Wärmebäder. Ferner soll zum Gesamtsystem ein Speicher für mechanische Arbeit gehören. Wir nehmen an, daß es möglich ist den Wärmekontakt zwischen den Teilsystemen nach Wunsch entweder herzustellen oder zu unterbrechen. Neben den Wärmeausgleichsprozessen die sich dadurch ergeben, betrachten wir als "Standardprozesse" an diesem System noch die durch Veränderung der Kontrollparameter der Teilsysteme geführten Prozesse. Es ist aufgrund des 1. Hauptsatzes klar, daß die Gesamtenergie des Systems erhalten bleibt, daß also der Abeitsspeicher nicht ohne eine Veränderung des Zustands irgendwelcher Teilsysteme aufgeladen werden kann. Dies wäre ein "Perpetuum Mobile 1.Art". Ein "Perpetuum Mobile 2.Art"wäre ein Prozeß, bei dem ebenfalls der Arbeitsspeicher aufgeladen wird, jedoch auf Kosten allein der inneren Energie *eines* Teilsystems, ohne eine Veränderung an den übrigen Teilsystemen. Der **2. Hauptsatz** fordert, daß es kein Perpetuum Mobile 2.Art geben kann.

Eine unmittelbare Konsequenz des 2. Hauptsatzes ergibt sich in der Anwendung auf ein einzelnes einfaches System: Wir betrachten einen adiabatischen Prozeß, bei dem die Kontrollparameter im Kreis geführt werden. Während des Prozesses läßt sich die Veränderung der inneren Energie an der Bedingung $\delta Q = dU + \delta A = 0$ ablesen, und aufintegrieren. Wir vergleichen die inneren Energien $U(0), U(1)$ am Anfang und am Ende des Prozesses. Wäre $U(1) < U(0)$, so hätten wir Arbeit auf Kosten der inneren Energie gewonnen, was der 2. Hauptsatz ausschließt. Bei $U(1) > U(0)$ erhalten wir die gleiche Folgerung für den umgekehrt durchlaufenen Prozeß. Es gilt also $U(0) = U(1)$. Die Kurven mit festem Startpunkt und $\delta Q = 0$ spannen also eine echte Teilfläche von $\mathcal{Z}$, sogenannte *Adiabatenflächen* auf. Nach Abschnitt I.2. gibt es eine Funktion $\tilde{S} : \mathcal{Z} \to \mathbb{R}$, deren Konstanzflächen gerade die Adiabatenflächen sind. Jede solche Funktion nennen wir eine *empirische Entropie*.

### I.6. Carnot-Prozesse

Ein Carnot-Prozeß ist ein aus vier Phasen zusammengesetzter Kreisprozeß an einem einfachen System in Kontakt mit zwei Wärmebädern der empirischen Temperaturen $\tilde{T}_+$ und

$\tilde{T}_-$. Im Anfangszustand hat das System eine empirische Entropie $\tilde{S}_-$ und eine empirische Temperatur $\tilde{T}_+$.

| Phase | Kontakt mit | Entropie | Wärmeabgabe | Arbeitsabgabe |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $\tilde{T}_+$ | | $Q_1 < 0$ | $A_1$ |
| 2 | | $\tilde{S}_+$ | | $A_2$ |
| 3 | $\tilde{T}_-$ | | $Q_3 > 0$ | $A_3$ |
| 4 | | $\tilde{S}_-$ | | $A_4$ |

Die Details der einzelnen Prozeßphasen interessieren uns nicht, wesentlich ist allein, daß sich isotherme mit adiabatischen Phasen abwechseln (mit den angegebenen emirischen Temperaturen und Entropien), und daß der Endzustand bei $\tilde{T} = \tilde{T}_+$ und $\tilde{S} = \tilde{S}_-$ mit dem Ausgangszustand identisch ist. Da ein isothermer Prozeß nichts anderes ist als ein adiabatischer Prozeß an dem aus System und Wärmebad unter Wärmekontakt zusammengesetzten System können wir den Prozeß genau wie einen adiabatischen Arbeitsprozeß auch in der umgekehrten Richtung verlaufen lassen, wobei sich dann die Vorzeichen von $Q_i$ und $A_i$ umkehren. Wegen $0 = \oint dU = \sum Q_i - \sum A_i$ ist $Q_1 + Q_3 = A$, die insgesamt abgegebene mechanische Arbeit. Wegen des 2. Hauptsatzes müssen $Q_1$ und $Q_3$ verschiedene Vorzeichen haben (kein Arbeitsgewinn ohne Energiegewinn eines Teilsystems!). Da in Phase 1 die Temperatur höher ist gilt $Q_1 < 0 < Q_3$, und wir erwarten $Q_1 + Q_3 < 0$. In der angegebenen Richtung ist der Prozeß also eine Wärmekraftmaschine (Arbeit aus Wärme), und in der umgekehrten Richtung eine Wärmepumpe (Temperaturdifferenz aus Arbeit). Eine wichtige Eigenschaft der Carnot-Prozesse zeigt der folgende Satz:

**Satz.** *Für alle Carnot-Prozesse ist das Verhältnis* $\frac{|Q_3|}{|Q_1|}$ *gleich.*

Als Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine bezeichnet man den Quotienten

$$\eta = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{-(Q_1 + Q_3)}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_1|} \qquad \text{(I.6.1)} \quad .$$

Der Satz besagt also, daß alle Carnot-Prozesse den gleichen Wirkungsgrad haben. Die Beweisidee ist folgende: Zunächst ist klar, daß es beim Vergleich der Wirkungsgrade nur auf Verhältnisse der $Q_i$ ankommt, da wir jeden Prozeß beliebig oft durchlaufen können. Wir können also zwei Prozesse annehmen mit $Q_1 = Q_1'$. Wäre nun $A > A'$, und damit $Q_3 < Q_3'$, so könnten wir den gestrichenen Prozeß zur Wärmepumpe umkehren, und hätten einen Gesamtprozeß der die Arbeit $A - A' > 0$ liefert auf Kosten der Wärmeenergie $Q_3' - Q_3$ aus dem kälteren Reservoir. Das widerspricht dem 2. Hauptsatz.

## I.7. Absolute Temperatur und Entropie

Nach dem obigen Satz ist $f(\tilde{T}_+, \tilde{T}_-) = \frac{|Q_3|}{|Q_1|}$ eine wohldefinierte Funktion der beiden empirischen Temperaturen. Wenn wir nun drei Wärmebäder mit empirischen Temperaturen

$\tilde{T}_- < \tilde{T}_0 < \tilde{T}_+$ zur Verfügung haben, können wir geeignete Carnot-Prozesse zwischen $\tilde{T}_-$ und $\tilde{T}_0$ bzw. $\tilde{T}_0$ und $\tilde{T}_+$ (Wärmeabgaben $Q_1, Q_3$ bzw. $Q_1', Q_3'$) zu einem neuen Carnot-Prozeß zwischen $\tilde{T}_-$ und $\tilde{T}_+$ zusammensetzen. Wir wählen Prozesse zwischen den gleichen Adiabatenflächen, und zwar so daß Phase 1 des Prozesses bei niedriger Temperatur die Umkehrung von Phase 3 des Prozesses bei höherer Temperatur ist. Es gilt also $Q_3' = -Q_1$. Durch Weglassen des doppelt durchlaufenen Mittelstücks erhalten wir den zusammengesetzten Prozeß mit $Q_1'' = Q_1'$ und $Q_3'' = Q_3$. Damit ist

$$f(\tilde{T}_+, \tilde{T}_-) = \frac{|Q_3''|}{|Q_1''|} = \frac{|Q_3|}{|Q_1|}\frac{|Q_3'|}{|Q_1'|} = f(\tilde{T}_0, \tilde{T}_-) f(\tilde{T}_+, \tilde{T}_0) \quad . \tag{I.7.1}$$

Wir konstruieren hieraus eine Temperaturskala: Für eine willkürlich gewählte empirische Temperatur $\tilde{T}_0$ fixieren wir irgendeinen Zahlenwert $T_0$. (Beispiel: Gefrierpunkt von Wasser und 273,15). Dann setzen wir

$$T(\tilde{T}) = f(\tilde{T}_0, \tilde{T}) \cdot T_0 \quad .$$

Die dadurch fixierte Zustandsgröße $T$ heißt *absolute Temperatur*. Die Willkür in der Wahl von $T_0$ bedeutet, daß $T$ eine dimensionsbehaftete Größe ist, im Zahlenbeispiel erhält man die Temperatur in der Einheit °K (Grad Kelvin). Per Definition der absoluten Temperatur gilt nach (I.7.1) die Gleichung $f(\tilde{T}_+, \tilde{T}_-) = \frac{T(\tilde{T}_-)}{T(\tilde{T}_+)} \equiv \frac{T_-}{T_+}$, und damit für den Wirkungsgrad eines Carnot-Prozesses:

$$\eta = 1 - \frac{T_-}{T_+} \quad . \tag{I.7.2}$$

Da die empirische Temperatur zur Parametrisierung der thermischen Gleichgewichtsklassen ohnehin willkürlich war, verwenden wir ab jetzt ausschließlich die absolute Temperatur.

Auch die Willkür in der Wahl der empirischen Entropie zur Parametrisierung der Adiabatenflächen können wir jetzt weitgehend aufheben. Wir fixieren irgendeine Adiabatenfläche und ordnen ihr willkürlich den Wert $S_0$ zu. Für irgendeine andere Adiabatenfläche wählen wir den Wert

$$S = S_0 + \frac{1}{T}\int_{\mathcal{C}} \delta Q \quad , \tag{I.7.3}$$

wobei $\mathcal{C}$ irgendein Weg ist, der von der Referenzfläche zur neuen Adiabatenfläche führt, und zwar isotherm bei absoluter Temperatur $T$. Daß diese Definition unabhängig von dem gewählten Weg ist, ergibt sich aus dem Satz über allgemeine Carnot-Prozesse: Zwei verschiedene solche Wege können wir ja mit geeigneten Adiabatenstücken zu einem Carnot-Prozeß schließen, so daß die Integrale in den beiden Entropiedefinitionen die Wärmemengen $Q_1$ und $Q_3$ werden. Die durch (I.7.3) definierte Größen nennen wir auch *absolute Entropie*, oder einfach Entropie. Wir können den Ausdruck für die Entropie noch vereinfachen, wenn wir bedenken, daß $\delta Q$ und $dS$ auf den gleichen Flächen, nämlich den Adiabatenflächen, verschwinden. Es muß also für $\delta Q$ einen integrierenden Faktor $\lambda$ mit $dS = \lambda \delta Q$ geben.

Diesen Faktor können wir nun entlang irgend eines nicht-adiabatischen (z.B. isothermen) Weges bestimmen, und wir bekommen aus (I.7.3): $\lambda = T^{-1}$. Damit ist

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad . \tag{I.7.4}$$

Wir können also $S$ auch als Linienintegral von $T^{-1}\delta Q$ über irgendeinen Weg bestimmen.

Für ein aus mehreren Teilsystemen zusammengesetztes System definieren wir die *Gesamtentropie* als Summe der Entropien der Teilsysteme. Diese Definition ist verträglich mit der Zusammensetzung von Teilsystemen unter Wärmekontakt: Es gilt dann ja $U = U^{(1)} + U^{(2)}$ und, da die Menge der Kontrollparameter des zusammengesetzten Systems einfach die Vereinigung der Kontrollparametermengen ist, auch $\delta A = \delta A^{(1)} + \delta A^{(2)}$. Also ist $\delta Q = \delta Q^{(1)} + \delta Q^{(2)}$, und da bei Wärmekontakt die Temperaturen gleichgehalten werden ist auch $dS = T^{-1}dQ = dS^{(1)} + dS^{(2)}$. Es ist klar, daß diese Gesamtentropie erhalten bleibt, solange nur adiabatische Prozesse an Teilsystemen ablaufen, die eventuell auch aus weiteren Teilsystemen in Wärmekontakt bestehen. Speziell bleibt beim Carnot-Prozeß die Gesamtentropie von System und Wärmebädern erhalten.

Aus dem 2. Hauptsatz folgt auch, daß bei Wärmekontakt zwischen Systemen verschiedener Temperatur die Energie spontan nur vom wärmeren zum kälteren System fließen kann. Andernfalls könnte man ja durch einen nachgeschalteten Carnot-Prozeß wiederum Arbeit aus einem einzigen Wärmespeicher gewinnen. Bei spontanem Wärmeausgleich zwischen zwei Teilsystemen der Temperaturen $T_+, T_-$ gilt daher für die Energieänderung der Teilsysteme $\delta Q_- = -\delta Q_+ > 0$, und somit für die Gesamtentropie:

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} = \frac{\delta Q_-}{T_-} + \frac{\delta Q_+}{T_+} = \delta Q_- \left( \frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_+} \right) > 0 \quad . \tag{I.7.5}$$

Da alle betrachteten Prozesse entweder adiabatisch oder Wärmeausgleichsprozesse waren, bedeutet dies, daß die Gesamtentropie immer nur anwachsen kann. Dies gilt natürlich nicht für Teilsysteme, die noch mit anderen, nicht in die Bilanz einbezogenen, in Wärmekontakt stehen. Durch Kontakt mit geeigneten Wärmebädern läßt sich eben jede Zustandsänderung erreichen.

Prozesse, die keine Schritte von spontanem Wärmeausgleich zwischen Systemen unterschiedlicher Temperatur enthalten, sondern nur adiabatische Prozesse an zusammengesetzten Teilsystemen, lassen sich umkehren durch Umkehrung der Abfolge der Kontrollparameter und Wärmekontakt-Zustände. Sie sind damit *reversibel* und erfüllen $dS = 0$. Man kann zeigen, daß sich auch jede Zustandsänderung mit $dS = 0$ so erreichen läßt. Die Prozesse mit $dS > 0$ sind also gerade die *irreversiblen*.

Wir berechnen als Beispiel zum Entropiebegriff die Entropie eines idealen Gases, definiert als eine Substanz, deren Isothermen von der Form $pV = \theta =$ konst sind, und deren innere Energie $U = \frac{f}{2}\theta$ ist. Wir können zunächst die Differentialform $dS$ in dem

Koordinatensystem $(\theta, V)$ ausdrücken:

$$dS = \frac{f}{2T} d\theta + \frac{\theta}{VT} dV \quad .$$

Da dies eine geschlossene Differentialform ist, und da $T$ nur von $\theta$ abhängt, muß gelten:

$$0 = \left( \frac{\partial (f/2T)}{\partial V} \right)_\theta = \left( \frac{\partial (\theta/TV)}{\partial \theta} \right)_V \quad ,$$

also ist $\theta/T =: \lambda$ unabhängig von $\theta$. Wenn wir dies einsetzen, bekommen wir $dS = \lambda \left( \frac{f}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$ also

$$S(T,V) = S_0 + \lambda \left( \frac{f}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right) \quad . \tag{I.7.6}$$

## I.8. Gleichgewichtsbedingungen

Bringt man zwei einfache Systeme in Wärmekontakt, so stellt sich per Definition ein Zustand ein mit $T^{(1)} = T^{(2)}$. Sind die Systeme anfänglich nicht im Gleichgewicht, so wird der Endzustand von der Art abhängen wie der Endzustand erreicht wird, insbesondere ob aus der anfänglichen Temperaturdifferenz noch mechanische Arbeit gewonnen wird oder nicht. Findet der Energieausgleich spontan statt, so nimmt nach dem oben gesagten die Gesamtentropie zu, und zwar so lange bis sich ein Zustand maximaler Entropie bei festgehaltener Gesamtenergie eingestellt hat. Wird auf dem Weg ins Gleichgewicht mit Hilfe reversibel arbeitender Wärmekraftmaschinen noch mechanische Arbeit entzogen, so bleibt die Entropie konstant, und die innere Energie verkleinert sich zugunsten der gewonnenen Arbeit, bis sich Gleichgewicht eingestellt hat.

Mit Hilfe der Methode der Lagrange-Parameter sieht man leicht ein, daß jede der Bedingungen "$U \stackrel{!}{=}$extr bei festem $S$ und festen Kontrollparametern" und "$S \stackrel{!}{=}$extr bei festem $U$ und festen Kontrollparametern" äquivalent zu $T^{(1)} = T^{(2)}$ ist: Das erste bedeutet $dU = \lambda dS$ für geeignetes $\lambda$, das zweite $dS = \lambda' dU$, was mit $\lambda' = \lambda^{-1}$ gleichbedeutend ist. Bei festen Kontrollparametern ist $dU^{(i)} = T^{(i)} dS^{(i)} - \delta A^{(i)} = T^{(i)} dS^{(i)}$, und also

$$dU - \lambda dS = \big(T^{(1)} - \lambda\big) dS^{(1)} + \big(T^{(2)} - \lambda\big) dS^{(2)} \quad .$$

Da die Differentialform $dS^{(1)}$ und $dS^{(2)}$ linear unabhängig sind, gilt damit $T^{(1)} = \lambda = T^{(2)}$.

Bei dieser Diskussion hatten wir vorausgesetzt, daß die Kontrollparameter ungeändert bleiben. Wir können aber auch nach dem Gleichgewichtszustand fragen, der sich einstellt, wenn wir die Kontrollparameter sich unter geeigneten Nebenbedingungen einstellen lassen. Seien beispielsweise zwei Gasbehälter mit beweglichen Kolben gegeben, die über ein Hebelgestänge verbunden sind, und zwar so, daß $V^{(1)}/a_1 + V^{(2)}/a_2 =$const ist. Wenn wir dieses System in einem Nicht-Gleichgewichtszustand loslassen, so wird sich eine Schwingung

ergeben, deren Frequenz von den Massen und Trägheitsmomenten des Gestänges abhängt. Diese wird allmählich abgebremst durch irreversible Vorgänge, bei denen die Entropie anwächst, bis sie ihr Maximum erreicht. Wir können natürlich auch die anfängliche potentielle Energie in einen Arbeitsspeicher verschieben, und zwar so viel, bis keine Kraft mehr auf das Gestänge wirkt. Die Gleichgewichtsbedingung ist dann also $U \stackrel{!}{=}$min bei den drei Nebenbedingungen $V^{(1)}/a_1 + V^{(2)}/a_2 = \text{konst}$, $S^{(1)} = \text{konst}$, und $S^{(2)} = \text{konst}$. Die Entropien werden hier getrennt festgehalten, da beide Systeme für sich wärmeisoliert sein sollen. Mit den Lagrange-Parametern $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$ erhalten wir:

$$0 = dU = (T^{(1)} - \lambda_1)dS^{(1)} + (T^{(2)} - \lambda_2)dS^{(2)} + \left(p^{(1)} - \frac{\lambda}{a_1}\right)dV^{(1)} + \left(p^{(2)} - \frac{\lambda}{a_2}\right)dV^{(2)} \quad .$$

Notwendig für Gleichgewicht ist also $p^{(1)}a_1 = p^{(2)}a_2$. Speziell, wenn die Nebenbedingung einfach die Erhaltung des Gesamtvolumens fordert (d.h. $a_1 = a_2 = 1$) ist die Gleichgewichtsbedingung $p^{(1)} = p^{(2)}$.

Als nächstes betrachten wir den Fall eines einfachen Systems in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur $T_B$. Die Kontrollparameter $\alpha_1, \ldots \alpha_k$, im letzten Beispiel etwa die Volumina $V^{(i)}$ des unter Wärmekontakt zusammengesetzten Systems können dabei irgendwelchen Nebenbedingungen unterliegen. Wir suchen also das Minimum von $U + U_B$ bei festem $S + S_B$ und gegebenen Nebenbedingungen. Dabei bezieht sich der Index $B$ auf das Bad. Der Einfachheit halber wählen wir als Koordinaten im Zustandsraum die Kontrollparameter und S. Wir können also das Minimum in zwei Schritten berechnen: Zunächst halten wir die Kontrollparameter fest und variieren die Entropieaufteilung zwischen System und Bad. Da $dU_B = T_B dS_B = -T_B dS$ mit zustandsunabhängigem $T_B$ ist dies gleichbedeutend mit dem Auffinden des Minimums von $U - T_B S$. Wir definieren die Helmholtzsche **Freie Energie** als

$$F(T_B, \alpha) = \min\{U - T_B S \,|\, \alpha \text{ fest}\} \quad , \tag{I.8.1}$$

wobei $\alpha$ für den ganzen Satz der Kontrollparameter steht. Wenn wir $U$ als Funktion von $(S, \alpha)$ betrachten, haben wir also lediglich das $S$ zu finden, bei dem das Minimum angenommen wird. An diesem Punkt gilt dann natürlich auch $T = T_B$, so daß wir die Freie Energie auch als $F = U - TS$ schreiben können. Durch die Einführung von $F$ sind die Variablen des Bades bis auf $T_B$ eliminiert, und wir haben im zweiten Schritt lediglich noch das Minimum von $F(T_B, \alpha)$ unter den gegebenen Nebenbedingungen an $\alpha$ zu berechnen.

Nach dem gleichen Verfahren kann man vorgehen, wenn mit dem Wärmebad auch Volumen ausgetauscht werden kann, wobei dann der Druck eine ähnliche Rolle wie hier die Temperatur spielt.

## I.9. Konvexität extensiver Zustandsfunktionen

Vergößert man die "Menge" eines homogenen Materials um einen Faktor $\lambda$, so erhält man aus einem System mit den extensiven Größen $S, U, V, \vec{N}$ ein System mit den

Zustandsgrößen $\lambda S, \lambda U, \lambda V, \lambda \vec{N}$. Hierbei steht $\vec{N}$ für die Liste der Stoffmengen (Teilchenzahlen) $N_i$ für die verschiedenen im System vorhandenen Stoffarten "$i$". Für die Funktion, die aus $S, V, \vec{N}$ die innere Energie bestimmt, gilt also

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda \vec{N}) = \lambda U(S, V, \vec{N}) \quad .$$

Man sagt auch die Funktion $U$ sei *homogen vom Grad 1.* Differenziert man dies nach $\lambda$ und setzt anschließend $\lambda = 1$, so erhält man

$$\left(\tfrac{\partial U}{\partial S}\right) S + \left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right) V + \textstyle\sum_i \left(\tfrac{\partial U}{\partial N_i}\right) N_i = U \quad . \tag{I.9.1}$$

Die hier auftretenden partiellen Ableitungen von $U$ haben schon im Arbeitsdifferential bzw. bei der Definition der Entropie einen Namen bekommen. Es ist

$$dU = \left(\tfrac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \textstyle\sum_i \left(\tfrac{\partial U}{\partial N_i}\right) dN_i = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad .$$

$\mu_i$ heißt *chemisches Potential.* Da $S, V, \vec{N}$ ein Koordinatensystem bilden, sind die Koeffizienten der Differentiale eindeutig bestimmt, also $T = \left(\tfrac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\vec{N}}$ etc. Damit wird (I.9.1) zu

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \quad . \tag{I.9.2}$$

Dies ist die sogenannte *Gibbs-Duhem-Gleichung.*

Die Homogenität der Inneren Energiefunktion bzw. die entsprechende Aussage $S(\lambda U, \lambda V, \lambda \vec{N}) = \lambda S(U, V, \vec{N})$ für die Entropiefunktion erlauben es uns, die Abhängigkeit der Entropie eines idealen Gases von der Stoffmenge anzugeben. Wir tun dies, indem wir $N = \lambda N_0$ schreiben, wobei $N_0$ die feste Stoffmenge sei, für die wir in I.7 die Entropie berechnet hatten. Man erhält so:

$$S(U, V, N) = RN\left(\frac{f}{2}\ln\frac{U}{U_0} + \ln\frac{V}{V_0} - \frac{f+2}{2}\ln\frac{N}{N_0} + \frac{S_0}{RN_0}\right) \quad . \tag{I.9.3}$$

Dies ist die sogenannte *Sackur-Tetrode-Gleichung.* Die Konstante $R$ ergibt sich aus der Wahl der Einheiten für Temperatur und Stoffmenge. Durch Differentiation nach $U$ erhält man $U = \frac{f}{2}RNT$ und $pV = RNT$. Die Bezugskonstanten $N_0, V_0, U_0$ legen hier nur die Einheiten fest, und äußern sich im Ergebnis nur durch zu $N$ proportionale Terme.

Was passiert nun, wenn wir zwei Systeme unter Wärmekontakt zusammensetzen, deren extensive Größen nicht zufällig zueinander proportional sind? Die Systeme seien durch Energiefunktionen $U^{(1)}$ und $U^{(2)}$ gekennzeichnet, die Zusammensetzung durch $U^{(12)}$. Wir starten mit einem Ausgangszustand, in dem die Teilsysteme durch $S^{(i)}$, $V^{(i)}, \vec{N}^{(i)}$ beschrieben sind. Durch adiabatische Arbeitsprozesse ($S = S^{(1)} + S^{(2)} = \text{konst}$) werde dem System nun Energie entzogen, bis es im Gleichgewicht ist. Dabei soll das Gesamtvolumen nur durch $V = V^{(1)} + V^{(2)} = \text{konst}$ eingeschränkt sein und keine Teilchen erzeugt oder vernichtet werden ($\vec{N} = \vec{N}^{(1)} + \vec{N}^{(2)} = \text{konst}$). Die Gleichgewichtszustände des

zusammengesetzten Systems sind also durch die Konstanten $U, V, \vec{N}$ beschrieben, und es gilt

$$U^{(12)}(S, V, \vec{N}) \leq U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, \vec{N}^{(1)}) + U^{(2)}(S^{(2)}, V^{(2)}, \vec{N}^{(2)}) \quad . \tag{I.9.4}$$

Wenn nun die beiden Systeme homogene Substanzen der gleichen Art sind, sind die Funktionen $U^{(i)}$, $(i = 1, 2, 12)$ alle gleich, da sich das Gleichgewicht ebenfalls bei einem homogenen Zustand einstellt. Wir erhalten also

$$U(S^{(1)} + S^{(2)}, V^{(1)} + V^{(2)}, \vec{N}^{(1)} + \vec{N}^{(2)}) \leq U(S^{(1)}, V^{(1)}, \vec{N}^{(1)}) + U(S^{(2)}, V^{(2)}, \vec{N}^{(2)}) \quad . \tag{I.9.5}$$

Man sagt auch die Funktion $U$ sei *subadditiv*. Die gleichen überlegungen können wir statt mit dem Prinzip der minimalen Energie auch mit dem Prinzip der maximalen Entropie durchführen. Wir erhalten dann:

$$S(U^{(1)} + U^{(2)}, V^{(1)} + V^{(2)}, \vec{N}^{(1)} + \vec{N}^{(2)}) \geq S(U^{(1)}, V^{(1)}, \vec{N}^{(1)}) + S(U^{(2)}, V^{(2)}, \vec{N}^{(2)}) \quad , \tag{I.9.6}$$

d.h. die Entropie als Funktion von $U, V, \vec{N}$ ist *superadditiv*.

Die Homogenität vom Grad eins und die Subadditivität ziehen eine dritte Eigenschaft nach sich, die sogenannte *Konvexität*:

$$\begin{aligned} U(\ \lambda S^{(1)} + (1-\lambda)S^{(2)},\ \lambda V^{(1)} + (1-\lambda)V^{(2)},\ \lambda \vec{N}^{(1)} + (1-\lambda)\vec{N}^{(2)}) \\ \leq \lambda U(S^{(1)}, V^{(1)}, \vec{N}^{(1)}) + (1-\lambda)U(S^{(2)}, V^{(2)}, \vec{N}^{(2)}) \quad . \end{aligned} \tag{I.9.7}$$

Entsprechend ergibt sich für $S$ die umgekehrte Ungleichung, d.h. $S$ ist eine konkave Funktion. Wie die obige Ableitung zeigt, kann man diese Eigenschaften als *Stabilitätsbedingungen* auffassen: man gewinnt Arbeit, wenn man einen nicht homogenen Zustand des Materials homogen macht. Die Umkehrung würde bedeuten, daß man aus einem homogenen System Arbeit gewinnen könnte, indem man es auf geeignetem adiabatischen Weg inhomogen macht. Dies widerspräche den Grundannahmen der Thermostatik.

## I.10. Konvexe Funktionen und Legendre-Transformation

Eine Teilmenge $K \subset \mathbb{R}^n$ heißt *konvex*, wenn zu je zwei Punkten auch die ganze Verbindungsstrecke in $K$ liegt. In Formeln:

$$x, y \in K \quad \text{und } 0 \leq \lambda \leq 1 \quad \Longrightarrow \quad \lambda x + (1-\lambda)y \in K \quad .$$

Eine Funktion $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ heißt *konvex*, wenn ihr "Supergraph", d.h. die Menge $\{(x, y) \in \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \,|\, y \geq f(x)\}$ eine konvexe Teilmenge von $\mathbb{R}^{n+1}$ ist. Dies ist äquivalent zu der Ungleichung

$$f(\sum_i \lambda_i x_i) \leq \sum_i \lambda_i f(x_i) \qquad \text{für} \quad \lambda_i \geq 0,\ \sum_i \lambda_i = 1. \tag{I.10.1}$$

Es genügt, diese Ungleichung für zwei Summanden mit $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$ zu fordern, für mehrere folgt sie dann durch Induktion. Es ist praktisch, als Funktionswert von $f$ auch $+\infty$ zuzulassen. Wir schreiben $\overline{\mathbb{R}}$ für $\mathbb{R} \cup \{+\infty\}$. Da wir nicht auch $f(x) = -\infty$ zulassen, führt dies in der Konvexitätsungleichung nicht zu unbestimmten Ausdrücken $\infty - \infty$. Wir nennen $f$ *konkav*, wenn $-f$ konvex ist. Eine Funktion ist gleichzeitig konvex und konkav, genau dann, wenn sie affin ist, d.h. $f(x) = \xi \cdot x - c$. Dabei ist $c \in \mathbb{R}$, $\xi \in \mathbb{R}^n$ und der Punkt ist das Skalarprodukt: $\xi \cdot x = \sum_i \xi_i x_i$. Das punktweise Supremum $f(x) = \sup_\alpha f_\alpha(x)$ einer beliebigen Menge $\{f_\alpha\}$ konvexer Funktionen ist konvex. Eine zweimal stetig differenzierbare Funktion $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ ist genau dann konvex, wenn $f''(x) \geq 0$ für alle $x$. Für Funktionen mehrerer Variablen reicht es, zweite Richtungsableitungen entlang beliebiger Geraden zu nehmen. Dies ist äquivalent zu der Positiv-Definitheit der Matrix

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(x) \qquad \text{d.h.} \sum_{i,j} a_i a_j \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(x) \geq 0 \tag{I.10.2}$$

für $a \in \mathbb{R}^n$. Wie das Beispiel $f(x) = |x|$ zeigt, ist aber Differenzierbarkeit für Konvexität nicht notwendig. Gerade in der Thermostatik treten oft nicht-differenzierbare konvexe Funktionen auf.

Zu jeder beliebigen Menge $M \subset \mathbb{R}^n$ gibt es eine kleinste konvexe Menge $K \supset M$, die man auch als Menge aller Konvexkombinationen $\sum_i \lambda_i x_i$ von Elementen $x_i \in K$ auffassen kann. $K =: \mathrm{co}M$ heißt die *konvexe Hülle* von $M$. Diese Konstruktion läßt sich auch auf den Supergraph einer beliebigen Funktion anwenden. Man erhält dann die konvexe Hülle $\mathrm{co}f$ einer beliebigen Funktion. Es ist

$$\mathrm{co}f(x) = \sup\{\ell(x) \,|\, \ell \text{ affin, und } \forall x\ \ell(x) \leq f(x)\} \quad . \tag{I.10.3}$$

$\mathrm{co}f$ ist damit die größte konvexe Funktion, die kleiner als $f$ ist. Zur Existenz von $\mathrm{co}f$ müssen wir noch voraussetzen, daß $f$ durch irgendeine affine Funktion nach unten beschränkt ist, daß also das Supremum nicht über die leere Menge gebildet wird. Wir suchen nun für festes $\xi$ die größtmögliche affine Funktion $\ell \leq f$. Man sagt auch, $\ell$ sei eine Stützfunktion für $f$, da der Supergraph von $f$ auf dem Graphen von $\ell$ "aufsitzt". Die Bedingung $f(x) \geq \ell(x) = \xi \cdot x - c$ für alle $x$ ist äquivalent zu $c \geq \xi \cdot x - f(x)$, d.h.

$$c \geq (\mathcal{L}f)(\xi) := \sup_x \{\xi \cdot x - f(x)\} \quad . \tag{I.10.4}$$

Die hierdurch definierte Funktion $\mathcal{L}f : \mathbb{R}^n \to \overline{\mathbb{R}}$ heißt *Legendre-Transformierte* von $f$. (Warnung: In der Literatur findet man alle acht Definitionen $(\mathcal{L}'f)(\xi) = \pm\big(\mathcal{L}(\pm f)(\pm\xi)\big)$.) $\mathcal{L}f$ ist konvex als Supremum von affinen Funktionen. Es ist klar, daß es in der Definition von $\mathrm{co}f$ ausreicht, für jedes $\xi$ nur die Stützfunktion, also die affine Funktion $\ell(x) = \xi \cdot x - c$ mit dem minimalen $c = (\mathcal{L}f)(\xi)$ in das Supremum einzusetzen. Damit ist

$$\mathrm{co}f(x) = \sup_\xi \{\xi \cdot x - (\mathcal{L}f)(\xi)\} = (\mathcal{L}\mathcal{L}f)(x) \quad . \tag{I.10.5}$$

Wenn $f$ bereits konvex war, folgt hieraus natürlich $\mathcal{L}\mathcal{L}f = f$. Der Graph der Legendre-Transformierten wird im $\mathcal{L}f$-$\xi$-Diagramm gezeichnet, in dem jedem Punkt genau einer

Geraden im ursprünglichen $f$-$x$-Diagramm entspricht. Dabei ist die Ordinate $\xi$ die Steigung und $-\mathcal{L}f$ der Achsenabschnitt.

Eine konvexe Funktion $f$ heißt *strikt konvex*, wenn das Supremum in der Definition von $\mathcal{L}f$ für jedes $\xi$ entweder unendlich ist oder an einer eindeutig bestimmten Stelle $\hat{x}(\xi)$ angenommen wird. Es ist also dann $(\mathcal{L}f)(\xi) = \xi \cdot \hat{x}(\xi) - f(\hat{x}(\xi))$. Für differenzierbare Funktionen einer Variablen ist strikte Konvexität gleichbedeutend mit $f'' > 0$, für Funktionen mehrerer Variablen muß die Matrix der zweiten Ableitungen strikt positiv definit sein. Die strikte Konvexität versagt, wenn der Graph von $f$ ein Geradenstück oder einen "Plattfuß" enthält. $\mathcal{L}f$ is strikt konvex genau dann, wenn es zu jedem $x$ ein eindeutig bestimmtes $\hat{\xi}(x)$ gibt, bei dem das Supremum von $\xi \cdot x - (\mathcal{L}f)(\xi)$ angenommen wird. Das heißt, daß die an jedem Punkt $x$ die Steigung der Tangentialebene eindeutig definiert ist. Die strikte Konvexität von $\mathcal{L}f$ versagt also, wenn der Graph von $f$ "Knicke" hat. Es werden also Knicke der Funktion zu Plattfüßen der Legendre-Transformierten und umgekehrt. Als Extremfall betrachten wir eine affine Funktion $\ell(x) = a \cdot x - c$. Es ist dann $\mathcal{L}\ell(\xi) = c$ für $\xi = a$, und $\mathcal{L}\ell(\xi) = +\infty$ für $\xi \neq a$. Der Supergraph von $\mathcal{L}\ell$ besteht also nur aus einer einzigen Halbgeraden, die einen unendlich scharfen Knick repräsentiert.

Wegen der Definition von $\mathcal{L}f$ als Supremum gilt stets

$$f(x) + \mathcal{L}(\xi) \geq \xi \cdot x \quad . \tag{I.10.6}$$

Wenn beide Funktionen strikt konvex sind gilt hier genau dann die Gleichheit, wenn $\xi = \hat{\xi}(x)$, oder äquivalent, wenn $x = \hat{x}(\xi)$. $\hat{\xi}$ und $\hat{x}$ sind also Umkehrfunktionen zueinander. Wenn $f$ differenzierbar ist, erhält man diese Funktionen durch Auflösen der Gleichungen

$$\xi_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)(\hat{x}(\xi)) \qquad \text{und} \qquad x_i = \left(\frac{\partial \mathcal{L}f}{\partial \xi_i}\right)(\hat{\xi}(x)) \quad . \tag{I.10.7}$$

Als Beispiel betrachten wir den Übergang von der Lagrange-Funktion zur Hamiltonfunktion in der Klassischen Mechanik. Es ist für ein System mit $f$ Freiheitsgraden $L(\vec{v}, \vec{q}) = T(\vec{v}, \vec{q}) - V(\vec{q})$, wobei $\vec{q} = (q_1, \ldots, q_f)$ den Ort im Konfigurationsraum und $\vec{v} = (v_1, \ldots, v_f)$ die Geschwindigkeiten bezeichnet. Die kinetische Energie ist eine quadratische Funktion der Geschwindigkeiten:

$$T(\vec{v}, \vec{q}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} M_{ij}(\vec{q}) v_i v_j \quad ,$$

wobei $M_{ij}(\vec{q})$ für jedes $\vec{q}$ eine symmetrische positiv definite Matrix ist. Damit sind $T(\cdot, \vec{q})$ und $L(\cdot, \vec{q})$ konvexe Funktionen der Geschwindigkeiten. Die Hamiltonfunktion ist definiert als $H(\vec{p}, \vec{q}) = \big(\mathcal{L}L(\cdot, q)\big)(\vec{p})$, d.h. als Legendre-Transformierte von $L$ bezüglich der Geschwindigkeiten bei festem $\vec{q}$. Man berechnet leicht: $p_i = \hat{\xi}(x)_i = \sum_j M_{ij} v_j$, oder in Vektorschreibweise: $\vec{p} = M\vec{v}$. Einsetzen in $H = \vec{p} \cdot \vec{v} - L$ ergibt $H(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} M^{-1}_{ij}(q) p_i p_j - V(\vec{q})$. Dabei ist $M^{-1}(\vec{q})$ die zu $M(\vec{q})$ inverse Matrix.

Für die Betrachtung von Phasenübergängen (s.u. Abschnitt I.12.) ist es nützlich, sich die Konstruktion der konvexen Hülle einer Funktion noch besser zu veranschaulichen. Wir betrachten eine Funktion $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$, die zwei Minima und dazwischen gerade ein Maximum hat. Die Funktion co$f$ ergibt sich indem man an die beiden konvexen Kurvenstücke in der Nähe der Minima eine gemeinsame Tangente zeichnet. Diese Gerade entspricht natürlich im $\mathcal{L}f$-$\xi$-Diagramm einem einzigen Punkt. Von $x = -\infty$ über das erste Minimum hinweg bis zum ersten Wendepunkt sei $f$ konvex. Wir können diese Stück für sich Legendre transformieren, und erhalten so ein konvexes Kurvenstück im $\mathcal{L}f$-$\xi$-Diagramm. Entsprechend verfahren wir mit der Funktion für große $x$ und in der Gegend des zweiten Minimums. Wir erhalten ein zweites Kurvenstück im $\mathcal{L}f$-$\xi$-Diagramm, das das erste in dem Punkt schneidet, der der gemeinsamen Tangente entspricht. Da $\mathcal{L}f$ als Supremum definiert ist, haben wir für alle $\xi$ den größeren Ast zu wählen, d.h. wir schneiden im $\mathcal{L}f$-$\xi$-Diagramm alle Kurvenstücke ab, die über den Schnittpunkt hinausschießen.

Ein weiterer Aspekt der Konstruktion der konvexen Hülle ist folgender: Im $f'$-$x$-Diagramm, d.h. im $\xi$-$x$-Diagramm, ist die Konvexität von $f$ gleichbedeutend mit der Monotonie von $f'$. Die Konstruktion der konvexen Hülle bedeutet, daß ein Bereich, in dem $f'' < 0$ gilt, in dem also $f'$ fallend ist, durch ein horizontales Stück "überbrückt" wird. Es stellt sich lediglich die Frage, wie man im $\xi$-$x$-Diagramm den korrekten Wert $\xi^*$ von $f'$ ablesen kann, bei dem diese Abkürzung durchgeführt wird. Wenn $x_-, x_+$ die Punkte bezeichnet, and denen die ergänzte Gerade den Graphen von $f$ berührt, so muß gelten: $\xi^* = (f(x_+) - f(x_-))/(x_+ - x_-)$, oder

$$\int_{x_-}^{x_+} dx \Big\{ f'(x) - \xi^* \Big\} = 0 \quad .$$

Der Integrand ist zunächst positiv, später negativ. Die Bedingung besagt also, daß die Gesamtfläche über der Horizontalen bei $\xi = \xi^*$, und unter dem Graphen von $f'$ gleich der Summe der Flächen unter $\xi = \xi^*$, aber über dem Graphen von $f'$ ist. Dieses Verfahren nennt sich *Maxwellsche Konstruktion.*

## I.11. Thermodynamische Potentiale

Thermodynamische Potentiale sind Funktionen, die bereits die gesamte Information über die thermostatischen Eigenschaften eines Systems enthalten. Die für uns wichtigsten sind Innere Energie $U(S, V, \vec{N})$, Freie Energie $F(T, V, \vec{N})$, Freie Enthalpie $G(T, p, \vec{N})$ und Großkanonisches Potential $J(T, V, \vec{\mu})$. Gemeint sind hier nicht die Zustandsgrößen gleichen Namens: Wir sind gerade jeweils an den funktionalen Abhängigkeiten von den angegebenen Variablen interessiert. Jedes dieser Potentiale beschreibt unter geeigneten Umständen die Arbeitsleistung des Systems. Daraus ergibt sich jeweils ein Extremalprinzip, welches seinerseits Konvexitätseigenschaften nach sich zieht.

Am besten studiert haben wir bisher schon die **Innere Energie**. Der Gradient der Inneren Energie ist $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i = TdS - \delta A$. Da $(S, V, \vec{N})$ ein Koordi-

natensystem bildet, lesen wir hieraus sofort ab:

$$T(S,V,\vec{N}) = \left(\tfrac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad , \quad p(S,V,\vec{N}) = -\left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad \text{und} \quad \mu_i(S,V,\vec{N}) = \left(\tfrac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V} \quad . \tag{I.11.1}$$

Aus den ersten beiden Relationen können wir beispielsweise durch Elimination von $S$ den Druck als Funktion von $T, V, \vec{N}$ finden. Wie wir vom idealen Gas wissen, reicht aber die Kenntnis von $p(T,V,\vec{N})$ nicht aus, um $U$ zu rekonstruieren (der Parameter $f$ bleibt unbestimmt). Es handelt sich also bei dieser Funktion nicht um ein thermodynamisches Potential in unserem Sinne. Bei adiabatischen Prozessen ($dS = 0$) gilt per Definition: $dU = \delta A$. Wir hatten dies in I.9. mit dem Minimalprinzip der Energie zusammengebracht: Gegeben zwei Systeme, die für sich, aber nicht untereinander, im Gleichgewicht sind. Dann können wir dem Gesamtsystem solange adiabatisch Arbeit entziehen, bis Gleichgewicht (unter den gegebenen Nebenbedingungen) erreicht wird. Im Gleichgewicht wird also $U$ für ein adiabatisch isoliertes Gesamtsystem minimal. Daraus hatten wir wiederum die Konvexität der Funktion $(S,V,\vec{N}) \mapsto U(S,V,\vec{N})$ gefolgert. Dies führt sofort auf Ungleichungen für die zweiten Ableitungen von $U$, also die ersten Ableitungen von $T, p, \mu_i$. So ist beispielsweise $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} \leq 0$. Im $p$-$V$-Diagramm haben also die Adiabaten $S =$ konst negative Steigung.

Als nächstes Potential betrachten wir die **Freie Energie**. Wir hatten sie in I.8. definiert durch

$$\begin{aligned} F(T_B,V,\vec{N}) &= \inf_S \left\{ U(S,V,\vec{N}) - T_B S \right\} = -\sup_S \left\{ T_B S - U(S,V,\vec{N}) \right\} \\ &= -\Big(\mathcal{L}U(\cdot,V,\vec{N})\Big)(T_B) \quad , \end{aligned}$$

also bis auf das Vorzeichen als die Legendre-Transformierte von $U$ als Funktion von $S$ bei konstantem $V, \vec{N}$. Da wir aus $F$ die Funktion $U$ wiederum durch Legendre-Transformation zurückgewinnen können, ist klar, daß $F$ wie $U$ die volle Information über das System enthält. Da das Infimum in der Definition von $F$ gerade bei $T_B = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T$ angenommen wird, gilt $F = U - TS$, also

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = \quad -\delta A - SdT \\ &= -SdT - pdV - \sum_i \mu_i dN_i \quad . \end{aligned} \tag{I.11.2}$$

Wir haben hier $T, V, \vec{N}$ als Koordinatensystem im Zustandsraum gewählt, können also wieder sofort die partiellen Ableitungen der Funktion $F$ nach "ihren" Variablen ablesen. Um die Freie Energie für ein ideales Gas zu berechnen, genügt es, in dem Ausdruck $F = U - TS$ mit $S$ aus (I.9.3) die Innere Energie mit $U = (f/2)NRT$ zu eliminieren. Dies ergibt

$$F(T,V,N) = NRT\left(\frac{f}{2}(1 - \ln\frac{T}{T_0}) - \ln\frac{V}{V_0} + \ln\frac{N}{N_0} - \frac{S_0}{RN_0}\right) \quad . \tag{I.11.3}$$

Wenn also ein Prozeß isotherm, d.h. in Wärmekontakt mit einem Wärmebad der Temperatur $T$ geführt wird so gilt $dT = 0$, also $dF = -\delta A$. Entlang isothermer Wege im Zustandsraum läßt sich also der Arbeitsgewinn aufintegrieren zu $F(T, \text{Ende}) - F(T, \text{Anf})$. Daraus ergibt sich wieder ein Minimalprinzip: Wir können zwei Teilsysteme die beide in Kontakt mit dem gleichen Wärmebad stehen zu einem Gesamtsystem zusammensetzen. Erlauben wir nach Maßgabe geeigneter Nebenbedingungen im Gesamtsystem die Veränderung der Parameter $V^{(i)}, \vec{N}^{(i)}$, so wird sich ein neues Gleichgewicht einstellen. Wir können einen Gleichgewichtszustand ereichen, in dem wir dem System so viel wie möglich Arbeit entziehen. Da dies isotherm stattfindet, müssen wir den Zustand minimaler Freier Energie bei gegebenen Nebenbedingungen finden. Insbesondere muß $F$ als Funktion der extensiven Parameter $V, \vec{N}$ subadditiv sein, und mit der Homogenität folgt wie in I.9. für die Innere Energie, daß $(V, \vec{N}) \mapsto F(T_B, V, \vec{N})$ bei festem $T$ eine konvexe Funktion sein muß. Eine einfache Konsequenz der Konvexität von $F$ ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \leq 0 \quad . \tag{I.11.4}$$

Die Isothermen im $p$-$V$-Diagramm haben also wie die Adiabaten negative Steigung.

Als nächstes Potential betrachten wir die **Freie Enthalpie** $G(T, p, \vec{N})$, die auch Gibbssches Potential genannt wird. So, wie die Freie Energie besonders angepaßt ist für Systeme in Kontakt mit einem Wärmebad, ist die Freie Enthalpie gut für Systeme, die zusätzlich mit ihrer Umgebung Volumen austauschen können. Die Rolle der Temperatur spielt dann also der Druck der Umgebung. Wir definieren $G$ als Legendre-Transformierte von $U$ bezüglich des Variablenpaares $(S, V)$, also

$$G(T_B, p_B, \vec{N}) = \inf_{S,V} \left\{ U(S, V, \vec{N}) - T_B S + p_B V \right\} \quad . \tag{I.11.5}$$

Das Infimum wird wiederum angenommen bei $T_B = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T$ und $p_B = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = p$. Es gilt also unter Ausnutzung der Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$\begin{aligned} G = U - TS + pV &= \sum_i \mu_i N_i \\ dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad . \end{aligned} \tag{I.11.6}$$

Ebenso wie die Freie Energie spielt die Freie Enthalpie in der Situation ($T$ = konst, $p$ = konst) für die sie angepaßt ist, die Rolle der verfügbaren Arbeit. Wir müssen aber nun zusätzlich die vom "Volumenbad" geleistete Arbeit einbeziehen. Insgesamt geben System und Bad die mechanische Arbeit

$$\delta A_{ges} = \delta A + \delta A_{Bad} = \delta A - pdV = -\sum_i \mu_i dN_i$$

ab, wobei wir berücksichtigt haben, daß wir nur Prozesse mit $p = p_{Bad}$ = konst und $V + V_{Bad}$ = konst betrachten. Das korrekte Arbeitsdifferential in dieser Situation ist

also die ursprüngliche Differentialform $\delta A$, jedoch ohne den Anteil der Volumenarbeit. Dies gilt auch wenn wir weitere äußere Parameter wie elektromagnetische Felder in das Arbeitsdifferential mit einbeziehen. Für Prozesse mit $dT = dp = 0$ folgt also sofort $\delta A_{ges} = -dG$.

Wegen $G = N\mu$ läßt sich $G$ aus der Ableitung $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$ und Umrechnung auf die richtigen Variablen $T, p, N$ gewinnen. Wir erhalten aus Gleichung (I.9.3):

$$G(T,p,N) = RNT\left\{-\frac{f}{2}\ln\frac{T}{T_0} + \ln\frac{p}{p_0} + \left(\frac{f+2}{2} - \frac{S_0}{RN_0}\right)\right\} \quad . \tag{I.11.7}$$

Der Ausdruck in runden Klammern, hängt von der dem Gas bei Referenzbedingungen zugeordneten Entropiedichte $S_0$ ab. Für ein einzelnes Gas ist dies irrelevant. In einem idealen Gasgemisch spielt dieser Beitrag eine wichtige Rolle für die Wärmetönung chemischer Reaktionen und heißt deshalb auch "chemische Konstante".

Als letztes Potential wollen wir noch das sogenannte **Großkanonische Potential** $J(T,V,\mu)$ erwähnen. Es ist die negative Legendre-Transformierte von $(S,N) \mapsto U(S,V,N)$ bei festem $V$, und ist damit besonders geeignet für Systeme, die in Kontakt mit einem Wärmebad stehen, mit dem sie auch noch Teilchen austauschen können. Alle für $F$ und $G$ vorgeführten Überlegungen lassen sich daran wiederholen. Wir führen es hier nur gesondert an, da es, so wie Innere Energie und Freie Energie eine besondere Rolle in der Statistischen Mechanik spielt: Es sind diese drei, für die wir später direkte Berechnungsvorschriften geben werden.

## I.12. Phasenübergänge

In diesem Abschnitt fehlen die Bilder: Eins davon sagt mehr als 5k Text. Als Modell für einen Phasenübergang betrachten wir den Übergang Flüssigkeit–Gas bei einem van der Waals-Gas. Bestimmt man die Isothermen im $p$-$V$-Diagramm nach der van der Waals-Gleichung, so erhält man einen Bereich, in dem die Isothermen anwachsen. Dies widerspricht der Stabilität des Systems in Form Konvexität von $F$. Zumindest in diesem Bereich ist also die van der Waals-Gleichung unphysikalisch. Als Korrektur bietet es sich an, die nicht konvexe Funktion $F$ einfach durch ihre convexe Hülle co$F$ nach Abschnitt I.9. zu ersetzen. Wie dort diskutiert, entspricht dem im $p$-$V$-Diagramm die sogenannte Maxwellsche Konstruktion: Ein Stück der Isotherme wird durch ein horizontales Stück ($p$ = konst) ersetzt, und zwar so daß die orientierte (d.h. mit den richtigen Vorzeichen versehene) Fläche zwischen der alten und der neuen Isothermen verschwindet. Das neue Versatzstück hat also ein Ende hoher Dichte (Volumen klein, Flüssigkeit) und ein Ende niedriger Dichte (Volumen groß, Gas).

Die Geradenstücke im Graphen der Freien Energie entsprechen Knicken in der Legendre-Transformierten von $F$ bezüglich des Volumens. Dies ist aber gerade die Freie Enthalpie $G(T,p,N)$. Den beiden Enden des Isothermen-Versatzstückes entsprechen jeweils die gleichen Werte von $T$ und $p$. Die Linie dieser Wertepaare im $p$-$T$-Diagramm zeigt die Lage

des Knickes im Graphen von $G$ und wird als Koexistenzlinie bezeichnet. Der Zustand ist also (ausnahmsweise) durch das Wertepaar $(T, p)$ nicht eindeutig festgelegt. Die Koexistenzlinie führt typischerweise nach rechts oben, wo sie im sogenannten *kritischen Punkt* endet.

Im $p$-$V$-Diagramm entsprechen der Koexistenzlinie zwei verschiedene Kurven, eine für das flüssige, eine für das gasförmige Ende der Versatz-Isothermen. Entlang dieser Kurven betrachten wir die Veränderung der Freien Enthalpie, die ja auf beiden bei gleichen Werten im $p$-$T$-Diagramm gleich ist. Da jeweils $dN = 0$ gilt, ist

$$-S_{fl}dT + V_{fl}dp = dG = -S_{gas}dT + V_{gas}dp \quad .$$

Es gilt also für die Koexistenzlinie:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{gas} - S_{fl}}{V_{gas} - V_{fl}} = \frac{N}{T}\frac{\Delta q}{V_{gas} - V_{fl}} \quad . \tag{I.12.1}$$

Dies ist die sogenannte Clausius-Clapeyronsche Gleichung, die gern näherungsweise für den Fall ausgewertet wird, daß $V_{fl} \ll V_{gas} \approx NRT/p$ ist. Darin ist $\Delta q$ die Wärmemenge (pro Stoffmenge) die der Flüssigkeit zugeführt werden muß um sie zu Gas umzuwandeln.

Für reale Materialien treten in der Regel noch weitere Phasenübergänge auf, oft mit mehreren qualitativ verschiedenen festen Phasen (d.h. durch Koexistenzlinien begrenzten Gebieten im $p$-$T$-Diagramm). An Stellen, wo sich mehrere Koexistenzlinien treffen erhält man *Tripelpunkte*, die so genannt werden, weil dort drei Phasen (z.B. fest, flüssig, gasförmig) koexistieren. Punkte an denen sich "zufällig" vier oder mehr Koexistenzlinien treffen sind eher selten, d.h. werden nie beobachtet (Gibbssche Phasenregel). Besonders in Systemen mit vielen verschiedenen Stoffen können Phasendiagramme (dann in entsprechend höherer Dimension) beliebig kompliziert werden. Ihre experimentelle Bestimmung und Dokumentation ist dennoch für viele technische Anwendungen wichtig.

# II. Klassische Statistische Mechanik

## II.1. Klassische Mechanik

Die Klassische Statistische Mechanik ist dadurch definiert, daß als mikroskopische Beschreibung des Systems die Vielteilchen-Version der Klassischen Mechanik gewählt wird. Natürlich kann dies immer nur eine Näherung sein, da ja gerade die kleinen Teilchen, aus denen das System aufgebaut sein soll, korrekt nur durch die Quantenmechanik beschrieben werden können. Die Grundprobleme der Statistischen Mechanik sind aber für beide mikroskopischen Beschreibungen die gleichen. Einiges läßt sich auch besser im klassischen Fall veranschaulichen.

Wir betrachten ein System aus $N$ Teilchen, die in ein Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ eingeschlossen sind. Der Phasenraum eines einzelnen Teilchens besteht damit aus den Paaren $(\vec{p}, \vec{q})$ mit $\vec{p} \in \mathbb{R}^3$, $\vec{q} \in \Omega$. Der Phasenraum $\Gamma$ für das Gesamtsystem ist das Cartesische Produkt der Phasenräume der einzelnen Teilchen, also $\Gamma = (\mathbb{R}^3 \times \Omega)^N$. Punkte im Phasenraum bezeichnen wir meist mit $\gamma$. Die Angabe von $\gamma \in \Gamma$ entspricht also einer vollständigen mikroskopischen Beschreibung des Systems.

Die Bewegungsgleichungen werden bestimmt durch die Hamiltonfunktion $H : \Gamma \to \mathbb{R}$. Wir wählen sie in der Regel von der Form

$$H(\gamma) = \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{\vec{p_i}^{\,2}}{2m} + V_1(\vec{q_i}) \right) + \sum_{i,j=1}^{N} V_2(\vec{q_i} - \vec{q_j}) \quad , \tag{II.1.1}$$

wobei $V_1$ ein äußeres "Einteilchen-Potential" ist, und $V_2$ das Potential, das die Wechselwirkung der Teilchen untereinander beschreibt. Der Einfachheit halber haben wir hier $N$ gleiche Teilchen angenommen, alle mit der Masse $m$. Für viele Zwecke ist es nicht so wichtig, die drei Koordinaten eines Teilchens immer zusammen zu behandeln. Wir schreiben dann auch $p = (p_{1,1}, p_{1,2}, p_{1,3}, p_{2,1}, \ldots, p_{N,3}) \equiv (p_1, \ldots, p_{3N})$ für die Ansammlung aller Impulskoordinaten und entsprechend für die Orte $q$.

Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen sind in dieser Schreibweise

$$\dot{q_i} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \text{und} \qquad \dot{p_i} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad . \tag{II.1.2}$$

Dabei müssen wir noch vereinbaren, daß am (glatten) Rand des Gebietes $\Omega$ spiegelnde Reflektion gelten soll, d.h. wenn $\vec{q_i}(t)$ für eines der Teilchen den Rand erreicht, so wird die Lösung fortgesetzt mit dem gleichen $\vec{q_i}$, aber einem $\vec{p_i}$, das an der Tangentialebene an $\Omega$ im Punkte $\vec{q_i}$ gespiegelt ist. Wir nehmen einfach an, daß die Lösungen dieses Problems bei beliebigen Startpunkten in $\Gamma$ für alle positiven und negativen Zeiten existieren. Für jedes $t \in \mathbb{R}$ bekommen wir so eine Abbildung $\mathcal{F}_t : \Gamma \to \Gamma$, so daß $t \mapsto \mathcal{F}_t\gamma$ die Lösungskurve mit Anfangswert $\gamma$ ist. Es gilt also per Definition $\mathcal{F}_0\gamma = \gamma$ und, da die Hamiltonfunktion nicht explizit von der Zeit abhängt, auch $\mathcal{F}_t \circ \mathcal{F}_s = \mathcal{F}_{t+s}$ für alle $t, s \in \mathbb{R}$. Die Schar von Abbildungen $\mathcal{F}_t$ heißt der durch $H$ bestimmte *Fluß* im Phasenraum.

Zwei Grundtatsachen werden eine wichtige Rolle spielen: zum einen die Erhaltung der Energie, d.h. $H(\mathcal{F}_t\gamma) = H(\gamma)$ für alle $t$, und die Erhaltung des Volumens im Phasenraum. Das Volumen wird hier gemessen mit dem sogenannten *Liouville-Maß*, das wir auch als

$$d\gamma = dp_1 \; dq_1 \ldots dp_{3N} \; dq_{3N} = d^{3N}p \; d^{3N}q \tag{II.1.3}$$

schreiben. Erhaltung des Volumens bedeutet nun einfach, daß für beliebige integrierbare Funktionen $f$ und beliebige $t \in \mathbb{R}$ gilt: $\int d\gamma \, f(\mathcal{F}_t\gamma) = \int d\gamma \, f(\gamma)$. Wenn $f = \chi_M$ die charakteristische Funktion einer Menge $M \subset \Gamma$ ist, d.h. $f(\gamma) = 1$ für $\gamma \in M$ und $f(\gamma) = 0$ sonst, dann ist die rechte Seite dieser Gleichung das Volumen von $M$, und die linke das Volumen des transformierten Gebietes $\mathcal{F}_t^{-1}M = \{\gamma \,|\, \mathcal{F}_t\gamma \in M\}$.

Die "Energiefläche" $\{\gamma \,|\, H(\gamma) = E\}$ hat als Fläche in $\Gamma$ die Dimension $6N-1$. Wenn der Hamiltonoperator die oben angegebene Form hat, ist klar, daß keiner der Impulse bei vorgegebener Gesamtenergie $E$ beliebig groß werden kann. Wegen der Einschränkung auf ein endliches Gebiet $\Omega$ bleibt auch $\vec{q}_i$ für jedes Teilchen endlich. Damit liegen die Energieflächen jeweils ganz in einem beschränktem Gebiet des Phasenraums.

Als Gebilde niederer Dimension haben Teilmengen einer Energiefläche das Liouville-Maß Null. Trotzdem gibt es auf jeder Energiefläche ein natürliches Flächenmaß, das man erhält, indem man die Energiefläche $E = \text{konst}$ zu einer Energieschale $\{\gamma \,|\, E - \varepsilon \leq H(\gamma) \leq E\}$ erweitert. Als Flächenmaß einer Teilmenge der Energiefläche nehmen wir dann das Volumen eines entsprechenden Stückes der Energieschale, dividiert durch $\varepsilon$. Das Integral einer Funktion $f : \Gamma \to \mathbb{R}$ über die Energiefläche wird damit

$$\int d\gamma \; \delta\big(H(\gamma) - E\big) \; f(\gamma) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\varepsilon} \int_{E-\varepsilon \leq H(\gamma) \leq E} d\gamma \quad f(\gamma) = \frac{d}{dE} \int_{H(\gamma) \leq E} d\gamma \; f(\gamma) \quad . \qquad \text{(II.1.4)}$$

Aus der Konstruktion ist klar, daß dieses Integral zeitunabhängig wird, d.h. sich bei der Ersetzung $f(\gamma) \mapsto f(\mathcal{F}_t \gamma)$ nicht ändert.

Die Angabe von $\gamma$ bestimmt das System bis ins feinste Detail. Selbst bei mäßiger Genauigkeit wäre nicht möglich, die in $\gamma$ enthaltenen Daten für ein makroskopisches System auf irgendeinem elektronischen Speichermedium der Erde unterzubringen. Es kann daher nicht gelingen, ein System gezielt mit genau vorgegebenem $\gamma$ zu präparieren. Was die Koordinaten einzelner Teilchen angeht, ist dabei immer eine gehörige Menge "Zufall" im Spiel. Wir nehmen dies zum Anlaß, die klassische Mechanik als statistische Theorie zu formulieren. Abgesehen davon, daß dies der Statistischen Mechanik ihren Namen gegeben hat, wird sich die Umformulierung vielfach als nützlich erweisen, und wird in der Quanten-Statistischen Mechanik ohnehin schon durch die Struktur der Quantenmechanik erzwungen.

## II.2. Wahrscheinlichkeit

Wahrscheinlichkeitstheoretische Beschreibungen von Systemen werden an vielen Stellen in der Physik gebraucht. Auch das Umschreiben von zunächst nicht-statistisch formulierten Theorien in statistische Form, wie wir es hier mit der Klassischen Mechanik vorhaben, taucht an anderen Stellen auf ("Kohärenz" ist genau genommen ein Begriff der statistisch erweiterten Elektrodynamik). Wir betrachten also Systeme, die durch Angabe ihres "Zustands" $\gamma \in \Gamma$ vollständig beschrieben sind. Die Menge $\Gamma$ der möglichen Zustände nennen wir Zustands- oder Phasenraum. Der Einfachheit halber betrachten wir auf $\Gamma$ bereits ein Maß "$d\gamma$" als gegeben, d.h. wir können über Integrale $\int d\gamma \, f(\gamma)$ für Funktionen $f : \Gamma \to \mathbb{R}$ sprechen. Neben dem Phasenraum der Mechanik kann man sich unter $\Gamma$ auch eine abzählbare Menge mit dem "Zählmaß" $\int d\gamma \, f(\gamma) = \sum_{\gamma \in \Gamma} f(\gamma)$ vorstellen.

Ein statistisches Experiment mit solchen Systemen verläuft folgendermaßen: Zunächst werden die Systeme nach einem geeigneten Verfahren präpariert oder aus einer größeren

Stichprobe ausgewählt. Dabei kommen in der Regel nicht nur Systeme im gleichen Zustand $\gamma$ heraus, sondern wir erhalten eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Vorliegen gewisser Zustände: Genauer ist die Wahrscheinlichkeit, einen Zustand $\gamma \in M$ in einer Teilmenge $M \subset \Gamma$ zu erhalten, durch einen Ausdruck der Form $\int d\gamma\, \chi_M(\gamma)\rho(\gamma)$ gegeben. "Wahrscheinlichkeit" bedeutet hier einfach die (als reproduzierbar angenommene) relative Häufigkeit des Eintreffens eines Ereignisses bei häufiger Wiederholung des gleichen Experiments. Die *Dichtefunktion* $\rho$ bestimmt all diese Wahrscheinlichkeiten, und enthält alle Information über die Präparation des Systems, die in einer statistischen Theorie relevant ist. Man nennt $\rho$ auch eine *Gesamtheit*, einen *Zustand*, oder ein "Ensemble". Aufgrund der Interpretation müssen wir annehmen, daß $\rho(\gamma) \geq 0$ für alle $\gamma$ gilt, und daß $\int d\gamma\, \rho(\gamma) = 1$. Bei endlichem $\Gamma$ ist eine Dichtefunktion gerade die Zuordnung einer Wahrscheinlichkeit $\rho(\gamma) \geq 0$ zu jedem Punkt $\gamma$, so daß $\sum_\gamma \rho(\gamma) = 1$.

Bei der Beschreibung eines Meßverfahrens gehen wir davon aus, daß bei bekanntem Zustand $\gamma \in \Gamma$ der Meßwert, eine reelle Zahl $f(\gamma)$, vollständig bestimmt ist. Die Messung ist also beschrieben durch eine Funktion $f : \Gamma \to \mathbb{R}$, die auch *Observable* genannt wird. Wiederholt man nun Experimente mit gleicher Präparation (beschrieben durch $\rho$) und gleicher Messung (beschrieben durch $f$) sehr oft, so erhält man als Mittel der gemessenen Werte den *Erwartungswert*

$$\langle f \rangle_\rho \stackrel{\text{def}}{=} \int d\gamma\, \rho(\gamma) f(\gamma) \quad . \tag{II.2.1}$$

Quadriert man nach jeder Messung den gefundenen Wert, so erhält man im Mittel $\langle f^2 \rangle_\rho$. Wie sehr die gemessenen Werte vom Mittelwert abweichen, wird durch die *Varianz*

$$\left\langle (f - \langle f \rangle_\rho)^2 \right\rangle_\rho = \langle f^2 \rangle_\rho - \langle f \rangle_\rho^2 \tag{II.2.2}$$

beschrieben. Allgemeiner erhält man für viele Observable $f$ eine Dichtefunktion $\rho_f$ über $\mathbb{R}$, die es gestattet, die Erwartungswerte beliebiger Funktionen von $f$ zu berechnen:

$$\int d\gamma\, \rho(\gamma) F(f(\gamma)) = \langle F(f) \rangle_\rho = \int dx\, \rho_f(x) F(x) \quad . \tag{II.2.3}$$

Dabei ist auf der rechten Seite nur noch ein Integral über eine einzige Variable $x \in \mathbb{R}$ zu nehmen. Um diese Formel für beliebige Observable zu erhalten, müßte man auch "singuläre" Dichtefunktionen $\rho_f$ wie $\delta$-Funktionen etc zulassen.

Wir werden es oft mit *zusammengesetzten Systemen* zu tun haben, deren Phasenraum von der Form $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$ ist. Dichtefunktionen für das Gesamtsystem hängen dann von dem Paar $(\gamma_1, \gamma_2) \in \Gamma_1 \times \Gamma_2$ ab. Wenn uns nur die Erwartungswerte von Observablen des ersten Systems interessieren, also von Funktionen, die nur von $\gamma_1$ abhängen, so können wir schreiben

$$\int d\gamma_1 d\gamma_2\, \rho(\gamma_1, \gamma_2) f(\gamma_1) = \int d\gamma_1\, (R_1\rho)(\gamma_1) f(\gamma_1) \tag{II.2.4}$$

mit $(R_1\rho)(\gamma_1) = \int d\gamma_2\, \rho(\gamma_1, \gamma_2)$. $R_1\rho$ heißt auch die auf das erste Teilsystem *reduzierte Wahrscheinlichkeitsdichte*, oder auch Rand- oder Marginalverteilung von $\rho$ bezüglich des ersten Systems.

Sei zum Beispiel eine Dichtefunktion $\rho(\vec{p}_1, \ldots, \vec{q}_N)$ im $6N$-dimensionalen Phasenraum gegeben. Wir interessieren uns nun für Observable, die nur von den Koordinaten des ersten Teilchens abhängen. Dann erhalten wir $\langle f \rangle_\rho = \int d^3p d^3q \ (R_1\rho)(\vec{p}, \vec{q})\, f(\vec{p}, \vec{q})$ mit

$$(R_1\rho)(\vec{p}_1, \vec{q}_1) = \int d^3p_2 \ldots d^3p_N \ d^3q_2 \ldots d^3q_N \ \rho(\vec{p}_1, \ldots, \vec{q}_N) \quad . \tag{II.2.5}$$

Wir setzen nun voraus, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte nicht von der Nummerierung der Teilchen abhängt, d.h. daß für jede Permutation $\pi$ von $\{1, \ldots, N\}$ gilt $\rho(\vec{p}_{\pi 1}, \ldots, \vec{q}_{\pi N}) = \rho(\vec{p}_1, \ldots, \vec{q}_N)$. Dann sind alle auf jeweils nur ein Teilchen reduzierten Dichtefunktionen von $\rho$ gleich. Für den Erwartungswert der gesamten kinetischen Energie erhalten wir so

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \right\rangle_\rho = N \int d^3p d^3q \ \big(R_1\rho\big)(\vec{p}, \vec{q}) \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} \quad .$$

Um die Varianz der kinetischen Energie, oder den Erwartungswert der Wechelwirkungsenergie zu berechnen, genügt die Kenntnis von $R_1\rho$ nicht mehr. Statt dessen brauchen wir die auf die ersten beiden (oder sonst zwei) Teilchen reduzierte Dichtefunktion $R_{12}\rho(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_1, \vec{q}_2)$. Sie ist völlig analog definiert.

Bei einem zusammengesetzten System ($\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$) enthält die Dichtefunktion $\rho(\gamma_1, \gamma_2)$ mehr Information als beide Randverteilungen $R_i\rho$ zusammen. Es gibt jedoch zu jedem Paar $\rho_1, \rho_2$ von Dichtefunktionen auf den $\Gamma_i$ eine Dichtefunktion auf $\Gamma$ mit diesen Randverteilungen: Wir brauchen nur $\rho(\gamma_1, \gamma_2) = \rho_1(\gamma_1)\rho_2(\gamma_2)$ zu setzen. In diesem Fall nennt man die Teilsysteme (statistisch) *unabhängig*. Unabhängige Verteilungen lassen sich besonders leicht präparieren: Man muß die Präparierprozesse der Teilsysteme nur technisch voneinander getrennt halten.

Zwei Observable $f$ und $g$ nennt man unabhängig, wenn für alle Funktionen $F, G : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ gilt: $\langle F(f)G(g) \rangle_\rho = \langle F(f) \rangle_\rho \langle G(g) \rangle_\rho$. Wenn die beiden Observablen eine gemeinsame Dichtefunktion $\rho_{fg}$ haben, d.h. wenn $\int d\gamma\, F\big(f(\gamma), g(\gamma)\big) = \int dx dy\, \rho_{fg}(x, y) F(x, y)$ für beliebige Funktionen $F : \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$, dann bedeutet Unabhängigkeit von $f$ und $g$ gerade $\rho_{fg}(x, y) = \rho_f(x)\rho_g(y)$.

In der Klassischen Mechanik betrachten wir zusätzlich zu den bisher betrachteten Strukturen den Fluß $\mathcal{F}$ der Lösungen der Bewegungsgleichungen. Läßt man das System sich zwischen der Präparation (beschrieben durch $\rho$) und der Messung (beschrieben durch $f$) nach der Dynamik für ein Zeitintervall $t$ frei entwickeln, erhält man als Mittelwert

$$\int d\gamma\, \rho(\gamma) f(\mathcal{F}_t \gamma) = \int d\gamma\, \rho(\mathcal{F}_{-t}\gamma) f(\gamma) \quad . \tag{II.2.6}$$

Die Gleichheit folgt aus der Erhaltung des Liouville-Maßes. Die linke Seite dieser Gleichung nennt man auch das Heisenberg-Bild der Zeitentwicklung und die rechte Seite das Schrödinger-Bild. Die Wahl zwischen diesen beiden ist reine Geschmacksache, wir wählen

das Schrödinger-Bild, d.h. wir betrachten die Dichtefunktionen als zeitabhängig. Aus den Bewegungsgleichungen für $p$ und $q$ folgt sofort die Bewegungsgleichung für $\rho_t = \rho \circ \mathcal{F}_{-t}$, die auch als Liouville-Gleichung bekannt ist:

$$\frac{d}{dt}\rho_t = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \tag{II.2.7}$$

ein Ausdruck, der als Poisson-Klammer $\{\rho, H\}$ bekannt ist. Später interessieren uns besonders die zeitunabhängigen Dichten (d.h. $\rho_t = \text{konst}$).

Wenn zwei Teilsysteme statistisch unabhängig präpariert wurden, so bleiben sie es im Lauf der Zeit in der Regel nicht, d.h. $\rho(\mathcal{F}_{-t}(\gamma_1, \gamma_2)) \neq \rho_{1,t}(\gamma_1)\rho_{2,t}(\gamma_2)$. Eine Ausnahme stellt der Fall dar, daß der Fluß selbst sich in unabhängige Flüsse der Teilsysteme zerlegen läßt, d.h. $\mathcal{F}_t(\gamma_1, \gamma_2) = (\mathcal{F}_t^{(1)}\gamma_1, \mathcal{F}_t^{(2)}\gamma_2)$. Für die Hamiltonfunktion bedeutet dies genau $H(\gamma_1, \gamma_2) = H^{(1)}(\gamma_1) + H^{(2)}(\gamma_2)$, d.h. die beiden Teilsysteme wechselwirken überhaupt nicht.

## II.3. Mikrokanonische Gesamtheit

Aufgabe der Statistischen Mechanik war ja, aus der mikroskopischen Beschreibung des Systems (hier durch die Klassische Mechanik), Aussagen über das makroskopische Verhalten des Systems, beschrieben durch die Thermodynamik, zu gewinnen. Wir brauchen für diese Aufgabe eine Übersetzungstabelle für die Begriffe aus diesen beiden Theorien. Einige Einträge in dieser Tabelle sind ganz unproblematisch, und wir haben sie schon zwischen den Zeilen vorgenommen. Der makroskopische Behälter, in den das System eingeschlossen ist, entspricht beispielsweise dem Raumgebiet $\Omega$, auf das die Ortskoordinaten aller Teilchen beschränkt sein sollten, und die Anzahl der Teilchen entspricht der thermodynamischen Stoffmenge. Die Innere Energie des Systems hängt mit der Energie $H(\gamma)$ zusammen. Schwieriger wird es bei der Entropie, der Temperatur und den anderen thermodynamischen Funktionen. All diese Größen dienten ja der Beschreibung thermodynamischer Gleichgewichtszustände. Als erstes brauchen wir also eine Regel, die uns sagt, was diesen Zuständen in der mikroskopischen Beschreibung entspricht. Im Rahmen der Thermodynamik sind die Gleichgewichtszustände einfach als diejenigen Zustände definiert, die sich (nach den dynamischen Gesetzen der Thermodynamik) von selbst einstellen, wenn man das System sich selbst überläßt. Da auch die mikroskopische Theorie eine Zeitentwicklung $\mathcal{F}_t$ enthält, ist diese Beschreibung der zwingende Ansatz für die Fortsetzung der Übersetzungstabelle: Wir müssen die Zustände der Klassischen Mechanik finden, die sich aufgrund der Dynamik von selbst einstellen.

Die erste Idee dazu wäre, den Limes $\lim_{t\to\infty} \mathcal{F}_t(\gamma)$ für irgendeinen Startpunkt zu berechnen, wobei uns die Thermodynamik glauben machen könnte, daß dieser Limes auch noch vom Startpunkt unabhängig sein sollte. Leider ist aber dieser Versuch zum Scheitern verurteilt, und zwar gerade wegen der Erhaltung des Liouville-Maßes: Für keine Menge $M \subset \Gamma$ mit von Null verschiedenem Volumen kann sich $\mathcal{F}_t(M)$ auf einen Punkt zusammenziehen. Es müßte $\mathcal{F}_t(M)$ ja dann für große $t$ in einer beliebig kleinen Umgebung des

Limespunktes enthalten sein, was der Volumenerhaltung widerspricht. Die mikroskopische Version des "Strebens ins Gleichgewicht" muß also woanders gesucht werden.

Der zweite Versuch basiert auf der gleichen Idee, wir berücksichtigen aber zusätzlich, daß wir eigentlich gar nicht an dem mikroskopischen Zustand $\gamma$ mit all seinen Details interessiert sind. Eine makroskopische Messung wird immer nur relativ grobe Mittelwerte über viele Teilchen erfassen. Nur für eine "relativ kleine" Klasse von sogenannten *makroskopischen Observablen* $f_i$ möchten wir also die Zeitentwicklung auswerten, und wenn möglich den Limes $\lim_{t\to\infty} f(\mathcal{F}_t\gamma)$ berechnen. Der Einwand der Volumenerhaltung greift hier nicht mehr. Daß auch dieser Versuch zum Scheitern verurteilt ist, ist der Gegenstand zweier klassischer Argumente gegen die Statistische Mechanik, die schon gegen die Ideen Boltzmanns um die Jahrhundertwende vorgebracht wurden.

Das erste ist der sogenannte *Umkehreinwand*. Er beruht auf der Zeitumkehr-Symmetrie der Klassischen Mechanik. Dies ist die Abbildung $\Theta : (p, q) \mapsto (-p, q)$ die alle Impulse umkehrt. Man sieht an den Bewegungsgleichungen leicht, daß $\Theta\mathcal{F}_t\Theta\mathcal{F}_t\gamma = \gamma$ gilt. Sei nun $\gamma$ der Startpunkt einer Bahn, der einer Nicht-Gleichgewichtssituation entsprechen möge. Für genügend große Zeiten $t$ sollten dann die Werte $f_i(\mathcal{F}_t\gamma)$ ungefähr ihre Gleichgewichtswerte $\overline{f_i}$ erreicht haben. Auf den Zustand $\mathcal{F}_t\gamma$ zu einer solchen Zeit wenden wir die Zeitumkehrtransformation $\Theta$ an und betrachten $\tilde{\gamma} = \Theta\mathcal{F}_t\gamma$ als Anfangswert einer neuen Bahn. Für diesen Startpunkt sehen wir dann das System sich wieder aus dem Gleichgewicht herausentwickeln bis der Anfangszustand (bis auf eine Impulsumkehr) wieder erreicht ist.

Der zweite Einwand ist der *Wiederkehreinwand*. Er beruht auf dem von Poincaré bewiesenen Satz, daß ein klassisch mechanisches System, dessen Energiefläche beschränkt ist (so daß das System nicht ins Unendliche abwandern kann) seinem Ausgangszustand immer wieder beliebig nahe kommt. Die Funktion $t \mapsto f_i(\mathcal{F}_t\gamma)$ kann also, wenn sie nicht gerade konstant ist, gar nicht konvergieren, da auch für beliebig große $t$ immer wieder $f_i(\mathcal{F}_t\gamma) \approx f_i(\gamma)$ gilt. Auch hier folgt aus dem "Streben ins Gleichgewicht", daß es genausogut auch ein "Streben aus dem Gleichgewicht" geben muß.

Diesen Einwänden zum Trotz beobachtet man das Streben ins Gleichgewicht auch schon bei vergleichsweise kleinen Systemen der Klassischen Mechanik, wie etwa hundert Scheiben auf einem Luftkissentisch oder entsprechenden Computersimulationen. Nach ein paar Stößen pro Teilchen sieht man hier meist nur noch ein Durcheinander, das sich von dem mit anderen Startwerten erzeugten mit bloßem Auge nicht mehr unterscheiden läßt. Wie treffend sind die Einwände nun für eine solche Simulation? Zunächst kann man die Wiederkehrzeiten grob abschätzen, und erhält schon bei kleinen Systemen Zeiten, die astronomisch groß gegenüber den aus der Astronomie bekannten Zeiträumen sind. Es ist damit klar, daß die Rundungsfehler der Simulation längst die führenden Stellen überschwemmt haben werden, bevor die exakte Lösung das Wiederkehrphänomen zeigen würde. Ähnliches gilt für die Bewegungsumkehr. Wenn $t$ nicht zu groß wird, gelingt das Zurückrechnen tatsächlich, und dies ist eine gelegentlich angewandte (extrem scharfe)

Kontrolle für die Numerik. Bei größeren Zeiten läuft die Bewegung nur für eine kurze Zeit umgekehrt ab. Statt aber den ursprünglichen Nicht-Gleichgewichtszustand wieder zu erreichen biegt die numerische Lösung wieder ab ins Gleichgewicht. Natürlich gibt es in der Natur keine Rundungsfehler. Es gibt aber unvermeidbare kleine Störungen des Systems, wie zum Beispiel die Gravitationswelle, die eine Ameise hinterm Sirius auslöst, wenn sie ihr Bein hebt. Wenn auch diese kleinen Störungen nicht für das Streben ins Gleichgewicht, und die Irreversibilität der makroskopischen Zeitentwicklung verantwortlich gemacht werden können (sonst müßten ja die Gleichungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse ausgerechnet diese Störungen enthalten), so reichen sie doch aus, um die beiden klassischen Einwände zu entkräften.

Stellen wir uns eine Simulation des Systems auf einem $6N$-dimensionalen Computermonitor vor. Wenn sich zwei benachbarte Lösungen der Bewegungsgleichungen einander annähern, so muß es wegen der Volumenerhaltung in der Nähe auch andere Lösungen geben, die sich (in einer dazu quer liegenden Richtung) davon wegbewegen. Wenn man also mit einer Menge $M \subset \Gamma$ beginnt und die Form der Menge $\mathcal{F}_t M$ verfolgt, so wird man "typischerweise" ein Gebilde sehen, das sich im Verlauf seiner Bewegung im Phasenraum in einigen Richtungen zusammenzieht und in sich in anderen streckt. Die kontrahierenden und expandierenden Richtungen liegen aber nicht immer gleich, so daß sich an den Rändern der Streckungsprozeß wiederholt, und man ein Gebilde mit immer längeren und dünneren "Fingern" sieht. Das Bild wird immer zerklüfteter, und für genügend große Zeiten sieht man bei endlicher Bildschirmauflösung dann nur noch ein einheitliches Grau. Das "Grau" ist übrigens ziemlich unempfindlich dagegen, mit welcher Menge $M$ wir den Prozeß gestartet haben. Wir können auch die Entwicklung eines einzigen Startpunktes $\gamma$ verfolgen, und seine Bahn aufzeichnen. Wieder ergibt sich als "typisches" Verhalten für lange Zeiten das gleiche einheitliche Grau.

Läßt sich der Ausdruck "typisch" hier präzisieren? Zunächst ist wegen der Erhaltung der Energie $H(\mathcal{F}_t\gamma) \equiv \text{konst} = E$ klar, daß sich die gesamte Bewegung auf einer einzigen Energiefläche abspielt. Unsere Überlegungen zur Volumenerhaltung beziehen sich dann auf das in II.1. eingeführte Flächenmaß auf den Energieflächen. Wenn das Gebiet $\Omega$ nun nicht gerade zufällig ein Zylinder oder eine Kugel ist, dann gibt es zumindest keine offensichtlichen (d.h. durch Symmetrie nach dem Noetherschen Theorem erzwungene) Erhaltungssätze. Wir nennen das System *ergodisch*, wenn es wirklich keine weiteren Erhaltungssätze gibt, genauer, wenn es außer konstanten Funktionen keine meßbare Funktion $f$ auf der Energiefläche mit $f(\mathcal{F}_t\gamma) = \text{konst}$ gibt. "Meßbarkeit" ist hier eine mathematische Voraussetzung auf die wir nicht näher eingehen können. Stetige Funktionen und punktweise monotone Limiten von stetigen Funktionen sind jedenfalls meßbar. Nur für meßbare Funktionen sind Integrale definierbar, so daß wir diese Eigenschaft auch von allen Dichtefunktionen fordern müssen. Wenn ein System ergodisch ist, gibt es also nur eine einzige Dichtefunktion auf der Energiefläche, die zeitlich konstant ist. Erwartungswerte bezüglich dieser Dichtefunktion schreiben wir einfach als $\langle\cdot\rangle_E$, und wir erhalten

$$\langle f\rangle_E = \frac{\int d\gamma\, \delta(H(\gamma)-E)\; f(\gamma)}{\int d\gamma\, \delta(H(\gamma)-E)} \equiv \omega(E)^{-1} \int d\gamma\, \delta(H(\gamma)-E)\; f(\gamma) \quad . \tag{II.3.1}$$

Der Nenner ist durch die Forderung $\langle 1 \rangle_E = 1$ bestimmt. Wir nennen $\langle f \rangle_E$ den *mikrokanonischen* Erwartungswert der Observablen $f$, und die (etwas singuläre) Dichtefunktion $\omega(E)^{-1}\delta(H(\gamma)-E)$ die *mikrokanonische Gesamtheit.* Den Normierungsfaktor nennen wir auch die *mikrokanonische Zustandssumme.*

Man kann zeigen, daß für ergodische Systeme von fast allen Startpunkten aus (d.h. bis auf die $\gamma$ in einer Ausnahmemenge vom invarianten Flächenmaß Null) auch das zeitliche Mittel aller Observablen über die Bahn existiert. Da dieses Mittel offensichtlich eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitszuordnung ist, muß es mit dem mikrokanonischen Erwartungswert übereinstimmen:

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \; f(\mathcal{F}_t\gamma) = \langle f \rangle_E \tag{II.3.2}$$

für fast alle $\gamma$ mit $H(\gamma) = E$. Die mikrokanonische Gesamtheit ist also die präzise Beschreibung des oben erwähnten "einheitlichen Graus", das man als Dichte der von $\gamma$ aus startenden Bahn auf der Energiefläche erhält. Zeitliche Mittelwerte sind natürlich auch in der thermodynamischen Beschreibung des Systems definiert. Da aber dort alle Meßwerte gegen die Gleichgewichtswerte streben, sind die zeitlichen Mittel einfach gleich den Gleichgewichtswerten. Damit haben wir den gesuchten Zusammenhang zwischen Gleichgewichtszuständen und mechanischen Größen zumindest für ergodische Systeme hergestellt.

Ob ein System, das durch konkret vorgegebene Potentiale gegeben ist, wirklich ergodisch ist, ist meist sehr schwer mathematisch zu beweisen. Ein berühmtes Resultat von Sinai besagt, daß ein System aus harten Scheiben (Billiardkugeln in zwei Dimensionen) ergodisch ist. Der Beweis braucht ein paar hundert Seiten. Trotz dieser Schwierigkeit zweifelt aber kaum jemand daran, daß die oben gegebene Beschreibung des "typischen" Verhaltens für Systeme aus sehr vielen Teilchen zutreffend ist. In das zeitliche Mittel (II.3.2) geht gerade das Verhalten des Systems für sehr große Zeiten (also auch von der Ordnung der Wiederkehrzeiten und größer) ein. Nach unserer Auseinandersetzung mit dem Wiederkehreinwand läge es nahe, Kriterien für "thermodynamisches Verhalten" mechanischer Systeme zu entwickeln, die vor allem auch die realistischeren kleinen Zeiten berücksichtigen. Die Ergodizität ist auch in der Hinsicht eine unnötig scharfe Forderung, daß wir ja nur am zeitlichen Verhalten weniger makroskopischer Observablen wirklich interessiert sind. Angemessene schwächere, physikalisch vernünftigere Forderungen sind viel schwerer zu formulieren als die Ergodizität. Die mikrokanonische Gesamtheit ist aber unabhängig von dieser Voraussetzung definiert, und wir gehen im folgenden davon aus, daß sie auch für nicht im mathematischen Sinn ergodische Systeme eine vernünftige Beschreibung des Gleichgewichtszustandes eines Gases aus $N$ Teilchen im Volumen $\Omega$ mit Innerer Energie $U$ liefert.

## II.4. Kanonische Gesamtheit

Wir haben in unserer Übersetzungstabelle zwar jetzt einen mikroskopischen Begriff des Gleichgewichtszustands, jedoch noch keine Größe, die wir als Temperatur identifizieren

könnten. Temperatur war ja ein Begriff, der das Gleichgewicht eines zusammengesetzten Systems beschrieb. Wir werden also das betrachtete System in Kontakt mit einem "Wärmebad" bringen und für das Gesamtsystem als Gleichgewichtszustand die mikrokanonische Gesamtheit ansetzen. Die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems ist dann

$$H(\gamma, \gamma_B) = H(\gamma) + H_B(\gamma_B) + V(\gamma, \gamma_B) \quad .$$

Das Wechselwirkungspotential $V$ sorgt hier für die Möglichkeit des Energieaustausches, makroskopisch gesprochen also für den Wärmekontakt. Es genügt dafür jedoch eine sehr kleine Störung des Operators $H + H_B$. Wir erwarten außerdem aus der Thermostatik, daß der sich einstellende Gleichgewichtszustand überhaupt nicht davon abhängt, wie der Wärmekontakt im einzelnen hergestellt wurde. Wir setzen also in der Berechnung der mikrokanonischen Gesamtheit als Näherung einfach $V = 0$. (Hierdurch entsteht übrigens ein definitiv nicht ergodisches System, da ja die Energien der Teilsysteme nun erhalten sind). Für Observable, die nicht von den Koordinaten des Wärmebades abhängen, erhalten wir als Erwartungswert:

$$\begin{aligned}
\langle f \rangle_E &= \mathrm{Norm}^{-1} \int d\gamma d\gamma_B \; \delta\big(H(\gamma) + H_B(\gamma_B) - E\big) \; f(\gamma) \\
&= \mathrm{Norm}^{-1} \int d\gamma \, f(\gamma) \int d\gamma_B \, \delta\big(H_B(\gamma_B) - (E - H(\gamma))\big) \\
&= \mathrm{Norm}^{-1} \int d\gamma \, f(\gamma) \omega_B(E - H(\gamma)) \quad ,
\end{aligned}$$

wobei "$\mathrm{Norm}^{-1}$" jeweils bedeutet "dividiere durch den gleichen Ausdruck wie den folgenden, jedoch mit $f$ ersetzt durch 1", und wobei $\omega_B(E_B) = \int d\gamma_B \, \delta(H_B(\gamma_B) - E_B)$ die mikrokanonische Zustandssumme des Bades ist. Die Erwartungswerte bei Kontakt mit einem Wärmebad sind also durch eine Dichtefunktion gegeben, die nicht mehr nur auf eine Energiefläche konzentriert ist.

Vom Wärmebad geht nur die mikrokanonische Zustandssumme ein. Wenn wir als Wärmebad ein *ideales Gas* nehmen (d.h. $N$ nicht wechselwirkende freie Teilchen der Masse $m$ in einem Behälter $\Omega$), so können wir diese Größe explizit auswerten. Es ist

$$\begin{aligned}
\int_{H(\gamma) \le E} d\gamma &= \left( \int_{\vec{q}_i \, \in \, \Omega} d^{3N} q \right) \left( \int_{\sum_i \vec{p}_i^{\,2} \, \le \, 2mE} d^{3N} p \right) \\
&= V^N \nu(3N) (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad ,
\end{aligned}$$

wobei $\nu(n) r^n$ das Volumen einer Kugel in $n$ Dimensionen vom Radius $r$ (hier $\sqrt{2mE}$) ist. Damit ist

$$\omega_B(E) = (\sqrt{2m} V)^N \cdot \tfrac{3N}{2} \nu(3N) E^{\frac{3N}{2} - 1} = \mathrm{konst} E^{\frac{3N}{2} - 1} \quad , \qquad \text{(II.4.1)}$$

wobei die Konstante nicht mehr von der Energie abhängt. Für kleine Teilchenzahlen ist ein Gas natürlich kein sehr gutes Bild eines Wärmebades. Daher lassen wir $N \to \infty$ gehen und lassen die Gesamtenergie $E$ von System und Bad proportional zu $N$ wachsen, d.h. $E =$

$NE_1$. Für große $N$ wird ja die Systemenergie vernachlässigbar sein, und wir wollen im Bad den intensiven Parameter $E_1$ = Energie/Teilchen festhalten. Aus der thermodynamischen Theorie des idealen Gases wissen wir, daß $U_B = \frac{f}{2}RT$ ist, wobei wir für das hier betrachtete einatomige Gas $f = 3$ setzen müssen (siehe II.7). Die Teilchenzahl tritt in den obigen Rechnungen nicht als "Stoffmenge" in der Einheit "mol" $\approx 6 \cdot 10^{23}$ auf, sondern wirklich als (dimensionslose) Anzahl. Die Gaskonstante $R$, bezüglich der natürlichen Einheit "1" für Teilchenzahlen, also $\kappa = R/\text{mol}$, bezeichnet man auch Boltzmann-Konstante.

Damit ist $E_1 = U_B/N = \frac{3}{2}\kappa T$ und wir erhalten

$$\begin{aligned}\langle f\rangle_E &= \text{Norm}^{-1}\int d\gamma\, f(\gamma)\ \text{konst}(E - H(\gamma))^{\frac{3N}{2}-1} \\ &= \text{Norm}^{-1}\int d\gamma\, f(\gamma)\left(1 - \frac{H(\gamma)}{NE_1}\right)^{\frac{3N}{2}-1} \quad ,\end{aligned}$$

was wegen $e^{-x} = \lim_n(1 - \frac{x}{n})^n$ für $N \to \infty$ übergeht in

$$\langle f\rangle_\beta \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{N\to\infty}\langle f\rangle_{NE_1} = \text{Norm}^{-1}\int d\gamma\, f(\gamma)e^{-\frac{3H(\gamma)}{2E_1}} = \text{Norm}^{-1}\int d\gamma\, f(\gamma)e^{-\beta H(\gamma)} \quad ,$$

mit $\beta = \frac{3}{2E_1} = \frac{1}{\kappa T}$. $\langle f\rangle_\beta$ heißt der *kanonische Erwartungswert* von $f$ bei der inversen Temperatur $\beta$. Wir schreiben ihn auch als $\langle f\rangle_\beta = \int d\gamma\, \rho_\beta(\gamma)\, f(\gamma)$ mit der *kanonischen Gesamtheit*

$$\rho_\beta(\gamma) = \mathcal{Z}^{-1}\, e^{-\beta H(\gamma)} \tag{II.4.2}$$

und der *kanonischen Zustandssumme*

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(\beta, V, N) = \int d\gamma\, e^{-\beta H(\gamma)} \tag{II.4.3}$$

Wir haben nun zwei verschiedene Gesamtheiten, die mikrokanonische und die kanonische, für die wir beanspruchen, daß sie thermodynamischen Gleichgewichtszuständen entsprechen. Dies ist ein Paradoxon, das wir noch auflösen müssen. Makroskopisch hatten wir die Temperatur ja gerade dadurch definiert, daß sich der Zustand zweier Systeme gleicher Temperatur bei Wärmekontakt nicht ändert. Andererseits ist klar, daß die mikrokanonischen Erwartungswerte sich im allgemeinen von den kanonischen durchaus unterscheiden, da ja die kanonische Gesamtheit $\rho_\beta$ im Gegensatz zur mikrokanonischen nirgends im Phasenraum verschwindet. Das braucht uns allerdings nicht zu stören, wenn wir zeigen können, daß der Unterschied zwischen beiden Gesamtheit zumindest für sehr große Systeme irrelevant wird. Diese Behauptung wird als *Äquivalenz der Gesamtheiten* bezeichnet. Mathematisch präzisiert man diese Behauptung als die Gleichheit der mikrokanonischen und kanonischen Erwartungswerte im sogenannten *thermodynamischen Limes*, d.h. $N \to \infty$, $V \to \infty$ und entweder $E/N$ oder $\beta$ fest. Betrachtet werden dabei nur die Erwartungswerte von Observablen, die von nur wenigen Teilchenkoordinaten abhängen. Zum

Beweis werden Voraussetzungen an die Wechselwirkung der Teilchen benötigt, auf die wir hier nicht weiter eingehen können.

Wir zeigen hier nur, daß für große Systeme die kanonische Gesamtheit praktisch völlig in der Nähe einer einzigen Energiefläche konzentriert ist. Die Größe, die dies mißt, ist die Streuung der Energieobservablen, d.h.

$$\begin{aligned}\left\langle H^2\right\rangle_\beta - \langle H\rangle_\beta^2 &= \frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial^2\mathcal{Z}}{\partial\beta^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2}\left(\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial\beta}\right)^2 = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial\beta}\right)\\ &= -\frac{\partial U}{\partial\beta} = \kappa T^2\frac{\partial U}{\partial T} = \kappa T^3\frac{\partial S}{\partial U}\frac{\partial U}{\partial T} = \kappa T^3\frac{\partial S}{\partial T}\\ &= \kappa T^2 C_V \quad , \end{aligned} \tag{II.4.4}$$

wobei alle Differentiationen bei konstantem $V, \vec{N}, \ldots$ ausgeführt werden. Nun ist aber $C_V$ eine extensive Größe, d.h. proportional zu $N$. Die Varianz der Energieverteilung geht also mit $N$ gegen unendlich. Andererseits ist die Streuung der Energiedichte oder der Energie pro Teilchen:

$$\sqrt{\left\langle\left(\frac{H}{N}\right)^2\right\rangle_\beta - \left\langle\frac{H}{N}\right\rangle_\beta^2} = \sqrt{\frac{\kappa T^2 C_V}{N^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{II.4.5}$$

für $N \to \infty$. Die relativen Schwankungen der Energie in der kanonischen Gesamtheit gehen also gegen Null. Die Größenordnung $N^{-1/2}$ ist auch typisch für die Schwankung von Summen von $N$ unabhängigen gleichverteilten Zufallsvariablen. Der Wert der Energie pro Teilchen, auf den sich die Verteilung der Energie zusammenzieht, ist der kanonische Energie-Erwartungswert $\langle H\rangle_\beta$, so daß die kanonische Gesamtheit zur inversen Temperatur $\beta$ zur mikrokanonischen Gesamtheit mit der Energie $U = \langle H\rangle_\beta$ äquivalent ist.

## II.5. Thermodynamische Funktionen

Als Einträge in unserer Übersetzungstabelle haben wir in II.3. die Entsprechung der thermodynamischen Gleichgewichtszustände kennengelernt und in II.4. die Entsprechung der Temperatur. Damit ist aber noch nicht die volle thermodynamische Information über das System erreicht. Hierzu müßte man eine Berechnungsvorschrift für eines der thermodynamischen Potentiale angeben. Berechnen können wir bereits die Innere Energie als Funktion von $T, V, N$ aus der Formel $U = \langle H\rangle_\beta$. ($V$ und $N$ gehen ja schon in die Aufstellung der Hamiltonfunktion ein.) Leider ist $U(T,V,N)$ aber kein thermodynamisches Potential. Das Potential mit diesen Variablen ist die Freie Energie. Es gilt nun einerseits der Zusammenhang

$$U = F + TS = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = F + \beta\frac{\partial F}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F) \quad .$$

Andererseits ist

$$\langle H\rangle_\beta = \frac{\int d\gamma\, H e^{-\beta H(\gamma)}}{\int d\gamma\, e^{-\beta H(\gamma)}} = \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int d\gamma\, e^{-\beta H(\gamma)} = \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathcal{Z}(\beta,V,N) \quad .$$

Wenn wir also die linken Seiten dieser Gleichungen identifizieren, müssen wir setzen $F = -1/\beta \ln \mathcal{Z} +$ temperaturunabhängige Terme, oder ausgeschrieben

$$F(T,V,N) = -\kappa T \ln \int d\gamma \, e^{-H(\gamma)/\kappa T} + c_0(V,N) \quad . \tag{II.5.1}$$

Um die Art der Zusatzterme $c_0$ besser zu verstehen, vergleichen wir $F$ nach (I.11.3) mit $\ln \mathcal{Z}$ für ein ideales Gas. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left( \int_{\vec{q}_i \, \in \, \Omega} d^{3N} q \right) \left( \int d^{3N} p \; e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2} \right) \\ &= V^N \left( \int dp \, e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \right)^{3N} = V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \quad , \end{aligned}$$

also

$$\frac{-1}{\beta} \ln \mathcal{Z} = N \kappa T \left( -\frac{3}{2} \ln T - \ln V + \text{konst} \right) \quad ,$$

was sich unmittelbar mit dem Ergebnis aus der Thermodynamik vergleichen läßt:

$$F(T,V,N) = NRT \left( -\frac{f}{2} \ln T - \ln V + \ln N + \text{konst}' \right) \quad .$$

Hierbei haben wir überall die Logarithmen dimensionsbehafteter Größen genommen, d.h. die jeweiligen Konstanten hängen noch von der Einheitenwahl ab. Die Vorfaktoren sind wieder gleich, da wir in der Thermodynamik unter $N$ die Stoffmenge in mol verstehen, in der Mechanik aber die dimensionslose Teilchenzahl. Es gilt also einfach $\kappa = R/\text{mol}$. Die Temperaturabhängigkeit ist korrekt, wenn wir $f = 3$ setzen, die Volumenabhängigkeit stimmt ebenso, aber in dem aus der Statistischen Mechanik berechneten Ausdruck fehlt der Term $\ln N$. Wir können also in (II.5.1) $c_0 = c_0(N) = -N \ln N \approx -\ln(N!)$ setzen. Die Klassische Statistische Mechanik ist nicht in der Lage, diesen Term zu erklären, der aber andererseits nötig ist, um die Freie Energie zu einer extensiven Funktion von $V$ und $N$ zu machen, und der deshalb schon von Gibbs eingeführt wurde. Man kann den Zusatz aber dadurch motivieren, daß Teilchenkonfigurationen, die sich nur in der Nummerierung der Teilchen unterscheiden als gleich betrachtet werden sollten, wobei dann jeweils $N!$ Phasenraumpunkte zusammenfallen. Als Maß im Phasenraum verwendet man also dann statt des bisher verwendeten Maßes $d\gamma$ das Maß $(N!)^{-1} d\gamma$. Diese Umnormierung ergibt sich auf natürliche Weise, wenn wir die Klassische Statistische Mechanik als klassischen Grenzfall der Quanten-Statistischen Mechanik ableiten. Aus diesem Limes ergibt sich noch eine weitere Modifikation, nämlich eine Messung des Phasenraumvolumens in Einheiten der Planckschen Konstante $h = 2\pi\hbar = 2\pi$. Wir setzen also ab jetzt

$$d\gamma = \frac{1}{N!} \frac{dp_1 \, dq_1}{h} \cdots \frac{dp_{3N} \, dq_{3N}}{h} = \frac{(d\gamma)_{\text{alt}}}{h^{3N} N!} \quad . \tag{II.5.2}$$

Wenn verschiedene Teilchensorten im System vorhanden sind, hat man durch $\prod_i N_i!$ zu dividieren. All diese Modifikationen können wir uns allerdings sparen, wenn wir nicht an

der Teilchenzahlabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen interessiert sind. Mit dieser Definition von $d\gamma$ ist garantiert, daß die Freie Energie

$$F(T,V,N) = -\kappa T \ln \int \frac{d\gamma}{h^N N!} e^{-H(\gamma)/\kappa T} = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\gamma \, e^{-\beta H(\gamma)} \tag{II.5.3}$$

ohne weitere Zusätze mit dem später zu diskutierenden Klassischen Grenzfall der Quanten-Statistischen Mechanik übereinstimmt. Mit der Gleichung (II.5.3) können für jedes Material aus rein mikroskopischer Information (d.h. aus der Hamiltonfunktion) sämtliche thermostatischen Eigenschaften berechnet werden. Von hier an ist also die einzige verbleibende Aufgabe der Statistischen Mechanik des Gleichgewichts, dieses Integral für möglichst realistische Wechselwirkungen zu berechnen.

Die anderen thermodynamischen Funktionen ergeben sich natürlich zwingend aus der Freien Energie. Für die Entropie bekommen wir

$$\begin{aligned} S = -\frac{\partial F}{\partial T} &= \kappa\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}(-1/\beta \ln \mathcal{Z}) = \kappa \ln \mathcal{Z} - \kappa\beta Z^{-1} \int d\gamma \, (-H(\gamma)) e^{-\beta H(\gamma)} \\ &= \kappa \int d\gamma \, \rho_\beta(\gamma) \big(+\beta H(\gamma) + \ln \mathcal{Z}\big) = \kappa \int d\gamma \, \rho_\beta(\gamma) \big(-\ln \rho_\beta(\gamma)\big) \\ &= \kappa \int d\gamma \, \hat{s}(\rho_\beta(\gamma)) \quad , \end{aligned} \tag{II.5.4}$$

wobei die Funktion $\hat{s}$ gegeben ist durch

$$\hat{s}(t) = \begin{cases} -t \ln t & \text{für } t > 0 \\ 0 & \text{für } t = 0 \\ -\infty & \text{für } t < 0 \end{cases} \quad . \tag{II.5.5}$$

Wenn das System noch weitere Kontrollparameter besitzt, so werden sie in der Regel als Parameter in die Hamiltonfunktion eingehen, d.h. es ist $H = H(\gamma, \alpha_1, \ldots, \alpha_k)$. Natürlich hängt darüber die Freie Energie von den $\alpha_i$ ab, und wir können die nötigen Beiträge im Arbeitsdifferential durch Differentiation bestimmen. Es ist $dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha_j}\right)_{T,V,N} d\alpha_j$ mit

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha_j}\right)_{T,V,N} = \frac{-1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \alpha_j} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha_j} \right\rangle_\beta \quad . \tag{II.5.6}$$

## II.6. Variationsprinzip

Wir hatten die Freie Energie als Legendre-Transformierte definiert, d.h. als inf $\{U - T_B S\}$, wobei $T_B$ als fester Parameter behandelt wurde. Das Infimum war dabei zu bilden über alle Gleichgewichtszustände mit den gegebenen Werten der Kontrollparameter. Wir haben

nun im letzten Abschnitt sowohl die Innere Energie als auch die Entropie als Funktionale der kanonischen Dichtefunktion $\rho_\beta$ ausgedrückt. Es liegt daher nahe, einen entsprechenden Ausdruck zu betrachten, in dem ein Infimum nicht nur über die makroskopischen Gleichgewichtszustände des Systems gebildet wird, sondern über alle mikroskopischen Zustände, d.h. alle Dichtefunktionen $\rho$. Wir betrachten also

$$\hat{F}(H) \stackrel{\text{def}}{=} \inf \left\{ \int d\gamma\, \rho(\gamma) H(\gamma) - \frac{1}{\beta} \hat{S}(\rho) \right\} \tag{II.6.1}$$

$$\hat{S}(\rho) \stackrel{\text{def}}{=} \int d\gamma\, \hat{s}(\rho(\gamma)) \quad , \tag{II.6.2}$$

wobei das Infimum über alle positiven integrierbaren Funktionen $\rho : \Gamma \to \mathbb{R}$ mit $\int d\gamma\, \rho(\gamma) = 1$ gebildet wird, und $\hat{s}$ die Funktion aus Gleichung (II.5.5) ist. Die Boltzmann-Konstante $\kappa$ haben wir aus der Definition der mikroskopischen Entropie herausgelassen, d.h. der Zusammenhang mit (II.5.4) ist

$$S = \hat{S}(\rho_\beta) \quad . \tag{II.6.3}$$

Wenn wir für $\rho$ die kanonische Gesamtheit $\rho_\beta$ einsetzen, wird der Ausdruck in Klammern nach dem vorhergehenden Abschnitt gerade wieder $F(T, V, N)$. Wir haben die Abhängigkeit des Ausdrucks (II.6.1) von $H$ besonders betont um klar zu machen, daß es sich wieder um nichts anderes als eine Legendre-Transformierte handelt. Die Menge der Dichtefunktionen bildet einen unendlich dimensionalen Vektorraum, in dem die Begriffe konvexe Menge und konvexe Funktion genauso definiert werden können wie in Abschnitt I.10. Das erste Integral in der Klammer ist linear in $\rho$, es ist die unendlich dimensionale Version des inneren Produktes $\rho \cdot H$. So verstanden ist also das Funktional $H \mapsto -\hat{F}$ die Legendre-Transformierte des Funktionals $\rho \mapsto \hat{S}(\rho)$. Es ist sofort klar, daß $-\hat{F}$ konvex ist, also $\hat{F}$ selbst konkav.

Wir gehen nun daran, das Infimum in (II.6.1) auch wirklich zu bestimmen. Zunächst ist

$$\begin{aligned} &\lambda \hat{S}(\rho_1) + (1-\lambda)\hat{S}(\rho_2) - \ \hat{S}(\lambda\rho_1 + (1-\lambda)\rho_2) \\ &\quad = \int d\gamma \left\{ \lambda \hat{s}(\rho_1(\gamma)) + (1-\lambda)\hat{s}(\rho_2(\gamma)) - \ \hat{s}\big(\lambda\rho_1(\gamma) + (1-\lambda)\rho_2(\gamma)\big) \right\} \geq 0 \end{aligned}$$

wegen der Konkavität von $\hat{s}$. Also ist $\hat{S}$ konkav. Da $\hat{s}$ sogar strikt konkav ist, kann das Integral nur verschwinden, wenn für fast alle $\gamma$ $\rho_1(\gamma) = \rho_2(\gamma)$ gilt, d.h. $\rho_1 = \rho_2$. Also ist $\hat{S}$ sogar strikt konkav. Da das erste Integral affin in $\rho$ ist, haben wir das Infimum über eine strikt konkave Funktion von $\rho$ zu bestimmen. Es ist damit klar, daß das Infimum an höchstens einem Punkt angenommen werden kann. Um diesen Punkt auch zu bestimmen, verwenden wir die Differentialrechnung: Wir betrachten Kurven $\varepsilon \mapsto \rho_\varepsilon$ für $\varepsilon$ in einem kleinen Intervall um den Ursprung, und nehmen an, daß $\rho_0$ den Ausdruck $\int d\gamma\, \rho_\varepsilon H - \beta^{-1}\hat{S}(\rho_\varepsilon)$ zu einem Extremum macht. Es verschwindet also die erste Ableitung nach $\varepsilon$ am Punkt $\varepsilon = 0$, d.h.

$$\begin{aligned} 0 &= \int d\gamma\, \rho_0'(\gamma) H(\gamma) - \beta^{-1} \int d\gamma\, \hat{s}'(\rho(\gamma)) \rho_0'(\gamma) \\ &= \int d\gamma\, \rho_0'(\gamma) \big\{ H(\gamma) + \frac{1}{\beta} \ln \rho_0(\gamma) + \frac{1}{\beta} \big\} \quad . \end{aligned}$$

Dabei ist $\rho'_\varepsilon = \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon}$, und $\rho'_0$ abgesehen von der Bedingung $\int d\gamma\, \rho'_0(\gamma) = \frac{d}{d\varepsilon} \int d\gamma\, \rho_\varepsilon(\gamma) = 0$ eine beliebige integrierbare Funktion. Damit muß die geschweifte Klammer eine konstante Funktion sein. Für den Punkt $\rho_0$ des Extremums ergibt das die Bedingung

$$\rho_0(\gamma) = \text{konst } e^{-\beta H(\gamma)} \quad , \tag{II.6.4}$$

wobei die Konstante durch die Nebenbedingung $\int d\gamma\, \rho_0(\gamma) = 1$ zu bestimmen ist. Die eindeutige Stelle an der das Infimum angenommen wird, ist also die zur Hamiltonfunktion $H$ gehörige kanonische Gesamtheit $\rho_\beta$. Für dieses $\rho$ ist der variierte Ausdruck gerade gleich der zuvor angegebenen Freien Energie, d.h. wir haben die Definition der Freien Energie als ein Infimum über Gleichgewichtszustände erweitert zu einem Infimum über beliebige "mikroskopische Zustände" in Form von Dichtefunktionen. Unter diesen Dichten sind natürlich auch solche, die Nicht-Gleichgewichtszustände des Systems beschreiben.

Man kann das Variationsprinzip auch anders auffassen, nämlich als die Aufgabe, bei gegebenem Erwartungswert $\langle H \rangle_\rho$ die Dichte mit maximaler "Entropie" $\hat{S}(\rho)$ zu bestimmen. ($\beta$ ist dann der Lagrange-Parameter zu der Nebenbedingung $\langle H \rangle_\rho = U$.) Da $\hat{S}$ konkav ist, also bei Konvexkombinationen ("Mischungen") zunimmt, kann man dies verstehen als die Suche nach dem "gemischtesten" Zustand, der die Nebenbedingung erfüllt. Wenn man dies als Ausgangspunkt der Statistischen Mechanik wählt, stellt sich dann natürlich die Frage, warum man unter allen konkaven Funktionalen gerade $\hat{S}$ betrachten sollte. Wir können auf die Forderungen, durch die sich $\hat{S}$ auszeichnen läßt, hier nicht eingehen, ebensowenig wie auf die physikalische Untersuchung dieser Forderungen. Merken sollte man sich aber, daß es genügt, sich die Form des Entropie-Funktionals $\hat{S}$ zu merken, um sich relativ rasch die Grundformeln der Statistischen Mechanik wieder herleiten zu können.

## II.7. Gleichverteilungssatz

Sei $f : \Gamma \to \mathbb{R}$ irgendeine differenzierbare Funktion. Wir betrachten zunächst den Ausdruck $\tilde{f}(\gamma) = f(\gamma) e^{-\beta H(\gamma)}$ als Funktion einer der Impulskoordinaten $p_i$. Wenn wir voraussetzen, daß $f$ für $p_i \to \pm\infty$ nicht so schnell wächst, daß es den Abfall des Exponentialfaktors kompensiert, so erhalten wir

$$\int d\gamma \frac{\partial}{\partial p_i} \left\{ f(\gamma) e^{-\beta H(\gamma)} \right\} = \int d\gamma' \left\{ \tilde{f}|_{p_i \to +\infty} - \tilde{f}|_{p_i \to -\infty} \right\} = 0 \quad , \tag{II.7.1}$$

wobei $\int d\gamma'$ für die Integration über alle Variable außer $p_i$ steht. Nach Division durch den Normierungsfaktor bekommen wir

$$0 = \mathcal{Z}^{-1} \int d\gamma \left\{ \frac{\partial f}{\partial p_i} - \beta f \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\} e^{-\beta H} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial p_i} \right\rangle_\beta - \beta \left\langle f \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_\beta \quad . \tag{II.7.2}$$

Eine nützliche Wahl für $f$ ist eine andere Impulskoordinate $p_j$. Dann ist

$$\left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_\beta = \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \quad . \tag{II.7.3}$$

In der Regel ist die Hamiltonfunktion von der Gestalt $H(p,q) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i(q)^{-1} p_i^2 + V(q)$. Dann ist $\frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$ gerade der $i$-te Term in der Summe für die kinetische Energie. Wir schließen also, daß jeder der $N$ Freiheitsgrade den gleichen Beitrag $\frac{1}{2}\kappa T$ zum kanonischen Erwartungswert der kinetischen Energie beiträgt. Dies ist der sogenannte *Gleichverteilungssatz.*

Mit Hilfe dieses Satzes läßt sich die Innere Energie eines idealen Gases ohne Rechnung sofort angeben: Da die Teilchen untereinander keine Wechselwirkung haben, ist der Erwartungswert der Hamiltonfunktion gleich dem Erwartungswert der kinetischen Energie. Für jedes Teilchen tragen drei Impulskomponenten zur kinetischen Energie bei, also ist $\langle H \rangle_\beta = \frac{3}{2} N\kappa T$. Wir können aber auf diese Weise auch die Innere Energie von Gasen angeben, deren Teilchen noch eine innere Struktur besitzen. Als einfachsten Fall betrachten wir hantelförmige Moleküle aus zwei als punktförmig idealisierten Atomen (z.B. $O_2$). Für jedes Molekül gibt es daher einen Beitrag der Rotationsenergie zur kinetischen Energie des Systems. Für ein Hantelmolekül, dessen momentane Verbindungsachse die $z$-Achse ist, ist dieser Beitrag von der Form "konst$(L_x^2 + L_y^2)$". Uns interessiert hier die genaue Winkelabhängigkeit des Vorfaktors nicht so sehr wie die Tatsache, daß gerade zwei zusätzliche (Dreh-)Impulskoordinaten eingehen. Pro Molekül ergibt dies $3+2 = 5$ Freiheitsgrade, also ist die Innere Energie $\langle H \rangle_\beta = \frac{5}{2} N\kappa T$. Für ein mehratomiges Molekül, dessen Kerne nicht alle auf einer Achse liegen (z.B. $H_2O$), tragen drei Drehimpulskomponenten bei, also ist $\langle H \rangle_\beta = \frac{6}{2} N\kappa T$, und allgemein bekommen wir

$$\langle H \rangle_\beta = \frac{f}{2} N\kappa T \quad , \tag{II.7.4}$$

mit $f$ als der Zahl der Freiheitsgrade pro Molekül. Dies ist gerade die Formel, die wir für die Innere Energie eines idealen Gases angegeben haben, und erklärt die eigenartige Wahl der Konstanten $f$ in dem Ausdruck der Thermostatik. Die obige Überlegung legt für $f$ eine ganze Zahl nahe, die sich allein aus der Betrachtung der Molekülform im Chemiebuch ergibt. Für viele Gase ist diese Faustregel gar nicht schlecht, und dies ist ein großer Erfolg der Statistischen Mechanik. Es ist aber von vorneherein klar, daß diese Regel ihre Grenzen hat. Es ist uns ja nicht verboten, einem Hantelmolekül auch ein winzig kleines Trägheitsmoment um die Verbindungsachse zuzuordnen; dies wäre ja sogar auch realistischer. Die Betrachtung durch die Klassische Statistische Mechanik würde aber daraus einen deutlich meßbaren Beitrag zur spezifischen Wärme $\frac{f}{2} N\kappa$ ableiten, im Widerspruch zur experimentellen Bestätigung der Faustregel. Wir können das Dilemma noch verschlimmern, indem wir uns auf den Standpunkt stellen, daß auch Schwingungen der Atome des Moleküls gegeneinander legitime innere Freiheitsgrade sind. Wieder scheint dies einen Beitrag von $\frac{\kappa}{2}$ pro Freiheitsgrad zur Wärmekapazität zu erzwingen, wobei wir die Beiträge der potentiellen Energie dieser Schwingungen noch nicht einmal mitgerechnet haben. Letzten Endes kann uns niemand daran hindern, ein $O_2$-Molekül als ein System von 12 Elektronen und zwei Kernen mit insgesamt $3 \cdot 14$ Freiheitsgraden pro Teilchen zu betrachten, oder gar noch den Kern in seine Bestandteile (z.B. Quarks) aufzulösen und Freiheitsgrade abzuzählen. Der Gleichverteilungssatz zeigt also auch eine prinzipielle Grenze der Klassischen Statistischen Mechanik auf. Erst die Quanten-Statistische Mechanik wird die Lösung dieses Paradoxons erbringen. Grob gesprochen besteht die Lösung darin, daß all diese Freiheitsgrade

Energie nur in "Quanten" aufnehmen, also daß $\kappa T$ erst eine minimale Anregungsenergie für jeden Freiheitsgrad übersteigen muß, bevor dieser Freiheitsgrad wesentlich zur Inneren Energie beiträgt.

Die Argumentation, die wir für die Impulskoordinaten durchgeführt haben, läßt sich genauso auch auf Ortskoordinaten anwenden, vorausgesetzt die Randterme in (II.7.1) verschwinden. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn das System in einem (endlichen oder unendlichen) Gebiet durch unendlich hohe Potentialbarrieren eingeschlossen ist. Ein Term $V_i = \alpha |q_i|^\eta$ im Potential ergibt

$$\langle V_i \rangle_\beta = \eta^{-1} \left\langle q_i \frac{\partial V_i}{\partial q_i} \right\rangle_\beta = \frac{1}{\eta} \kappa T \quad . \tag{II.7.5}$$

Dies ist der sogenannte *Virialsatz*. Wichtigstes Beispiel hierfür sind Systeme von harmonischen Oszillatoren: Jeder Oszillator trägt dann $\kappa T/2$ zum Erwartungswert der potentiellen Energie bei (ebenso wie zum Erwartungswert der kinetischen Energie). Für $N$ Oszillatoren erhält man also $\langle H \rangle_\beta = N \kappa T$.

## II.8. Dichteentwicklung

Für ideale Gase ist das Auswerten der Zustandssumme immer geschlossen möglich. Das liegt natürlich am Fehlen der Wechselwirkung zwischen den Teilchen, also der Form $H(\gamma) = \sum_{i=1}^N h(\gamma_i)$ der Hamiltonfunktion, wobei $\gamma_i$ für die Phasenraumkoordinaten des $i$-ten Teilchens steht (evtl. mit inneren Freiheitsgraden). Die kanonische Zustandssumme wird dadurch einfach die $N$-te Potenz eines Integrals über $\gamma_i$, und $F = -N\kappa T \ln \int d\gamma_1 \, \exp\bigl(-\beta h(\gamma_1)\bigr)$. Wir betrachten hier ein einatomiges Gas mit Zwei-Teilchen Wechselwirkungspotential $\Phi$, d.h.

$$H(\gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p_i}^{\,2}}{2m} + \sum_{i<j} \Phi(\vec{q_i} - \vec{q_j}) \quad . \tag{II.8.1}$$

Das Potential $\Phi$ ist Bestandteil der mikroskopischen Theorie. Als Modell für intermolekulare Kräfte hat sich zum Beispiel das Lenard-Jones Potential

$$\Phi(\vec{q}) = \frac{c_1}{|\vec{q}|^{12}} - \frac{c_2}{|\vec{q}|^6} \tag{II.8.2}$$

bewährt. Die kanonische Zustandssumme ist

$$\begin{aligned} F &= \frac{-1}{\beta} \ln \left\{ \int d^{3N}p \, e^{-\sum_i \frac{\beta p_i^2}{2m}} \int d^{3N}q \; e^{-\beta \sum_{i<j} \Phi(\vec{q}_i - \vec{q}_j)} \right\} \\ &= F_{ideal} - \frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int d^{3N}q \; \prod_{i<j} e^{-\beta \Phi(\vec{q}_i - \vec{q}_j)} \right\} \\ &\equiv F_{ideal} - \frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_{pot} \quad , \end{aligned} \qquad sq3$$

wobei $F_{ideal}$ der Ausdruck ist, den wir mit Wechselwirkungspotential $\Phi = 0$ bekommen würden, und $\mathcal{Z}_{pot}$ die "zur potentiellen Energie gehörige Zustandssumme" ist. Unser Problem ist also die Berechnung von $\mathcal{Z}_{pot}$. Das Produkt unter dem Integral erstreckt sich über $\binom{N}{2}$ Faktoren. Jeder ist praktisch überall fast gleich eins, nämlich außer wenn sich die Teilchen des betreffenden Paares auf weniger als ein paar Ångstrøm annähern. Um dem Rechnung zu tragen führen wir statt $\Phi$ die Funktion

$$f(\vec{q}) = e^{-\beta\Phi(\vec{q})} - 1 \tag{II.8.4}$$

ein. Damit wird

$$\mathcal{Z}_{pot} = \frac{1}{V^N} \int d^{3N}q \prod_{i<j} \Big(1 + f(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\Big) \quad . \tag{II.8.5}$$

Dies ist der Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen. Das Ausmultiplizieren des Produktes unter dem Integral ergibt eine Summe über $2^{N(N-1)/2}$ Terme. Jeder Summand ist dabei gekennzeichnet durch die Angabe, für welche Paare $(i,j)$ der Faktor 1 ins Integral geschrieben wird und für welche Paare der Faktor $f_{ij} \equiv f(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$.

Wenn die Wechselwirkung sehr klein ist, oder das Gas so verdünnt, daß sich die Teilchen praktisch nie nahe genug kommen, um von den anderen Teilchen beeinflußt zu werden, so ist es eine gute Näherung, von der großen Summe nur den ersten Term zu nehmen, in dem überall die 1 gewählt wird. Dies führt uns zurück zu $\mathcal{Z}_{pot} = 1$, also zum idealen Gas. In der nächsten Näherung liegt es nahe, nur solche Summanden zu betrachten, in denen gerade ein Paar in Wechselwirkung steht. Es gibt von diesen Summanden $\binom{N}{2}$ Stück, und jeder trägt einen $V^{-N+(N-2)} \int d^3q_1 d^3q_2 \; f(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)$ zur Summe bei. In dem Doppelintegral substituieren wir $\vec{q} = \vec{q}_1 - \vec{q}_2$ und $\vec{Q} = \frac{1}{2}(\vec{q}_1 + \vec{q}_2)$. Da wegen der kurzen Reichweite der Wechselwirkung praktisch nur der Bereich mit $\vec{q}_1 \approx \vec{q}_2$ beiträgt, ergibt die Integration über $\vec{Q}$ gerade wieder das Volumen. Im Integral über $\vec{q}$ machen wir nur einen kleinen Fehler, wenn wir das Integral über ganz $\mathbb{R}^3$ ausdehnen. Wenn wir noch $N(N-1) \approx N^2$ setzen, wird die Summe der Terme, die nur einen Faktor $f$ enthalten gerade $(N^2/2V) \int d\vec{q}\, f(\vec{q})$. Da wir hier praktisch eine Entwicklung nach Potenzen von $f$ vorgenommen haben, betrachten wir diese Größe als klein. Die Freie Energie wird in dieser Näherung

$$F \approx F_{ideal} - \frac{1}{\beta} \ln\Big(1 + \frac{N^2}{2V} \int d\vec{q}\, f(\vec{q})\Big) \approx F_{ideal} - \frac{N^2}{2\beta V} \int d\vec{q}\, f(\vec{q}) \quad . \tag{II.8.6}$$

Mit der Abkürzung

$$B(T) = \frac{1}{2} \int d\vec{q}\, f(\vec{q}) = \frac{1}{2} \int d\vec{q} \, \Big(e^{-\beta\Phi(\vec{q})} - 1\Big) \tag{II.8.7}$$

erhalten wir für den Druck:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \approx \frac{N\kappa T}{V} + \frac{N^2 \kappa T}{V^2} B(T) = \frac{N\kappa T}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B(T)\right) \quad . \tag{II.8.8}$$

Hier ist $(N/V)$ gerade die Teilchendichte, so daß wir den Anfang einer Entwicklung des Druckes in Potenzen der Dichte, der sogenannten *Virialentwicklung* vor uns haben. $B(T)$ nennt man auch den "zweiten Virialkoeffizienten". (Der erste ist 1, der dritte heißt dann $C$). Die Druckzustandsgleichung und damit $B(T)$ läßt sich experimentell gut vermessen. Gleichungen (II.8.8&7) machen also eine experimentell überprüfbare Vorhersage aufgrund rein mikroskopischer Information über das Wechselwirkungspotential $\Phi$.

In der Ableitung, die wir oben gegeben haben, klafft noch eine große Lücke: Wir haben zur Entwicklung des Logarithmus in (II.8.5) vorausgesetzt, daß $N\frac{N}{V}B(T) \ll 1$ ist. Im thermodynamischen Limes (also $N, V \to \infty, (N/V), T,$ etc. fest) divergiert diese Größe aber gerade, d.h. gerade in dem Fall großer Systeme, der uns ja in der Statistischen Mechanik nur interessiert, ist die Entwicklung unzulässig. Landau und Lifschitz argumentieren hier, daß man die Entwicklung eben für kleine Systeme ausführen kann, und berufen sich dann darauf, daß die Systemeigenschaften unabhängig von der Größe sind, und also das Ergebnis auch für große $N$ stimmen muß. Das Argument ist nicht falsch, ist aber schwer zu präzisieren, da man ja sowohl kleine $N$ als auch große $V$ (zur Ersetzung des Doppelintegrals durch $V$ mal Einfachintegral), und damit bei fester Dichte auch große $N$ voraussetzen muß. Bei konsequenter Auswertung der Summe sollte man eigentlich ohne solche Krücken auskommen.

Eine solche konsequentere Auswertung ist ohnehin nötig, wenn man die nächsten Ordungen in der Dichteentwicklung berechnen will. Bei der Entwicklung von (II.8.5) war jeder Term dadurch gekennzeichnet, für welche Paare $(i, j)$ der Faktor $f_{ij} \equiv f(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$ ins Integral geschrieben wird. Repräsentiert man jeden Index "$i$" als einen Punkt, und jedes Paar $(i, j)$ für den der Faktor $f_{ij}$ eingesetzt wird, indem man zwischen den Punkten $i$ und $j$ einen Strich zieht, so erhält man für jeden Summanden gerade einen "Graphen". An diesem Graphen läßt sich sofort die Gestalt des Integrals ablesen, das zur Berechnung des jeweiligen Summanden auszuführen ist. Von diesen Integralen sind jeweils viele untereinander gleich, andere lassen sich auf Produkte von einfacheren Integralen zurückführen. Zur Auswertung der Summe sind also drei Aufgaben zu bewältigen: erstens die konkrete (in der Regel numerische) Berechnung der nicht weiter zu vereinfachenden Integrale, zweitens die Abzählung der Anzahl der Terme, in denen eine gegebene Kombination dieser Integrale vorkommt, und drittens die Aufsummation der Reihe. Der zweite und dritte Schritt erfordert ziemlich knifflige Überlegungen mit Papier und Bleistift, die den Rahmen dieser Veranstaltung sprengen würden. Diese Art von Aufwand lohnt sich aber immer, da er ein für alle Mal, unabhängig von der betrachteten Wechselwirkung erbracht werden kann und dann eine große Einsparung an numerischer Rechenzeit erbringt. Nachdem man also einmal die Kombinatorik für Schritt zwei und drei geklärt hat, reduziert sich das Problem wirklich auf die numerische Auswertung von Integralen. Im folgenden geben wir eine kurze Skizze der Art der möglichen Einsparungen.

Wenn einer der $N$ Punkte "$i$" des Graphen überhaupt nicht mit anderen Punkten verbunden ist, so läßt sich die Integration über $dq_i$ sofort ausführen und gibt einen Faktor $V$, der sich gegen einen der Faktoren $V^{-N}$ vor dem Integral wegkürzt. Solche Punkte können wir also einfach ignorieren. Zweitens hängt der Wert irgendeines Integrals nicht von

der Benennung der Integrationsvariablen ab. Wenn zwei Graphen bis auf die Benennung der Punkte gleich sind, sind also auch die entsprechenden Summanden gleich, d.h. die verschiedenen Summanden werden wirklich durch die "Form" des Graphen klassifiziert. Drittens, wenn der Graph in zwei unverbundenen Teile zerfällt, dann sind die Integrationen über die entsprechenden Variablen unabhängig voneinander ausführbar, und man erhält das Produkt der Integrale, die zu den Teilgraphen gehören. Die vierte Vereinfachung ergibt sich aufgrund der Tatsache, daß $f(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$ nur von der Differenz der Variablen abhängt. Wir betrachten einen Graphen, dessen Punktmenge in zwei Teile "$A$" und "$B$" zerfällt, so daß $A$ und $B$ nur einen Punkt "$i$" gemeinsam haben, und zwar so, daß alle Verbindungen von $A$ nach $B$ über den Punkt $i$ laufen. Den Punkt $i$ nennen wir dann einen Zerlegungspunkt des Graphen. Wir substituieren nun in allen Integrationen $dq_j$ mit $j \in A,\ j \neq i$ die neue Variable $q'_j = q_j - q_i$. Für genügend großes $V$ können wir die Grenzen in dieser Integration wieder bis Unendlich ausdehnen, wodurch die Integration über die gestrichenen Variablen wiederum unabhängig von den Variablen $q_k,\ k \in B$ wird. Es müssen also nur Integrale berechnet werden, die zu Graphen ohne Zerlegungspunkte gehören.

Das Abzählen der Summanden und die Auswertung der Summe lassen wir hier. Statt dessen betrachten wir in dieser Sprache unsere grobe Näherung. Sie entsprach gerade dem Verfahren, nur solche Graphen mitzunehmen, die aus einem einzigen Strich bestehen. Als einziges Integral mußten wir dann $B(T)$ nach (II.8.7) berechnen. Es gibt aber noch viele andere Graphen, die allein von diesem Integral abhängen, nämlich diejenigen, die aus einer Vereinigung nicht miteinander verbundener Einzelstriche bestehen. Jede Variable $q_k$ kommt also in höchstens einem der Faktoren $f(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$ vor, weshalb diese Beiträge auch als "teilchenfremde" Integrale bezeichnet werden. Ein Graph mit genau $r$ Strichen liefert den Beitrag $V^{N-r}(2B(T))^r$ zur Summe und damit den Beitrag $(2B(T)/V)^r$ zu $\mathcal{Z}_{pot}$. Wir müssen noch abzählen, wieviele solcher Graphen es gibt: Dazu wählen wir zunächst ein Paar von Indizes aus ($= \binom{N}{2}$ Möglichkeiten). Aus den verbleibenden $(N-2)$ Indizes wird wiederum ein Paar ausgewählt ($= \binom{N-2}{2}$ Möglichkeiten), und so weiter bis zum $r$-ten. Bei dieser Art zu zählen haben wir aber Auswahlen als verschieden gezählt, die sich nur in der Numerierung der Paare unterscheiden. Wir müssen das Ergebnis also noch durch die Zahl $r!$ der verschiedenen Numerierungen dividieren. Insgesamt erhalten wir

$$\frac{1}{r!}\binom{N}{2}\binom{N-2}{2}\cdots\binom{N-2r+2}{2} = \frac{1}{2^r r!}N(N-1)\cdots(N-2r+1) = \frac{N!}{2^r r!(N-2r)!} \tag{II.8.9}$$

Summanden. Diese Zahl ist nach oben durch $\frac{1}{r!}(N^2/2)^r$ beschränkt (man ersetze jeden Faktor $(N-k)$ durch $N$). Bei festem $r$ und für große $N$ wird diese Abschätzung aber exakt. Damit wird der Gesamtbeitrag der teilchenfremden Beiträge zur Zustandssumme

$$\mathcal{Z}_{pot} \approx \mathcal{Z}_{tf} = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!}\left(\frac{N^2}{2}\right)^r \left(\frac{2B(T)}{V}\right)^r = \exp\left(\frac{N^2}{V}B(T)\right) \quad . \tag{II.8.10}$$

Hier ist die Approximation so zu verstehen, daß die rechte Seite stets größer ist als die linke, was die absolute Konvergenz der Reihe sichert. Den thermodynamischen Limes dürfen wir daher für jeden Term einzeln ausführen, so daß die Approximation in diesem

Limes eine Gleichheit wird. Wenn wir noch den Logarithmus nehmen, erhalten wir für die Freie Energie wieder den Ausdruck (II.8.5). Anstatt der dubiosen Näherung des Logarithmus in (II.8.5), die durch die Hinzunahme weiterer mit $N$ wachsender Terme immer noch schlechter geworden wäre, haben wir aber einen Ausdruck erhalten, den wir exakt aufsummieren und logarithmieren konnten. Ähnliche Beobachtungen macht man bei der Summation der höheren Ordnungen.

# III. Quanten-Statistische Mechanik

## III.1. Quantenmechanik

Wir hatten an verschiedenen Stellen gesehen, daß die Statistische Mechanik mit der Klassischen Mechanik als zugrundeliegender mikroskopischer Theorie an Grenzen stößt. Zum Beispiel ergab der Gleichverteilungssatz für Gase, deren Moleküle noch innere Freiheitsgrade besitzen, das absurde Ergebnis, daß die innere Energie von der gewählten Feinheit der Beschreibung abhängt. Löst man die Moleküle gar in ihre Bestandteile Kerne und Elektronen auf, existiert die Zustandssumme wegen der $1/r$-Divergenz des Coulomb-Potentials überhaupt nicht mehr. Spätestens an dieser Stelle wird aber klar, daß nur noch die Quantenmechanik als korrekte Theorie der Moleküle, und damit als einzig korrekte mikroskopische Beschreibung auch des Makrosystems in Frage kommt.

In diesem Kapitel werden wir die Grundbegriffe der Quantenmechanik kurz wiederholen, soweit wir sie im folgenden brauchen und dabei auch die Bezeichnungsweisen festlegen. Dabei betonen wir die Analogie mit der Klassischen Mechanik.

In der Klassischen Mechanik war jeder Systemsorte ein Phasenraum $\Gamma$ zugeordnet. In der Quantenmechanik wird jeder Systemsorte ein *Hilbertraum* $\mathcal{H}$ zugeordnet. Dies ist ein Vektorraum über $\mathbb{C}$, d.h. für $\varphi, \psi \in \mathcal{H}$ und $\lambda \in \mathbb{C}$ sind $\varphi + \psi \in \mathcal{H}$ und $\lambda\varphi \in \mathcal{H}$ mit den üblichen Rechenregeln definiert. Ferner gibt es in $\mathcal{H}$ ein Skalarprodukt $\langle \varphi, \psi \rangle \in \mathbb{C}$, das additiv in jeder Komponente ist, und der Gleichung $\lambda\langle \varphi, \psi \rangle = \overline{\lambda}\langle \varphi, \psi \rangle = \langle \varphi, \lambda\psi \rangle$ genügt. (Vorsicht: bei Mathematikern steht die Komplexkonjugation gewöhnlich im zweiten Faktor). Es gilt $\|\varphi\|^2 \stackrel{\text{def}}{=} \langle \varphi, \varphi \rangle \geq 0$. Daraus folgt die Gleichung $\overline{\langle \varphi, \psi \rangle} = \langle \psi, \varphi \rangle$ und die Schwarzsche Ungleichung $\langle \varphi, \psi \rangle^2 \leq \|\varphi\|^2 \, \|\psi\|^2$. Cauchyfolgen bezüglich der so definierten Norm sind in $\mathcal{H}$ konvergent.

Eine Folge $\{\varphi_i\}_{i=1}^d \subset \mathcal{H}$ heißt (Orthonormal-)*Basis*, wenn $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, und wenn sich jeder Vektor als normkonvergente Reihe $\psi = \sum_i \psi_i \varphi_i$ mit $\psi_i \in \mathbb{C}$ darstellen läßt. Durch Bilden des Skalarproduktes mit $\varphi_j$ erhält man die Komponenten $\psi_j = \langle \varphi_j, \psi \rangle$. Die Anzahl $d$ der Elemente in der Basis ist für alle Basen gleich und heißt die Dimension von $\mathcal{H}$, oder $\dim \mathcal{H}$. Sie ist in der Quantenmechanik fast immer abzählbar unendlich, seltener

auch mal endlich. Oft kann man setzen

$$\mathcal{H} = \mathcal{L}^2(X, dx) = \left\{ \psi : X \to \mathbb{C} \,\middle|\, \|\psi\|^2 := \int dx\, |\psi(x)|^2 < \infty \right\} \quad ,$$

wobei $X$ irgendein Raum (z.B. $\mathbb{R}^n$) mit einem Maß "$dx$" (z.B. dem normalen Lebesgue-Maß) ist. Das Skalarprodukt ergibt sich aus der Definition der Norm als $\langle \varphi, \psi \rangle = \int dx\, \overline{\varphi(x)} \psi(x)$. Der Spezialfall einer diskreten Menge mit dem Zählmaß führt wieder auf die Darstellung aller Vektoren in einer Basis, wobei der "Funktionswert" von $\psi$ an der Stelle $n \in X$ die Komponente $\psi_n = \langle \varphi_n, \psi \rangle$ ist.

Größen, die in der Klasssichen Mechanik durch Funktionen auf dem Phasenraum dargestellt wurden, werden in der Quantenmechanik zu linearen Operatoren auf $\mathcal{H}$, d.h. zu Abbildungen $A : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ mit $A(\lambda\varphi + \psi) = \lambda A\varphi + A\psi$. Ein Operator heißt *beschränkt*, wenn $\|A\varphi\| \leq c\, \|\varphi\|$ für eine Konstante $c < \infty$. Die kleinstmögliche Konstante wird mit $\|A\|$ bezeichnet, und die Menge der beschränkten Operatoren mit $\mathcal{B}(\mathcal{H})$. Für $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ existiert der *adjungierte Operator* $A^*$ mit $\langle \varphi, A^* \psi \rangle = \langle A\varphi, \psi \rangle$. Ein Operator heißt *hermitesch*, wenn $A = A^*$. Diese Operatoren entsprechen den reellwertigen Funktionen auf dem Phasenraum, und damit den *Observablen* des Systems. Den positiven Funktionen entsprechen die positiven Operatoren: ein Operator $A$ heißt *positiv*, wenn für alle $\varphi \in \mathcal{H}$ gilt $\langle \varphi, A\varphi \rangle \geq 0$. (Manche nennen dies auch "positiv semidefinit"). Positive Operatoren sind hermitesch.

Das Produkt zweier Operatoren ist einfach als Hintereinanderausführung der linearen Abbildungen definiert. Der *Einsoperator* $\mathbb{1}$ mit $\mathbb{1}\varphi = \varphi$ fungiert dabei als neutrales Element. In einer fest gewählten Basis entspricht das Operatorprodukt gerade dem Matrizenprodukt: Jeder Operator $A$ wird dann durch seine *Matrixelemente* $A_{ij} = \langle \varphi_i, A\varphi_j \rangle$ bezüglich der Basis charakterisiert. Dann ist durch Entwickeln von $\psi$ und $A\psi$ nach der Basis $\{\varphi_i\}_{i=1}^{\infty}$: $A\psi = \sum_{ij} \varphi_i \langle \varphi_i, A\varphi_j \rangle \langle \varphi_j, \psi \rangle$, also $(A\psi)_i = \sum_j A_{ij} \psi_j$. Entsprechend erhält man $(AB)_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}$. In dieser Art von Entwicklung treten "$\varphi_i\rangle$" und "$\langle\varphi_i$" immer gemeinsam mit der Summe über $i$ auf. Man kann sich das am besten mit der symbolischen Formel

$$\mathbb{1} = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$$

merken. Dem Integral von Funktionen über dem Phasenraum entspricht in der Quantenmechanik die *Spur* "tr $A$" eines Operators $A$. ("tr" steht für das englische Wort "trace"). Sie ist definiert durch den Ausdruck $\mathrm{tr}\, A = \sum_i \langle \varphi_i, A\varphi_i \rangle = \sum_i A_{ii}$ in einer beliebigen Basis. (Dies ist von der Basiswahl unabhängig). Es gilt $\mathrm{tr}(AB) = \sum_{ij} A_{ij} B_{ji} = \mathrm{tr}(BA)$.

Die möglichen Präparationen des Systems wurden in der Klassischen Mechanik durch Dichtefunktionen $\rho$ auf dem Phasenraum beschrieben, d.h. durch positive Funktionen mit Integral Eins. In der Quantenmechanik werden daraus *Dichteoperatoren* oder "Dichtematrizen" $\rho$, d.h. positive Operatoren mit Spur 1. Der Ausdruck $\langle f \rangle_\rho = \int d\gamma\, \rho(\gamma) f(\gamma)$ für Erwartungswerte ist also zu übersetzen in

$$\langle A \rangle_\rho = \mathrm{tr}(\rho A) \quad . \tag{III.1.1}$$

Übersetzt man das Quadrat von Funktionen durch das Quadrat der Operatoren, so kann man wie gehabt Varianzen nach der Formel $\langle A^2 \rangle_\rho - \langle A \rangle_\rho^2$ berechnen. Allgemeiner kann man *Funktionen* eines hermiteschen Operators genauso bilden wie Funktionen einer reellen Funktion: Wenn $F : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ eine stetige Funktion ist, definieren wir für eine Phasenraumfunktion $f$ die Phasenraumfunktion $F(f)$ durch $\big(F(f)\big)(\gamma) = F(f(\gamma))$. Wenn $A$ ein hermitescher Operator ist und $F(x) = \sum_{i=1}^N a_i x^i$ ein Polynom, dann setzen wir $F(A) = \sum_{i=1}^N a_i A^i$, wobei die Potenzen von $A$ mit dem Operatorprodukt gebildet sind. Beliebige stetige Funktionen lassen sich nach dem Satz von Weierstraß durch Polynome approximieren und wenn $F(x) = \lim_n F_n(x)$ (gleichmäßig im Intervall $[-\|A\|, \|A\|]$), dann konvergiert auch die Folge der Operatoren $F_n(A)$ (in Norm) gegen einen Operator den wir dann $F(A)$ nennen. Der für uns wichtigste Spezialfall ist die Definition $e^{-\beta H} = \sum_\nu^\infty \frac{1}{\nu!}(-\beta H)^\nu$. Der Limes steckt hier in der unendlichen Reihe. Die Definition von $F(A)$ läßt sich noch ausdehnen auf beliebige meßbare Funktionen $F : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$. So entsteht der sogenannte *Funktionalkalkül* hermitescher Operatoren. Da $F(G(A)) = (F \circ G)(A)$ ebenso gilt wie für Funktionen von Funktionen, kann man an den Eigenschaften von $F$ oft schon die von $F(A)$ ablesen. Ist zum Beispiel $F$ eine charakteristische Funktion, die nur die Werte 0 und 1 annimmt, d.h. $\overline{F} = F^2 = F$, so gilt auch $P = F(A)^* = F(A)^2 = F(A)$, d.h. $P$ ist ein *Projektor*, den man auch einen "Spektralprojektor" von $A$ nennt. Da $\cos^2 x + \sin^2 x = 1$ gilt für $U = e^{iA} = \cos(A) + i \sin(A)$ auch $UU^* = U^*U = \mathbb{1}$, d.h. $U$ ist unitär. Aus den Spektralprojektoren kann man den Operator $A$ rekonstruieren. Besonders einfach ist dies, wenn $A$ *diskretes Spektrum* hat, d.h. wenn

$$A = \sum_\mu a_\mu P_\mu \qquad \text{mit } a_\mu \neq a_\nu \text{ für } \mu \neq \nu \text{ und Projektoren } P_\mu \text{ mit } \textstyle\sum_\mu P_\mu = \mathbb{1} \quad . \tag{III.1.2}$$

Diese Darstellung heißt Spektraldarstellung von $A$, da die $P_\mu$ Spektralprojektoren von der Form $F(A)$ sind mit $F(x) = 1$ für $x = a_\mu$ und $F(x) = 0$ sonst. Als Funktionen des gleichen Operators vertauschen die $P_\mu$ miteinander, und es gilt $P_\mu P_\nu = 0$ für $\mu \neq \nu$. Ist ein Operator in der Spektraldarstellung gegeben, ist es leicht, alle Funktionen von $A$ zu berechnen. Zunächst für Polynome und dann für die verschiedenen Limites von Polynomen rechnet man nach, daß

$$F(A) = \sum_\mu F(a_\mu) P_\mu \quad . \tag{III.1.3}$$

Die Aufgabe, zu einem gegebenen Operator die Spektraldarstellung zu bestimmen, ist gleichbedeutend mit seiner Diagonalisierung: Aus $A\varphi = a\varphi$, folgt $P_\mu A\varphi = a_\mu P_\mu \varphi = a P_\mu \varphi$, also entweder $a = a_\mu$, oder $P_\mu \varphi = 0$. Da $\sum_\mu P_\mu = \mathbb{1}$ muß der erste Fall wenigstens einmal vorliegen, und es gilt $\varphi = P_\mu \varphi$. Die $a_\mu$ sind also eine vollständige Liste der Eigenwerte von $A$ und die Eigenvektoren zu $a_\mu$ sind genau die Vektoren von der Form $P_\mu \varphi$. Verschiedene Eigenräume sind orthogonal, d.h. für $\mu \neq \nu$, $\varphi \in P_\mu \mathcal{H}$ und $\psi \in P_\nu \mathcal{H}$ gilt $\langle \varphi, \psi \rangle = \langle P_\mu \varphi, P_\nu \psi \rangle = \langle \varphi, P_\mu P_\nu \psi \rangle = 0$. Wir können daher eine Basis in jedem Teilraum $P_\mu \mathcal{H}$ wählen, und diese Basen zu einer (immer noch orthogonalen) Basis des ganzen Hilbertraumes vereinigen. Für jeden Operator $A$ mit diskretem Spektrum gibt es also gleich eine Basis aus Eigenvektoren. In einer solchen Basis prüft man auch leicht die Relation $\dim(P\mathcal{H}) = \operatorname{tr} P$ nach, die für beliebige Projektoren gilt. Wir haben hier

eigentlich nur beschränkte Operatoren besprochen. Für unbeschränkte hermitesche Operatoren mit diskretem Spektrum gilt alles analog, außer daß dann die Folge der Eigenwerte nicht beschränkt zu sein braucht. Die Hamiltonoperatoren der Systeme, die wir betrachten sind typischerweise von dieser Art.

Es gilt der Satz, daß jeder Dichteoperator $\rho$ diskretes Spektrum hat, d.h. $\rho = \sum_n \rho_n P_n$. Wegen $\operatorname{tr}\rho = 1 = \sum_n \rho_n \operatorname{tr} P_n$ ist $\operatorname{tr} P_n$, die Dimension der Eigenräume zu den Eigenwerten $\rho_n \neq 0$, notwendigerweise endlich. Wenn man die Spektralzerlegung in der Form $\rho = \sum_n (\rho_n \operatorname{tr} P_n) \frac{P_n}{\operatorname{tr} P_n}$ schreibt, wird sie zu einer Darstellung von $\rho$ als Konvexkombination. Die nicht in echte Konvexkombinationen zerlegbaren ("extremalen") Dichteoperatoren nennt man auch "rein". Die zu ihnen gehörige Summe darf nur aus einem einzigen Term bestehen, für den noch $\operatorname{tr} P = 1$ gelten muß. Es ist also $\rho = P$ ein eindimensionaler Projektor. Der Eigenraum enthält damit einen (bis auf eine Phase eindeutigen) Einheitsvektor $\psi$, mit dem dann gilt $P\varphi = \psi\langle\psi, \varphi\rangle$. Wir schreiben dies auch als $P = |\psi\rangle\langle\psi| = P_\psi$, wenn wir den Zusammenhang zwischen $P$ und $\psi$ verdeutlichen wollen. Die Spur für den Erwartungswert wertet man am besten in einer Basis aus, die $\psi$ als einen ihrer Vektoren enthält. Dies ergibt

$$\langle A \rangle_\rho = \operatorname{tr}(P_\psi A) = \langle \psi, A\psi \rangle \quad . \tag{III.1.4}$$

Von dieser Formel für Erwartungswerte gehen viele Darstellungen der Quantenmechanik aus. $\psi$ heißt dann auch "Wellenfunktion" oder "Zustandsvektor". Diese spezielle Form gilt aber eben nur für die reinen Dichtematrizen nicht für andere "gemischte", die in der Statistischen Mechanik fast ausschließlich vorkommen.

Wie schon in der Klassischen Mechanik beschreibt *Zeitentwicklung* die Veränderung einer Präparation durch nachträgliches Warten. Präparation der Dichte $\rho$ und triggern aller Messungen um $t$ Sekunden später als bei Experimenten mit Dichte $\rho$ bedeutet die Präparation der Dichte $\rho_t$. Bei einer reversiblen Zeitentwicklung sind sowohl $\rho_t$ als auch $\rho_{-t}$ für alle $t \in \mathbb{R}$ definiert. Verlangt man ferner, daß die Abbildung $t \mapsto \rho_t$ Positivität und Konvexkombinationen erhält, folgt nach einem Satz von Wigner die Existenz eines unitären Operators $U_t$, so daß $\rho_t = U_t \rho U_t^*$. $U_t$ ist hierdurch nur bis auf eine Phase bestimmt, die man aber so wählen kann, daß $U_0 = \mathbb{1}$ und $U_{t+s} = U_t U_s$. Unter naheliegenden Stetigkeitsannahmen folgt ferner die Existenz eines (i.a. unbeschränkten) selbstadjungierten Operators $H$ mit $U_t = \exp(-iHt)$. Insgesamt erhalten wir also die Formel

$$\rho_t = e^{-iHt} \rho e^{iHt} \quad . \tag{III.1.5}$$

Wegen der Vertauschbarkeit von Operatoren unter der Spur gilt $\operatorname{tr}(\rho_t A) = \operatorname{tr}(U_t \rho U_t^* A) = \operatorname{tr}(\rho U_t^* A U_t) = \operatorname{tr}(\rho A_{-t})$, was wiederum zeigt, daß wir die Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten statt den Dichtematrizen $\rho$ auch den Observablen anhängen können (Heisenbergbild). Beim klassischen Analogon dieser Aussage brauchten wir die Invarianz des Liouville-Maßes. Hier benutzten wir die Vertauschbarkeit unter der Spur. Wenn $H$ diskretes Spektrum besitzt, haben wir $\rho_t = \sum_{nm} \exp(it(\varepsilon_n - \varepsilon_m)) P_n \rho P_m$. Es kommt für genügend große Zeiten immer wieder vor, daß in allen Summanden, die wesentlich zur Summe beitragen, der Exponent beinahe ein ganzzahliges Vielfaches von $2\pi i$ ist. Dann hat $\rho_t$ seinen Ausgangswert $\rho_0$ fast wieder erreicht. Dies ist die quantenmechanische Version des Wiederkehrsatzes.

Da es in der Statistischen Mechanik gerade um die *Zusammensetzung* vieler gleichartiger Systeme gilt, müssen wir noch den quantenmechanischen Formalismus zur Beschreibung zusammengesetzter Systeme rekapitulieren. Einem solchen System wird der Tensorprodukt-Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ zugeordnet, wobei $\mathcal{H}_i$ die Hilberträume zu den Teilsystemen sind. Das Tensorprodukt ist wie folgt definiert: Es enthält zunächst die sogenannten "reinen Tensoren", das sind Vektoren, die wir als $\varphi_1 \otimes \varphi_2 \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ bezeichnen, und in denen die $\varphi_i \in \mathcal{H}_i$ beliebig sind. Als Vektorraum enthält $\mathcal{H}$ natürlich auch die Linearkombinationen solcher Vektoren, und als Hilbertraum auch Normlimites. Das Skalarprodukt (und damit die Norm) braucht wegen der Linearität nur auf den reinen Tensoren definiert zu werden: Es ist

$$\langle \varphi_1 \otimes \varphi_2, \psi_1 \otimes \psi_2 \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \langle \varphi_1, \psi_1 \rangle \langle \varphi_2, \psi_2 \rangle \quad . \tag{III.1.6}$$

(Der einzig nicht-triviale Schritt in der Konstruktion des Tensorproduktes ist, zu zeigen, daß auch für Linearkombinationen $\Phi = \sum_\alpha c_\alpha \varphi_1^{(\alpha)} \otimes \varphi_2^{(\alpha)}$ noch $\langle \Phi, \Phi \rangle \geq 0$ gilt). Wenn $\left\{\varphi_n^{(1)}\right\}_{n=1}^{\infty} \subset \mathcal{H}_1$ und $\left\{\varphi_n^{(2)}\right\}_{n=1}^{\infty} \subset \mathcal{H}_2$ Basen sind, so ist $\left\{\varphi_n^{(1)} \otimes \varphi_m^{(2)}\right\}_{n,m=1}^{\infty}$ eine Basis in $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Wenn die $\mathcal{H}_i$ konkret als Räume von quadratintegrablen Funktionen $\mathcal{H}_i = \mathcal{L}^2(X_i, dx_i)$ gegeben sind, so wird $\mathcal{H}$ mit der Identifikation $(\varphi_1 \otimes \varphi_2)(x_1, x_2) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$ isomorph zu $\mathcal{L}^2(X_1 \times X_2, dx_1\, dx_2)$.

Wenn $A_1$ und $A_2$ Operatoren auf $\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{H}_2$ sind, dann ist durch

$$A_1 \otimes A_2\, \varphi_1 \otimes \varphi_2 = (A_1 \varphi_1) \otimes (A_2 \varphi_2) \tag{III.1.7}$$

mit zwingender Fortsetzung auf Linearkombinationen und Limites ein Operator auf $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ definiert. Dies ist die quantenmechanische Entsprechung des Produktes $(f_1 \otimes f_2)(\gamma_1, \gamma_2) = f_1(\gamma) f_2(\gamma)$. Wenn die $A_i$ positiv sind, so ist es auch $A_1 \otimes A_2$. Es gilt die Abschätzung $\|A_1 \otimes A_2\| \leq \|A_1\|\, \|A_2\|$. Für das Produkt erhalten wir $(A_1 \otimes A_2)(B_1 \otimes B_2) = (A_1 B_1) \otimes (A_2 B_2)$. Matrixelemente für Operatoren in $\mathcal{B}(\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2)$ haben vier Indizes: $A_{nm,k\ell} = \langle \varphi_n^{(1)} \otimes \varphi_m^{(2)}, A \varphi_k^{(1)} \otimes \varphi_\ell^{(2)} \rangle$. Das Tensorprodukt von Operatoren wird in dieser Schreibweise $(A \otimes B)_{nm,k\ell} = A_{nk} B_{m\ell}$. Damit ist

$$\operatorname{tr}(A \otimes B) = \sum_{nm} (A \otimes B)_{nm,nm} = \sum_{nm} A_{nn} B_{mm} = (\operatorname{tr} A)(\operatorname{tr} B) \quad . \tag{III.1.8}$$

In der Klassischen Mechanik hatten wir zwei Teilsysteme als *statistisch unabhängig* bezeichnet, wenn die Dichtefunktion des zusammengesetzten Systems von der Form $\rho(\gamma_1, \gamma_2) = \rho_1(\gamma_1)\rho_2(\gamma_2)$ ist. Quantenmechanisch entspricht dem die Form

$$\rho = \rho_1 \otimes \rho_2 \quad . \tag{III.1.9}$$

Es ist immer möglich, den zweiten Teil eines zusammengesetzten Systems zu ignorieren, und nur am ersten System eine Observable $A_1$ zu messen. Klassisch bedeutet dies die Messung einer Observablen, die nur von den Koordinaten des ersten Teilsystems abhängt, d.h. einer Observablen der Form $f \otimes 1$, oder quantenmechanisch $A \otimes \mathbb{1}$. Wir haben dann

die Wahl, die Präparation des Gesamtsystems mit anschließendem Vergessen des zweiten Teilsystems als Präparation des ersten Teilsystems anzusehen. Dies wurde durch die Bildung der Randverteilung $R_1\rho(\gamma_1) = \int d\gamma_2\, \rho(\gamma_1, \gamma_2)$ erfaßt, mit der $\int d\gamma_1\, (R_1\rho)(\gamma_1) f(\gamma_1) = \langle f \otimes 1 \rangle_\rho$ gilt. Auch quantenmechanisch ist durch

$$\mathrm{tr}\big((R_1\rho)A_1\big) = \mathrm{tr}(\rho A \otimes \mathbb{1}) \tag{III.1.10}$$

eine Dichtematrix $R_1\rho$, die sogenannte *reduzierte Dichtematrix* definiert. In Matrixschreibweise erhält man $(R_1\rho)_{nk} = \sum_m \rho_{nm,km}$, d.h. die zum zweiten System gehörigen Indizes werden gleichgesetzt und summiert, weswegen man $R_1\rho$ auch die partielle Spur von $\rho$ bezüglich des zweiten Systems nennt. Bei unabhängiger Präparation gilt natürlich $R_1\rho = R_1(\rho_1 \otimes \rho_2) = \rho_1$.

Im Gegensatz zu Klassischen Mechanik ist es möglich, daß durch Reduktion auf ein Teilsystem aus einem reinen Zustand ein gemischter Zustand wird. Es ist sogar der Fall, daß man jede beliebige Dichtematrix durch eine solche Einschränkung gewinnen kann. Wir betrachten dazu einen Vektor der Form

$$\Psi = \sum_n c_n \varphi_n^{(1)} \otimes \varphi_n^{(2)} \tag{III.1.11}$$

mit $\sum_n |c_n|^2 = 1$. Als reinen Zustand des Gesamtsystems wählen wir $\rho = P_\Psi$, und eine einfache Rechnung ergibt

$$R_1 P_\Psi = \sum_n |c_n|^2 P_{\varphi_n^{(1)}} \quad ,$$

was wegen der Beliebigkeit der Wahl der Basis $\left\{\varphi_n^{(1)}\right\}_{n=1}^{\infty}$ bis auf mögliche Entartungen ($|c_n|^2 = |c_m|^2$) gerade die Spektraldarstellung einer beliebigen Dichtematrix ist.

Unabhängig präparierte Teilsysteme bleiben im Verlauf der Zeit nur dann statistisch unabhängig, wenn sie nicht in Wechselwirkung stehen. Es ist dann $(\rho_1 \otimes \rho_2)_t = \rho_{1,t} \otimes \rho_{2,t} = U_t^{(1)} \rho_1 U_t^{(1)^*} \otimes U_t^{(2)} \rho_2 U_t^{(2)^*} = (U_t^{(1)} \otimes U_t^{(2)})(\rho_1 \otimes \rho_2)(U_t^{(1)} \otimes U_t^{(2)})^*$, also $U_t = (U_t^{(1)} \otimes U_t^{(2)})$. Durch Differenzieren nach $t$ erhält man hieraus für den Hamiltonoperator ohne Wechselwirkung

$$H = H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2 \quad . \tag{III.1.12}$$

Dies ist die genaue quantenmechanische Entsprechung der Gleichung $H(\gamma_1, \gamma_2) = H_1(\gamma_1) + H_2(\gamma_2)$ für nicht wechselwirkende Systeme in der Klassischen Mechanik.

## III.2. Kanonische Gesamtheit aus dynamischer Stabilität

In diesem Abschnitt wollen wir eine zweite Begründung für die Verwendung der kanonischen Gesamtheit in der Statistischen Mechanik des Gleichgewichts geben. Die Grundidee dabei ist, möglichst direkt die Intuition über Gleichgewichtszustände aus der Thermostatik,

besonders den Nullten Hauptsatz, in Forderungen an quantenmechanische Gesamtheiten umzusetzen. Wir versuchen also, jedem System, beschrieben durch seinen Hamiltonoperator $H$, eine Dichtematrix $\rho$ als Gleichgewichtszustand zuzuordnen. Diese Zuordnung soll auch für zusammengesetzte System gelten und zwar auch dann noch, wenn die Systeme schwach miteinander wechselwirken. Dadurch wird der Idee des Wärmekontaktes Rechnung getragen.

Als erste Forderung stellen wir, daß die gesuchten Gleichgewichtszustände invariant sind unter der Zeitentwicklung, d.h. daß $\rho_t = U_t \rho U_t^* = \rho$ für alle Zeiten $t$ gilt. Diese *Stationarität* ist gleichbedeutend damit, daß $[\rho, H] = 0$. Die mathematischen Konsequenzen dieser Forderung werden am deutlichsten, wenn wir diesen Kommutator auf einen Eigenvektor $\varphi$ von $H$ anwenden ($H\varphi = \varepsilon\varphi$). Es ist dann $0 = \varepsilon\rho\varphi - H\rho\varphi$, d.h. $\rho\varphi$ ist wieder ein Eigenvektor zum gleichen Eigenwert. Wenn $\varphi$ der einzige Eigenvektor von $H$ zu diesem Eigenwert ist, ist damit $\varphi$ auch schon ein Eigenvektor von $\rho$. Der Eigenwert von $\rho$ ist allerdings durch diese Bedingung nicht eingeschränkt. Die Stationarität ist auch äquivalent zu der Bedingung, daß $\rho$ die Eigenräume von $H$ in sich abbildet. Bei entarteten Eigenwerten reicht dies aber nicht aus, um die Eigenvektoren von $\rho$ festzulegen.

Wir verschärfen nun die Bedingung der Stationarität zur sogenannten "dynamischen Stabilität". Die Mptivation dafür ist, daß wir in Wirklichkeit den Hamiltonoperator des Systems gar nicht genau kennen, da das System kleinen, aber nicht abschirmbaren Einflüssen von außen ausgesetzt ist (Die Ameise hinterm Sirius läßt grüßen). Wir sollten daher die Auswahl der Gleichgewichtsgesamtheiten $\rho$ so treffen, daß unser Kriterium auch bei einer unbekannten kleinen Störung noch erfüllbar ist, und keine merkliche Veränderung von $\rho$ bedeutet. Mathematisch formulieren wir diese Bedingung folgendermaßen:

Eine Dichtematrix $\rho$ heißt *dynamisch stabil*, wenn es für jeden Operator $V = V^* \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ und hinreichend kleines $\lambda \in \mathbb{R}$ eine Dichtematrix $\rho^{\lambda V}$ gibt, die stationär bezüglich $H + \lambda V$ ist, und nahe bei $\rho$ liegt in dem Sinne daß

$$\left|\mathrm{tr}(\rho^{\lambda V} A) - \mathrm{tr}(\rho A)\right| \leq \varepsilon(\lambda)\,\|A\| \qquad \text{mit} \qquad \lim_{\lambda \to 0} \varepsilon(\lambda) = 0 \quad . \tag{III.2.1}$$

Der Name dynamisch stabil rührt daher, daß die Erwartungswerte von $\rho$ auch bei kleinen Störungen noch für beliebig lange Zeiten praktisch konstant bleiben. Wenn wir $U_t^{\lambda V} = \exp(-it(H + \lambda V))$ setzen, so ist

$$\left|\mathrm{tr}\left(U^{\lambda V} \rho U^{\lambda V\,*} A\right) - \mathrm{tr}(\rho A)\right| \leq 2\varepsilon(\lambda)\,\|A\| \quad . \tag{III.2.2}$$

Sei nun $\rho$ dynamisch stabil und $\varepsilon$ ein entarteter Eigenwert von $H$. Sei $H\varphi = \varepsilon\varphi$. Wir betrachten nun eine kleine Störung von $H$ durch den eindimensionalen Projektor $V = P_\varphi$. Dann vertauscht $H + \lambda V$ mit $H$, und die Spektralzerlegung von $H$ ist ungeändert, außer darin, daß $\varphi$ nun ein Eigenvektor von $H + \lambda V$ zum Eigenwert $\varepsilon + \lambda$ geworden ist. Da von $\rho^{\lambda V}$ Stationarität bezüglich $H + \lambda V$ verlangt wird, muß $\varphi$ Eigenvektor von $\rho^{\lambda V}$ für kleines $\lambda$ sein. Diese Eigenschaft überträgt sich im Limes auf $\rho$. (Man setze in (III.2.1) $A = [P_\varphi, B]$ mit beliebigem $B$ und benutze $\mathrm{tr}(\rho[P, B]) = \mathrm{tr}([\rho, P]B)$). Dynamische Stabilität bedeutet also,

daß die Spektralprojektoren von $H$ auch Spektralprojektoren von $\rho$ sind. Wir schreiben

$$\rho = \sum_n \rho_n P_n \qquad \text{mit der Spektralzerlegung} \quad H = \sum_n \varepsilon_n P_n \quad . \tag{III.2.3}$$

Aus der dynamischen Stabilität können wir über die Größe der Koeffizienten $\rho_n$ außer der Normierungsbedingung $\sum_n \rho_n \operatorname{tr} P_n = 1$ keine Aussage machen.

Wir setzen nun zwei nicht wechselwirkende Systeme zu einem Gesamtsystem mit Hamiltonoperator $H = H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2$ zusammen. Da die Systeme ja wirklich weit voneinander präpariert worden sein können, fordern wir für ein solches System als Gleichgewichtszustand den Produktzustand $\rho_1 \otimes \rho_2$. Die entscheidende Bedingung ist nun, daß sich dieser Zustand nicht merklich ändert, wenn wir eine kleine Wechselwirkung einschalten, d.h. die Systeme in Wärmekontakt bringen. Diese Vorstellung wird wieder durch die dynamische Stabilität gut wiedergegeben. Wir fordern also, daß $\rho_1 \otimes \rho_2$ sogar dynamisch stabil bezüglich des wechselwirkungsfreien Hamiltonoperators ist.

Sei nun $\Delta$ irgendein festes Energieintervall. Wir betrachten zwei beliebige Systeme in deren Energiespektrum $\Delta$ als Differenz vorkommt, d.h. zwei Systeme mit Eigenwerten $\varepsilon^{(i)}_{m_i}$, so daß $\Delta = \varepsilon^{(1)}_{m_1} - \varepsilon^{(1)}_{n_1} = \varepsilon^{(2)}_{m_2} - \varepsilon^{(2)}_{n_2}$. Der Eigenwert $\varepsilon = \varepsilon^{(1)}_{m_1} + \varepsilon^{(2)}_{n_2} = \varepsilon^{(1)}_{n_1} + \varepsilon^{(2)}_{m_2}$ des Gesamtsystems ist also entartet, und $\varphi^{(1)}_{m_1} \otimes \varphi^{(2)}_{n_2}$ und $\varphi^{(1)}_{n_1} \otimes \varphi^{(2)}_{m_2}$ sind Eigenvektoren von $H$ zum gleichen Eigenwert $\varepsilon$. Andererseits sind diese Vektoren auch Eigenvektoren von $\rho = \rho_1 \otimes \rho_2$. Wegen der dynamischen Stabilität müssen die beiden Eigenwerte gleich sein, d.h.

$$\rho^{(1)}_{m_1} \rho^{(2)}_{n_2} = \rho^{(1)}_{n_1} \rho^{(2)}_{m_2} \qquad \text{oder} \qquad \frac{\rho^{(1)}_{m_1}}{\rho^{(1)}_{n_1}} = \frac{\rho^{(2)}_{m_2}}{\rho^{(2)}_{n_2}} = Q(\Delta) \tag{III.2.4}$$

mit einem Quotienten $Q(\Delta)$, der nicht von dem betrachteten System und dem Rest des Spektums abhängt, sondern nur noch von der Energiedifferenz $\Delta$. Zur weiteren Analyse der Funktion $Q$ betrachten wir für gegebene $\Delta_1$ und $\Delta_2$ ein System mit Eigenwerten $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \Delta_1$ und $\varepsilon_2 - \varepsilon_3 = \Delta_2$. Dann ergibt Gleichung (III.2.4) mit $\rho_1/\rho_3 = (\rho_1/\rho_2)(\rho_2/\rho_3)$:

$$Q(\Delta_1 + \Delta_2) = Q(\Delta_1) Q(\Delta_2) \quad . \tag{III.2.5}$$

Da $\rho$ unempfindlich gegenüber kleinen Störungen von $H$ sein sollte fordern wir noch, daß $Q$ eine stetige Funktion ist. Wir könnten stattdessen auch direkt fordern, daß die gestörten Zustände $\rho^{\lambda V}$ aus der Definition der dynamischen Stabilität ebenfalls als Gleichgewichtszustände gewählt werden können. In jedem Fall ergibt die Funktionalgleichung (III.2.5) zusammen mit der Stetigkeit von $Q$ die Gleichung $Q(\Delta) = \exp(-\beta\Delta)$ für eine Konstante $\beta$. Damit ist $\rho_n = \text{konst} \exp(-\beta\varepsilon_n)$, oder

$$\rho = \rho_\beta = \frac{e^{-\beta H}}{\operatorname{tr}\left(e^{-\beta H}\right)} \quad . \tag{III.2.6}$$

Wir haben also gezeigt, daß die Gleichgewichtsgesamtheiten unter den genannten Voraussetzungen gleich den kanonischen Gesamtheiten sein müssen. Es ist unmittelbar klar,

daß der Parameter $\beta$, der ja das System von miteinander im Gleichgewicht stehenden Gesamtheiten völlig beschreibt, mit der Temperatur zusammenhängen muß, die ja in der Thermostatik genau die gleiche Funktion innehat. Die Überlegungen, die darauf führen, $\beta$ als $1/\kappa T$ zu identifizieren sind völlig analog zur Klassischen Statistischen Mechanik und werden hier übergangen. Es ist bemerkenswert, daß unsere Ableitung zunächst beliebige $\beta \in \mathbb{R}$, also auch $\beta < 0$ zuläßt. Wenn allerdings in der betrachteten Klasse von Systemen auch nur eines ist, dessen Energie nach oben unbeschränkt ist, führen negative $\beta$ zum Divergieren der entsprechenden Zustandssumme $\mathrm{tr}(e^{-\beta H})$. Das erlaubte Vorzeichen von $\beta$ hängt also unmittelbar mit der Richtung auf der Energieskala zusammen, in der die Energien der Systeme beliebig groß werden dürfen. Gibt es in der betrachteten Klasse von Systemen sowohl einen nach oben als auch einen nach unten unbeschränkten Hamiltonoperator, so ist das Gleichgewichtsproblem gar nicht mehr lösbar: Es gewinnt dann nur noch das eine System Energie auf Kosten des anderen, ohne daß sich ein Gleichgewicht einstellt. Interessant ist der Fall von Systemen mit beschränkter Energie, der sich sogar näherungsweise für geeignete Teilsysteme realisieren läßt (z.B. durch einen geeigneten Satz von Spinfreiheitsgraden). Negative $\beta$, also negative $T$, sind dann ebenfalls realisierbar, was einfach bedeutet, daß die höheren Energien in der kanonischen Gesamtheit mit höherer (statt wie sonst mit niedrigerer) Wahrscheinlichkeit vorkommen. Interessant ist auch der Grenzfall $\beta \to \infty$, also $T \to 0$. In der kanonischen Gesamtheit werden dann alle Energieweerte außer dem Grundzustand unterdrückt. Die zugehörige Dichtematrix wird im Limes dann der auf Spur 1 normierte Spektralprojektor von $H$ zum niedrigsten Eigenwert. Wir hätten diesen Grenzfall auch direkt aus der obigen Ableitung gewinnen können, wenn wir die Fallunterscheidung nach "Nenner= 0" in (III.2.4) konsequent durchgeführt hätten. Für Systeme mit beschränkter Energie gibt es verschiedene Grenzwerte für $\beta \to \pm\infty$, was nur demonstriert, daß $\beta$ und nicht $T$ der natürliche Temperaturparameter in der Statistischen Mechanik ist.

Bei dieser Diskussion des Temperaturvorzeichens ergaben sich zusätzliche Voraussetzungen an die betrachtete Klasse von Systemen bzw. Hamiltonoperatoren, die miteinander im Gleichgewicht stehen sollen. Implizit haben wir in der obigen Ableitung noch mehr Voraussetzungen gemacht: So ist es für die Existenz stationärer Gesamtheiten notwendig, daß $H$ überhaupt diskrete Eigenwerte besitzt. Für freie quantenmechanische Teilchen im $\mathbb{R}^3$ scheitert unsere Ableitung schon an dieser Stelle. Physikalisch bedeutet dies einfach, daß die Teilchen irgendwann im Unendlichen verschwinden, so daß sich kein thermostatisches Gleichgewicht einstellen kann. Als Konsequenz der dynamischen Stabilität ergab sich, daß die Spektralprojektoren von $H$ auch Spektralprojektoren von $\rho$ sein müssen. Da aber $\mathrm{tr}\,\rho = \sum_n \rho_n \,\mathrm{tr}(P_n) = 1 < \infty$, müssen die Spektralprojektoren von $H$ endlich dimensional sein, d.h. es dürfen keine unendlich entarteten Eigenwerte vorliegen. Die stärkste Voraussetzung an das Spektrum von $H$ ist die Existenz der kanonischen Zustandssumme selber. Dies schließt zusätzlich Häufungspunkte im Spektrum von $H$ aus, und erfordert allgemein, daß $\varepsilon_n$ genügend schnell mit $n$ nach Unendlich geht.

Wie schon die Identifikation von $\beta$ mit dem $1/\kappa T$ aus der Thermostatik ergibt sich die Identifikation der thermodynamischen Funktionen genau analog zur Klassischen Statistis-

chen Mechanik, was wir hier überspringen wollen. Wir setzen also

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right) \quad . \tag{III.2.7}$$

Dies ist die Grundformel der Quanten-Statistischen Mechanik, die uns erlaubt, aus rein mikroskopischer Information über den Hamiltonoperator des Systems alle thermostatischen Eigenschaften abzuleiten.

## III.3. Variationsprinzip

Es liegt nahe, auch im quantenmechanischen Fall die beiden Funktionale

$$F(H) = -\frac{1}{\beta} \ln \mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right)$$
$$\hat{S}(\rho) = \mathrm{tr}(\hat{s}(\rho)) = -\mathrm{tr}\big(\rho \ln \rho\big)$$

zu betrachten. Hierbei ist $\hat{s}(\rho)$ im Funktionalkalkül auszuwerten, d.h. wenn $\rho_n$ die Eigenwerte von $\rho$ sind, evtl. mehrfach gezählt nach ihrer Vielfachheit, so ist $\hat{S}(\rho) = \sum_n \hat{s}(\rho_n)$. Nach klassischer Analogie erwarten wir die Variationsformel

$$F(H) = \inf_{\rho} \left\{ \mathrm{tr}(\rho H) - \frac{1}{\beta} \hat{S}(\rho) \right\} \quad , \tag{III.3.1}$$

wobei das Infimum sich über alle Dichtematrizen $\rho$ erstreckt und genau bei der kanonischen Gesamtheit $\rho_\beta$ angenommen wird. Dies ist in der Tat richtig. Um es aber einzusehen, müssen wir uns mit zwei Besonderheiten der Quantenmechanik im Vergleich mit der Klassischen Mechanik auseinandersetzen.

Im Abschnitt II.6 hatten wir zunächst gezeigt, daß $\hat{S}$ im klassischen Fall eine strikt konkave Funktion ist. Wir können das Ergebnis hier verwenden, indem wir es zunächst auf die Diagonalelemente $p_n = \langle \varphi_n, \rho \varphi_n \rangle$ der Dichtematrizen $\rho$ in einer festen Basis $\{\varphi_n\}_{n=1}^d$ anwenden. Wegen $\sum_n p_n = \mathrm{tr}\,\rho = 1$ und $p_n \geq 0$ sind dies ja gewöhnliche klassische Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit mikroskopischer Entropie

$$\tilde{S}(\rho \,|\, \{\varphi_n\}) = \hat{S}(p) = \sum_n \hat{s}(p_n) = \sum_n \hat{s}\big(\langle \varphi_n, \rho \varphi_n \rangle\big) \quad . \tag{III.3.2}$$

Für festgehaltene Basis $\{\varphi_n\}$ hängt $p_n$ linear von der Dichtematrix $\rho$ ab. Da $\hat{S}(p)$ konkav ist, ist also $\rho \mapsto \tilde{S}(\rho \,|\, \{\varphi_n\})$ konkav. Sei nun $\{\psi_\nu\}_{\nu=1}^d$ die Eigenbasis von $\rho$, und seien $\rho_\nu$ die entsprechenden Eigenwerte. Dann erhalten wir durch Entwicklung von $\varphi_n$ nach der Basis $\{\psi_\nu\}$:

$$p_n = \langle \varphi_n, \rho \varphi_n \rangle = \sum_{\nu\mu} \langle \varphi_n, \psi_\nu \rangle \langle \psi_\nu, \rho \psi_\mu \rangle \langle \psi_\mu, \varphi_n \rangle$$
$$= \sum_\nu \rho_\nu |\langle \varphi_n, \psi_\nu \rangle|^2 \equiv \sum_\nu \lambda_\nu \rho_\nu$$

mit $\lambda_\nu = |\langle\varphi_n, \psi_\nu\rangle|^2$. Offensichtlich ist $\lambda_\nu \geq 0$, und wegen der Normierung der $\varphi_n$ auch $\sum_\nu \lambda_\nu = \|\varphi_n\|^2 = 1$. Wegen der Konkavität von $\hat{s}$ ist also $\hat{s}(p_n) \geq \sum_\nu \lambda_\nu \hat{s}(\rho_\nu)$. Damit wird

$$\tilde{S}(\rho \,|\, \{\varphi_n\}) \geq \sum_{n,\nu} |\langle\varphi_n, \psi_\nu\rangle|^2 \hat{s}(\rho_\nu) = \sum_\nu \hat{s}(\rho_\nu) = \hat{S}(\rho) \quad , \tag{III.3.3}$$

da die Summe der Koeffizienten über $n$ wieder $\|\psi_\nu\|^2 = 1$ ergibt. Andererseits gilt in dieser Ungleichung die Gleichheit, wenn die Basen $\varphi_n$ und $\psi_\nu$ gleich sind, da dann ja $p_n = \rho_n$ gilt. Also ist

$$\hat{S}(\rho) = \inf_{\{\varphi_n\}} \tilde{S}(\rho \,|\, \{\varphi_n\}) \quad . \tag{III.3.4}$$

Da ein Infimum konkaver Funktionen konkav ist, ist also $\hat{S}$ konkav. Das letzte Argument lautet explizit:

$$\begin{aligned} \hat{S}(\sum_i \lambda_i \rho_i) &= \inf_{\{\varphi_n\}} \tilde{S}(\sum_i \lambda_i \rho_i \,|\, \{\varphi_n\}) \\ &\geq \inf \sum_i \lambda_i \tilde{S}(\rho_i \,|\, \{\varphi_n\}) \geq \inf_{\{\varphi_n\}} \sum_i \lambda_i \hat{S}(\rho_i) = \sum_i \lambda_i \hat{S}(\rho_i) \quad . \end{aligned}$$

Also ist $\hat{S}$ auch im quantenmechanischen Fall konkav.

Lokale Extrema des Ausdrucks (III.3.1) können also nur Minima sein. Die Lage dieser Minima bestimmen wir durch Differentiation. Insbesondere müssen wir Ableitungen wie $\frac{d}{d\varepsilon} \operatorname{tr} \hat{s}(\rho + \varepsilon\rho')|_{\varepsilon=0}$ auswerten. Im klassischen Fall ist dies kein Problem, da man einfach unter dem Integral differenzieren kann. Als quantenmechanisches Analogon diese Verfahrens könnte man allgemein die Gleichung

$$\frac{d}{d\lambda} \operatorname{tr} f(A + \lambda X)|_{\lambda=0} = \operatorname{tr}(X f'(A)) \tag{III.3.5}$$

erwarten, wobei $f$ irgendeine differenzierbare reelle Funktion ist, die jeweils im Funktionalkalkül auf den hermiteschen Operatoren $A, A + \lambda X$ ausgewertet wird. Daß man nicht einfach unter der Spur differenzieren kann, sieht man an dem Beispiel $f(x) = x^3$: Die Ableitung von $f(A + \lambda X)$ ist dann durch direktes Ausmultiplizieren bestimmbar und ergibt $XA^2 + AXA + A^2X$, was mit der Erwartung $Xf'(A)$ nur übereinstimmt, wenn $A$ und $X$ vertauschen. Man sieht aber sofort, daß unter der Spur die beiden Ausdrücke gleich sind. Entsprechend sieht man die Gültigkeit von (III.3.4) für höhere Potenzen ein, und damit auch für Polynome. Wählt man nun eine gleichmäßige Approximation einer gegebenen differenzierbaren Funktion $f$ durch Polynome, so daß auch $f'$ gleichmäßig durch deren Ableitungen approximiert wird, so erhält man die Gültigkeit von (III.3.5) auch im quantenmechanischen Fall. Zu warnen ist vor dem Trugschluß, daß auch höhere Ableitungen so zu berechnen wären. Als Gegenbeispiel reicht $f(x) = x^4$, wo die zweite Ableitung der Spur $8 \operatorname{tr}(X^2A^2) + 4 \operatorname{tr}(XAXA) \neq \operatorname{tr}(X^2 f'(A))$ ergibt.

Wir können nun die erste Ableitung des Funktionals in (III.3.1) direkt berechnen wie im klassischen Fall (siehe II.6) und erhalten als Bedingung an die Dichtematrix $\rho$, bei der

das Infimum angenommen wird, daß $H + \beta^{-1}(\ln\rho + \mathbb{1})$ ein Vielfaches von $\mathbb{1}$ sein muß. Das Minimum wird also bei $\rho = \rho_\beta$ angenommmen, und man rechnet leicht nach, daß der Wert des Infimums tatsächlich mit $F(H)$ aus (III.2.7) übereinstimmt. Damit ist das Variationsprinzip gezeigt, wobei sich das Argument durchaus zu einem mathematischen Beweis ausbauen ließe.

Wir notieren noch eine Anwendung der Formel (III.3.4), die in der Statistischen Mechanik häufig gebraucht wird. Viele thermodynamische Größen sind ja als Ableitungen der Freien Energie nach Kontrollparametern definiert. Die Kontrollparameter gehen als Parameter in den Hamiltonoperator ein, z.B. als lineare Störungen $H + \lambda V$. Dann ergibt die Anwendung der Formel auf $f(x) = e^{-\beta x}$:

$$\frac{\partial}{\partial\lambda} F(H + \lambda V)|_{\lambda=0} = \frac{-1}{\beta\mathcal{Z}} \operatorname{tr}\left(-\beta V e^{-\beta H}\right) = \langle V \rangle_\beta \quad . \tag{III.3.6}$$

Dies entspricht wieder genau der aus dem klassischen Bereich bekannten Formel. Leider gilt das Analogon der Formel für Varianz von $V$ als zweite Ableitung der Freien Energie nicht mehr.

Für ein System aus zwei unabhängig präparierten Teilsystemen läßt sich die mikroskopische Entropie noch weiter auswerten: Da die Eigenwerte von $\rho^{(1)} \otimes \rho^{(2)}$ gerade die Produkte $\rho_n^{(1)}\rho_m^{(2)}$ der Eigenwerte $\rho_n^{(i)}$ der $\rho^{(i)}$ sind (wobei vielfache Eigenwerte mehrfach aufgeführt werden), ist

$$\begin{aligned} \hat{S}(\rho^{(1)} \otimes \rho^{(2)}) &= \sum_{nm} \hat{s}(\rho_n^{(1)}\rho_m^{(2)}) = -\sum_{nm} \rho_n^{(1)}\rho_m^{(2)} \left(\ln(\rho_n^{(1)}) + \ln(\rho_m^{(2)})\right) \\ &= \hat{S}(\rho^{(1)}) + \hat{S}(\rho^{(2)}) \quad , \end{aligned} \tag{III.3.6}$$

wobei wir im ersten Term die Normierungssumme $\sum_n \rho_n^{(2)} = 1$ und im zweiten die Normierungssumme von $\rho^{(1)}$ verwendet haben. Diese Gleichung war zu erwarten, da die thermostatische Entropie eine extensive Größe ist, also für das Gesamtsystem die Summe der Beiträge der Teilsysteme ist. Auch die Freie Energie ist eine extensive Größe: Wenn die Teilsysteme nicht wechselwirken, also $H = H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2$, dann ist $e^{-\beta H} = e^{-\beta H_1} \otimes e^{-\beta H_2}$, und also

$$\begin{aligned} F(H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2) &= -\frac{1}{\beta} \ln\bigl(\operatorname{tr} e^{-\beta H_1} \operatorname{tr} e^{-\beta H_2}\bigr) \\ &= F(H_1) + F(H_2) \quad . \end{aligned} \tag{III.3.8}$$

Diese Additivitätseigenschaften gelten nur für den Fall unkorrelierter Gesamtheiten, bzw. nicht wechselwirkender Systeme. Für Gesamtheiten, die nicht Produktform haben, ist die Entropie stets kleiner als die Summe der Entropieen der Einschränkungen. Um dies zu zeigen, benutzen wir die inverse Legendre-Transformation, die $\hat{S}$ als Transformierte von $F$ ausdrückt. Es ist

$$\hat{S}(\rho) = \beta \inf_H \Big\{ \operatorname{tr}(\rho H) - F(H) \Big\} \quad . \tag{III.3.9}$$

Wenn wir hier für ein zusammengesetztes System das Infimum nur über eine Teilmenge der erlaubten Hamiltonoperatoren nehmen, nämlich die wechelwirkungsfreien, so erhalten wir einen größeren Wert, nämlich

$$\begin{aligned}\hat{S}(\rho) &\leq \beta \inf_{H_1,H_2} \Big\{ \operatorname{tr}\big(\rho(H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2)\big) - F(H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2) \Big\} \\ &= \beta \inf_{H_1,H_2} \Big\{ \operatorname{tr}\big((R_1\rho)H_1\big) - F(H_1) + \operatorname{tr}\big((R_2\rho)H_2\big) - F(H_2) \Big\} \\ &= \hat{S}(R_1\rho) + \hat{S}(R_2\rho) \quad . \end{aligned} \tag{III.3.10}$$

Diese "Subadditivität" genannte Eigenschaft der Entropie spielt eine grundlegende Rolle in der Theorie wechselwirkender Systeme.

Von allen Gesamtheiten des zusammengesetzten Systems mit gegebenen reduzierten Dichtematrizen hat also nach (III.3.6) und (III.3.9) die Produktgesamtheit die größte Entropie. Da $\hat{S}$ eine konkave Funktion ist, haben Mischungen (d.h. Konvexkombinationen) von Gesamtheiten gleicher Entropie eine höhere Entropie. $\hat{S}(\rho)$ ist also eine Maß für die "Gemischtheit"von $\rho$. Für die reinen Gesamtheiten, die sich nicht weiter konvex zerlegen lassen, erwarten wir also niedrige Entropie. Aus der Definition $\hat{S}(\rho) = \sum_n \hat{s}(\rho_n)$ sieht man zunächst, daß nur die Funktionswerte von $\hat{s}$ im Intervall $[0,1]$ gebraucht werden. In diesem Intervall ist aber $\hat{s}$ positiv, so daß auch $\hat{S}$ stets positiv ist. Aus $\hat{S}(\rho) = 0$ folgt nun, daß jeder Summand verschwindet, was wegen der Form von $\hat{s}$ bedeutet, daß jedes $\rho_n$ entweder Null oder Eins ist. Wegen $\sum_n \rho_n = 1$ muß genau ein $\rho_n = 1$ sein und die übrigen $= 0$. Also verschwidet die Entropie genau dann, wenn $\rho$ ein eindimensionaler Projektor, also ein reiner Zustand ist. Es ist also

$$\hat{S}(\rho) \geq 0 \qquad \text{und } \hat{S}(\rho) = 0 \iff \exists\varphi \quad \rho = P_\varphi \quad . \tag{III.3.11}$$

Eine Illustration für die Ungleichung (III.3.9) ergibt sich aus dem Zustand in (III.1.11). Der mit $\Psi$ gebildete Zustand des Gesamtsystems hat als reiner Zustand mikroskopische Entropie $\hat{S}(P_\Psi) = 0$, während die Entropien der Reduktionen beliebig groß werden können.

### III.4. 3. Hauptsatz

Aus der Thermodynamik (I.7.3) ergab sich die "absolute "Entropie nach Fixierung der absoluten Temperaturskala immer nur bis auf eine additive Konstante. Besonders wenn man Prozesse mit veränderlicher Teilchenzahl betrachtet, ist dies störend, da gerade in den Werten dieser Konstanten für verschiedene chemische Substanzen die Information darüber steckt, ob eine Reaktion in der Gasphase Energie verbraucht oder abgibt. Im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik, also unabhängig von der Statistischen Mechanik setzte sich Nernst mit dieser Frage auseinander, und kam darauf (in Übereinstimmung mit gewissen Beobachtungen) zu postulieren, daß für $T \to 0$ die Entropie gegen einen von den übrigen intensiven Zustandsgrößen (z.B. $p$) unabhängigen Wert konvergiert. Dieses Postulat bezeichnet man auch als *Dritten Hauptsatz* der Thermostatik. Unter dieser Voraussetzung kann man den Grenzwert per Konvention Null setzen, und hat damit die letzte Willkür in der Definition der absoluten Entropie eliminiert.

Aus der Klassischen Statistischen Mechanik wäre Nernst nie auf dieses Postulat verfallen, denn man sieht leicht an dem Ausdruck (I.7.6) für das ideale Gas, daß $S$ für $T \to 0$ gegen $-\infty$ strebt. Dies ist im Rahmen der Klassischen Statistischen Mechanik ein allgemeiner Satz: Für $\beta \to \infty$ wird die Funktion $\gamma \mapsto e^{-\beta H(\gamma)}$ immer stärker auf diejenigen Punkte konzentriert, an denen $H$ sein absolutes Minimum annimmt. Dabei ist der Wert des Minimums von $H$ wegen des Normierungsfaktors für $\rho_\beta$ irrelevant. Alle $\gamma$, für die $H(\gamma) \geq (\min H) + \varepsilon$ ist, werden aber mindestens wie $e^{-\beta\varepsilon}$ unterdrückt. In dem Bereich kleiner $H(\gamma)$, wo $\rho_\beta$ konzentriert ist, sind dann aber auch die Funktionswerte $\ln \rho_\beta(\gamma)$ groß. Damit wiederum geht das Integral über $-\rho \ln \rho$ gegen $-\infty$. Für den Bereich der Klassischen Statistischen Mechanik ist der Dritte Hauptsatz damit widerlegt.

Wie verhält sich nun die Entropie bei kleinen Temperaturen im quantenmechanischen Fall? Zunächst können wir ohne große Rechnung einen wichtigen Unterschied zur Klassischen Statistischen Mechanik konstatieren: Wir hatten im letzten Abschnitt gesehen, daß in der Quantenmechanik stets $\hat{S}(\rho) \geq 0$ gilt. Es kann die Entropie also für $T \to 0$ nicht nach $-\infty$ absacken, und da $S$ eine monotone Funktion von $T$ ist, haben wir damit sogar gezeigt, daß der Limes der Entropie für $T \to 0$ existiert. Dieser Teil des Drittens Hauptsatzes ist also eine triviale Konsequenz der Quanten-Statistischen Mechanik. Etwas schwieriger ist die Frage, ob die thermostatische Entropiefunktion, die wir erhalten, wenn wir per Konvention diesen Limes gleich Null setzen noch mit der mikroskopischen Entropie $\hat{S}(\rho)$ übereinstimmt, d.h. ob $\lim_{\beta\to\infty} \hat{S}(\rho_\beta) = 0$. Dazu müssen wir das Verhalten von $\rho_\beta$ bei tiefen Temperaturen genauer betrachten.

Wie im klassischen Fall bedeutet der Faktor $e^{-\beta H}$, daß für große $\beta$ die niedrigen Energien immer stärker gewichtet werden. Für $T \to 0$ sollte also nur noch der niedrigste Energiezustand übrig bleiben. Sei nun $H = \sum_{\nu=0}^{\infty} \varepsilon_\nu P_\nu$ die Spektalzerlegung von $H$, wobei wir die Eigenwerte aufsteigend ordnen: $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \cdots$. (Die Entartung wird hier durch die Dimension der Eigenprojektoren beschrieben). Dann ist die kanonische Gesamtheit:

$$\rho_\beta = \frac{\sum_\nu e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \varepsilon_0)} P_\nu}{\sum_\nu e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \varepsilon_0)} \operatorname{tr}(P_\nu)} = \operatorname{Norm}^{-1} \left( P_0 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)} \sum_{\nu=1} e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \varepsilon_1)} P_\nu \right) \quad . \tag{III.4.1}$$

Die Summe in dem letzten Ausdruck konvergiert für alle $\beta$ und ist eine monoton fallende Funktion von $\beta$. Zusammen mit dem Faktor $e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}$ geht der zweite Term exponentiell gegen Null. Entsprechendes passiert in der Normierungssumme, so daß

$$\lim_{\beta\to\infty} \rho_\beta = \frac{P_0}{\operatorname{tr}(P_0)} \equiv \rho_\infty \quad . \tag{III.4.2}$$

Analog erhalten wir

$$\lim_{\beta\to\infty} \hat{S}(\rho_\beta) = \hat{S}(\rho_\infty) = \ln \operatorname{tr}(P_0) \quad . \tag{III.4.3}$$

Nun ist $\operatorname{tr}(P_0)$ gerade der Entartungsgrad des Grundzustandes von $H$. Typischerweise ist der Grundzustand aber nicht entartet ($\operatorname{tr} P_0 = 1$), und in diesem Fall ist in der Tat $\lim_{\beta\to\infty} \hat{S}(\rho_\beta) = 0$. Auch bei Entartung wächst der Entartungsgrad meist nicht exponentiell mit der Teilchenzahl. Nur dann aber würde man im thermodynamischen Limes

an der intensiven Größe "Entropiedichte" $N^{-1}\hat{S}(\rho_\infty^N)$ noch einen Rest der Grundzustandsentartung sehen. Dieses "typischerweise" ist allerdings nicht als mathematische Aussage zu nehmen, da man mit wenig Mühe Beispiele für Wechselwirkungen konstruieren kann, deren Grundzustand eben doch exponentiell hoch entartet ist. Man muß sich in solchen Fällen entscheiden, ob man die Nernstsche Konvention anwenden möchte, oder ob man weiterhin die thermodynamische Entropie mit $\hat{S}(\rho_\beta)$ gleichsetzt. Sinnvoller ist die zweite Möglichkeit, da man dann die aus den Eigenschaften von $\hat{S}$ abgeleiteten Aussagen über Entropien auf die Thermostatik übertragen kann, ohne erst den Entartungsgrad berechnet zu haben.

Ausgehend von (III.4.1) können wir das Verhalten der thermodynamischen Größen bei tiefen Temperaturen noch etwas genauer analysieren. Besonders interessieren uns dabei Erwartungswerte von Funktionen der Energie. Es ist $\mathrm{tr}(f(H)e^{-\beta H}) = \mathrm{tr}(P_0)\big(f(\varepsilon_0) + \zeta f(\varepsilon_1) + \mathbf{o}(\zeta)\big)$, wobei $\zeta = \exp\big(-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)\big)\,\mathrm{tr}(P_1)/\,\mathrm{tr}(P_0)$ für große $\beta$ eine kleine Größe ist, und $\mathbf{o}(\zeta)$ für einen beliebigen Term steht, der schneller als $\zeta$ gegen Null geht. Speziell ist $\mathrm{tr}(e^{-\beta H}) = \mathrm{tr}(P_0)(1 + \zeta + \mathbf{o}(\zeta))$ und damit ist in führender Ordnung für große $\beta$:

$$\begin{aligned}
\big\langle f(H)\big\rangle_\beta &\approx f(\varepsilon_0)(1-\zeta) + \zeta f(\varepsilon_1) \\
\big\langle H\big\rangle_\beta &\approx \varepsilon_0 + \zeta\Delta\varepsilon \\
\big\langle H^2\big\rangle_\beta - \big\langle H\big\rangle_\beta^2 &\approx (\Delta\varepsilon)^2\zeta \\
C_V = \kappa\beta^2\big(\big\langle H^2\big\rangle_\beta - \big\langle H\big\rangle_\beta^2\big) &\approx \kappa(\beta\Delta\varepsilon)^2 e^{-\beta\Delta\varepsilon}\left(\frac{\mathrm{tr}\,P_1}{\mathrm{tr}\,P_0}\right) \quad , \qquad \text{(III.4.4)}
\end{aligned}$$

wobei wir $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ gesetzt haben. Im Gegensatz zur Klassischen Statistischen Mechanik gehen hier also die Wärmekapazitäten sehr schneller als jede Potenz von $T$ gegen Null. Diese Eigenschaft hängt allerdings entscheidend von der endlichen Energielücke $\Delta\varepsilon$ ab. In makroskopischen Systemen wird diese Lücke sehr klein und verschwindet im thermodynamischen Limes ganz. Deshalb kann sich im Limes ein anderes asymptotisches Verhalten von $C_V$ ergeben. Ein Beispiel dafür ist die Wärmekapazität eines harmonisch gebundenen Kristalls, für den sich quantenmechanisch (aber erst im Limes $N \to \infty$) das Verhalten $C_V \propto T^3$ ergibt. Dies wird im nächsten Abschnitt behandelt.

## III.5. Oszillatoren

Als einfaches exakt lösbares Modell der Quantenmechanik ist der harmonische Oszillator mit dem Hamiltonoperator $H = \frac{1}{2m}P^2 + \frac{D}{2}Q^2$ wohlbekannt, wobei $P$ und $Q$ Orts- und Impulsoperator mit $[Q,P] = i$ sind, also in der Ortsraumdarstellung $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R})$, $Q\psi(x) = x\psi(x)$ und $P = \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}$. Wir berechnen seine thermodynamischen Funktionen. Dazu bringen wir ihn zunächst durch eine geeignete unitäre Transformation auf die *Normalform*

$$H = \frac{\omega}{2}\big(P^2 + Q^2\big) \quad . \qquad \text{(III.5.1)}$$

Die hierzu erforderliche unitäre Transformation ist von der Form

$$U_\lambda : \mathcal{H} \to \mathcal{H} \qquad (U_\lambda\psi)(x) \stackrel{\mathrm{def}}{=} \lambda^{1/2}\psi(\lambda x) \qquad \text{(III.5.2)}$$

mit $\lambda \in \mathbb{R}^+$. Man rechnet leicht nach, daß $U_\lambda$ unitär ist:

$$\langle U_\lambda\varphi, U_\lambda\psi\rangle = \int \mathrm{d}x \left(\lambda^{1/2}\varphi(\lambda x)\right)^* \left(\lambda^{1/2}\psi(\lambda x)\right) = \int \mathrm{d}y \left(\varphi(y)\right)^* \psi(y) = \langle\varphi,\psi\rangle,$$

wobei wir $y := \lambda x$ substituiert haben. Ebenso leicht weist man $U_\lambda^* = U_\lambda^{-1} = U_{1/\lambda}$ nach. Damit erhält man für die Operatoren $Q$ und $P$

$$\begin{aligned}\big(U_\lambda Q U_\lambda^*\psi\big)(x) &= \lambda^{1/2}\big(QU_\lambda^*\psi\big)(\lambda x) = \lambda^{1/2}\lambda x\big(U_\lambda^*\psi\big)(\lambda x)\\ &= \lambda^{1/2}\lambda x\lambda^{-1/2}\psi\left(\frac{\lambda x}{\lambda}\right) = \lambda x\psi(x) = \big(\lambda Q\psi\big)(x)\end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned}\big(U_\lambda P U_\lambda^*\psi\big)(x) &= \lambda^{1/2}\big(PU_\lambda^*\psi\big)(\lambda x) = \lambda^{1/2}\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial(\lambda x)}\big(U_\lambda^*\psi\big)(\lambda x)\\ &= \lambda^{1/2}\frac{1}{\lambda i}\frac{\partial}{\partial x}\lambda^{-1/2}\psi\left(\frac{\lambda x}{\lambda}\right) = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x) = \big(\lambda^{-1}P\psi\big)(x) \quad .\end{aligned}$$

Als Operatorgleichung gelesen ist dies

$$U_\lambda Q U_\lambda^* = \lambda Q, \qquad \text{und} \qquad U_\lambda P U_\lambda^* = \lambda^{-1}P \quad . \tag{III.5.3}$$

Solche unitären Transformationen lassen sich immer durch den Funktionalkalkül durchziehen, d.h. wenn $A$ ein hermitescher Operator ist, $f : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ eine Funktion und $U$ ein unitärer Operator, dann gilt $Uf(A)U^* = f(UAU^*)$. Um dies zu zeigen, reicht es durch ein Approximationsargument, für $f$ Polynome zu betrachten, und da diese Linearkombinationen von Potenzen sind, genügt es, die Rechnung $UA^2U^* = UAU^*UAU$ durch Induktion auf beliebige Potenzen zu übertragen. In unserem Fall ergibt sich also

$$U_\lambda H U_\lambda^* = \frac{1}{2}\big(U_\lambda P^2 U_\lambda^*/m + DU_\lambda Q^2 U_\lambda^*\big) = \frac{1}{2}\big(\frac{P^2}{m\lambda^2} + D\lambda^2 Q^2\big) = \frac{\omega}{2}(P^2+Q^2) \quad ,$$

wenn man $\lambda := (Dm)^{1/4}$ und $\omega := (D/m)^{1/2}$ setzt. Man zeigt leicht, daß $H$ und $UHU^*$ stets die gleichen Eigenwerte haben (die Eigenvektoren sind jeweils mit $U$ zu transformieren). Daher haben die beiden Operatoren auch stets die gleiche Zustandssumme:

$$\mathrm{tr}\, e^{-\beta UHU^*} = \mathrm{tr}\, Ue^{-\beta H}U^* = \mathrm{tr}\, e^{-\beta H}U^*U = \mathrm{tr}\, e^{-\beta H} \quad .$$

Es genügt also, die Eigenwerte für den Standard-Oszillator (III.5.1) zu berechnen. Das Ergebnis zitieren wir hier aus der Quantenmechanik. Es ist

$$E_n = (n+\frac{1}{2})\omega \quad . \tag{III.5.4}$$

Die Zustandssumme ist jetzt leicht als geometrische Reihe zu berechnen:

$$\mathcal{Z}_{QM} = \mathrm{tr}\, e^{-\beta H} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\beta\omega/2}}{1-e^{-\beta\omega}} = \frac{1}{2\sinh(\beta\omega/2)} \quad . \tag{III.5.5}$$

Zum Vergleich berechnen wir auch die klassische Zustandssumme eines Oszillators. Auch hier würde es genügen, den Standard-Oszillator zu betrachten, da sich jeder andere durch eine Koordinatentransformation darauf zurückführen läßt. Damit ist sofort klar, daß die Zustandssumme nur von $\omega$, nicht aber einzeln von den Parametern $m$ und $D$ abhängen kann. Explizit ist

$$\mathcal{Z}_{kl} = \int d\gamma \ \exp(-\beta H) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq \ \exp\Big(-\beta(\frac{p^2}{2m} + \frac{D}{2}q^2)\Big) = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta D}} = \frac{2\pi}{\beta\omega} \quad . \tag{III.5.6}$$

Beachtet man, daß wir während der quantenmechanischen Rechnung $\hbar = 1$ gesetzt haben und in SI-Einheiten somit $\omega$ durch $\hbar\omega$ ersetzen müssen, so erkennt man, daß die klassische Zustandssumme durch $h$ dividiert werden muß, damit sie mit dem Grenzfall der quantenmechanischer Zustandssumme für hohe Temperaturen übereinstimmt.

Aus der Zustandssumme können wir die thermodynamischen Potentiale und Funktionen leicht berechnen. Wir geben hier nur die Ergebnisse an, und zwar für $F = -\frac{1}{\beta}\ln\mathcal{Z}$, $U = \langle H\rangle_\beta = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial\beta}$, $S$, und $C = C_V$:

$$\begin{array}{llll} F_{QM} = & \frac{1}{\beta}\ln(2\sinh\frac{\beta\omega}{2}) & F_{kl} = & \frac{1}{\beta}\ln(\beta\omega) \\ U_{QM} = & \frac{\omega}{2} + \frac{\omega}{e^{\beta\omega}-1} & U_{kl} = & \frac{1}{\beta} \\ S_{QM} = & \kappa\frac{\beta\omega}{2}\coth\frac{\beta\omega}{2} - \kappa\ln(2\sinh\frac{\beta\omega}{2}) & S_{kl} = & \kappa - \kappa\ln(\beta\omega) \\ C_{QM} = & \kappa\Big(\frac{\beta\omega}{2\sinh\frac{\beta\omega}{2}}\Big)^2 & C_{kl} = & \kappa \end{array} \tag{III.5.7}$$

Insbesondere aus der Formel für die Wärmekapazität erkennt man, daß Schwingungsfreiheitsgrade erst etwa für $\beta\omega \lesssim 1$, d.h. $\kappa T \gtrsim \hbar\omega$ angeregt werden und zur Thermodynamik beitragen. Des weiteren erkennt man, daß die klassischen Ausdrücke jeweils die Terme niedrigster Ordnung in einer Entwicklung nach $\beta$ sind.

In der Thermodynamik interessiert man sich allerdings nicht für einen einzelnen harmonischen Oszillator, sondern für sehr große physikalische Systeme, die sich unter Umständen durch Systeme vieler harmonischer Oszillatoren approximieren lassen. Zerfällt der Hamiltonoperator in die Summe voneinander unabhängiger Oszillatoren

$$H = \sum_j H_j = \sum_j \frac{\omega_j}{2}(P_j^2 + Q_j^2) \qquad \text{auf } \bigotimes_j \mathcal{H}_j \quad , \tag{III.5.8}$$

so faktorisiert die Zustandssumme und die extensiven Größen sind einfach die Summen der entsprechenden Größen eines Oszillators

$$\mathcal{Z} = \prod_j \mathcal{Z}_j \quad \Rightarrow \quad F = \sum_j F_j, \quad U = \sum_j U_j, \quad S = \sum_j S_j \quad . \tag{III.5.9}$$

Damit läßt sich die Thermodynamik des Systems mehrerer Oszillatoren einfach aus der Thermodynamik eines einzelnen Oszillators herleiten.

Wir betrachten zunächst allgemein den Fall eines nichtdiagonalen quadratischen Hamiltonoperators der Form

$$H = \sum_{j,k=1}^{m} \Big( A_{jk} P_j P_k + B_{jk} P_j Q_k + C_{jk} Q_j P_k + D_{jk} Q_j Q_k \Big) + \sum_{k=1}^{m} (a_k P_k + b_k Q_k) + c\mathbb{1} \quad \text{(III.5.10)}$$

mit $m \times m$-Matrizen $A = A^*$, $B = C^*$ und $D = D^*$, und $a_k, b_k \in \mathbb{R}$. Die gemischten Terme zwischen verschiedenen $Q_j$ entsprechen harmonischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden. Gemischte Terme zwischen $P_j, Q_k$ treten zum Beispiel für Teilchen in einem konstanten äußeren Magnetfeld auf, und nicht-diagonale kinetische Energien treten in Quasiteilchen-Näherungen in der Festkörperphysik auf. Für einen solchen Hamiltonoperator versucht man, durch eine geeignete unitäre Transformation die Normalform (III.5.8) zu erreichen. Dazu nutzt man aus, daß durch die kanonischen Vertauschungsrelationen $[Q_j, P_k] = i\delta_{jk}$ und $[P_j, P_k] = [Q_j, Q_k] = 0$ die Operatoren $Q_j$ und $P_j$ schon bis auf eine unitäre Transformation eindeutig bestimmt sind, d.h. wenn $Q'_j$, $P'_j$ ebenfalls die Vertauschungsrelationen erfüllen, dann gibt es einen unitären Operator $U$, so daß $Q'_j = UQ_jU^*$ und $P'_j = UP_jU^*$. Im Falle des Hamiltonoperators (III.5.10) bieten sich lineare bzw. affine Transformationen an, d.h. Transformationen der Art

$$\begin{aligned} Q'_j &= \sum_k \big( R_{jk} P_k + S_{jk} Q_k \big) + q_j \mathbb{1} \\ P'_j &= \sum_k \big( T_{jk} P_k + U_{jk} Q_k \big) + p_j \mathbb{1} \quad . \end{aligned} \qquad \text{(III.5.11)}$$

Dabei sind $R, S, T, U$ irgendwelche $m \times m$-Matrizen und $q_j, p_j$ irgendwelchen Zahlen mit der Eigenschaft, daß aus den kanonischen Vertauschungsrelationen für $Q_j, P_j$ die Vertauschungsrelationen für $P'_j, Q'_j$ folgen. Die gleichen Transformationen kann man auch benutzen, um die klassischen Phasenraumvariablen ineinander umzurechnen, die Bedingung an die Erhaltung der Vertauschungsrelationen ist dann äquivalent zur Erhaltung der Poisson-Klammern, oder, in der Sprache der Klassischen Mechanik, dazu, daß die Koordinatentransformation *kanonisch* ist. Die Umrechnung des Hamiltonoperators ist identisch mit der der entsprechenden Hamiltonfunktion. Damit wird das Auffinden der Transformation (III.5.11), die den Hamiltonoperator (III.5.10) auf die Normalform (III.5.8) in den gestrichenen Variablen bringt, zu einer Aufgabe der Klassischen Mechanik.

Wir haben bisher noch nicht die Bedingungen an die Matrizen $A, B, C, D$ diskutiert, die gewährleisten, daß sich (III.5.10) wirklich auf Normalform bringen läßt. Wählen wir beispielsweise $A$ diagonal und $B = C = D = 0$, so erhält man den Hamiltonoperator (bzw. die Hamiltonfunktion) eines Systems aus freien Teilchen. Dieser Hamiltonoperator hat rein kontinuierliches Spektrum und läßt sich sicher nicht auf eine Summe von Oszillatoren transformieren. Das kontinuierliche Spektrum ist ein Anzeichen dafür, daß die Teilchen im Lauf der Zeit im Unendlichen verschwinden. Klassisch erkennt man dies daran, daß in den Richtungen $Q_j \to \infty$, $P_j = \text{konst}$ die Hamiltonfunktion nicht anwächst, die Teilchen also nicht durch Energieerhaltung eingeschränkt sind. Dies erweist sich auch als das gesuchte notwendige und hinreichende Kriterium dafür, wann ein quadratischer Hamiltonoperator

(nach geeigneter Koordinatentransformation) eine Zusammensetzung nicht wechselwirkender Oszillatoren beschreibt: Die zugehörige klassische Hamiltonfunktion muß in jeder Richtung im Phasenraum gegen $+\infty$ gehen. Diesen mathematischen Satz zeigen wir hier nicht (er gehört auch eher in die Klassische Mechanik). Statt dessen deuten wir an, wie man für den häufig vorkommenden Spezialfall

$$H = \sum_{j,k=1}^{m} \Big( A_{jk} P_j P_k + D_{jk} Q_j Q_k \Big) \tag{III.5.12}$$

mit $A, D$ positiv definit und reell die Transformation mit Mitteln der Anfängervorlesung Lineare Algebra ausführen kann: Zunächst sucht man die orthogonale Matrix $R$, die $RAR^\top$ diagonal macht. Die Transformationen $Q'_j = \sum_k R_{jk} Q_k$, $P'_j = \sum_k R_{jk} P_k$ sind kanonisch, und man erhält so einen Operator mit diagonalem $A$. Im nächsten Schritt wendet man für jedes $j$ eine Dilatation $P'_j = \lambda_j^{-1} P_j$, $Q'_j = \lambda_j Q_j$ an (siehe (III.5.3)), durch die $A = \mathbb{1}$ wird. Mit einer weiteren orthogonalen Transformation, die ja $\mathbb{1} = R\mathbb{1}R^\top$ unverändert läßt, bringt man $D$ auf Diagonalform, und dann mit der Dilatation (III.5.3) wiederum auf die Form $H = \sum_j (\omega_j/2)(P_j^2 + Q_j^2)$.

Dieses ganze Verfahren ist zur Berechnung der Zustandssumme allerdings nicht nötig, sondern nur, wenn man konkrete Erwartungswerte von Funktionen der ursprünglich gegebenen $P_j, Q_j$ berechnen will. In der Zustandssumme treten ja nur die Frequenzen $\omega_j$ auf. Eine Möglichkeit sich diese zu beschaffen ist, das klassisch mechanische Bewegungsproblem mit der gegebenen Hamiltonfunktion zu betrachten. Da die Hamiltonfunktion höchstens quadratische Terme enthält, ist diese Problem linear, und man braucht nur die Eigenwerte einer $2m \times 2m$-Matrix zu berechnen. Diese sind von der Form $\pm i\,\omega_j$, woraus man sofort die $\omega_j$ (evtl. mit Vielfachheiten) ablesen kann.

### Die lineare Kette

Als elementares Beispiel mit Blick auf die Schwingungen eines Kristallgitters untersuchen wir eine durch Hookesche Federn verbundene lineare Kette aus $N+2$ Kettengliedern, von denen die beiden äußersten fest eingespannt sind. Weiterhin nehmen wir an, daß die Kettenglieder nur longitudinale Schwingungen gegenüber ihrer Ruhelage ausführen können. Wenn dann $Q_j$ die Auslenkung aus dieser Ruhelage und $P_j$ den Impuls des $j$-ten Kettengliedes beschreibt, lautet der Hamiltonoperator

$$H = \sum_{j=0}^{N} \left( \frac{P_j^2}{2m} + \frac{D}{2}(Q_j - Q_{j+1})^2 \right) \quad , \qquad P_0 = 0, \quad Q_0 = Q_{N+1} = 0 \quad . \tag{III.5.13}$$

Als Lösungen dieses Problems erwarten wir Wellen und zwar, da die Enden der Kette fest eingespannt sind, stehende Wellen mit Knoten an den Enden, so daß $Q_j \sim \sin 2\pi a j/\lambda$, wobei $a$ der Abstand der Kettenglieder und $\lambda$ die Wellenlänge ist. Wir versuchen daher eine Koordinatentransformation der Form

$$Q_j = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{k=1}^{N} \sin \pi \frac{jk}{N+1}\, Q'_k \quad , \qquad P_j = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{k=1}^{N} \sin \pi \frac{jk}{N+1}\, P'_k \quad . \tag{III.5.14}$$

Zur Überprüfung, daß dies wirklich eine kanonische Transformation ist, benutzen wir die diskrete Orthogonalität

$$\sum_{j=1}^{N} \sin \pi \frac{jk}{N+1} \sin \frac{jl}{N+1} = \frac{N+1}{2} \delta_{kl} \tag{III.5.15}$$

der Sinusfunktionen, die sich leicht aus dem Realteil der Orthogonalitätsrelationen

$$\sum_{j=0}^{2N+1} e^{\pi i \frac{jk}{N+1}} e^{\pm \pi i \frac{jl}{N+1}} = \sum_{j=0}^{2N+1} e^{2\pi i \frac{j(k \pm l)}{2N+2}} = 2(N+1) \begin{cases} \delta_{k0}\delta_{l0} & + \\ \delta_{kl} & - \end{cases}$$

für $0 \leq k, l \leq N$ herleiten lassen. Ebenfalls mit (III.5.15) zeigt man, daß die kinetische Energie bei dieser Transformation ungeändert bleibt und daß die potentielle Energie sich vereinfacht und in den neuen Variablen eine diagonale quadratische Form wird:

$$\sum_{j=0}^{N} (Q_j - Q_{j+1})^2 = \sum_{k=1}^{N} 4 \sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} Q_k'^2 \quad .$$

Damit wird der Hamiltonoperator in den gestrichenen Koordinaten ein entkoppeltes System von Oszillatoren mit den Frequenzen

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{D}{m}} \sin \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \equiv \Omega \sin \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \quad 1 \leq k \leq N \quad , \tag{III.5.16}$$

wobei wir die naheliegende Abkürzung $\Omega = 2\sqrt{D/m}$ eingeführt haben. Dieses Anregungsspektrum kann man graphisch sehr einfach erhalten, indem man die Winkelfunktion $\sin \frac{\pi}{2} x$ aufträgt und die Funktionswerte an den Stellen $\frac{k}{N+1}$ auf die Ordinate projiziert. Man stellt dabei fest, daß die möglichen Anregungsfrequenzen mit wachsender Kettenlänge immer dichter liegen und die $\omega$-Achse unterschiedlich dicht bedecken.

Es bietet sich daher an, eine "Zustandsdichte" $g(\omega)$ einzuführen, die angibt, wie dicht die Frequenzen $\omega_k$ im thermodynamischen Limes $N \to \infty$ liegen. Wir berechnen zunächst die Gesamtzahl $N(\omega)$ der Eigenfrequenzen $\leq \omega$:

$$N(\omega) = \sum_{k:\, \omega_k \leq \omega} 1 \approx \int_{\Omega \sin \frac{\pi}{2} \frac{k}{N+1} \leq \omega} dk = (N+1) \, \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{\omega}{\Omega} \quad . \tag{III.5.17}$$

Als Zustandsdichte bezeichnet man die Ableitung dieses Ausdrucks nach $\omega$. Die Ableitung des exakten Ausdrucks wäre eine nicht sehr hilfreiche Summe von $\delta$-Funktionen. Wir nehmen daher den thermodynamischen Limes (der entsprechenden intensiven Größe) und leiten erst dann ab. Dies führt auf die Definition

$$g(\omega) = \frac{d}{d\omega} \lim_{N \to \infty} \frac{N(\omega)}{N} = \frac{2/\pi}{\sqrt{\Omega^2 - \omega^2}} \quad . \tag{III.5.18}$$

Diese Zustandsdichte ist nun eine intensive Variable und gibt uns im endlichen System den Schätzwert $Ng(\omega)\Delta\omega$ für die Zahl der Eigenfrequenzen im Intervall der Länge $\Delta\omega$ bei $\omega$. Für kleine $\omega$ wird $g$ konstant, was am linearen Verlauf des Sinus in (III.5.16) liegt. An der Stelle $\omega = \Omega$, wo zwei benachbarte Atome gegeneinander schwingen, divergiert $g$ und bricht anschließend ab.

So wie für ein System aus endlich vielen Oszillatoren die Folge der Werte $\omega_k$ die Zustandssumme und die thermodynamischen Funktionen bestimmt, enthält die Funktion $g$ diese Information im thermodynamischen Limes. Für Energiedichte $u$ (Energie pro Teilchen) und spezifische Wärme $c$ (Wärmekapazität $C_V$ pro Teilchen) erhalten wir

$$u(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \langle H \rangle_\beta = \int_0^\Omega d\omega \, g(\omega) U_{QM}(\beta\omega) \tag{III.5.19}$$

$$c(\beta) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} C_V = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \kappa\beta^2 \left( \left\langle H^2 \right\rangle_\beta - \langle H \rangle_\beta^2 \right) = \int_0^\Omega d\omega \, g(\omega) C_{QM}(\beta\omega) \ , \tag{III.5.20}$$

wobei $C_{QM}$ und $U_{QM}$ die Ausdrücke aus (III.5.7) sind. Dabei haben wir in der letzten Gleichheit benutzt, daß schon für das endliche System die einzelnen Oszillatoren unabhängig sind (die kanonische Gesamtheit ist ein Tensorprodukt). Die Varianz der Gesamtenergie ist daher die Summe der Varianzen der Oszillatoren zu den verschiedenen $\omega_k$.

Diese Formeln gelten auch für realistischere Gittermodelle als die lineare Kette, wobei die Funktion $g$ vom jeweiligen Modell, insbesondere von der Anzahl $d$ der Raumdimensionen abhängt, also gegenüber (III.5.18) entsprechend abgeändert werden muß. Unabhängig vom Modell ist das Verhalten der spezifischen Wärme $c$ für große Temperaturen. Wir können einfach den Limes $\beta \to 0$ unter dem Integral ausführen und erhalten nach (III.5.7)

$$\lim_{\beta\to\infty} c(\beta) = \int d\omega \, g(\omega) = \kappa d \quad . \tag{III.5.21}$$

Der Faktor $d$ tritt hier auf, da wir auch in höheren Dimensionen an der Bedeutung von $N$ als Teilchenzahl festhalten wollen, wobei jedes Teilchen $d$ Oszillatorkoordinaten $Q_j$ beisteuert. Andererseits ist aber $N \int d\omega \, g(\omega)$ für ein endliches System per Definition ungefähr die Gesamtzahl der Eigenschwingungen, also gleich der Anzahl $Nd$ der Oszillatorkoordinaten. Das Hochtemperaturverhalten stimmt also genau mit dem klassischen Resultat des Gleichverteilungssatzes ($\kappa$ pro Oszillator) überein, das in diesem Kontext auch "Dulong-Petitsche Regel" genannt wird.

Diese Regel versagt völlig bei tiefen Temperaturen, wo ein Potenz-Abfall der spezifischen Wärme für $T \to 0$ gemessen wird. Auch die Quanten-Statistische Mechanik, angewendet auf das endliche Gitter, gibt hier zunächst das irreführende Resultat (III.4.4.), daß die Wärmekapazität exponentiell gegen Null geht. Der Bereich, in dem dies stimmt, hängt aber von der Größe der Lücke über dem Grundzustand ab, die für große $N$ gegen Null geht. Das physikalisch richtige Verhalten erhält man erst im thermodynamischen

Limes. Da $C_{QM}$ nach (III.5.7) für große $\beta$ exponentiell gegen Null geht, ist klar, daß dabei vor allem das Verhalten von $g(\omega)$ für kleine $\omega$ eine Rolle spielt. Genauer gilt:

$$g(\omega) \approx g_0 \omega^\gamma \quad \text{für kleine } \omega \quad \Rightarrow \quad c(\beta) \approx \kappa \frac{g_0}{\beta^{\gamma+1}} I_\gamma \quad \text{für große } \beta, \tag{III.5.22}$$

wobei wir die Abkürzung $I_\gamma$ für das Integral

$$\begin{aligned} I_\gamma &= \int_0^\infty dx \, \frac{x^{\gamma+2}}{(2\sinh(x/2))^2} = \int_0^\infty dx \, x^{\gamma+2} e^{-x} \left(1 - e^{-x}\right)^{-2} \\ &= \int_0^\infty dx \, x^{\gamma+2} \sum_{n=1}^\infty n e^{-nx} = \sum_{n=1}^\infty n^{-(\gamma+2)} \int_0^\infty dy \, y^{\gamma+2} e^{-y} \\ &= \Gamma(\gamma+3)\zeta(\gamma+2) \end{aligned} \tag{III.5.23}$$

mit der Riemannschen $\zeta$-Funktion eingeführt haben. Wenn's denn sein muß, kann man das Potenzverhalten von $g$ im Sinne eines vereinfachten Modells noch so weit fortsetzen, wie die Normierungsbedingung $\int d\omega \, g(\omega) = d$ erlaubt. Das so gewonnene "vereinfachte" Modell zeigt dann sowohl das richtige Hochtemperaturverhalten (wie überhaupt alle Modelle) als auch das richtige Tieftemperaturverhalten. Dazwischen ist es in der Regel schlecht, und das ganze nennt sich auch Debye-Modell.

Es bleibt uns noch, die Konstanten $g_0$ und besonders $\gamma$ in (III.5.22) abzuschätzen. Hier spielen nur die eine geringe Anregungsenergie $\hbar\omega$ besitzenden langwelligen Eigenschwingungen, bei denen sich die Auslenkung von einem Atom zum nächsten kaum ändert, eine Rolle. Diese sind weitgehend von der detaillierten Struktur des Materials unabhängig und lassen sich gut durch eine elastische Welle beschreiben, deren Wellenzahl proportional zur Frequenz und damit der Anregungsenergie ist. Für niedrigen Frequenzen in einem isotropen Medium beschreibt daher der Ansatz $k = \frac{1}{c}\omega$ mit der materialabhängigen Ausbreitungsgeschwindigkeit $c$ die Dispersionsrelation $\omega(k)$ sehr gut. Um die Zustandsdichte $g(\omega)$ zu bestimmen, muß man daher die erlaubten Wellenzahlen $k$ abzählen. In einem $d$-dimensionalen Würfel des Volumens $V_d = L^d$ sind dabei die Wellenzahlen $\vec{k} = \frac{\pi}{L}\vec{n}$ mit $\vec{n} \in \mathbb{N}_0^d$ zugelassen, wenn wir wieder fordern, daß die Auslenkung an der Oberfläche des Körpers verschwindet (Dirichlet Randbedingungen). Die Frequenz ist dabei $\omega = ck = c\frac{\pi}{L}\sqrt{\sum_{j=1}^d n_j^2}$. Um die Anzahl $N(\omega)$ der Zustände mit Energie kleiner oder gleich $\omega$ zu bestimmen, muß man daher die Anzahl der Gitterpunkte (Vektoren mit ganzzahligen Komponenten) im positiven Quadranten der $d$-dimensionalen Kugel mit Radius $\frac{\omega L}{c\pi}$ zählen. Für genügend große $L$ ist dies

$$N_\ell(\omega) \approx 2^{-d} \left(\frac{\omega L}{c_\ell \pi}\right)^d \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d+2}{2})} = N \; \nu_d \left(\frac{a\omega}{c_\ell}\right)^d \quad , \tag{III.5.24}$$

wobei $a$ die Gitterkonstante ist, $Na^d = L^d$, und $\nu_d = \left(\Gamma(\frac{d+2}{2}) 2^d \pi^{d/2}\right)^{-1}$ eine nur von der Dimension abhängige Konstante. Ferner haben wir $N(\omega)$ und $c$ mit einem Index $\ell$ versehen, um zu betonen, daß hier nur die longitudinalen elastischen Eigenschwingungen

gezählt wurden. Einen zweiten völlig analogen Beitrag erhält man von den $d-1$ linear unabhängigen transversalen Eigenschwingungen bei jedem $k$, bei denen die Auslenkung senkrecht zu $\vec{k}$ erfolgt. Die Schallgeschwindigkeit dazu bezeichnen wir mit $c_t$. Insgesamt erhalten wir also für kleine $\omega$:

$$g(\omega) = d\nu_d a^d \left(c_\ell^{-d} + (d-1)c_t^{-d}\right)\omega^{d-1} \quad . \tag{III.5.25}$$

Damit ist in (III.5.22) $\gamma = d-1$. Aus (III.5.22) folgt also sofort, daß die spezifische Wärme eines dreidimensionalen Kristalls für kleine Temperaturen proportional zu $T^3$ ist.

## III.6. Fermionen und Bosonen

In diesem Abschnitt behandeln wir die Statistische Mechanik "ununterscheidbarer" quantenmechanischer Teilchen. Dafür müssen wir zunächst die entsprechenden Kapitel aus der Quantenmechanik wiederholen. Betrachten wir zunächst ein quantenmechanisches System aus $N$ gleichartigen Teilchen. Die Regel über die Beschreibung zusammengesetzter quantenmechanischer Systeme ergibt als Hilbertraum für ein solches System

$$\mathcal{H}^{\otimes N} = \underbrace{\mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \cdots \mathcal{H}}_{N \text{ Faktoren}} \quad .$$

Daran ist nichts Neues, außer daß alle Hilberträume in diesem Produkt gleich sind. Dadurch wird es aber möglich, Vektoren zu vergleichen, die sich "nur durch die Nummerierung der Teilchen unterscheiden". Dies wird mathematisch ausgedrückt durch die Permutationsoperatoren. Für jede Permutation $\pi$ der Menge $\{1, \ldots N\}$, d.h. für jede bijektive Abbildung dieser Menge auf sich selbst, definieren wir

$$U_\pi \ \varphi_1 \otimes \cdots \varphi_N = \varphi_{\pi 1} \otimes \cdots \varphi_{\pi N} \quad . \tag{III.6.1}$$

Da $\mathcal{H}^{\otimes N}$ linear durch die Vektoren $\varphi_1 \otimes \cdots \varphi_N$ erzeugt wird, definiert dies einen linearen Operator auf ganz $\mathcal{H}^{\otimes N}$. Man rechnet leicht nach, daß

$$U_\pi U_{\pi'} = U_{\pi\pi'}, \qquad \text{und} \quad (U_\pi)^{-1} = U_{\pi^{-1}} = U_\pi^* \quad . \tag{III.6.2}$$

Man sagt dazu auch, daß die Operatoren $U_\pi$ eine unitäre Darstellung der Permutationsgruppe bilden. Wie jede Symmetrieoperation in der Quantenmechanik erhält man die entsprechende Operation auf Observablen als $A' = UAU^*$. Hier ist mit (III.1.7)

$$U_\pi (A_1 \otimes \cdots A_N) U_\pi^* = A_{\pi 1} \otimes \cdots A_{\pi N} \quad . \tag{III.6.3}$$

Wir können nun sagen, daß eine Observable $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H}^{\otimes N})$ unempfindlich gegen die Namen $1, \ldots N$ der Teilchen ist, wenn für alle Permutationen $U_\pi A U_\pi^* = A$ ist. "Ununterscheidbar" soll gerade heißen, daß nur solche Observable als meßbare Größen des Systems in Frage kommen.

Nach den allgemeinen Regeln der Quantenmechanik versuchen wir nun, einem System von ununterscheidbaren Teilchen einen Hilbertraum $\tilde{H}$ zuzuordnen. Bevor wir dies

tun ist es vielleicht hilfreich, kurz das entsprechende klassische Problem zu betrachten. Dort sind Observable des $N$-Teilchen-Systems Funktionen $f : X^N \to \mathbb{R}$. Unempfindlich gegen die Nummerierung der Teilchen ist eine solche Observable, wenn $f(x_1, \ldots x_N) = f(x_{\pi 1}, \ldots x_{\pi N})$ für jede Permutation gilt. Wir suchen nun eine Menge $\tilde{X}$, so daß wir diese Funktionen gerade wieder als Menge aller Funktionen $f : \tilde{X} \to \mathbb{R}$ auffassen können. Die Idee dafür ist, einfach alle Punkte in $X^N$, die sich nur um eine Permutation der Komponenten unterscheiden, als "den gleichen Punkt" aufzufassen. Als $\tilde{X}$ wählen wir also einfach die Äquivalenzklassen in $X^N$ bezüglich der Relation $(x_1, \ldots x_N) \sim (x'_1, \ldots x'_N) \iff \exists_\pi\, x_{\pi i} = x'_i$. Es ist dann klar, daß jede permutationsunempfindliche Funktion auf $X^N$ als Funktion auf $\tilde{X}$ aufgefaßt werden kann und umgekehrt.

Im quantenmechanischen Fall stellt sich folgendes Problem: Die permutationsunempfindlichen Operatoren $A$ vertauschen per Definition alle mit den Operatoren $U_\pi$. Andererseits sind die einzigen Operatoren in der Menge $\mathcal{B}(\tilde{\mathcal{H}})$ der Operatoren auf irgendeinem Hilbertraum $\mathcal{H}$, die mit allen anderen vertauschen, genau die Vielfachen des Einheitsoperators $\mathbb{1}$. Wir kommen also zu dem Schluß, daß in dem gesuchten Hilbertraum $\tilde{\mathcal{H}}$ gelten muß $U_\pi = \lambda(\pi)\mathbb{1}$, wobei $\lambda(\pi)$ für jedes $\pi$ eine gewisse komplexe Zahl ist. Die Möglichkeiten für die Wahl von $\lambda(\pi)$ sind durch (III.6.2) sehr stark eingeschränkt. Wegen $\lambda(\pi\pi') = \lambda(\pi)\lambda(\pi')$ gilt auch $\lambda(\pi\pi'\pi^{-1}) = \lambda(\pi')$. Sei nun $\pi_{ij}$ eine "Transposition", d.h. die Permutation, die nur $i$ und $j$ vertauscht und sonst alle Punkte fest läßt. Für verschiedene Paare $ij$ und $i'j'$ kann man eine Permutation finden, so daß $\pi\pi_{ij}\pi^{-1} = \pi_{i'j'}$. Also ist $\lambda(\pi_{ij}) \equiv \lambda_2$ für alle Transpositionen gleich. Ferner ist $\lambda_2^2 = \lambda(\pi_{ij})\lambda(\pi_{ij}) = \lambda(\pi_{ij}^2) = \lambda(\mathrm{id}) = 1$, also $\lambda_2 = +1$ oder $\lambda_2 = -1$. Da sich alle Permutationen als Produkt von Transpositionen schreiben lassen, gibt es nur zwei Systeme von Zahlen $\lambda(\pi)$, nämlich

$$\lambda(\pi) = (+)^\pi \stackrel{\text{def}}{=} +1 \qquad \text{(III.6.3+)}$$

$$\lambda(\pi) = (-)^\pi \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} +1 & \pi \text{ Produkt einer geraden Zahl von Transpositionen} \\ -1 & \pi \text{ Produkt einer ungeraden Zahl } \quad '' \quad . \end{cases} \qquad \text{(III.6.3−)}$$

Dabei ist zu bemerken, daß die Darstellung einer Permutation als Produkt von Transpositionen nicht eindeutig ist, die Größe $\pi$, auch "Vorzeichen" oder "Signum" der Permutation genannt, aber dennoch wohldefiniert ist. Die beiden Möglichkeiten in (III.6.3) entsprechen der *Bose-Statistik* für das "+"-Vorzeichen und der *Fermi-Statistik* für das "−"-Vorzeichen. Wir werden im folgenden oft Rechnungen für beide Fälle parallel durchführen. In solchen Rechnungen ist dann mit $\pm$, bzw. $\mp$ stets das obere Vorzeichen im Bose-Fall und das unter Vorzeichen im Fermi-Fall gemeint. In diesem Sinne werden die Gleichungen (III.6.3) als $\lambda(\pi) = (\pm)^\pi$ zusammengefaßt.

Alle Vektoren in dem gesuchten Hilbertraum $\tilde{\mathcal{H}}$ müssen wegen $U_\pi = (\pm)^\pi \mathbb{1}$ gemeinsame Eigenvektoren aller $U_\pi$ sein (mit jeweils dem Eigenwert $(\pm)^\pi$). Das legt es nahe, als Hilbertraum für ein System aus $N$ ununterscheidbaren Teilchen den Teilraum von $\mathcal{H}^{\otimes N}$ von Vektoren mit gerade dieser Eigenschaft zu wählen. Wir setzen

$$\mathcal{H}_\pm^{\otimes N} = \left\{ \varphi \in \mathcal{H}^{\otimes N} \,\middle|\, U_\pi \varphi = (\pm)^\pi \varphi \text{ für alle } \pi \right\} \quad . \qquad \text{(III.6.4)}$$

Da jede Permutation ein Produkt aus Transpositionen ist, genügt es auch zu sagen, daß die Vektoren von $\mathcal{H}_+^{\otimes N}$ invariant unter Transpositionen sind, und daß die Vektoren aus $\mathcal{H}_-^{\otimes N}$ unter Transpositionen ihr Vorzeichen wechseln. Der Raum $\mathcal{H}_+^{\otimes N}$ ist dann der Hilbertraum für ein System aus $N$ *Bosonen* und der Raum ist der Raum für ein System aus $N$ *Fermionen*. Es ist nützlich, einen expliziten Ausdruck für den orthogonalen Projektor $P_\pm$ anzugeben, der $\mathcal{H}^{\otimes N}$ auf $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ projiziert. Es ist

$$P_\pm = \frac{1}{N!} \sum_\pi (\pm)^\pi U_\pi \quad . \tag{III.6.5}$$

Der Beweis, daß dies der gesuchte Projektor ist, basiert auf der Relation $U_\pi P_\pm = P_\pm U_\pi = P_\pm$, die man erhält, indem man $U_{\pi'} U_\pi = U_{\pi\pi'}$ zusammenfaßt und in der Summe $\pi\pi' = \pi''$ als neue Summationsvariable substituiert. Die Relation $P_\pm^* = P_\pm$ erhält man mit der Substitution $\pi' = \pi^{-1}$. Es gilt also für beliebige Vektoren $\varphi \in \mathcal{H}^{\otimes N}$: $P_\pm \varphi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$, und für $\varphi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ ist $P_\pm \varphi = \varphi$.

Im allgemeinen bildet ein Operator $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H}^{\otimes N})$ Vektoren aus $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ nicht wieder in solche ab. Alle permutationsinvarianten Operatoren $A$ jedoch haben diese Eigenschaft: Es ist dann für $\varphi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$

$$A\varphi = AP_\pm\varphi = (N!)^{-1} \sum_\pi (\pm)^\pi A U_\pi \varphi = (N!)^{-1} \sum_\pi (\pm)^\pi U_\pi A\varphi = P_\pm A\varphi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N} \quad .$$

Wir können also für permutationsinvariantes $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H}^{\otimes N})$ sofort einen Operator $A_\pm \in \mathcal{B}(\mathcal{H}_\pm^{\otimes N})$ definieren durch $A\varphi = A_\pm \varphi$ für alle $\varphi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$, d.h. $A_\pm$ ist die Einschränkung von $A$ auf $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$. Besonders wichtig wird dies für uns sein für die Operatoren von der speziellen Gestalt $A \otimes \cdots A$. (Solche Operatoren spannen übrigens den Raum aller permutationsinvarianten Operatoren linear auf). Wir setzen also für $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$:

$$Q_\pm^N(A)\,\varphi = \underbrace{A \otimes \cdots A}_{N \text{ Faktoren}} \ \varphi \qquad \text{für } \varphi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N} \tag{III.6.6}$$

und erhalten damit Operatoren $Q_\pm^N(A) \in \mathcal{B}(\mathcal{H}_\pm^{\otimes N})$. Zur späteren Verwendung notieren wir noch die Relation

$$Q_\pm^N(AB) = Q_\pm^N(A) Q_\pm^N(B) \quad , \tag{III.6.7}$$

die sich sofort aus der Definition und (III.1.7) ergibt.

Wie schon in der Klassischen Statistischen Mechanik können wir im Rahmen dieser Veranstaltung auch für Bosonen und Fermionen kaum etwas über die Statistische Mechanik von Systemen mit Wechselwirkung sagen. Behandelbar, und auch in vielen Gebieten der Physik von Bedeutung ist aber die Statistische Mechanik der Bosonen-und Fermionensysteme ohne Wechselwirkung, also des "idealen" oder auch "freien" Bose-Gases und Fermi-Gases. Wir müssen daher erst klären, was "wechselwirkungsfrei" für solche Systeme bedeutet. Ähnliche Überlegungen hatten wir ja auch schon im klassischen Fall

und für unterscheidbare Quantensysteme angestellt. In der Klassischen Mechanik sieht man die Abwesenheit der Wechselwirkung am einfachsten an den Lösungen der Bewegungsgleichungen, d.h. am Fluß $\mathcal{F}_t$. Wenn $\gamma_i$ der Phasenraumpunkt des $i$-ten Teilsystems ist, bedeutet es einfach $\mathcal{F}_t(\gamma_1,\gamma_2) = (\mathcal{F}_t^{(1)}\gamma_1, \mathcal{F}_t^{(2)}\gamma_2)$. Äquivalent dazu ist die Form $H(\gamma_1,\gamma_2) = H_1(\gamma_1) + H_2(\gamma_2)$ für die Hamiltonfunktion. Völlig analog dazu ist in der Quantenmechanik unterscheidbarer Teilsysteme die Bedingung $U_t = U_t^{(1)} \otimes U_t^{(2)}$ für die unitären Zeitentwicklungsoperatoren und $H = H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2$ für den Hamiltonoperator. Für ein System aus $N$ gleichartigen Teilchen sollten natürlich die Zeitentwicklungen der Teilsysteme auch gleich sein. Als wechselwirkungsfreie Zeitentwicklung in $\mathcal{H}^{\otimes N}$ setzen wir also $U_t = U_t^{(1)} \otimes \cdots U_t^{(1)}$ an. Da dies ein Operator von Produktform, und damit permutationsinvariant ist, können wir ihn auf den Bosonen-oder Fermionen-Teilraum $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ einschränken. Die wechselwirkungsfreie Zeitentwicklung für ununterscheidbare Teilchen ist also durch

$$U_t = Q_\pm^N(U_t^{(1)}) \tag{III.6.8}$$

gegeben. Diese Operatoren sind wieder unitär, und erfüllen wegen (III.6.7) auch wieder die Relation $U_{t+s} = U_t U_s$. Den Hamiltonoperator $H$ mit $U_t = e^{-itH}$ erhält man, indem man $U_t\varphi = U_t^{(1)} \otimes \cdots U_t^{(1)}\varphi$ mit $U_t^{(1)} = e^{itH_1}$ und $\varphi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ bei $t = 0$ nach $t$ differenziert. Dies ergibt als wechselwirkungsfreien Hamiltonoperator:

$$H\varphi = \big(H_1 \otimes \mathbb{1} \otimes \cdots \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_1 \otimes \mathbb{1} \otimes \cdots \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \cdots \mathbb{1} \otimes H_1\big)\varphi \stackrel{\text{def}}{=} q_\pm^N(H_1)\,\varphi \quad . \tag{III.6.9}$$

Der Operator $q_\pm^N(A) \in \mathcal{B}(\mathcal{H}_\pm^{\otimes N})$ ist für beliebiges $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ definiert. Im Gegensatz zu der multiplikativen Abbildung $Q_\pm^N$ (siehe (III.6.7)) ist $q_\pm^N$ linear. Die Zeitentwicklung $U_t$ läßt sich also alternativ durch die beiden Ausdrücke

$$Q_\pm^N(e^{-itH_1}) = e^{-itq_\pm^N(H_1)} \tag{III.6.10}$$

schreiben. In dieser Gleichung gibt es nichts, was uns zwingt, $t$ reell zu wählen. Für $t = i\beta$ wird daraus

$$Q_\pm^N(e^{-\beta H_1}) = e^{-\beta q_\pm^N(H_1)} \quad . \tag{III.6.11}$$

Diese Relation führt die Berechnung der kanonischen Gesamtheit für das wechselwirkungsfreie $N$-Bosonen oder $N$-Fermionen System auf die entsprechende Aufgabe für das Ein-Teilchen System zurück.

Wir können dies wiederum gut in der Analogie mit klassischen oder unterscheidbaren quantenmechanischen Systemen verstehen. In beiden Fällen stellt man sofort fest, daß die kanonische Gesamtheit eines wechselwirkungsfreien Systems die unkorrelierte, statistisch unabhängige Gesamtheit ist, die aus den kanonischen Gesamtheiten der Teilsysteme gebildet wird. Im klassischen Fall bedeutet dies $\rho(\gamma_1,\gamma_2) = \rho_1(\gamma_1)\rho_2(\gamma_2)$, im quantenmechanischen Fall $\rho = \rho_1 \otimes \rho_2$. Auch für ein System aus ununterscheidbaren Teilchen können wir versuchen eine Gesamtheit anzugeben, die der unabhängigen Präparation der Teilsysteme entspricht. Für gleichartige aber "unterscheidbare" Teilchen wäre dies das $N$-fache Tensorprodukt $\rho \otimes \cdots \rho$. Diesen Operator können wir wiederum auf $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ einschränken. Dabei bleibt zwar die Positivität erhalten, die Bedingung $\operatorname{tr}\rho = 1$ wird aber von dem

eingeschränkten Operator in der Regel verletzt: Es ist $\operatorname{tr} Q_\pm^N(\rho) = \operatorname{tr}\big((\rho\otimes\cdots\rho)P_\pm\big) \leq 1$ und die Gleichheit gilt nur unter sehr speziellen Umständen (s.u.). Indem wir durch die Spur durchdividieren, erhalten wir aber eine Dichtematrix in $\mathcal{B}(\mathcal{H}_\pm^{\otimes N})$. Da wir ohnehin die Normierung korrigieren müssen, fordern wir auch von der Einteilchen-Dichtematrix hier nicht die Normierung. Für $\sigma \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ mit $\sigma \geq 0$ und $\operatorname{tr}\sigma < \infty$ bezeichnen wir die Dichtematrix

$$\rho = \frac{Q_\pm^N(\sigma)}{\operatorname{tr} Q_\pm^N(\sigma)} \tag{III.6.12}$$

als *quasifreien* $N$-Teilchen-Zustand. Diese Zustände sind die "am schwächsten korrelierten" Zustände des Systems aus $N$ ununterscheidbaren Teilchen. Wirklich unkorrelierte Zustände gibt es praktisch nicht, da durch die Symmetrieforderung bereits gewisse Korrelationen erzwungen werden. Gäbe es unter den Dichtematrizen in $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ eine unkorrelierte Dichtematrix der Form $\rho\otimes\cdots\rho$, so müßte gelten $\operatorname{tr}\big((\rho\otimes\cdots\rho)P_\pm\big) = 1$. Da dies der bei $\operatorname{tr}\rho\otimes\cdots\rho = 1$ größtmögliche Erwartungswert für einen Projektor ist, ist dies ist nur möglich, wenn alle Eigenvektoren $\Phi$ von $\rho\otimes\cdots\rho$ zu von Null verschiedenen Eigenwerten in dem Teilraum $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ liegen. Die Eigenvektoren sind aber die Produktvektoren $\varphi_{\nu_1}\otimes\cdots\varphi_{\nu_N}$, wobei die $\varphi_{\nu_i}$ die Eigenvektoren von $\rho$ sind. Darunter sind Vektoren der Art $\varphi_1\otimes\varphi_1\otimes\cdots$, die symmetrisch in den ersten beiden Faktoren sind. Dies führt im Fermi-Fall sofort zum Widerspruch: Es gibt keine unkorrelierten Fermionen-Zustände. Wenn $\rho$ zwei verschiedene Eigenvektoren mit Eigenwert $\neq 0$ hat, so ist der Vektor $\varphi_1\otimes\varphi_2\cdots$ auch nicht symmetrisch. Im Bose-Fall sind also die einzigen unkorrelierten Zustände die Produktzustände aus reinen Zuständen $\rho = P_\varphi$. Es ist dann $\rho\otimes\cdots\rho = P_{\varphi\otimes\cdots\varphi}$.

Auch wenn die quasifreien Zustände also in der Regel noch Korrelationen enthalten, so teilen sie doch viele der Eigenschaften der unkorrelierten Gesamtheit im klassischen Fall und im Fall unterscheidbarer quantenmechanische Systeme. Die praktisch wichtigste ist, daß sie völlig durch einen Operator auf dem Einteilchen-Raum bestimmt sind. Rechnungen mit quasifreien Zuständen sind also im wesentlichen Rechnungen mit Einteilchen-Größen, in denen man also nicht mehr mit Tensorprodukten aus $10^{23}$ Faktoren operieren muß. Wir hatten sowohl im klassischen als auch im quantenmechanischen Fall überprüft, daß die unkorrelierten Gesamtheiten unter der nicht-wechselwirkenden Zeitentwicklungen unkorreliert bleiben. Auch die quasifreien Gesamtheiten haben diese Eigenschaft: Es ist mit den Gleichungen (III.6.12,8,10):

$$\begin{aligned}\rho_t = U_t\rho U_t^* &= e^{-itq_\pm^N(H_1)}\frac{Q_\pm^N(\sigma)}{\operatorname{tr} Q_\pm^N(\sigma)}e^{itq_\pm^N(H_1)}\\ &= \big(\operatorname{tr} Q_\pm^N(\sigma)\big)^{-1} Q_\pm^N(e^{-itH_1})Q_\pm^N(\sigma)Q_\pm^N(e^{itH_1}) = \big(\operatorname{tr} Q_\pm^N(\sigma)\big)^{-1} Q_\pm^N\left(e^{-itH_1}\sigma e^{itH_1}\right)\\ &= \frac{Q_\pm^N(\sigma_t)}{\operatorname{tr} Q_\pm^N(\sigma_t)} \quad ,\end{aligned} \tag{III.6.13}$$

wobei wir $\sigma_t = e^{-itH_1}\sigma e^{itH_1}$ gesetzt haben. Auch die Berechnung der kanonischen Gesamtheit hatten wir in Gleichung (III.6.11) schon auf das entsprechende Einteilchen-Problem zurückgeführt. Offengelassen hatten wir dabei aber die konkrete Berechnung des Normierungsfaktors, also der Zustandssumme $\operatorname{tr} e^{-\beta q_\pm^N(H_1)} = \operatorname{tr} Q_\pm^N(e^{-\beta H_1})$. Da sich aus der Zustandssumme

wiederum die Freie Energie ergibt, ist dies natürliche eine zentrale Aufgabe für die Statistische Mechanik der Bose- und Fermi-Systeme. Im klassischen Fall war die entsprechende Aufgabe gerade die Umformung eines hochdimensionalen Integrals über eine Produktfunktion in die $N$-te Potenz eines Integrals über den Einteilchen-Phasenraum. Für unterscheidbare Quantensysteme war diese Aufgabe analog durch die Formel $\mathrm{tr}\,\rho\otimes\cdots\rho = (\mathrm{tr}\,\rho)^N$ erledigt. Was wir also nun brauchen ist eine Formel, die $\mathrm{tr}\,Q^N_\pm(\sigma)$ durch $\sigma$ ausdrückt. Dieser Aufgabe ist der nächste Abschnitt gewidmet.

## III.7. Quasifreie Zustandssumme und Fockraum

Die Spur $\mathrm{tr}\,Q^N_\pm(A)$ werden wir in einer Basis in $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ auswerten, die aus einer Basis $\{\varphi_\nu\}_{\nu=1}^d$ im Einteilchenraum $\mathcal{H}$ konstruiert wird. Wenn die Basis in $\mathcal{H}$ eine Eigenbasis von $A$ ist, so werden wir durch unsere Konstruktion eine Eigenbasis von $Q^N_\pm(A)$ erhalten. Die Dimension $d = \dim\mathcal{H}$ ist dabei beliebig, aber meist ist $d = \aleph_0 =$ abzählbar unendlich. Im Tensorprodukt $\mathcal{H}^{\otimes N}$ bilden die Vektoren der Form $\varphi_{\nu_1}\otimes\cdots\varphi_{\nu_N}$ mit $\nu_i = 1,\ldots d$ eine Basis. Da jeder Vektor $\Phi = P_\pm\Phi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ eine Entwicklung $\Phi = \sum_{\nu_1,\ldots,\nu_N} c_{\nu_1,\ldots,\nu_N}\varphi_{\nu_1}\otimes\cdots\varphi_{\nu_N}$ in dieser Basis hat, läßt er sich auch nach den Vektoren

$$\hat\varphi(\nu_1,\ldots,\nu_N) \stackrel{\mathrm{def}}{=} P_\pm\varphi_{\nu_1}\otimes\cdots\varphi_{\nu_N} \tag{III.7.1}$$

entwickeln. (Man wende einfach $P_\pm$ auf die Entwicklungsformel an). Aus diesen Vektoren werden wir die gesuchte Basis konstruieren. Da $P_\pm U_\pi = (\pm)^\pi P_\pm$ ist, sind viele dieser Vektoren gleich:

$$\begin{aligned}\hat\varphi(\nu_1,\ldots,\nu_N) &= (\pm)^\pi P_\pm U_\pi\varphi_{\nu_1}\otimes\cdots\varphi_{\nu_N} = (\pm)^\pi P_\pm\varphi_{\nu_{\pi 1}}\otimes\cdots\varphi_{\nu_{\pi N}}\\ &= (\pm)^\pi\hat\varphi(\nu_{\pi 1},\ldots,\nu_{\pi N}) \quad .\end{aligned} \tag{III.7.2}$$

Es gilt also $\hat\varphi(\nu_1,\ldots,\nu_N) = \pm\hat\varphi(\mu_1,\ldots,\mu_N)$, sobald es eine Permutation $\pi$ gibt mit $\nu_{\pi k} = \mu_k$ für $k = 1,\ldots N$. Man überlegt sich leicht, daß eine solche Permutation genau dann existiert, wenn jeder der Indizes $\nu = 1,\ldots,d$ unter den $\nu_k$ genauso oft vorkommt wie unter den $\mu_k$. Um dies formal auszudrücken, definieren wir die Zählfunktionen $n_\nu$ durch

$$n_\nu(\nu_1,\ldots,\nu_N) = \text{“Anzahl der } k\in\{1,\ldots,N\} \text{ mit } \nu_k = \nu\text{”} \tag{III.7.3}$$

ein. $\hat\varphi(\nu_1,\ldots,\nu_N)$ ist also proportional zu $\varphi(\mu_1,\ldots,\mu_N)$, wenn $n_\nu(\nu_1,\ldots,\nu_N)$ $= n_\nu(\mu_1,\ldots,\mu_N)$ für alle $\nu$ gilt. Per Definition gilt $\sum_\nu n_\nu(\nu_1,\ldots,\nu_N) = N$. Im Bose-Fall sagt uns (III.7.2), daß die Vektoren dann sogar auch gleich sein müssen. Im Fermi-Fall gibt es zusätzlich die Möglichkeit eines Vorzeichenwechsels, jedoch auch die Möglichkeit, daß trotz Minuszeichens auf beiden Seiten der gleiche Vektor steht. Dieser Vektor muß dann also Null sein. Offenbar ist dies immer mit einer Transposition $\pi$ möglich, sobald irgend ein $\nu$ unter den $\nu_1,\ldots,\nu_N$ mindestens zweimal vorkommt. Wir können also die Vektoren

parametrisieren durch die Liste $n_1, \ldots, n_d$ der *Besetzungszahlen*, die wir mit $\vec{n}$ abkürzen, und setzen

$$\Phi_{\vec{n}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hat{\varphi}(\nu_1, \ldots, \nu_N)}{\|\hat{\varphi}(\nu_1, \ldots, \nu_N)\|} = \frac{P_\pm \varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N}}{\|P_\pm \varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N}\|}$$
$$\text{mit} \qquad n_\nu = n_\nu(\nu_1, \ldots, \nu_N) \quad \text{und} \quad \nu_1 \le \nu_2 \le \cdots \tag{III.7.4}$$
$$\text{Erlaubte } \vec{n}\text{:} \qquad \sum_\nu n_\nu = N \quad \text{und} \qquad n_\nu = 0, 1 \quad \text{im Fermi-Fall.}$$

Die Anordnungsbedingung an $\nu_1, \ldots, \nu_N$ legt diese Folge bis auf Vertauschung gleicher Elemente fest. Sie ist im Fermi-Fall nötig, um das Vorzeichen von $\Phi_{\vec{n}}$ zu fixieren. Wir wissen bereits, daß diese Vektoren den Raum $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ aufspannen. Um zu zeigen, daß sie eine (Orthonormal-) Basis bilden, die sogenannte *Besetzungszahlbasis*, müssen wir nur noch zeigen, daß sie für verschiedene $\vec{n}$ orthogonal sind. Sei also $n_\nu(\nu_1, \ldots, \nu_N) \neq n_\nu(\mu_1, \ldots, \mu_N)$ für irgendein $\nu$. Dann sind die Vektoren $\varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N}$ und $U_\pi \varphi_{\mu_1} \otimes \cdots \varphi_{\mu_N}$ für alle Permutationen $\pi$ verschieden, und da solche Vektoren eine Orthonormalbasis bilden, sind sie auch orthogonal. Also ist

$$\langle P_\pm \varphi_{\mu_1} \otimes \cdots \varphi_{\mu_N}, P_\pm \varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N} \rangle = \sum_\pi \frac{(\pm)^\pi}{N!} \langle \varphi_{\mu_1} \otimes \cdots \varphi_{\mu_N}, U_\pi \varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N} \rangle = 0 \quad .$$

Wenn $\{\varphi_\nu\}_{\nu=1}^d$ eine Eigenbasis des Operators $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ ist, also $A\varphi_\nu = a_\nu \varphi_\nu$, so ist die zugehörige Besetzungszahlbasis $\Phi_{\vec{n}}$ eine Eigenbasis von $Q_\pm^N(A)$:

$$\begin{aligned} Q_\pm^N(A)\Phi_{\vec{n}} &= A \otimes \cdots A \, \frac{P_\pm \varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N}}{\|P_\pm \varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N}\|} = \mathrm{Norm}^{-1} P_\pm (A \otimes \cdots A) \varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N} \\ &= \mathrm{Norm}^{-1} P_\pm (A\varphi_{\nu_1}) \otimes \cdots (A\varphi_{\nu_N}) = \mathrm{Norm}^{-1} (a_{\nu_1} \cdots a_{\nu_N}) P_\pm \varphi_{\nu_1} \otimes \cdots \varphi_{\nu_N} \\ &= \left( \prod_\nu {a_\nu}^{n_\nu} \right) \Phi_{\vec{n}} \quad , \end{aligned} \tag{III.7.5}$$

wobei $\nu_1, \ldots, \nu_N$ wie in (III.7.4) gewählt sind. Durch Einsetzen von $A = e^{itB}$ und Differentiation nach $t$ bei $t = 0$ sieht man, daß die $\Phi_{\vec{n}}$ auch Eigenvektoren von $q_\pm^N(B)$ sind: Wenn $B\varphi_\nu = b_\nu \varphi_\nu$ ist, so ist

$$q_\pm^N(B)\Phi_{\vec{n}} = \left( \sum_\nu n_\nu b_\nu \right) \Phi_{\vec{n}} \quad . \tag{III.7.6}$$

Die Spur von $Q_\pm^N(A)$ ist die Summe aller Eigenwerte aus (III.7.5), wobei $\vec{n}$ die für ein Bose- bzw. Fermi-System nach (III.7.4) erlaubten Werte durchläuft:

$$\mathrm{tr}\, Q_\pm^N(A) = \sum_{\vec{n}} \langle \Phi_{\vec{n}}, Q_\pm^N(A) \Phi_{\vec{n}} \rangle = \sum_{\substack{n_{\nu_1}, \ldots, n_{\nu_d} \\ \sum_\nu n_\nu = N \\ \text{Fermi: } n_\nu = 0,1}} \left( \prod_\nu {a_\nu}^{n_\nu} \right) \quad . \tag{III.7.7}$$

Diese Summe ist ziemlich schwierig auszuwerten, und zwar hauptsächlich wegen der Nebenbedingung $\sum_\nu n_\nu = N$: Führt man hier die Summen über die $n_\nu$ hintereinander aus, so hängt wegen dieser Bedingung die Grenze jeder Summation noch von den $n_{\nu_i}$ der später auszuführenden Summationen ab. Es gibt aber einen Trick, wie man hier trotzdem weiter kommen kann: Nennen wir den Wert der Summe bei gegebenem $N$ einmal $\mathcal{Z}_N$. Dann können wir die "erzeugende Funktion" dieser Folge bilden, d.h. die Potenzreihe $G(z) = \sum_N \mathcal{Z}_N z^N$. Wir tun einmal so, als würde die Reihe konvergieren. Dann sind die gesuchten Summen $\mathcal{Z}_N$ eindeutig durch die Ableitungen der analytischen Funktion $G$ bestimmt. Wenn wir also schon nicht $\mathcal{Z}_N$ explizit auswerten können, so doch vielleicht die Funktion $G$, die zumindest noch die gleiche "Information" enthält wie die Folge der $\mathcal{Z}_N$. Wegen $z^N Q_\pm^N(A) = Q_\pm^N(z\mathbb{1})Q_\pm^N(A) = Q_\pm^N(zA)$ ist

$$\sum_N \operatorname{tr} Q_\pm^N(A) z^N = \sum_N \operatorname{tr} Q_\pm^N(zA) \quad . \tag{III.7.8}$$

Also reicht es, folgenden Ausdruck für allgemeines $A$ auszuwerten:

$$\sum_N Q_\pm^N(A) = \sum_N \sum_{\substack{n_{\nu_1},\ldots,n_{\nu_d} \\ \sum_\nu n_\nu = N \\ \text{Fermi: } n_\nu = 0,1}} \left(\prod_\nu {a_\nu}^{n_\nu}\right) = \sum_{\substack{n_{\nu_1},\ldots,n_{\nu_d} \\ \text{Fermi: } n_\nu = 0,1}} \left(\prod_\nu {a_\nu}^{n_\nu}\right)$$

$$= \prod_\nu \left( \sum_{\substack{n_\nu \\ \text{Fermi: } n_\nu = 0,1}} {a_\nu}^{n_\nu} \right) = \prod_\nu \begin{cases} 1 + a_\nu & \text{Fermi} \\ (1 - a_\nu)^{-1} & \text{Bose} \end{cases} .$$

Wir möchten diesen Ausdruck gern als eine Funktion des Operators $A$ schreiben, der auch ohne die detaillierte Kenntnis der Eigenwerte $a_\mu$ einen Sinn hat. Deshalb ersetzen wir $\prod_\nu$ durch $\exp \sum_\nu \ln$. Im Exponenten steht dadurch eine Summe über Funktionen der Eigenwerte von $A$, also nach Funktionalkalkül die Spur einer Funktion von $A$. Explizit ist also unser Ergebnis

$$\sum_N Q_\pm^N(A) = \exp \operatorname{tr} \chi_\pm(A) \tag{III.7.9}$$

mit
$$\chi_+(x) = -\ln(1-x) \quad \text{im Bose-Fall "+"} \tag{III.7.10+}$$
$$\chi_-(x) = \ln(1+x) \quad \text{im Fermi-Fall "}-\text{"}. \tag{III.7.10}-$$

Diese Formel ist nun die Grundlage für die Theorie der idealen Quantengase. Sie gilt auch, wenn $A$ überhaupt nicht diagonalisierbar ist. Dann müssen wir $\|A\| < 1$ voraussetzen, so daß $\ln(\mathbb{1} \mp A)$ durch eine konvergente Potenzreihe definierbar ist, und ferner, daß $\operatorname{tr} \sqrt{A^* A} < \infty$, damit die Spur von $\chi_\pm(A)$ existiert (d.h. daß die Summe für die Spur unabhängig von der gewählten Basis wird).

Wir möchten nun den Ausdruck (III.7.9) als Spur eines Operators in einem geeigneten Hilbertraum auffassen. Damit machen wir aus der Not eine Tugend: Da die Nebenbedingung $\sum_\nu n_\nu = N$ bei der Auswertung der Spur solche Probleme machte, lassen wir sie

einfach auch aus der Definition des Hilbertraums weg. Das bedeutet, daß wir die Anzahl $N$ der Teilchen nicht mehr als äußeren Parameter vorgeben, sondern sie als Observable des Systems betrachten. Wir beschreiben also alle Systeme mit verschiedenen $N$ gleichzeitig. Eine Basis in diesem Raum kennen wir bereits: es ist die Besetzungszahlbasis $\Phi_{\vec{n}}$, wobei $\vec{n} = (n_1, n_2, \ldots, n_d)$ ein Satz von Besetzungszahlen ist, der nicht mehr durch $\sum_\nu n_\nu = N$ eingeschränkt ist. Im Fermi-Fall bleibt die Bedingung $n_\nu = 0, 1$ natürlich erhalten. Den Hilbertraum mit dieser Basis nennt man den *Fockraum*, von dem es nun wieder eine Bose- und eine Fermi-Version gibt. Wir bezeichnen ihn mit

$$\mathcal{F}_\pm(\mathcal{H}) = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_\pm^{\otimes N} \quad . \tag{III.7.11}$$

Diese Notation bedeutet, daß die in III.6. diskutierten Hilberträume $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ für $N$ Bosonen/Fermionen in $\mathcal{F}_\pm(\mathcal{H})$ als zueinander orthogonale Teilräume enthalten sind. Als nullten Summanden definieren wir hier $\mathcal{H}^{\otimes 0} = \mathbb{C}$. Ein Vektor $\Psi \in \mathcal{F}_\pm(\mathcal{H})$ hat für jedes $N$ eine Komponente $\Psi_N \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$. Das innere Produkt in $\mathcal{F}_\pm(\mathcal{H})$ ist also einfach definiert als $\langle \Psi, \Phi \rangle = \sum_N \langle \Psi_N, \Phi_N \rangle_N$, wobei $\sum_N \langle \Psi_N, \Phi_N \rangle_N$ das innere Produkt in $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ ist. Um einen Operator $X$ auf dem Fockraum zu definieren, müssen wir die Vorschrift angeben, wie die $N$-Teilchen Komponente $(X\Psi)_N$ des Vektors $X\Psi$ aus den $N$-Teilchen Komponenten von $\Psi$ zu berechnen ist. Nach diesem Muster definieren wir für $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$:

$$(Q_\pm(A)\Psi)_N = Q_\pm^N(A)\Psi_N \tag{III.7.12}$$

$$(q_\pm(A)\Psi)_N = q_\pm^N(A)\Psi_N \tag{III.7.13}$$

$$(\mathcal{N}\Psi)_N = N\Psi_N \quad . \tag{III.7.14}$$

Der Operator $\mathcal{N}$ heißt *Teilchenzahloperator*. Da $q_\pm^N(A)$ aus $N$ Summanden der Form $\mathbb{1} \otimes \cdots \mathbb{1} \otimes A \otimes \mathbb{1} \cdots \mathbb{1}$ besteht, erhält man für $A = \mathbb{1}$ gerade $N\mathbb{1}$. Damit ist auch $\mathcal{N} = q_\pm(\mathbb{1})$. Der Teilchenzahloperator spielt beim Arbeiten im Fockraum eine grundlegende Rolle, weil (III.7.11) genau die Zerlegung von $\mathcal{F}_\pm(\mathcal{H})$ in Eigenräume von $\mathcal{N}$ ist. Ein Operator $X \in \mathcal{B}(\mathcal{F}_\pm(\mathcal{H}))$ vertauscht genau dann mit $\mathcal{N}$, wenn er $N$-Teilchen Komponenten $X_N \in \mathcal{B}(\mathcal{H}_\pm^{\otimes N})$ hat, so daß $(X\Psi)_N = X_N\Psi_N$. Man rechnet nun ohne weiteres durch Übertragung der entsprechenden Eigenschaften der $N$-Teilchen Komponenten folgende Relationen nach:

$$Q_\pm(AB) = Q_\pm(A)Q_\pm(B) \tag{III.7.15}$$

$$q_\pm(A + \lambda B) = q_\pm(A) + \lambda q_\pm(B) \tag{III.7.16}$$

$$Q_\pm(e^{itH}) = e^{itq_\pm(H)} \tag{III.7.17}$$

$$Q_\pm(e^{-\beta H}) = e^{-\beta q_\pm(H)} \tag{III.7.18}$$

$$\operatorname{tr} Q_\pm(A) = \exp \operatorname{tr} \chi_\pm(A) \qquad \text{mit } \chi_\pm(x) = \mp \ln(1 \mp x) \tag{III.7.19}$$

Wiederum definieren wir die *quasifreien Zustände* als die Dichtematrizen $\rho$, die bis auf Normierung von der Form $Q_\pm(\sigma)$ sind, d.h.

$$\rho = \frac{Q_\pm(\sigma)}{\operatorname{tr} Q_\pm(\sigma)} \quad . \tag{III.7.20}$$

Hierbei setzen wir stets voraus, daß $\sigma \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ positiv mit endlicher Spur ist, und im Bose-Fall zusätzlich, daß $\|\sigma\| < 1$ ist (sonst divergiert $\operatorname{tr} Q_+(\sigma)$). Erwartungswerte mit obigem $\rho$ schreiben wir auch, wenn keine Verwechslung droht, als $\langle A \rangle_{\sigma,\pm}$.

Bevor wir den Zusammenhang dieser Zustände mit der Thermostatik weiter erläutern, berechnen wir noch allgemein einige ihrer Erwartungswerte. Besonders interessiert sind wir dabei an den Observablen der Form $q_\pm(A)$, da sich unter diesen sowohl Hamiltonoperator als auch Teilchenzahloperator befinden. Wir machen uns zunutze, daß es zur Bestimmung der Erwartungswerte aller Funktionen einer festen Observablen $X$ genügt, den Erwartungswert $\langle e^{\xi X} \rangle$ für alle $\xi \in \mathbb{R}$ zu kennen. Die Dichtefunktion $\rho_X$, die die Verteilung von $X$ beschreibt, ist ja definiert durch $\int dx\, \rho_X(x) f(x) = \langle f(X) \rangle$. Ist dieses Integral für $f(x) = e^{\xi x}$ bekannt, kann man es auch für alle Funktionen berechnen, die sich durch Linearkombinationen von Exponentialfunktionen approximieren lassen. Dies sind (in einem hier nicht präzisierten Sinn) "alle" Funktionen, d.h. $\rho_X$ ist durch $\langle e^{\xi X} \rangle$ eindeutig bestimmt. Insbesondere ergeben sich alle Momente $\langle X^n \rangle$ durch Differentiation nach $\xi$. (Weshalb $\langle e^{\xi X} \rangle$ auch die Momente-erzeugende Funktion von $X$ heißt). Wir erhalten hier für $X = q_\pm(A)$:

$$\begin{aligned} \left\langle e^{\xi q_\pm(A)} \right\rangle_{\sigma,\pm} &= \operatorname{tr}\bigl(\rho\, e^{\xi q_\pm(A)}\bigr) = \frac{\operatorname{tr}\bigl(Q_\pm(e^{\xi A}) Q_\pm(\sigma)\bigr)}{\operatorname{tr} Q_\pm(\sigma)} = \frac{\operatorname{tr} Q_\pm(e^{\xi A}\sigma)}{\operatorname{tr} Q_\pm(\sigma)} \\ &= \exp \operatorname{tr}\bigl(\chi_\pm(e^{\xi A}\sigma) - \chi_\pm(\sigma)\bigr) \quad . \end{aligned} \tag{III.7.21}$$

Dies ist also (im Prinzip) eine explizite Formel für die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer beliebigen Observablen $q_\pm(A)$ in einem beliebigen quasifreien Zustand. Sie ist in dieser Allgemeinheit aber nicht auszuwerten, da man dazu die Funktion $\chi_\pm$ für den nicht einmal hermiteschen Operator $e^{\xi A}\sigma$ kennen müßte. Durch Differentiation nach $\xi$ bei $\xi = 0$ erhalten wir unter Verwendung von (III.3.5) den Erwartungswert von $q_\pm(A)$:

$$\begin{aligned} \langle q_\pm(A) \rangle_{\sigma,\pm} &= \frac{d}{d\xi} \operatorname{tr}\bigl(\chi_\pm(e^{\xi A}\sigma)\bigr)\Big|_{\xi=0} = \operatorname{tr}\bigl((A e^{\xi A}\sigma)\chi'_\pm(e^{\xi A}\sigma)\bigr)\Big|_{\xi=0} \\ &= \operatorname{tr}\bigl(A\,\sigma\chi'_\pm(\sigma)\bigr) \\ &= \operatorname{tr}(A\hat{\sigma}) \end{aligned} \tag{III.7.22}$$

$$\text{mit} \qquad \hat{\sigma} = \sigma\chi'_\pm(\sigma) = \frac{\sigma}{1 \mp \sigma} \quad . \tag{III.7.23}$$

Der Operator $\hat{\sigma}$ entspricht der Einteilchen-Verteilung aus (II.2.5). Er ist zwar positiv, jedoch keine Dichtematrix, da seine Spur nicht 1 ist, sondern der Erwartungswert des Teilchenzahloperators $\mathcal{N}$.

Die Auswertung der Varianz von $q_\pm(A)$ ist etwas schwieriger, da wir, wie in III.3 diskutiert, nicht einfach unter der Spur differenzieren können. Wir verschieben sie auf den nächsten Abschnitt. Auch die höheren Momente $\langle q_\pm(A)^n \rangle_{\sigma,\pm}$ lassen sich im Prinzip berechnen. Dies ist aber mühselig und führt nicht zu sehr übersichtlichen Ergebnissen. Wenn jedoch $A$ mit $\sigma$ vertauscht, ist wieder alles einfach. Als Beispiel betrachten wir die Verteilung von *Besetzungszahlobservablen* $q_\pm(P_\varphi)$, wobei $\varphi$ ein Eigenvektor von $\sigma$ ist. (Den

Eigenwert nennen wir $s$). Die Bezeichnung für $q_\pm(P_\varphi)$ ergibt sich aus Gleichung (III.7.6). Wenn wir die Einteilchenbasis $\{\varphi_\nu\}_{\nu=1}^d$ so wählen, daß $\varphi = \varphi_1$ der erste Basisvektor ist, so ist $q_\pm(P_\varphi)\Phi_{\vec{n}} = n_1\Phi_{\vec{n}}$, d.h. $q_\pm(P_\varphi)$ "mißt" genau die erste Besetzungszahl. Wir erhalten aus (III.7.21):

$$\left\langle e^{\xi q_\pm(P_\varphi)}\right\rangle_{\sigma,\pm} = \exp \mathrm{tr}\big(\chi_\pm(e^{\xi P_\varphi}\sigma) - \chi_\pm(\sigma)\big) = \exp\big(\chi_\pm(e^\xi s) - \chi_\pm(s)\big) = \exp \mp \ln \frac{1 \mp e^\xi s}{1 \mp s}$$
$$= \left(\frac{1 \mp e^\xi s}{1 \mp s}\right)^{\mp 1} \quad . \tag{III.7.24}$$

Hier haben wir bei der zweiten Gleichheit die Spur in der Eigenbasis von $\sigma$ berechnet, die $\varphi$ enthält. In dieser Basis ist $e^{\xi P_\varphi}\sigma$ ebenfalls diagonal und alle Eigenwerte außer dem zu $\varphi$ gehörigen sind gleich denen von $\sigma$. Die meisten Terme tragen also zur Spur nichts bei, und es bleibt die Differenz der Eigenwerte zum Eigenvektor $\varphi$. Die linke Seite dieser Gleichung ist $\sum_n p_n e^{\xi n}$, wobei $p_n$ die Wahrscheinlichkeit ist, im aus $\sigma$ gebildeten quasifreien Zustand die Besetzungszahl $n$ für den Zustand $P_\varphi$ zu finden. Wir müssen also die rechte Seite ebenfalls als Potenzreihe in $e^\xi$ schreiben, um die $p_n$ durch Koeffizientenvergleich zu bestimmen. Im Fermi-Fall steht das Ergebnis praktisch schon da. Es ist:

$$p_n^{Fermi} = \begin{cases} 1/(1+s) & n = 0 \\ s/(1+s) & n = 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad . \tag{III.7.25}$$

Das Verschwinden von $p_n$ für $n \geq 2$ ist natürlich ein unmittelbarer Ausdruck des *Pauli-Prinzips*. $p_1 = s/(1+s)$ ist gleichzeitig der Erwartungswert von $q_\pm(P_\varphi)$, der auch sofort aus (III.7.23) folgt. Im Bose-Fall ergibt die Reihenentwicklung

$$p_n^{Bose} = (1-s)s^n \quad . \tag{III.7.26}$$

Dies nennt sich auch die "Exponentialverteilung" oder "geometrische Verteilung". Hier erhalten wir also aus (III.7.21) wesentlich detailliertere Information als nur den Mittelwert $\sum_n p_n$, der auch aus (III.7.22) folgt. Wir haben dabei aber wesentlich davon Gebrauch gemacht, daß $P_\varphi$ und $\sigma$ vertauschen. Im allgemeinen erhält man hier wesentlich kompliziertere Verteilungen.

## III.8. Großkanonische Gesamtheit

Wir hatten die quasifreien Zustände bisher nur als Dichtematrizen im Fockraum ohne Bezug zur Thermodynamik angesehen. Wir wollen nun versuchen, sie auch thermodynamisch zu deuten. Die hierzu nötigen Überlegungen sind aber nicht an die Wechselwirkungsfreiheit gebunden, gelten also auch mit einem nicht-trivialen Wechselwirkungspotential im Hamiltonoperator. Wir waren zum Fockraum gekommen, indem wir die Teilchenzahl nicht mehr als fest von außen vorgegeben betrachteten, sondern als möglicherweise Schwankungen unterworfene Observable des Systems. Einen ähnlichen Schritt haben wir schon einmal in der Klassischen Statistischen Mechanik durchgeführt, nämlich beim

Übergang von der mikrokanonischen zur kanonischen Gesamtheit. Dabei betrachteten wir ein System mit Wärmebad, wodurch nicht mehr die Energie des Systems frei vorzugeben war, sondern der intensive Parameter Temperatur, der das Bad charakterisierte. Dem entsprach die Legendre-Transformation von der Inneren Energie auf die Freie Energie.

Es liegt nahe zu vermuten, daß wir auch hier zu dem thermodynamischen Potential übergehen müssen, das Systemen in Kontakt mit einem Teilchenbad angepaßt ist. Wir betrachten also die Legendre-Transformierte der Freie Energie bezüglich der Variablen $N$ und erhalten

$$J(T,V,\mu) = \inf_N \{F(T,V,N) - \mu N\} \quad . \tag{III.8.1}$$

Nach der Gibbs-Duhem-Gleichung (I.9.2) ist

$$J = F - \mu N = U - TS - \mu N = -pV \quad . \tag{III.8.2}$$

Wenn wir nun in (III.8.1) das Variationsprinzip (III.3.1) für die Freie Energie einsetzen, erhalten wir

$$J(T,V,\mu) = \inf_{N,\rho_N} \left\{ \mathrm{tr}(\rho_N H_N) - \frac{1}{\beta}\hat{S}(\rho_N) - \mu N \right\} \quad ,$$

wobei das Infimum über alle $N$ und alle $N$-Teilchen Dichtematrizen $\rho_N$ zu nehmen ist. All diese Dichtematrizen können wir aber als spezielle Dichtematrizen im Fockraum auffassen, die eben nur auf einen der Eigenräume des Teilchenzahloperators konzentriert sind. Der letzte Term läßt sich dann also auch schreiben als $-\mu\,\mathrm{tr}(\rho_N \mathcal{N})$ und läßt sich damit mit dem ersten zusammenfassen. Wir geben nun die Variation frei über *alle* Dichtematrizen $\rho$ im Fockraum, d.h. wir betrachten das Funktional

$$\tilde{J}(T,V,\mu) = \inf_\rho \left\{ \mathrm{tr}\,\rho(H - \mu\mathcal{N}) - \frac{1}{\beta}\hat{S}(\rho) \right\} \quad . \tag{III.8.3}$$

Dieses Variationsproblem können wir nun sofort lösen, denn es ist ein Speziallfall von (III.3.1) mit dem merkwürdigen "Hamiltonoperator" $(H - \mu\mathcal{N})$. Das eindeutige Minimum wird also bei

$$\rho_{\beta,\mu} = \frac{e^{-\beta(H-\mu\mathcal{N})}}{\mathrm{tr}\, e^{-\beta(H-\mu\mathcal{N})}} \tag{III.8.4}$$

$$\tilde{J}(T,V,\mu) = -\frac{1}{\beta}\ln \mathrm{tr}\, e^{-\beta(H-\mu\mathcal{N})} \tag{III.8.5}$$

angenommen. Wir nennen $\rho_{\beta,\mu}$ die *großkanonische Gesamtheit* und $\mathrm{tr}\, e^{-\beta(H-\mu\mathcal{N})}$ die *großkanonische Zustandssumme* zur inversen Temperatur $\beta$, und zum chemischen Potential $\mu$. Wenn keine Verwechslungen zu erwarten sind, schreiben wir Erwartungswerte bezüglich $\rho_{\beta,\mu}$ auch also $\langle\cdot\rangle_{\beta,\mu}$. Damit ist das großkanonische Kochrezept der Statistischen Mechanik genauso vollständig wie das kanonische: Man nehme einen Hamiltonoperator, also eine mikroskopische Beschreibung des Systems, und berechne das jeweilige Potential nach (III.8.5) bzw. (III.2.7). Daraus folgen dann alle thermostatischen Eigenschaften des Systems. Weitere Größen, die unter Bezug auf die mikroskopische Struktur definiert

sind, also durch quantenmechanische Observable angegeben sind, berechnet man mit der zugehörigen Gesamtheit.

Ebenso wie mikrokanonische und kanonische Gesamtheit nicht genau die gleichen Erwartungswerte liefern, sondern erst für hinreichend große Systeme äquivalent werden, sind die Potentiale $J$ und $\tilde{J}$ nicht gleich. Wir können aber erwarten, daß sie für große Systeme "äquivalent" werden. Dies ist sicherlich dann der Fall, wenn in der großkanonischen Gesamtheit die Teilchenzahl $\mathcal{N}$ einen fast scharfen Wert hat, d.h. wenn die Varianz $\langle \mathcal{N}^2 \rangle_{\beta,\mu} - \langle \mathcal{N} \rangle^2_{\beta,\mu}$ klein ist. Wie schon bei der Energie in (II.4.5) brauchen wir hier nicht, daß die Varianz absolut klein wird, sondern nur, daß die Varianz der Teilchendichte $\mathcal{N}/V$ für großes $V$ gegen Null geht. Man kann dies für geeignete Wechselwirkungen auch wirklich zeigen. Wir müssen uns hier damit zufrieden geben, dies als "typisch" für große Quantensysteme hinzustellen und den Unterschied zwischen $J$ und $\tilde{J}$ im folgenden schlicht zu ignorieren.

Die Theorie der idealen Quantengase wird von der großkanonischen Gesamtheit ihren Ausgang nehmen. Für ein nicht-wechselwirkendes System können wir diese Gesamtheit ja sofort hinschreiben. Es ist für $H = q_\pm(H_1)$:

$$e^{-\beta(H-\mu\mathcal{N})} = Q_\pm(e^{-\beta(H_1-\mu\mathbb{1})}) \tag{III.8.6}$$

$$\mathrm{tr}\big(e^{-\beta(H-\mu\mathcal{N})}\big) = \exp \mathrm{tr}\, \chi_\pm(e^{-\beta(H_1-\mu\mathbb{1})}) \tag{III.8.7}$$

$$J = -pV = -\frac{1}{\beta}\, \mathrm{tr}\, \chi_\pm(e^{-\beta(H_1-\mu\mathbb{1})}) \quad . \tag{III.8.8}$$

Wir müssen in den Formeln am Ende von III.7 lediglich $\sigma = e^{-\beta(H_1-\mu\mathbb{1})}$ setzen.

## III.9. Ideale Quantengase

Die gesamte mikroskopische Information über ein Ideales Quantengas ist im Einteilchen-Hamiltonoperator $H_1$ enthalten. Wenn wir außer Energie und Teilchenzahl keine anderen Observablen des Systems diskutieren wollen (oder aus Zeitgründen können), so kommt es nicht einmal mehr auf die Eigenvektoren an, und es genügt uns sogar die Folge $\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \cdots$ der Eigenwerte. (Wir werden hier mehrfache Eigenwerte einfach mehrfach in der Liste aufführen). Zu jedem Eigenwert $\varepsilon_\nu$ können wir mit dem entsprechenden Eigenvektor $\varphi_\nu$ die Besetzungszahlvariable $\mathcal{N}_\nu = q_\pm(P_{\varphi_\nu})$ bilden. Der Erwartungswert der Besetzungszahl des $\nu$-ten Einteilchen-Energieniveaus ergibt sich also aus (III.7.23) zu

$$\langle \mathcal{N}_\nu \rangle_{\beta,\mu} = \frac{\sigma_\nu}{1 \mp \sigma_\nu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \mp 1} \quad . \tag{III.9.1}$$

Dies sind die berühmten Verteilungsfunktionen für Fermi- und Bosegase. Im Bose-Fall darf der Nenner nicht verschwinden, oder gar negativ werden. Es muß dann also

$$\mu < \varepsilon_0 \quad \text{im Bose-Fall} \tag{III.9.2}$$

vorausgesetzt werden. Es empfiehlt sich, sich den Funktionsverlauf von (III.9.1) für beide Vorzeichen genau klar zu machen. Zunächst sind beide Funktionen monoton fallend in

$\varepsilon_\nu$, bzw. wachsend in $\mu$. Für sehr große Energien $\varepsilon_\nu$ kann man für beide Vorzeichen die Eins im Nenner vernachlässigen und erhält $\langle \mathcal{N}_\nu \rangle_{\beta,\mu} \approx e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}$. Im Fermi-Fall ist die Funktion durch 1 beschränkt, und erreicht diesen Wert asymptotisch für $\mu \to -\infty$. Bei $\varepsilon_\nu = \mu$ ist die Besetzungswahrscheinlichkeit unabhängig von $\beta$ gleich $\frac{1}{2}$. Für große $\beta$ passiert der Abfall von $\langle \mathcal{N}_\nu \rangle \approx 1$ auf $\langle \mathcal{N}_\nu \rangle \approx 0$ in einem sehr engen Intervall um $\varepsilon_\nu \approx \mu$ herum. Bei tiefen Temperaturen werden also die Niveaus von unten her aufgefüllt, bis der "Fermi-See" voll ist. Dagegen sieht die Bose-Verteilungsfunktion langweilig aus, ist überall konvex und hat nur bei $\mu \to \varepsilon_0$ eine Singlarität. Natürlich erhält man mit (III.7.23) auch die Erwartungswerte von $H$ und $\mathcal{N}$:

$$\langle H \rangle_{\beta,\mu} = \sum_\nu \frac{\varepsilon_\nu}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \mp 1} \tag{III.9.3}$$

$$\langle \mathcal{N} \rangle_{\beta,\mu} = \sum_\nu \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \mp 1} \quad . \tag{III.9.4}$$

Betrachten wir nun ein Gas aus Teilchen ohne weitere innere Struktur, die in ein Gebiet in $\mathbb{R}^3$ eingeschlossen sind. Der Hamiltonoperator des einzelnen Teilchens ist dann (bis auf Faktoren) der Laplace-Operator mit Dirichlet-Randbedingungen. Diese Randbedingungen schreibt die Quantenmechanik zwingend vor, wenn die Wand als Idealisierung eines am Rand sehr scharf ansteigenden Potentials aufgefaßt werden können soll. Die Eigenwerte $\varepsilon_\nu$ erhalten wir also aus der Eigenwertgleichung

$$H_1 \, \varphi_\nu = -\frac{1}{2m} \Delta \varphi_\nu \quad , \quad \text{mit } \varphi_\nu(x) = 0 \text{ am Rand des Gebietes.} \quad . \tag{III.9.5}$$

Die Eigenwerte hängen auf sehr komplizierte Weise von der Form des Gebietes ab. Wenn die Statistische Mechanik überhaupt einen Sinn haben soll, dann muß es aber richtig sein, daß für genügend große Gebiete (also im thermodynamischen Limes) die Zustandssumme praktisch unabhängig von der Form des Gebietes wird. Bei Vergrößerung des Gebietes um einen Faktor $\lambda$ skalieren sich die Eigenwerte wie $\varepsilon'_\nu = \lambda^{-2} \varepsilon_\nu$. Im thermodynamischen Limes liegen die Eigenwerte also dichter und dichter, wobei letzten Endes nur noch das Verhalten der Eigenwerte für große $\nu$ eine Rolle spielt. Wir vermuten also aufgrund der Thermodynamik, daß das asymptotische Verhalten der Eigenwerte von $H_1$ für große $\nu$ nicht mehr von der Form, sondern nur noch vom Volumen des Gebietes abhängt. Dies ist in der Tat richtig und wurde zuerst von H. Weyl bewiesen. Man erhält für die Zahl der Eigenwerte von $H_1$ unterhalb von $E$ die Abschätzung

$$N(E) \approx \frac{1}{(2\pi)^d} V \, \nu(d) (2mE)^{d/2} + \mathbf{o}(E^{d/2}) \quad , \tag{III.9.6}$$

wobei $d$ die Dimension des Raumes ist (für uns $d = 3$) und $\nu(d)$ das Volumen der $d$-dimensionalen Einheitskugel. (Die Notation $\mathbf{o}(E^x)$ bedeutet "Terme die schneller als $E^x$" gegen Null gehen. Dies ist genau das Phasenraumvolumen für ein klassisches Teilchen mit Energie $\leq E$, gemessen in Einheiten von $h^d = (2\pi\hbar)^d = (2\pi)^d$. Der nächste Term in der asymptotischen Entwicklung ist übrigens proportional zur Oberfläche des Gebietes, hat

also noch eine unmittelbare geometrische Interpretation. Für sehr große Raumgebiete, also im thermodynamischen Limes $V \to \infty$ ist die Weyl-Formel praktisch exakt. Als Schätzwert für die Zahl der Eigenwerte im Intervall $[E, E+\delta E]$ erhalten wir also $V g(E)\delta E$, wobei $g$ die "Zustandsdichte"

$$g(E) = \frac{d}{dE} \lim_{V\to\infty} \frac{N(E)}{V} = \frac{d\,\nu(d)(2m)^{d/2}}{2(2\pi)^d} E^{d/2-1} \qquad \text{(III.9.7)}$$

Im thermodynamischen Limes ersetzen wir Summen der Form $\frac{1}{V}\sum_\nu f(\varepsilon_\nu)$ wie in (III.9.3&4) durch das Integral $\int dE\, g(E) f(E)$. Dies ergibt

$$\begin{aligned} \langle q_\pm(f(H_1))/V\rangle_{\beta,\mu} &= \int dE\, \frac{f(E)g(E)}{e^{\beta(E-\mu)} \mp 1} \\ \langle \mathcal{N}/V\rangle_{\beta,\mu} &= \int dE\, \frac{g(E)}{e^{\beta(E-\mu)} \mp 1} \\ \langle H/V\rangle_{\beta,\mu} &= \int dE\, \frac{E\,g(E)}{e^{\beta(E-\mu)} \mp 1} \quad . \end{aligned} \qquad \text{(III.9.8)}$$

Zum gleichen Ergebnis kommt man natürlich auch, wenn man die Eigenwertgleichung (III.9.5) für ein würfelförmiges Gebiet (Kantenlänge $L$) explizit löst, was auf die Eigenwerte $\varepsilon(\vec{k}) = |\vec{k}|^2/2m$ führt, mit $\vec{k} = (k_1, \ldots k_d)$ und $Lk_j/\pi \in \mathbb{N}$. Bei großem $L$ liegen die $\vec{k}$ immer dichter, wobei zu jedem Wert von $\vec{k}$ ein Gittervolumen von $(\pi/L)^d$ gehört. Dies ergibt wiederum die Approximation

$$\begin{aligned} \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}} f(\varepsilon(\vec{k})) &\approx \pi^{-d} \int_{k_i\geq 0} d^d k\ f(\varepsilon(\vec{k})) = (2\pi)^{-d} \int d^d k\ f(\varepsilon(\vec{k})) \\ &= \int dE\, g(E)\, f(E) \end{aligned} \qquad \text{(III.9.9)}$$

mit $g(E)$ aus (III.9.7).

Für sehr negatives $\mu$ geht die Dichte $\langle \mathcal{N}/V\rangle$ gegen Null. In diesem Fall kann man dann sowohl im Fermi- als auch im Bose-Fall die Eins im Nenner streichen und erhält approximativ

$$\langle H/V\rangle_{\beta,\mu} \approx \int dE\, E g(E) e^{-\beta(E-\mu)} \qquad \text{(III.9.10)}$$

und eine entsprechende Gleichung für $\langle \mathcal{N}/V\rangle$. Dieser Ausdruck ist identisch mit dem aus der Klassischen Statistischen Mechanik, die damit im Limes geringer Dichte auch aus der Quanten-Statistischen Mechanik gerechtfertigt ist.

Interessanter ist der Fall hoher Dichte, also $\mu \to +\infty$. Im Fermi-Fall ist sofort zu sehen, daß dann der Integrand im Integral für die Teilchendichte gegen $g(E)$ geht, so daß das Integral in diesem Limes divergiert. Dies entspricht der physikalischen Einsicht, daß wir die Dichte des Systems beliebig hoch machen können. Merkwürdigerweise scheint der

entsprechende Ausdruck für Bosonen dem nicht Rechnung zu tragen. Es ist klar, daß wir die größtmöglichen Teilchenzahlen beim größten erlaubten Wert $\mu = 0$ des chemischen Potentials bekommen. Abgesehen von irrelevanten Faktoren ist aber für $\mu = 0$:

$$\langle \mathcal{N}/V \rangle \approx \int_0^\infty dE \, \frac{E^{d/2-1}}{e^{\beta E} - 1} \quad .$$

Der exponentielle Anstieg des Nenners reicht, um das Integral über $[E_0, \infty]$ für $E_0 > 0$ endlich zu machen. Bei kleinen $E$ ist der Integrand ungefähr $\beta^{-1} E^{d/2-2}$. Wenn $(d/2-2) > -1$ ist, so existiert auch das Integral über $[0, E_0]$. Das gesamte Integral ist dann endlich, also

$$\int dE \, \frac{g(E)}{e^{\beta E} - 1} = n_{max}(\beta) < \infty \qquad \text{für } d \geq 3. \tag{III.9.11}$$

In hohen Dimensionen haben wir also die paradoxe Aussage abgeleitet, daß sich die Teilchendichte eines Bose-Gases nicht beliebig erhöhen läßt.

Diese Aussage ist aber falsch, und der Fehler liegt in der etwas voreiligen Art, mit der wir für den thermodynamischen Limes Summen durch Integrale ersetzt haben. Man sieht das sofort an dem Ausdruck (III.9.4) für die Teilchenzahl im endlichen System. Damit dieser Ausdruck sinnvoll ist, mußten wir $\mu < \varepsilon_0$ voraussetzen. Im Limes $\mu \to \varepsilon_0$ divergiert gerade der erste Term in der Summe. Also können wir im endlichen System ohne weiteres beliebig hohe Teilchenzahlen haben. Die hohen Teilchenzahlen bewirken dann aber nichts anderes als eine sehr hohe Besetzung des Grundzustandes, wobei der Erwartungswert der Besetzungszahl des nächsten Niveaus durch $(e^{\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)} + 1)^{-1}$ beschränkt bleibt. Im thermodynamischen Limes kann man dies berücksichtigen, indem man den Grundzustand jeweils getrennt behandelt und nur die Summe über die übrigen Zustände in ein Integral verwandelt. Wählt man eine Teilchendichte $n$ größer als $n_{max}$ nach (III.9.10), so werden die überzähligen $V(n - n_{max})$ Teilchen diesen Grundzustand bevölkern. Da diese Zahl proportional zur Systemgröße wächst, spricht man auch von einer *makroskopischen Besetzung des Grundzustands.* Dieses Phänomen ist bekannt unter dem Namen *Bose-Einstein Kondensation.* Es wird teilweise für die Eigenschaften von superfluidem Helium verantwortlich gemacht. Die Kondensation ist ein sehr empfindliches Phänomen. Es gibt bislang kein konkretes Wechselwirkungspotential, von dem bewiesen ist, daß das Bose-Gas mit dieser Wechselwirkung immer noch Kondensation zeigt. In den grob genäherten Modellen zu diesem Problem, die man bislang analysieren konnte, kann es vorkommen, daß das Kondensat als Funktion des chemischen Potentials erscheint, verschwindet, wieder erscheint, etc.

Eine letzte Anwendung des Bose-Gases müssen wir noch kurz besprechen, nämlich das Photonengas. Wir drücken uns hier um eine korrekte quantenfeldtheoretische Behandlung der Photonen (d.h. des Elektromagnetischen Feldes). Statt dessen behandeln wir sie wie ein Gas aus quantenmechanischen Teilchen in einem Würfel der Kantenlänge $L$. Zu jedem $\vec{k}$ mit $Lk_j/(2\pi) \in \mathbb{N}$ für $j = 1, 2, 3$ gebe es im Hilbertraum des einzelnen Photons zwei Basisvektoren (für rechts- und für linkspolarisierte Photonen) zur Einteilchenenergie $c|\vec{k}|$.

Es gibt hierbei die Besonderheit, daß die Anzahl der Photonen kein vom Experimentator willkürlich einstellbarer Parameter ist. Durch die Wechselwirkung mit der Behälterwand werden sowohl Photonen absorbiert als auch wieder emitiert, so daß sich deren Anzahl erst thermisch einstellt. Den Gleichgewichtszustand berechnen wir, indem wir die Dichtematrix mit maximaler mikroskopischer Entropie bei gegebener Teilchenzahl bestimmen, *ohne* eine weitere Nebenbedingung an den Erwartungswert der Teilchenzahl. Die Lösung hierzu ist eine großkanonische Gesamtheit mit $\mu = 0$. Die Besetzungszahl des Photonenzustandes mit Impuls $\vec{k}$ ist damit $\langle \mathcal{N}_{\vec{k}} \rangle_\beta = (e^{\beta c|\vec{k}|} - 1)^{-1}$. Für großes Volumen können wir wieder Summen durch Integrale ersetzen, d.h.

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \langle q_\pm(f(H_1)) \rangle_\beta &= \frac{2}{V} \sum_{\vec{k}} \langle \mathcal{N}_{\vec{k}} \rangle_\beta \, f(c|\vec{k}|) \approx (2\pi)^{-3} \int d^3k \frac{2f(c|\vec{k}|)}{e^{\beta c|\vec{k}|} - 1} \\ &= \int d\omega \, \frac{\omega^2}{\pi^2 c^2} \, \frac{f(\omega)}{e^{\beta\omega} - 1} \end{aligned} \tag{III.9.12}$$

Dies ist die *Planck-Verteilung*, die in der Frühzeit der Quantenmechanik eine wichtige Rolle gespielt hat.

## III.10. Quasifreies Variationsprinzip

Wir haben in III.3 gesehen, daß sich die Freie Energie in Abhängigkeit vom Hamiltonoperator durch ein Infimum über alle Dichtematrizen des Systems berechnen läßt. In einem Vielteilchensystem ist dies aber kein gangbarer Weg zur expliziten Berechnung, da es gerade in einem großen System unmöglich ist, alle Dichtematrizen auszuprobieren. In der Praxis wird man immer nur eine sehr niedrig dimensionale Untermenge austesten können. Es stellt sich also die Frage nach handhabbaren Teilmengen von Dichtematrizen, für die sich die im Variationsprinzip vorkommenden Energie- und Entropieterme auch noch möglichst leicht berechnen lassen. In diesem Abschnitt wollen wir kurz untersuchen, wie weit die quasifreien Zustände für diesen Zweck taugen.

Für jede Teilmenge von Zuständen ergibt die Variation über nur diese Zustände ein modifiziertes Funktional für eine "Freie Energie" oder ein "großkanonisches Potential". Hier untersuchen wir also

$$J_{\mathrm{qf}}(\beta, \mu, H) = \inf_{\substack{\rho \\ \rho \text{ quasifrei}}} \left\{ \mathrm{tr}\big(\rho(H - \mu\mathcal{N})\big) - \frac{1}{\beta}\hat{S}(\rho) \right\} \quad . \tag{III.10.1}$$

Es wird sich zeigen, daß $J_{\mathrm{qf}}$ ungleich einfacher zu berechnen ist als das korrekte Potential $J$. Das könnte uns verführen, $J_{\mathrm{qf}}$ einfach das großkanonische Potential "in der quasifreien Näherung" zu nennen, und für praktische Zwecke, solange es zu funktionieren scheint, von $J_{\mathrm{qf}}$ als thermodynamischem Potential aus die Thermostatik aufzuziehen. "Näherung" ist hier ein Euphemismus. Das einzige was wir sofort über die Beziehung zwischen $J$ und $J_{\mathrm{qf}}$ sagen können, ist die Ungleichung $J_{\mathrm{qf}} \geq J$. Leider impliziert dies aber nichts über die Relation zwischen den Ableitungen dieser Funktionen, in denen ja viel mehr

interessante thermodynamische Information steckt als im Zahlenwert von $J$. Wegen des für große $N$ ungeheuren Unterschiedes in der Berechenbarkeit greift man aber oft auf solche "Näherungen" zurück und hofft, wenigstens qualitativ etwas über das mögliche Verhalten des wirklichen Systems zu lernen. Eines der großen Rätsel der theoretischen Physik ist, warum solche Näherungen oft viel besser sind als sie es verdienen. Ein gutes Beispiel dafür ist die Hartree-Fock Methode der Quantenmechanik, die wir ebenfalls als eine Variation über quasifreie Zustände charakterisieren werden.

Wir berechnen also nun das Funktional (III.10.1). Dabei nehmen wir an, daß der Hamiltonoperator höchstens Zweiteilchen-Wechselwirkungen enthält. Um solche Hamiltonoperatoren in das Variationsprinzip (III.10.1) einzusetzen, müssen wir den Erwartungswert einer beliebigen Zweiteilchen-Wechselwirkung in einem beliebigen quasifreien Zustand berechnen. Eine Zweiteilchen-Wechselwirkung ist ein Operator $V \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$. Das wichtigste Beispiel ist ein Wechselwirkungspotential, also ein Multiplikationsoperator der Form $(V\varphi_{12})(x_1, x_2) = V(x_1, x_2)\varphi_{12}(x_1, x_2)$, wobei $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, dx)$ der übliche Hilbertraum über dem Ortsraum $\mathbb{R}^3$ ist und $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ vermöge $\big(\varphi_1 \otimes \varphi_2)(x_1, x_2\big) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)$ mit $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3, dx_1 dx_2)$ identifiziert wurde. In einem $N$-Teilchen System ist nun der Wechselwirkungsbeitrag zum Hamiltonoperator die Summe der Wechselwirkungsoperatoren zu jedem Paar von Teilchen. Der so entstehende Operator vertauscht wieder mit den Permutationen, so daß wir ihn wieder auf die Teilräume $\mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$ einschränken können und so eine Definition der Wechselwirkung auch für Systeme von Bosonen und Fermionen erhalten. Um die Wechselwirkung formal hinzuschreiben, ist es am günstigsten, erst einmal Operatoren der Form $V = A \otimes B$ zu betrachten, aus denen man dann alle anderen durch Linearkombinationen (und Limites) gewinnen kann. Wir setzen für $A, B \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ und $\varphi \in \mathcal{H}_\pm^{\otimes N}$:

$$r_\pm^N(A \otimes B)\varphi = \Big(A \otimes B \otimes \mathbb{1} \otimes \cdots \mathbb{1} \;+\; A \otimes \mathbb{1} \otimes B \otimes \cdots \mathbb{1} \\ + \cdots + \; \mathbb{1} \otimes \cdots \mathbb{1} \otimes B \otimes A\Big)\varphi \qquad \text{(III.10.2)}$$

$$\big(r_\pm(A \otimes B)\Psi\big)_N = r_\pm^N \Psi_N \quad . \qquad \text{(III.10.3)}$$

Dabei besteht die Summe in (III.10.2) aus den $N(N-1)$ Termen, die jeweils einen Faktor $A$, einen Faktor $B$ und $N-2$ Faktoren $\mathbb{1}$ enthalten. Die Wechselwirkung wird also insgesamt beschrieben durch $r_\pm(V) \in \mathcal{B}(\mathcal{F}_\pm(\mathcal{H}))$, wobei $V \in \mathcal{B}(\mathcal{H} \otimes \mathcal{H})$ ein beliebiger hermitescher Operator ist. Dabei dürfen wir voraussetzen, daß $V$ gegen Permutation der beiden Teilchen invariant ist, da in (III.10.2) immer nur die Kombination $A \otimes B + B \otimes A$ eingeht.

Die Berechnung der quasifreien Erwartungswerte von $r_\pm(V)$ ist äquivalent zu Berechnung der Erwartungswerte $\big\langle q_\pm(A)^2 \big\rangle_{\sigma,\pm}$, denn einerseits haben wir

$$q_\pm(A)^2 = r_\pm(A \otimes A) + q_\pm(A^2) \quad . \qquad \text{(III.10.4)}$$

Andererseits läßt sich $r_\pm$ auch für beliebige $A, B$ wiedergewinnen nach der Polarisationsformel

$$2r_\pm(A \otimes B) = q_\pm(A+B)^2 - q_\pm(A)^2 - q_\pm(B)^2 - q_\pm(AB + BA) \quad . \qquad \text{(III.10.5)}$$

Es reicht also, zunächst die Erwartungswerte der Quadrate zu berechnen:

$$\begin{aligned}
\left\langle q_\pm(A)^2 \right\rangle_{\sigma,\pm} &= -\frac{d^2}{dt^2} \left\langle e^{itq_\pm(A)} \right\rangle_{\sigma,\pm} \Big|_{t=0} = -\frac{d^2}{dt^2} \frac{\operatorname{tr} Q_\pm(e^{itA}\sigma)}{\operatorname{tr} Q_\pm(\sigma)} \Big|_{t=0} \\
&= -\frac{d^2}{dt^2} \exp\bigl(\operatorname{tr} \chi_\pm(e^{itA}\sigma) - \operatorname{tr} \chi_\pm(\sigma)\bigr) \Big|_{t=0} \\
&= -\frac{d^2}{dt^2} \operatorname{tr} \chi_\pm(e^{itA}\sigma) \Big|_{t=0} - \left( \frac{d}{dt} \operatorname{tr} \chi_\pm(e^{itA}\sigma) \right)^2 \Big|_{t=0} \\
&= -\frac{d^2}{dt^2} \operatorname{tr} \chi_\pm(e^{itA}\sigma) \Big|_{t=0} + \langle q_\pm(A) \rangle^2_{\sigma,\pm} \quad .
\end{aligned}$$

Den ersten Term müssen wir gesondert ausrechnen. Hier tritt genau die Schwierigkeit auf, daß wir nicht einfach nach Kettenregel unter der Spur differenzieren dürfen. Wegen der einfachen Gestalt der Funktion $\chi_\pm$ kommen wir dennoch zum Ziel:

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dt^2} \operatorname{tr} \ln(1 + e^{itA}\sigma) \Big|_{t=0} &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \frac{d^2}{dt^2} \operatorname{tr}\Bigl( (e^{itA}\sigma)^n \Bigr) \Big|_{t=0} \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \frac{d}{dt} \sum_{k=0}^{n-1} \operatorname{tr}\Bigl( (e^{itA}\sigma)^k (iAe^{itA}\sigma)(e^{itA}\sigma)^{n-k-1} \Bigr) \Big|_{t=0} \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{d}{dt} \operatorname{tr}\Bigl( iA(e^{itA}\sigma)^n \Bigr) \Big|_{t=0} \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \sum_{k=0}^{n-1} \operatorname{tr}\Bigl( iA(e^{itA}\sigma)^k (iAe^{itA}\sigma)(e^{itA}\sigma)^{n-k-1} \Bigr) \Big|_{t=0} \\
&= \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^{k+\ell} \operatorname{tr}\Bigl( A\sigma^k A\sigma^\ell \Bigr) \\
&= \sum_{\ell=1}^{\infty} \operatorname{tr}\Bigl( A^2(-\sigma)^\ell \Bigr) + \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+\ell} \operatorname{tr}\Bigl( A\sigma^k A\sigma^\ell \Bigr) \\
&= \operatorname{tr}\Bigl( A \frac{\sigma}{1+\sigma} A \frac{\sigma}{1+\sigma} \Bigr) - \operatorname{tr}\Bigl( A^2 \frac{\sigma}{1+\sigma} \Bigr) \quad .
\end{aligned}$$

Wenn wir dieses Ergebnis (mit dem jeweils richtigen Vorzeichen für $\sigma$) einsetzen, erhalten wir mit $\hat{\sigma}$ aus (III.7.23):

$$\left\langle q_\pm(A)^2 \right\rangle_{\sigma,\pm} = \operatorname{tr}(A^2\hat{\sigma}) + (\operatorname{tr} A\hat{\sigma})^2 \pm \operatorname{tr}(A\hat{\sigma}A\hat{\sigma}) \quad . \tag{III.10.6}$$

Durch Polarisierung nach (III.10.5) wird daraus endlich

$$\left\langle r^N_\pm(A \otimes B) \right\rangle_{\sigma,\pm} = \operatorname{tr}(A\hat{\sigma}) \operatorname{tr}(B\hat{\sigma}) \pm \operatorname{tr}(A\hat{\sigma}B\hat{\sigma}) \tag{III.10.7}$$

$$= 2 \operatorname{tr}\bigl( (A \otimes B) P_\pm \hat{\sigma} \otimes \hat{\sigma} P_\pm \bigr) \quad . \tag{III.10.8}$$

In der letzten Gleichung ist $P_\pm = \frac{1}{2}(\mathbb{1} \pm \mathrm{Flip})$ der Projektor auf den symmetrischen (bzw. antisymmetrischen) Teilraum von $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$, und wir haben die Gleichung $\mathrm{tr}(AB) = \mathrm{tr}\big((A \otimes B)\mathrm{Flip}\big)$ ausgenutzt. Wenn wir $\hat{\sigma} = \sigma/(1 \mp \sigma)$ als reduzierte Einteilchen-Dichtematrix verstehen, so ist $P_\pm(\hat{\sigma} \otimes \hat{\sigma})P_\pm$ die reduzierte Zweiteilchen-Dichtematrix. Bemerkenswert ist hier, daß sie sich so einfach durch $\hat{\sigma}$ ausdrücken läßt: In der Notation von III.6. ist gerade $P_\pm(\hat{\sigma} \otimes \hat{\sigma})P_\pm = Q_\pm^2(\hat{\sigma})$.

Für das Variationsprinzip (III.10.1) müssen wir noch die mikroskopische Entropie berechnen (vgl. Übungsaufgabe 27): Zunächst ist $-\sigma \ln \sigma = -\frac{d}{d\alpha}\sigma^\alpha|_{\alpha=1}$. Also ist

$$\begin{aligned}\hat{S}\left(\frac{Q_\pm(\sigma)}{\mathrm{tr}\, Q_\pm(\sigma)}\right) &= -\frac{d}{d\alpha}\left(\mathrm{tr}\,\frac{(Q_\pm(\sigma^\alpha))}{(\mathrm{tr}\, Q_\pm(\sigma))^\alpha}\right)\Big|_{\alpha=1} = -\frac{d}{d\alpha}\exp\big(\mathrm{tr}\,\chi_\pm(\sigma^\alpha) - \alpha\,\mathrm{tr}\,\chi_\pm(\sigma)\big) \\ &= \Big(-\frac{d}{d\alpha}\,\mathrm{tr}\,\chi_\pm(\sigma^\alpha)\Big)\Big|_{\alpha=1} + \mathrm{tr}\,\chi_\pm(\sigma) = \mathrm{tr}\Big(-\sigma\chi'_\pm(\sigma)\ln\sigma + \chi_\pm(\sigma)\Big) \quad .\end{aligned}$$

Wir wollen dieses Ergebnis noch durch $\hat{\sigma} = \sigma/(1 \mp \sigma)$ ausdrücken, da auch der Energieterm in dieser Variablen an einfachsten aussieht. Wir verwenden dazu die Relation $\chi_\pm(\sigma) = \chi_\mp(\hat{\sigma})$ und erhalten

$$\hat{S}\left(\frac{Q_\pm(\sigma)}{\mathrm{tr}\, Q_\pm(\sigma)}\right) = \mathrm{tr}\eta_\pm(\hat{\sigma}) \qquad \text{(III.10.9)}$$

$$\text{mit} \qquad \eta_\pm(t) = -t\ln(t) \pm (1 \pm t)\ln(1 \pm t) \quad .$$

Damit können wir das Variationsprinzip für einen beliebigen Hamiltonoperator der Form

$$H = q_\pm(H_1) + r_\pm(V) \qquad \text{(III.10.10)}$$

hinschreiben. Es ist

$$J_{\mathrm{qf}}(\beta, \mu, H) = \inf_{\hat{\sigma}}\Big\{\,\mathrm{tr}(\hat{\sigma}(H_1 - \mu\mathbb{1})) + \mathrm{tr}(P_\pm\hat{\sigma} \otimes \hat{\sigma}P_\pm V) - \frac{1}{\beta}\,\mathrm{tr}\,\eta_\pm(\hat{\sigma})\Big\} \quad . \qquad \text{(III.10.11)}$$

Das Infimum wird hier gebildet über alle erlaubten $\hat{\sigma}$. Dies sind die gleichen Operatoren, wie die erlaubten $\sigma$ in der Konstruktion der quasifreien Zustände, aber mit umgekehrtem Vorzeichen: Für alle Operatoren $X = \sigma, \hat{\sigma}$ im Bose- oder Fermi-Fall gilt $X \geq 0$ und $\mathrm{tr}\, X < \infty$. Zusätzlich verlangen wir $\|X\| < 1$ für $\sigma$ im Bose-Fall und für $\hat{\sigma}$ im Fermi-Fall. Die Länge des Beweises, daß diese Mengen gerade durch die Abbildungen $\varphi_\pm(t) = t(1 \mp t)^{-1}$ verknüpft werden, läßt sich durch die Beobachtung halbieren, daß $\varphi_+$ und $\varphi_-$ Umkehrfunktionen zueinander sind. Es ist klar, daß beide Funktionen positive Zahlen in positive Zahlen abbilden, und damit nach dem Funktionalkalkül auch positive Operatoren in positive Operatoren. Wenn $\mathrm{tr}\, X < \infty$ ist, also die Summe der Eigenwerte endlich ist, dann ist auch der größte Eigenwert endlich. Dann ist auch der größte Eigenwert von $\varphi_-(X)$ strikt kleiner als 1, d.h. $\|\varphi_-(X)\| < 1$. Ist umgekehrt $\|X\| < 1$, so ist $(1 - X)^{-1}$ beschränkt und, wenn $\mathrm{tr}\, X < \infty$ ist, auch $\mathrm{tr}\, X(1 - X)^{-1} = \mathrm{tr}\,\varphi_+(X) < \infty$.

Es ist unmittelbar klar, daß die Berechnung von (III.10.11) ungleich einfacher ist als die Berechnung des wirklichen großkanonischen Potentials des Hamiltonoperators (III.10.10) nach (III.8.3). Anstatt eines Minimums über alle $N$-Teilchen Dichtematrizen müssen wir nur noch ein Minimum über die Einteilchen-Operatoren $\hat{\sigma}$ bilden. Wie schon gesagt, erkaufen wir diese Einfachheit damit, daß das Ergebnis nur noch einen groben qualitativen Einblick in das System gestattet. Man prüft allerdings leicht nach, daß das Ergebnis exakt ist (also $J_{\mathrm{qf}} = J$), wenn das Wechselwirkungspotential $V$ verschwindet.

Es ist auch möglich, direkt die zu $J_{\mathrm{qf}}$ gehörige Freie Energie $F_{\mathrm{qf}}$ zu berechnen, indem man bei der Variation nur über $\hat{\sigma}$ mit festem $N = \operatorname{tr}\hat{\sigma} = \langle \mathcal{N} \rangle_{\sigma,\pm}$ variiert und $\mu$ in (III.10.11) Null setzt. Fügt man den Term $-\mu N$ wieder hinzu und variiert über die möglichen $N$, so erhält man das gleiche Potential $J_{\mathrm{qf}}$ wieder als Legendre-Transformierte zurück.

Interessant sind die Fälle, in denen die Bedingung an die Norm von $\sigma$ im Bose-Fall und die Norm von $\hat{\sigma}$ im Fermi-Fall verletzt oder nahezu verletzt werden. Geht im Bose-Fall ein Eigenwert von $\sigma$ gegen Eins, so divergiert die zugehörige Teilchenzahl. Die Fälle, in denen die Limes-Gesamtheit noch sinnvoll definiert werden kann (obwohl wir dies hier nicht tun) entsprechen gerade der Bose-Einstein Kondensation. Geht im Fermi-Fall ein Eigenwert von $\hat{\sigma}$ gegen Eins, so wird, da $\hat{\sigma}$ nach (III.7.23) die Erwartungswerte der Besetzungszahlen beschreibt, der entsprechende Einteilchen-Zustand fast sicher besetzt. Der Energieterm des Variationsprinzips bleibt dabei wohl definiert, und da $\eta_-(t) = \hat{s}(t) + \hat{s}(1-t)$ ist, geht der Beitrag dieses Eigenwertes zum Entropieterm gegen Null. Der Variationsausdruck bleibt also auch für $\|\hat{\sigma}\| \leq 1$ anstatt nur für $\|\hat{\sigma}\| < 1$ noch wohldefiniert. Einen interessanten Spezialfall erhält man, wenn alle Eigenwerte von $\hat{\sigma}$ entweder 1 oder 0 sind, d.h. wenn $\hat{\sigma}$ ein Projektor ist. Sei $d$ die Dimension des Teilraums, auf den $\hat{\sigma}$ projiziert. Dann ist nach (III.7.22) und (III.10.6): $\langle \mathcal{N} \rangle_{\sigma,-} = \operatorname{tr}\hat{\sigma} = d$ und

$$\langle \mathcal{N}^2 \rangle_{\sigma,-} - \langle \mathcal{N} \rangle^2_{\sigma,-} = \operatorname{tr}\hat{\sigma} + (\operatorname{tr}\hat{\sigma})^2 - \operatorname{tr}(\hat{\sigma}^2) - (\operatorname{tr}\hat{\sigma})^2 = \operatorname{tr}\big(\hat{\sigma}(\mathbb{1} - \hat{\sigma})\big) = 0 \quad . \quad \text{(III.10.12)}$$

Also hat die Teilchenzahlobservable $\mathcal{N}$ den scharfen Wert $d$, und man sieht auch, daß dies die einzige Art von quasifreien Zuständen ist, die scharfe Teilchenzahl haben können. Der Entropieterm verschwindet genau für solche $\hat{\sigma}$. Im Limes $T \to 0$ wird also die Variation nur noch über Projektoren $\hat{\sigma}$ gebildet, und man hat das Minimum des Energieterms zu bestimmen, um den Grundzustand zu bekommen. Fixieren der Dimension $d$ des Projektors bedeutet, daß man sich dabei genau auf $d$-Teilchen Zustände beschränkt. Diese Variation über Projektoren fester Dimension nennt man auch die *Hartree-Fock-Methode* zur "näherungsweisen" Bestimmung von Grundzuständen. Sie kommt also hier heraus als quasifreies Variationsprinzip bei $T = 0$.

## III.11. Mean-Field Spinsysteme

Der Zweck dieses Abschnitts ist es, eine Klasse von Systemen mit nicht-trivialer Wechselwirkung vorzustellen, in denen der thermodynamische Limes explizit ausgewertet wer-

den kann, und in denen ein Phasenübergang auftritt. Vorab ist hier zu bemerken, daß man um einen Phasenübergang vorzuführen wirklich auf den thermodynamischen Limes angewiesen ist: Für ein endliches System ist die kanonische Gesamtheit immer eindeutig durch den Hamiltonoperator bestimmt und die Freie Energie ist als Funktion von $H$ analytisch, hat also keinerlei Sprünge in höheren Ableitungen. Die Nicht-Eindeutigkeit des Gleichgewichtszustandes und die Unstetigkeit geeigneter Ableitungen von $F$ sind aber, wie wir in I.12. gesehen haben, gerade typisch für Phasenübergänge. Die Statistische Mechanik steht also hier zunächst im Widerspruch zu den Beobachtungen, die der Experimentalphysiker an seinen durchaus endlich großen Proben macht. Da sich aber experimentell ein plötzlicher sehr starker Anstieg nicht von einer mathematisch scharfen Unstetigkeit trennen läßt, braucht einen dieser "Widerspruch" nicht zu sehr zu beunruhigen. Ärgerlich ist aber trotzdem, daß wir dadurch der Möglichkeit beraubt werden, den wichtigen Begriff des Phasenübergangs in der Theorie scharf zu fassen. Im thermodynamischen Limes wird dann oft aus einer immer steiler ansteigenden Funktion eine unstetige. Hier gibt es keine Probleme mit der mathematisch präzisen Definition des Phasenübergangs. Dafür handelt man sich einige technische Schwierigkeiten mit der Behandlung unendlich ausgedehnter Systeme ein, die nicht mehr ohne weiteres in einem Hilbertraum beschrieben werden können. Wir werden in diesem Abschnitt diese Schwierigkeiten umgehen und als einzigen Begriff die Gesamtheiten unendlicher Systeme einführen. Nähere mathematische Details und Beweise für einige in diesem Text unbewiesene Behauptungen finden sich in der Arbeit [**RW**].

Wir betrachten eine Folge von Systemen, die jeweils aus $N$ gleichen Teilsystemen bestehen. $N$ ist hier der Parameter für die Systemgröße, und der thermodynamische Limes wird der Limes $N \to \infty$ sein. Jedes Teilsystem wird in einem Hilbertraum der endlichen Dimension $d$ beschrieben. Dem $N$-Teilchen System ist also der Hilbertraum $\mathcal{H}^{\otimes N}$ zugeordnet. Da wir die Teilsysteme als "unterscheidbar" annehmen, spielen die symmetrischen und antisymmetrischen Teilräume von $\mathcal{H}^{\otimes N}$ keine besondere Rolle. Der typische Mean-Field Hamiltonoperator ist von der Form

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} H_1^{(i)} + \frac{1}{N-1} \sum_{i,j:i\neq j} V^{(ij)} \quad . \tag{III.11.1}$$

Dabei ist $H_1 \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$ ein fester hermitescher Operator im Einteilchen-Raum, der den Einteilchen- oder nicht-wechselwirkenden Anteil des Hamiltonoperators darstellt. Mit $H_1^{(i)}$ bezeichnen wir den entsprechenden Beitrag für das $i$-te Teilchen, also $\mathbb{1} \otimes \cdots H_1 \otimes \mathbb{1} \otimes \cdots \mathbb{1}$ mit dem Tensorfaktor $H_1$ an der $i$-ten Stelle. Entsprechend ist $V \in \mathcal{B}(\mathcal{H} \otimes \mathcal{H})$ eine hermitesche Zweiteilchen-Observable, die einem Wechselwirkungspotential entspricht. $V^{(ij)}$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem $i$-ten und dem $j$-ten Teilchen. Also ist beispielsweise $V^{(12)} = V \otimes \mathbb{1} \cdots \mathbb{1}$ mit $N-2$ Tensorfaktoren "$\mathbb{1}$". Das typische für Mean-Field-Systeme ist hier, daß jedes Teilchen genau gleich mit jedem anderen wechselwirkt und zusätzlich der Faktor $\approx 1/N$ vor der Wechselwirkung. Als Beispiele fallen in die hier behandelte Modellklasse das BCS-Modell der Supraleitung und die Mean-Field-Version des Heisenberg-Modells für Ferromagneten (die quantenmechanische Version des sogenannten Curie-Weiss-Modells). Das Heisenberg-Modell werden wir am Ende dieses Abschnitts explizit durchrechnen.

Wir stellen uns hier wie auch sonst in der Statistischen Mechanik die Aufgabe, die Zustandssumme, oder besser die Freie Energie im thermodynamischen Limes zu berechnen. Da die Freie Energie selbst extensiv ist, also proportional zur Systemgröße $N$ anwächst, betrachten wir statt dessen die Freie Energiedichte, d.h. den Limes

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} F(H_N) \equiv f_\beta(H_1, V) \quad , \tag{III.11.2}$$

falls er existiert. Ferner möchten wir im thermodynamischen Limes die kanonische Gesamtheit berechnen, also gewissermaßen den Limes der kanonischen Gesamtheiten $\rho_{\beta,N}$ zu den jeweiligen Hamiltonoperatoren $H_N$. Was damit genau gemeint ist, werden wir später erklären. Hier ist zunächst festzuhalten, daß beide Aufgaben zwar für wechselwirkungsfreie Systeme trivial sind (diese Vorlesung beschäftigte sich weitgehend damit), für Systeme mit einer echten Wechselwirkung aber praktisch nie vollständig durchführbar sind. Die Mean-Field-Systeme bilden hier eine Ausnahme, wie wir sehen werden. Deshalb werden sie gern als Karikatur oder "Approximation" an realistischere Modelle gebraucht. Diese Approximation wird dann besonders sinnvoll, wenn die wirkliche Wechselwirkung sehr langreichweitig ist, da dann wirklich kaum mehr ein Unterschied zwischen der Wechselwirkung benachbarter und weit entfernter Teilchen besteht. Mean-Field-Systeme, in denen jedes Teilchen völlig gleich mit jedem anderen wechselwirkt, stellen also Systeme mit unendlicher Reichweite der Wechselwirkung dar.

Wir fassen diese Eigenschaft zunächst etwas präziser. In III.6. hatten wir die Permutationsoperatoren $U_\pi$ kennengelernt. Die Eigenschaft, daß jedes Teilchen gleich mit jedem anderen wechselwirkt, können wir durch die Gleichung

$$U_\pi H_N U_\pi^* = H_N \tag{III.11.3}$$

ausdrücken. Für den Hamiltonoperator aus (III.11.1) folgt dies sofort aus den Formeln $U_\pi H_1^{(i)} U_\pi^* = H_1^{(\pi i)}$ und $U_\pi V^{(ij)} U_\pi^* = V^{(\pi i \pi j)}$. Aus diesen Formeln folgt auch ein Zusammenhang zwischen den Hamiltonoperatoren $H_N$ und $H_M$ mit $N \neq M$, der für Mean-Field-Systeme charakteristisch ist. Dazu führen wir die Symmetrisierungsoperation "$\mathrm{sym}_N$" für $N$-Teilchen Observable ein: Für $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H}^{\otimes N})$ setzen wir

$$\mathrm{sym}_N(A) = \frac{1}{N!} \sum_\pi U_\pi A U_\pi^* \quad . \tag{III.11.4}$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N H_1^{(i)} &= \mathrm{sym}_N(H_1 \otimes \mathbb{1} \cdots \mathbb{1}) \\ \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j:i\neq j} V^{(ij)} &= \mathrm{sym}_N(V \otimes \mathbb{1} \cdots \mathbb{1}) \\ \frac{1}{N} H_N &= \mathrm{sym}_N(\frac{1}{2} H_2 \otimes \mathbb{1} \cdots \mathbb{1}) \quad . \end{aligned} \tag{III.11.5}$$

Diese Gleichung enthält alles, was wir in der allgemeinen Theorie der Mean-Field-Systeme an Information über den Hamiltonoperator brauchen. Es reicht sogar die schwächere Forderung

$$\frac{1}{M}H_M \approx \mathrm{sym}_M\big((\frac{1}{N}H_N)\otimes \mathbb{1}\cdots\mathbb{1}\big) \qquad \text{für } M \geq N \quad , \tag{III.11.6}$$

wobei die Approximation in Norm beliebig gut wird, wenn nur $N$ genügend groß wird.

Da der Limes der kanonischen Gesamtheit nur eine Gesamtheit des unendlichen Systems sein kann, wollen wir uns mit solchen Gesamtheiten und Limiten kurz befassen. Eine Gesamtheit $\omega$ des unendlichen Systems wird dadurch definiert, daß die Erwartungswerte aller Observablen endlicher Teilsysteme angegeben werden. Für jede Observable $A \in \mathcal{B}(\mathcal{H}^{\otimes N})$ muß also der Erwartungswert $\langle A\rangle_\omega$ definiert sein. Genau wie bei der Bildung reduzierter Dichtematrizen in (III.1.10) können wir solche Erwartungswerte immer auch durch eine Dichtematrix in $\mathcal{H}^{\otimes N}$ angeben, die wir naheliegenderweise $R_N\omega$ nennen. Es ist also

$$\langle A\rangle_\omega = \mathrm{tr}\big((R_N\omega)A\big) \quad . \tag{III.11.7}$$

Als Verträglichkeitsbedingung fordern wir noch, daß der berechnete Erwartungswert unabhängig davon ist, ob wir uns entschließen, $A$ als Observable $A\otimes\mathbb{1}$ des $N+1$-Teilchen Systems zu betrachten. Reduziert man die Dichtematrix $R_{N+1}\omega$ des $(N+1)$-Teilchen Systems auf die ersten $N$ Faktoren, so muß man wieder $R_N\omega$ erhalten. Wir fordern also, daß $R_N(R_{N+1}\omega) = R_N\omega$, oder allgemeiner:

$$R_N(R_M\omega) = R_N\omega \qquad \text{für } M \geq N. \tag{III.11.8}$$

Jedes System von Dichtematrizen $R_N\omega$, das dieser Bedingung genügt, definiert eine Gesamtheit des unendlichen Systems. Die Menge dieser Gesamtheiten bezeichnen wir mit $K(\infty)$.

Es ist nun klar, in welchem Sinn eine Folge $\rho_N$ von Dichtematrizen des $N$-Teilchen Systems mit wachsendem $N$ gegen ein $\omega \in K(\infty)$ konvergieren kann: Wir fordern einfach die Konvergenz aller Erwartungswerte endlicher Teilsysteme. Äquivalent dazu ist die Konvergenz aller auf ein festes Teilsystem endlicher Größe $N$ reduzierten Gesamtheiten. Also schreiben wir

$$\lim_{N\to\infty}\rho_N = \omega \in K(\infty) \qquad \overset{\text{def}}{\Longleftrightarrow} \qquad \lim_{N\to\infty} R_M(\rho_N) = R_M\omega \quad \text{für alle } M \in \mathbb{N}. \tag{III.11.9}$$

Dabei schadet es nichts, daß $R_M(\rho_N)$ nur für $M \leq N$ definiert ist, da ja im Limes $N \to \infty$ nur "hinreichend große $N$" vorkommen. Entsprechend ist der Limes über Teilfolgen definiert, und eine Routine-Anwendung des Satzes von Tychonoff zeigt, daß es zu jeder beliebigen Folge $\rho_N$ konvergente Teilfolgen im Sinne von (III.11.9) gibt.

Die kanonischen Gesamtheiten $\rho_{\beta,N}$ erben als Funktionen von $H_N$ die Permutationsinvarianz (III.11.3) von $H_N$. Es gilt also $U_\pi\rho_{\beta,N}U_\pi^* = \rho_{\beta,N}$. Eine Gesamtheit $\omega \in K(\infty)$ heißt *permutationsinvariant*, wenn $U_\pi(R_N\omega)U_\pi^* = R_N\omega$ für alle $N$ und alle Permutationen

$\pi$ von $\{1,\ldots,N\}$ gilt. Die Menge dieser Gesamtheiten bezeichnen wir mit $K_s(\infty)$. Offensichtlich ist jeder Häufungspunkt einer Folge von permutationsinvarianten Gesamtheiten $\rho_N$ auf $\mathcal{H}^{\otimes N}$ selbst wieder permutationsinvariant. Die Menge $K_s(\infty)$ ist konvex. Ihre Extremalpunkte, d.h. die Punkte in $\omega \in K_s(\infty)$, die sich nicht als Konvexkombination $\omega = \lambda\omega_1 + (1-\lambda)\omega_2$ mit von $\omega$ verschiedenen $\omega_i$ schreiben lassen, werden durch den Satz von *de Finetti* und *Størmer* charakterisiert: Es sind genau die unendlichen Produktgesamtheiten. Zu jeder Einteilchen-Dichtematrix $\sigma$ gehört genau eine solche Produktgesamtheit, die definiert ist durch $R_N\omega = \sigma \otimes \cdots \sigma$ mit $N$ Faktoren. Wir schreiben dafür auch $\omega = \sigma^\infty$. In der Sprache der Wahrscheinlichkeitstheorie stellt $\omega$ die Verteilung einer unendlichen Folge von statistisch unabhängigen gleichverteilten Zufallsvariablen dar. Alle übrigen Gesamtheiten in $K_s(\infty)$ lassen sich nun durch Konvexkombinationen solcher Produktgesamtheiten approximieren.

Wir können nun die Dichte der Freien Energie berechnen. Die Grundidee dazu ist es, das Variationsprinzip für die Freie Energie für jedes $N$ aufzuschreiben und daran den Limes $N \to \infty$ auszuführen. Für endliches $N$ bekommen wir:

$$\frac{1}{N}F(H_N) = \inf_\rho \left\{ \mathrm{tr}(\rho \frac{1}{N} H_N) - \frac{1}{\beta N}\hat{S}(\rho) \right\} \quad , \tag{III.11.10}$$

wobei das Infimum über alle Dichtematrizen des $N$-Teilchen Systems gebildet wird. Der erste Term im Infimum hat die Interpretation der Energiedichte von $\rho$. Der zweite stellt die Entropiedichte dar. Diese beiden Größen erwarten wir nun auch als Terme in einem Variationsprinzip für das unendliche System, d.h. in einer Formel, die den Limes (III.11.2) als Infimum über Zustände des unendlichen Systems darstellt. Wir wissen bereits, daß das Infimum genau bei der kanonischen Gesamtheit angenommen wird. Daher können wir die Variation in (III.11.10) auf die permutationsinvarianten Gesamtheiten einschränken. In der Variationsformel für den Limes erwarten wir also entsprechend ein Infimum über Gesamtheiten $\omega \in K_s(\infty)$.

Wir müssen dafür die Energiedichte und die Entropiedichte für $\omega \in K_s(\infty)$ definieren. Für die Energiedichte ist dies einfach: Wir setzen

$$\overline{\omega}(H) \stackrel{\mathrm{def}}{=} \lim_{N\to\infty} \left\langle \frac{1}{N} H_N \right\rangle_\omega \quad . \tag{III.11.11}$$

Als Argument von $\overline{\omega}$ ist hier die ganze Folge $N \mapsto H_N$ gemeint. Man überzeugt sich leicht, daß der Limes (III.11.11) unter der Voraussetzung (III.11.6) existiert. Im Fall der Hamiltonoperatoren (III.11.1) ist zum Beispiel

$$\begin{aligned} \overline{\omega}(H) &= \lim_N \left\langle \mathrm{sym}_N(\frac{1}{2}H_2 \otimes \mathbb{1}\cdots\mathbb{1}) \right\rangle_\omega = \lim_N \left\langle \frac{1}{2}H_2 \otimes \mathbb{1}\cdots\mathbb{1}) \right\rangle_\omega \\ &= \lim_N \left\langle \frac{1}{2}H_2 \right\rangle_\omega = \left\langle \frac{1}{2}H_2 \right\rangle_\omega \quad . \end{aligned} \tag{III.11.12}$$

Dabei haben wir bei der ersten Gleichheit (III.11.5) verwendet, bei der zweiten die Permutationsinvarianz von $\omega$ und bei der dritten die Verträglichkeitsbedingung für Gesamtheiten

in $K(\infty)$. Die Entropiedichte definieren wir ebenfalls als Limes der für endliches $N$ wohlbekannten Größen:

$$\overline{S}(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N}\hat{S}(R_N\omega) \quad . \tag{III.11.13}$$

Der Beweis, daß dieser Limes für beliebiges $\omega \in K_s(\infty)$ existiert, benutzt wesentlich die in (III.3.10) gezeigte Subadditivität der Entropie. Wir führen ihn hier nicht vor. Eine wichtige Eigenschaft der Entropiedichte im thermodynamisch Limes ist, daß sie nicht nur konkav ist, sondern auch konvex und damit sogar affin. Dies liegt an der Ungleichung

$$\sum_i \lambda_i \hat{S}(\rho_i) \leq \hat{S}(\sum_i \lambda_i \rho_i) \leq \sum_i \lambda_i \hat{S}(\rho_i) - \sum_i \lambda_i \ln(\lambda_i) \quad ,$$

die allgemein für die mikroskopische Entropie gilt. Die erste Ungleichung ist hier die Konkavität, und da der Korrekturterm der oberen Abschätzung nicht von $N$ abhängt, ist die Entropiedichte im thermodynamischen Limes affin.

Aus diesen Größen setzen wir nun ein Variationsprinzip zusammen, das formal einfach der Limes $N \to \infty$ der Gleichung (III.11.10) ist, das sich aber auch beweisen läßt:

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} F(H_N) = \inf_{\omega\in K_s(\infty)} \left\{ \overline{\omega}(H) - \frac{1}{\beta}\overline{S}(\omega) \right\} \quad . \tag{III.11.14}$$

Ferner gilt, daß für alle Häufungspunkte der Folge $\rho_{\beta,N}$ der Variationsausdruck $\overline{\omega}(H) - \frac{1}{\beta}\overline{S}(\omega)$ sein Minimum annimmt. Dies ist in direkter Analogie zu der Tatsache, daß bei endlichem $N$ das Infimum genau von der kanonischen Gesamtheit realisiert wird. Hier können wir allerdings nicht mehr ausschließen, daß es mehr als ein $\omega$ gibt, bei dem das Infimum angenommen wird. Der Beweis dieser Formel (Details siehe [**RW**]) besteht aus zwei Teilen. Man zeigt zunächst eine obere Schranke für $\limsup_N \frac{1}{N}F(H_N)$, indem man ein festes $\omega$ wählt und $\rho = R_N\omega$ in (III.11.10) einsetzt. Dann bildet man einfach den Limes superior beider Seiten und benutzt, daß die rechte Seite konvergiert. Für die untere Schranke setzt man in (III.11.10) $\rho = \rho_{\beta,N}$ und benutzt, daß $\frac{1}{N}F(H_N)$ dann gleich dem Variationsausdruck in (III.11.10) ist. Man bildet dann den Limes inferior beider Seiten entlang einer beliebigen Teilfolge, entlang der $\rho_{\beta,N}$ konvergiert. Unter Ausnutzung einer Stetigkeitseigenschaft der Entropiedichte erhält man dann eine untere Schranke für $\liminf_N \frac{1}{N}F(H_N)$ von der gleichen Form wie die allgemein gezeigte obere Schranke. Damit ist $\limsup = \liminf$ gleich dem Variationsausdruck in (III.11.14), genommen an einem beliebigen Häufungspunkt der Folge $\rho_{\beta,N}$.

Mit der Formel (III.11.14) kann man praktisch noch nicht viel anfangen, da man ja ein Infimum über die möglicherweise horrend große Menge $K_s(\infty)$ zu bilden hat. Hier kommt der Satz von de Finetti-Størmer zur Hilfe. Der Variationsausdruck ist ja ein affines Funktional in $\omega$. Irgendeine Konvexkombination $\sum_i \lambda_i\omega_i$ kann diesen Ausdruck nicht kleiner machen als irgendeine der "reineren" Komponenten $\omega_i$. Das Infimum kann also auf den Extremalpunkten von $K_s(\infty)$ berechnet werden. Diese sind aber gerade gleich den unendlichen Produktgesamtheiten $\omega = \sigma^\infty$. Wir müssen also noch Energie-und Entropiedichte für solche speziellen Gesamtheiten berechnen. Für die Energiedichte des

Hamiltonoperators (III.11.1) erhalten wir nach (III.11.12): $\overline{\omega}(H) = \mathrm{tr}\big((\sigma\otimes\sigma)\frac{1}{2}H_2\big) = \mathrm{tr}(\sigma H_1) + \mathrm{tr}\big((\sigma\otimes\sigma)V\big)$. Für die Entropiedichte erhalten wir mit der Additivität (III.3.6) $\hat{S}(R_N\omega) = \hat{S}(\sigma\otimes\cdots\sigma) = N\hat{S}(\sigma)$. Damit ist der Limes in (III.11.13) trivial und $\overline{S}(\omega) = \hat{S}(\sigma)$. Wenn wir diese Größen in (III.11.14) einsetzen, erhalten wir

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}F(H_N) = \inf_{\sigma}\Big\{\,\mathrm{tr}(\sigma H_1) + \mathrm{tr}\big((\sigma\otimes\sigma)V\big) - \frac{1}{\beta}\hat{S}(\sigma)\Big\} \quad , \tag{III.11.15}$$

wobei das Infimum jetzt nur noch über alle Einteilchen-Dichtematrizen zu nehmen ist. Diese Formel für die Freie Energiedichte ist nun im Gegensatz zu (III.11.14) praktisch sehr gut auswertbar. Interessante Beispiele wie das BCS-Modell der Supraleitung oder die Mean-Field-Version des Heisenberg-Modells für Ferromagneten kommen hier mit $\mathbb{C}^2$ als Einteilchen-Hilbertraum aus. Damit ist hier zu variieren über alle $2\times 2$-Dichtematrizen, also eine Vollkugel in drei Dimensionen. Mit ein wenig Symmetrie ist die Berechnung des Infimums sogar noch für einen PC eine leichte Aufgabe.

Man kann das Ergebnis (III.11.15) auch so ausdrücken, daß es für Mean-Field-Systeme genügt, im Variationsprinzip Produktzustände einzusetzen. Manche Autoren nehmen dies als Definition der "Mean-Field-Näherung". Diese Näherung ist dann das genaue Analogon zur quasifreien "Näherung" III.10: Man setzt in das Variationsprinzip für die Freie Energie nur noch möglichst unkorrelierte Gesamtheiten ein. Es besteht aber doch ein großer Unterschied zwischen diesen beiden Fällen: In diesem Abschnitt haben wir das Variationsprinzip nicht durch ad hoc Verstümmelung erhalten, sondern als Ergebnis für den Limes einer Folge von Systemen mit voller Wechselwirkung. Es ist unklar, ob sich auch das quasifreie Variationsprinzip in einem geeigneten Limes realistischer Systeme als exakt erweist, und um welchen Limes es sich dabei handeln könnte.

Als Beispiel eines Mean-Field-Systems behandeln wir das Mean-Field Heisenberg-Modell für Teilchen mit Spin $s \in \frac{1}{2}\mathbb{N}$. Der Hilbertraum für das Einzelsystem ist damit $\mathcal{H} = \mathbb{C}^{2s+1}$ und in $\mathcal{H}$ wirken die drei Spinoperatoren $S_\alpha$, $\alpha = 1,2,3$, die eine irreduzible Darstellung der Drehgruppe erzeugen. Der Hamiltonoperator des $N$-Teilchen Systems

$$H_N = -B\sum_i S_3^{(i)} - \frac{J}{N-1}\sum_{i,j:i\neq j}\sum_\alpha S_\alpha^{(i)}S_\alpha^{(j)} \tag{III.11.16}$$

setzt sich zusammen aus den Einstellenergien jedes einzelnen Teilchens "$i$" im Magnetfeld $B$ und den Wechselwirkungsenergien zwischen verschiedenen Teilchen "$i$" und "$j$". Daran, daß die Kopplungskonstante $J$ für alle Paare gleich ist, also nicht etwa von der Entfernung der Spins auf einem Gitter abhängt, wird deutlich, daß es sich bei diesem Modell um eine Karikatur, eben ein Mean-Field-Modell, handelt. Gerade das aber bedingt den großen Vorzug der expliziten Lösbarkeit. Das Vorzeichen von $J$ ist so gewählt, daß bei positivem $J$ die Parallelstellung der Spins energetisch begünstigt ist. Es handelt sich dann um einen Ferromagneten. Bei $J < 0$ hätte man einen Antiferromagneten, wobei aber zu erwähnen ist, daß Mean-Field-Modelle für Antiferromagneten meist gerade das wesentliche nicht erfassen. Beim Einsetzen von (III.11.16) in (III.11.15) sieht man gleich,

daß der Energiedichte-Term nicht von der ganzen Dichtematrix $\sigma$ abhängt, sondern nur von den drei Spinerwartungswerten $\mu_\alpha = \mathrm{tr}\big(\sigma S_\alpha\big)$. Da die Dichtematrizen einen $(2s+1)^2 - 1$-dimensionalen Raum bilden, ist die Beschränkung auf nur drei Parameter für große $s$ eine erhebliche Vereinfachung. Wir können auch den Entropiedichte-Term vereinfachen, wenn wir das Infimum von $-\hat{S}(\sigma)$ über alle $\sigma$ mit gegebenen $\mu_\alpha$ vorab ausführen. Wir erhalten so

$$\begin{aligned} f(\beta, B, J) &= \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} F(H_N) \\ &= \inf_{\vec{\mu}\in\mathbb{R}^3} \Big\{ -B\mu_3 - J|\vec{\mu}|^2 - \frac{1}{\beta} I_s(|\vec{\mu}|) \Big\} \quad , \qquad \text{(III.11.17)} \\ \text{mit} \qquad I_s(|\vec{\mu}|) &= \sup\big\{ \hat{S}(\sigma) \big|\ \mathrm{tr}\big(\sigma S_\alpha\big) = \mu_\alpha,\ \alpha = 1,2,3 \big\} \quad . \qquad \text{(III.11.18)} \end{aligned}$$

Hier haben wir bereits in der Notation davon Gebrauch gemacht, daß $I_s$ aufgrund der Rotationssymmetrie nur vom Betrag von $\vec{\mu}$ abhängen kann. Wenn die Nebenbedingung in der Definition von $I_s$ gar nicht erfüllt werden kann (d.h. für $|\vec{\mu}| > s$), wird $I_s$ als Supremum über die leere Menge als $-\infty$ definiert. Die Rotationssymmetrie betrifft auch den Wechselwirkungsterm. Wir können also bei der Berechnung des Infimums zunächst festen Betrag von $\vec{\mu}$ wählen und das Funktional durch Anwendung der Drehgruppendarstellung über die Winkel minimieren. Da sich Wechselwirkung und Entropie dabei nicht ändern, wird sich das Minimum ergeben, wenn $\vec{\mu}$ proportional zu $\vec{B}$ ist, d.h. $\vec{\mu}$ liegt in 3-Richtung. Damit wird

$$f(\beta, B, J) = -\sup_{\mu\in\mathbb{R}} \Big\{ B\mu + J\mu^2 + \frac{1}{\beta} I_s(\mu) \Big\} \quad . \qquad \text{(III.11.19)}$$

Qualitativ läßt sich das Ergebnis hieran schon gut diskutieren. Der Energieteil des Funktionals ist eine nach oben geöffnete Parabel. Dagegen nimmt die Entropiefunktion $I_s$ ihr Maximum $\ln(2s+1)$ bei $\mu = 0$ an, fällt nach $\mu = s$ hin nach 0 ab und wird für größere $\mu$ gleich $-\infty$. Für hohe Temperaturen, also kleine $\beta$, ist das Funktional entropiedominiert, so daß wir den Energieteil vernachlässigen können. Bis auf eine kleine $B$-abhängige Verschiebung wird das Supremum also bei $\mu \approx 0$ angenommen. Die Stelle, wo das Maximum angenommen wird, ist jedenfalls eindeutig bestimmt. Das bedeutet aber, daß die Folge $\rho_{\beta,N}$ nur einen Häufungspunkt hat, nämlich den Produktzustand, der zu diesem Maximum gehört. Die Folge ist also konvergent.

Für große $\beta$, entsprechend tiefen Temperaturen, ist die Sachlage genau umgekehrt, und wir können den Entropieterm praktisch vernachlässigen. Das Maximum des Energieteils allein läge natürlich am Rand des erlaubten Bereichs $-s \le \mu \le s$. An den Rändern hat $I_s$ aber unendliche negative Steigung, so daß das Maximum ein wenig innerhalb des Bereiches angenommen wird. Für $\beta \to \infty$ gilt im Gleichgewichtszustand $\langle S_3 \rangle \approx \pm s$, wobei das Vorzeichen vom Vorzeichen von $B$ abhängt. Dies nennt man *spontane Magnetisierung*. Für $B \neq 0$ gibt es nur ein Maximum. Für $B = 0$ dagegen gibt es zwei gleiche Maxima. Rückgerechnet auf das Variationsprinzip in $\sigma$ bedeutet dies, daß der Betrag von $\vec{\mu}$, nicht aber die Richtung festgelegt ist. Die Rotationssymmetrie des Hamiltonoperators ist dann *spontan gebrochen*. Da der Hamiltonoperator bei $B = 0$ rotationssymmetrisch ist, sind

es auch die $\rho_{\beta,N}$. Der einzige rotationsinvariante Zustand, der (III.11.14) minimal macht, ist aber eine über alle Winkel gleichmäßig gemittelte Kombination der minimalisierenden Produktzustände. Auch hier ist die Folge der $\rho_{\beta,N}$ also konvergent. Der Phasenübergang zeigt sich jedoch in der Zerlegbarkeit des Limes-Zustandes in "reine Phasen". Es gibt natürlich eine wohlbestimmte Temperatur, bei der das Verhalten der Maxima umschlägt. Es ist gerade die Temperatur, bei der die zweiten Ableitungen des Energieterms und des Entropieterms sich zu Null addieren. Diesen Wert nennt man auch die *kritische Temperatur*.

Zur quantitativen Behandlung des Modells bleibt uns noch, $I_s$ zu berechnen. Das Problem, die mikroskopische Entropie bei gegebenen Erwartungswerten zu maximieren, haben wir nun schon mehrfach angetroffen. Das Maximum wird (für $\vec{\mu}$ ohne Beschränkung der Allgemeinheit in 3-Richtung) bei einer Dichtematrix proportional zu $\exp(\gamma S_3)$ für ein geeignetes $\gamma$ angenommen. $\gamma$ müßte eigentlich aus der Nebenbedingung $\mathrm{tr}(\sigma S_3) = \mu_3 = \mu$ eliminiert werden. Wir können aber statt dessen auch $\gamma$ als Parameter im Variationsprinzip verwenden, d.h. wir fassen sowohl $\mu$ als auch $I_s(\mu)$ als Funktionen von $\gamma$ auf. Wenn wir uns erinnern, daß die Eigenwerte von $S_3$ gleich $-s, -s+1, \ldots, s-1, s$ sind, so erhalten wir

$$\begin{aligned}
z(\gamma) &= \mathrm{tr}\, e^{\gamma S_3} = \sum_{m=-s}^{s} e^{\gamma m} = e^{-\gamma s}\frac{1-e^{\gamma(2s+1)}}{1-e^{\gamma s}} = \frac{\sinh\big(\gamma(s+\frac{1}{2})\big)}{\sinh(\frac{1}{2}\gamma)} \\
\rho_\gamma &= e^{\gamma S_3}/z(\gamma) \\
\mu(\gamma) &= \mathrm{tr}\big(\rho_\gamma S_3\big) = \tfrac{\partial}{\partial\gamma}\ln z(\gamma) = (s+\tfrac{1}{2})\coth\big(\gamma(s+\tfrac{1}{2})\big) - \tfrac{1}{2}\coth(\tfrac{1}{2}\gamma) \\
I_s(\mu(\gamma)) &= \hat{S}(\rho_\gamma) = \ln z(\gamma) - \gamma\,\mu(\gamma) \quad .
\end{aligned}$$

Diese Ausdrücke haben wir also nur in (III.11.19) einzusetzen und numerisch das Minimum zu bestimmen. Wir beschränken uns hier auf die Berechnung der kritischen Temperatur. Dazu setzen wir $B = 0$ und betrachten Energie- und Entropieterm jeweils in der Nähe von $\gamma = 0$. Mit der Entwicklung $\ln\sinh(t) = \ln(t) + t^2/6 + \mathbf{O}(t^4)$ erhalten wir

$$\begin{aligned}
\ln z(\gamma) &= \ln\gamma + \ln(s+\tfrac{1}{2}) - \ln\gamma - \ln\tfrac{1}{2} + \frac{\gamma^2}{6}\big((s+\tfrac{1}{2})^2 - (\tfrac{1}{2})^2\big) + \mathbf{O}(\gamma^4) \\
&= \ln(2s+1) + \frac{s(s+1)}{6}\gamma^2 + \mathbf{O}(\gamma^4) \\
\mu(\gamma) &= \frac{s(s+1)}{3}\gamma + \mathbf{O}(\gamma^3) \qquad \equiv \alpha\gamma + \mathbf{O}(\gamma^3) \\
J\mu^2 &= J\alpha^2\gamma^2 + \mathbf{O}(\gamma^4) \\
I_s(\mu) &= \ln(2s+1) - \tfrac{1}{2}\alpha^2\gamma^2 + \mathbf{O}(\gamma^4) \quad ,
\end{aligned}$$

wobei wir $\alpha = \frac{1}{3}s(s+1)$ gesetzt haben. Die kritische Temperatur $\beta_c^{-1}$ ist dadurch bestimmt, daß die zweiten Ableitungen des Energieterms und des Entropieterms engegengesetzt gleich sind. Damit ist

$$\beta_c^{-1} = \kappa T_c = \frac{J\alpha^2}{\alpha/2} = \frac{2J}{3}s(s+1) \quad . \qquad \text{(III.11.20)}$$

# Hinweise

*Zum Skript:* Das Skript wurde parallel zur Vorlesung verfaßt und den StudentInnen über das hausinterne Ethernet zugänglich gemacht. Es folgt also im wesentlichen dem Gang der Vorlesung. Dadurch werden einige rote Fäden nicht so deutlich wie in einem von A bis Z durchgeplanten Text oder wie sie in der nächsten Überarbeitung werden könnten. Einer dieser roten Fäden wird von den Variationsprinzipien gebildet, die in allen drei Hauptstücken vorkommen (im letzten sogar zweimal). Ein anderer wird gebildet von den jeweiligen Begriffen von "Unabhängigkeit" bzw. Wechselwirkungsfreiheit. Das Skript ist an einigen Stellen knapper ausgefallen als die Vorlesung, enthält aber auch ein paar Nachbesserungen und Ergänzungen. Bilder hätten sich an einigen Stellen angeboten, schieden aber aus Zeitgründen aus. Für das Korrekturlesen danke ich vor allem H.-W. Mikolaiski, der damit natürlich genauso wenig Verantwortung für die Richtigkeit im Detail übernimmt wie der Autor. Weitere Fehlermeldungen und Anregungen sind willkommen.

*Zu 0.:* Eine ausführlichere Darstellung des Platzes der Statistischen Mechanik findet sich in [**Lu4**]. In vielen Büchern wird der "phänomenologischen" Thermodynamik kein eigener Platz zugestanden. Sie wird als bloße Konsequenz der Statistischen Mechanik hingestellt. Dies entspricht weder den logischen Abhängigkeitsverhältnissen noch der Art, wie praktisch makroskopische Systeme betreffende Probleme angepackt werden (Phänomenologische Thermodynamik mit Materialparametern aus dem Experiment und/oder der Statistischen Mechanik). Diese Vorlesung trägt dem durch ein eigenständiges Kapitel über die phänomenologische Theorie Rechnung, das auf die mikroskopische Struktur keinen Bezug nimmt.

*Zu I.:* Dieses Gebiet ist wegen seiner praktischen Bedeutung in vielen Lehrbüchern aufgearbeitet. Relativ leicht lesbar sind beispielsweise auch Lehrbücher der Physikalischen Chemie, die alle ein Kapitel über Thermostatik enthalten.

*Zu I.2:* Wir haben uns hier bei den Differentialformen auf die "1-Formen", also die Integranden für Kurvenintegrale beschränkt. Dadurch war der Anschluß an die bekannte Vektoranalysis einfacher. Höher dimensionale Differentialformen sind in vielen Gebieten der Physik nützlich. Als Einführung kann [**Wes**] dienen.

*Zu I.3-I.7:* Der Zugang zur Thermostatik über Axiome, genannt "Hauptsätze" ist traditionell. Etwas jüngeren Datums (Caratheodory 1909) ist das Verständnis der Hauptsätze (besonders des zweiten) durch geometrische Beziehungen im Zustandsraum (Differentialformen, Flächenscharen, integrierende Faktoren). Gründlicher durchgeführt ist die Axiomatik der Thermostatik in [**FJ,Owe**]. Eine andere Art der Axiomatik betreibt [**Cal**]. Er baut die ganze Theorie auf das thermodynamische Potential $S$ als Funktion von $U, V, \vec{N}$ und weiteren extensiven Variablen und Forderungen an diese Funktion auf. Abgesehen davon, daß die Forderungen vom Himmel fallen, entsteht dadurch ein recht geradliniger Zugang.

*Zu I.10:* Die meisten Bücher geben als Legendre-Transformierte nur die Formeln für den differenzierbaren Fall an. Gerade für die Thermostatik ist das aber eine unsinnige Verkürzung. Leider ist die Konvexe Analysis nicht gut in Lehrbüchern vertreten. In unserer Bibliothek gibt es das Buch [**Roc**]. In der Literatur findet sich die Transformation auch unter dem Namen "Legendre-Fenchel-Transformation" oder unter "Dualität konvexer Funktionen".

*Zu I.8-I.12:* Gleichgewichtsbedingungen und Extremalprinzipien sind ausführlicher in [**SR**] behandelt.

*Zu I.11:* Für die thermodynamischen Potentiale gibt es eine Merkregel von unschätzbarem Wert, das sogenannte thermodynamische Quadrat, etwa von der Art der $\frac{U}{R \cdot I}$-Regel für das Ohmsche Gesetz (man halte die gesuchte Größe mit dem Finger zu). Sie funktioniert solange alle Formelsymbole nur in ihrer Standardbedeutung verwendet werden und niemand auf die Idee kommt, magnetische Größen etc. zu betrachten.

*Zu II.3:* Die Ergodentheorie hat sich zu einem eigenen, hochinteressanten Spezialgebiet der Mathematik entwickelt [**AA**], dessen physikalische Relevanz allerdings zweifelhaft ist.

*Zu II.8:* Von den Urhebern der Cluster-Entwicklung gibt es ein Buch [**MM**] über Statistische Mechanik, in dem dieser Aspekt ausführlich beschrieben ist. Lesbar dazu ist auch [**Lu4**].

*Zu III.:* Manche Bücher über Statistische Mechanik ignorieren die Existenz der Quantenmechanik fast völlig. Das kommt vermutlich daher, daß der Formalismus der Quantenmechanik gerade für Vielteilchen-Systeme nicht so allgemein zur Vorbildung zur Studenten gehört, daß man sich ein zusätzliches einführendes Kapitel schenken könnte. Dadurch entsteht der verkehrte Eindruck, die Quanten-Statistische Mechanik hätte der Klassischen nichts wesentliches hinzuzufügen. Es ist umgekehrt: die Klassische Statistische Mechanik hat für sich genommen viele schwerwiegende Probleme, die alle daher kommen, daß die klassische Näherung der Quanten-Statistischen Mechanik eben doch nicht gerechtfertigt war (siehe besonders II.5 und II.7).

*Zu III.1:* Was ein gutes Quantenmechanik-Buch ist, ist wiederum Gesachmacksache. Empfehlenswert für die Zwecke der Statistischen Mechanik sind Bücher, die nicht so tun als seien Dichtematrizen eine exotische Spezialität, z.B. [**Gra,Lu3**].

*Zu III.2:* Dies ist eine vereinfachte Darstellung von Ideen aus dem Artikel [**GFV**].

*Zu III.3:* Eigenschaften der mikroskopischen Entropie sind in [**Thi**] zusammengestellt.

*Zu III.5:* Die Berechnung der Eigenschwingungen von Gittern ist ein Standardproblem der Festkörperphysik. Ausführlichere Darstellungen in [**Bec,GK**]. Die Geometrie des Phasenraums (mathematischer Terminus: symplektische Geometrie) läßt sich für alle

quantenmechanischen Observablen unmittelbar nutzen, die höchstens quadratisch in den Impulsen sind. Es hat dann große Vorteile, sich nicht auf einen Satz von Koordinaten (bzw. Orts-und Impulsoperatoren) zu versteifen, sondern die Freiheit beliebiger affiner kanonischer Transformationen auch zu nutzen. Die entsprechenden Kapitel der Quantenmechanik [**Wer**] sind nicht so weit verbreitet, wie sie verdienen. Übrigens ergibt sich aus dieser "Phasenraum-Quantenmechanik" auch die richtige Normierung des klassischen Phasenraummaßes und eine Technik, quantenmechanische gegen klassische Zustandssummen nach oben und nach unten abzuschätzen (Berezin-Lieb-Ungleichungen).

*Zu III.6-10:* Die idealen Quantengase werden oft (z.B. [**Rei**]) auf die sogenannte Abzählstatistik reduziert und so letzten Endes als rein klassische Systeme behandelt. Es bleibt dann unklar, wie man Erwartungswerte von irgendwelchen Observablen berechnen soll, die nicht zufällig diagonal in Energiebasis sind. Der hier gewählte Zugang über quasifreie Gesamtheiten ist eine eigene Entwicklung, die vielleicht auch irgendwo anders steht.

*Zu III.9:* Die Formel (III.9.6) wurde 1910 von Lorentz aufgrund von Überlegungen der Statistischen Mechanik vermutet und im nächsten Jahr von Weyl bewiesen. Eine eher hemdsärmlige Ableitung ist in Satz XIII.78 von [**RS**]. Viel interessanter ist [**Kac**]. Hinweise zu neueren Arbeiten wieder in [**RS**].

*Zu III.10:* Dieser Abschnitt gehörte nicht zur Vorlesung. Er ist hier zur Abrundung eingefügt, um das Leitmotiv der Variationsprinzipien auch noch anhand der Quantengase auszuführen.

*Zu III.11:* Dieser Abschnitt basiert auf der Arbeit [**RW**].

# Literatur

Angegeben ist jeweils auch der `Kürzel`, unter dem ein Buch in der Bereichsbibliothek Naturwissenschaften der Uni Osnabrück zu finden ist.


**[AA]** `UCC Arn`
V. Arnold, A. Avez: "Ergodic problems of classical mechanics",
Benjamin, Amsterdam 1968

**[Bec]** `LB: UDG Bec`
R. Becker: "Theorie der Wärme",
Springer-Verlag, Berlin 1985
*Klassiker aus den fünfziger Jahren. Sehr lesbar*

**[Cal]** `UDG Cal`
H.B. Callen: "Thermodynamics and an introduction to thermostatistics",
John Wiley&Sons, New York 1985
*Geht konsequent aus von Postulaten über S als Funktion der übrigen extensiven Variablen.*

**[FR]** `LB: UDG Fal`
G. Falk, W. Ruppel: "Energie und Entropie",
Springer-Verlag, Berlin 1976
*Gute Begleitlektüre. Viele konkrete Beispiele.*

**[FJ]** `UAT Flü`
G. Falk, H. Jung: "Axiomatik der Thermodynamik",
In: S. Flügge (Hrsg.): Handbuch der Physik, Bd. III/2. Springer-Verlag, Berlin 1959

**[GK]** `UIN Gha`
A.K. Ghotak, L.S. Khotari: "An introduction to lattice dynamics",
Addison Wesley, London 1972

**[GFV]** `TBR Lec 1136`
V. Gorini, A. Frigerio, M. Verri: "Quantum Gibbs states and the zeroth law of thermodynamics",
In: L. Accardi, W. v. Waldenfels (Hrsg.): "Quantum Probability and Applications", Lecture Notes in Mathematics 1136, Springer Verlag, Heidelberg 1985

**[Gra]** `LB: UHH Gra`
G. Grawert: "Quantenmechanik",
Akad. Verlagsanstalt, Wiesbaden 1977

**[Gre]** LB: UBE Grei
W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker: "Thermodynamik und Statistische Mechanik", Theoretische Physik, Band 9, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt, 1987
*Sehr übersichtlich gestaltet und in verdaubare Portionen aufgeteilt. Leider stellenweise nicht sehr sorgfältig.*

**[Hua]** UDX Hua
K. Huang: "Statistische Mechanik",
3 Bände bei B.I. Verlag, Mannheim, 1964

**[Isr]** UDX Isr
R.B. Israel: "Convexity in the theory of lattice gases",
Princeton University Press, Princeton 1979

**[Kac]** TKA Kac
M. Kac: "Can you hear the shape of a drum?",
S. 474ff. in: Probability, number theory, and statistical physics: selected papers. MIT Press, Cambridge 1979

**[Ku1]** UDG Kub
R. Kubo: "Thermodynamics",
North-Holland, Amsterdam 1968
*Text nur kurze Zusammenfassung. Viele gelöste Aufgaben.*

**[Ku2]** UDX Kub
R. Kubo: "Statistical Mechanics",
North-Holland, Amsterdam 1965

**[LL]** UBE Lan
L.D. Landau, E.M. Lifshitz: "Statistical Physics, Part 1",
Volume 5 of: Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, Oxford 1980
*Einer der Klassiker der Theoretischen Physik. Sehr kondensiert, setzt stellenweise die Genialität Landaus voraus.*

**[Lu3]** LB: UBE Lud
G. Ludwig: "Einführung in die Grundlagen der theoretischen Physik, Bd. III: Quantenmechanik",
Vieweg, Braunschweig, 1976

**[Lu4]** LB: UBE Lud
G. Ludwig: "Einführung in die Grundlagen der theoretischen Physik, Bd. IV: Makrosysteme, Physik und Mensch",
Vieweg, Braunschweig, 1979
*Sehr gut was die Einordnung von Thermodynamik und Statistische Mechanik in den Aufbau der Physik angeht. Etwas unübersichtlich. Eher geeignet für einen zweiten Durchgang.*

**[MM]** UDX May
J.E. Mayer, M. Goeppert-Mayer: "Statistical Mechanics",
John Wiley&Sons, New York 1977

**[Owe]** UDG Owe
D.R. Owen: "A first course in the mathematical foundations of thermodynamics",
Springer-Verlag, New York 1984

**[Pat]** UDX Pat
R. Pathria: "Statistical Mechanics",
Pergamon Press, Oxford 1977

**[RW]** G.A. Raggio und R.F. Werner: Quantum statistical mechanics of general mean field systems, *Helvet.Phys.Acta.* **62**, 980-1003 (1989)

**[RS]** TLO Ree
M. Reed, B. Simon: "Methods of modern mathematical physics IV: Analysis of Operators",
Academic Press, New York 1978

**[Rei]** UDX Rei
F. Reif: "Fundamentals of statistical physics",
McGraw-Hill, New York 1965
*Übersichtlich geschrieben, aber ohne Erwähnung der Besonderheiten der Quanten-Statistischen Mechanik.*

**[Roc]** TLH Roc
R.T. Rockafellar: "Convex analysis",
Princeton University Press, Princeton 1972

**[Rue]** UDX Rue
D. Ruelle: "Statistical mechanics: rigorous results",
Benjamin, Amsterdam 1969
*Das erste Buch zur Statistischen Mechanik aus dem Blickwinkel der mathematischen Physik*

[**Som**] LB: UBE Som
A. Sommerfeld: "Thermodynamik und Statistik",
Vorlesungen über Theoretische Physik, Band 5, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt 1977
*Stellenweise etwas altmodisch, aber immer noch gut. Quantengase nur mit Abzählmethode*

[**SR**] UDG Stu
H.Stumpf, A. Rieckers: "Thermodynamik, Band1 ",
Vieweg, Braunschweig 1976
*Sehr empfehlenswert für die Diskussion von thermodynamischer Stabilität*

[**Thi**] TLM Thi
W. Thirring: "Quantenmechanik großer Systeme",
Springer-Verlag, Wien 1980
*Sehr knappe Darstellung der mathematischen Resultate zur Quanten-Statistischen Mechanik. Eher ein roter Faden zum Selbststudium der Statistischen Mechanik für mathematische Physiker als ein Lehrbuch.*

[**Wer**] R.F. Werner: Quantum harmonic analysis on phase space, *J.Math.Phys.* **25** , 1404-1411 (1984)

[**Wes**] TLO Wes
C. Westenholz: "Differential forms in mathematical physics",
North-Holland, Amsterdam 1981

[**Wig**] UDX Isr
A.S. Wightman: "Convexity and the notion of equilibrium state in thermodynamics and statistical mechanics",
Einführung zu [**Isr**]
*Gute Erläuterung zur konvexen Geometrie der thermodynamischen Potentialflächen, besonders in der Nähe von Phasenübergängen.*