STATISTISCHE MECHANIK

Vorlesung

SS 1982

SS 1985

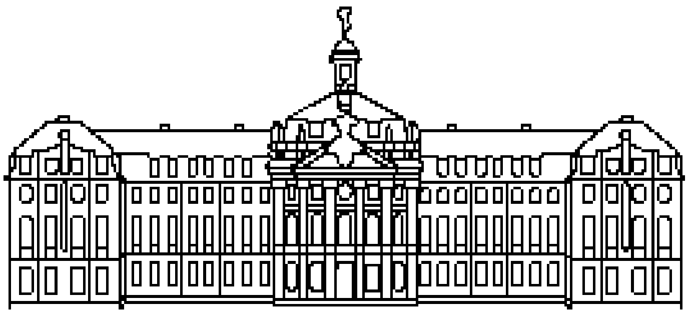
SS 1991

SS 1995

SS 1998

M. STINGL

Institut für Theoretische Physik



Westfälische Wilhelms-Universität Münster

LaTeX-Edition von
Daniel Ebbeler

Literaturhinweise zur Vorlesung

„Statistische Mechanik“ (M. Stingl)

Die Vorlesung folgt im wesentlichen der Darstellung von [6], in Kap. 4 derjenigen von [5] und in Kap. 9 teilweise derjenigen von [4].

**Lehrbücher der Statistischen Mechanik,
teilweise unter Einschluß der Thermodynamik:**

[1] H. Römer/Th. Filk, Statistische Physik, Weinheim u. a. 1994, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-527-29228-4

[2] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik, Band 6: Statistische Mechanik, Ulmen 1994, Verlag Zimmermann-Neufang, ISBN 3-922410-26-X

[3] W. Brenig, Statistische Theorie der Wärme, 3. Auflage, Berlin u. a. 1992, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55723-7

[4] K. Huang, Statistical Mechanics, 2nd Edition, New York u. a. 1987, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-81518-7

[5] W. Weidlich, Thermodynamik und Statistische Mechanik, Wiesbaden 1976, Akadem. Verlagsgesellschaft, ISBN 3-400-00294-1

[6] R. Balian, Du microscopique au macroscopique - cours de physique statistique de l'École Polytechnique, Tomes 1 et 2, Paris 1982, Ellipses-Édition Marketing, ISBN 2-7298-9000-9 und -9001-7

[7] L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, Austin, Texas, 1980, University of Texas Press, ISBN 0-292-75051-X

[8] D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics, New York 1976, Harper Collins Publishers, ISBN 06-044366-0

[9] P. M. Morse, Thermal Physics, 2nd Edition, New York 1969, W. A. Benjamin Inc., ISBN 8053-7202-4

[10] L. D. Landau/E. M. Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 5: Statistische Physik Teil 1, 8. Auflage, Frankfurt 1991, Verlag Harri Deutsch, ISBN 3-8171-1330-7

Literatur zu speziellen oder über die Vorlesung hinausführenden Problemkreisen:

[11] D. Kondepudi and I. Prigogine, Modern Thermodynamics, New York u. a. 1998, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-97394-7

(Moderne Darstellung der phänomenologischen Thermodynamik)

[12] W. Brenig, Statistical Theory of Heat – Nonequilibrium Phenomena, Berlin u. a. 1989, Springer-Verlag, ISBN 3-540-51036-2

[13] G. Röpke, Statistische Mechanik für das Nichtgleichgewicht, Weinheim 1987, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-87664-138-1

(Behandeln das Gebiet der Nichtgleichgewichtsprozesse)

[14] J. M. Yeomans, Statistical Mechanics of Phase Transitions, Oxford 1992, Oxford University Press, ISBN 0-19-851729-7

[15] W. Gebhard und U. Krey, Phasenübergänge und kritische Phänomene, Braunschweig 1980, Friedr. Vieweg Verlag, ISBN 3-528-08422-7

(Behandeln das Gebiet der Phasenübergänge)

[16] E. M. Lifschitz/L. P. Pitajewski, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 9: Statistische Physik Teil 2, 4. Auflage, Frankfurt 1992, Verlag Harri Deutsch, ISBN 3-8171-1334-X

(Behandelt die moderne Quantentheorie der Vielteilchensysteme)

[17] M. Le Bellac, Quantum and Statistical Field Theory, Oxford 1991, Oxford University Press 0-19-853929-0

(Behandelt das moderne Grenzgebiet zwischen Statistischer Mechanik und Quantenfeldtheorie)

Inhaltsverzeichnis

I. Grundbegriffe der Statistischen Mechanik

1. Beschreibung gemischter Gesamtheiten

1.1 Programm der Statistischen Mechanik. Die Statistische Mechanik versucht die Eigenschaften makroskopischer Systeme, die eine sehr große Anzahl ($f \approx 10^{23}$) von Freiheitsgraden aufweisen, aus den Bewegungsgesetzen ihrer mikroskopischen Konstituenten zu verstehen und zu berechnen – also aus der Quantenmechanik und in gewissen Grenzfällen auch der klassischen Mechanik. Sie führt damit auch zu einer Begründung und einem tieferen Verständnis der zunächst auf rein empirischen „Hauptsätzen" aufgebauten phänomenologischen Thermodynamik. Dabei zeigt sich bemerkenswerterweise, daß nicht einfach nur die zum Verständnis kleiner Systeme – Kerne, Atome, Moleküle – entwickelten Methoden mit großerem Aufwand und mehr Variablen erneut praktiziert werden können, sondern daß *qualitativ neue, erst bei sehr vielen Freiheitsgraden bedeutsame Begriffsbildungen* notwendig werden, wie Temperatur oder Entropie, und daß neuartige physikalische Phänomene auftreten, die in der Lösungsmannigfaltigkeit der mikroskopischen Bewegungsgleichungen zwar im Prinzip enthalten sind, aber erst bei sehr vielen Freiheitsgraden sich klar herausbilden. Dazu gehört der praktisch irreversible Charakter makroskopischer Prozesse trotz zeitumkehrbarer mikroskopischer Bewegungsgleichungen, aber auch das Phänomen des Aufbaus und Zerfalls (in Abhängigkeit von äußeren Parametern) von *makroskopischen oder kollektiven Superstrukturen* – mittleren Feldern, Kondensaten, Nah- und Fernordnungen, Kollektivanregungen – mit einer aus dem Wechselspiel der vielen mikroskopischen Freiheitsgrade und in Rückwirkung auf sie „selbstkonsistent" sich herausbildenden, selbst aber relativ einfachen Dynamik. In diesem Punkte dürfte die Statistische Mechanik ein Paradigma für alle Wissenschaften von hochkomplexen Systemen darstellen.

– Die erste und offensichtliche Schwierigkeit bei der Behandlung von Systemen mit extrem großer Anzahl f von Freiheitsgraden liegt darin, daß es *völlig ausgeschlossen ist, ein solches System jemals „vollständig zu präparieren"*, d. h. zu einem Anfangszeitpunkt t_0 den Status aller f Freiheitsgrade vollständig festzulegen – dazu wäre bei klassisch-mechanischen Systemen die gleichzeitige Messung von $2\,f$, bei quantenmechanischen Systemen immerhin noch von f Meßgrößen notwendig. Von der grundsätzlichen Schwierigkeit, daß bei Meßgrößen mit kontinuierlichem Wertevorrat die Messung ohnehin nur im Sinne der Festlegung auf ein Intervall der Meßwerteskala möglich ist, können wir dabei absehen; sie läßt sich zumeist dadurch umgehen (allerdings nur auf dem quantenmechanischen Niveau!), daß man das Spektrum künstlich zu einem diskreten, wenn auch noch immer sehr dicht liegenden (quasikontinuierlichen) macht. Praktisch kann jeweils nur eine sehr kleine Anzahl „makroskopischer" Meßgrößen – wie Volumen, Temperatur, Substanzmenge (Teilchenzahl), Magnetisierung usw. – durch Messung festgelegt werden, *und nur die Entwicklung dieser relativ wenigen Größen ist auch physikalisch von Interesse*. Über den Status der vielen nicht gemessenen Freiheitsgrade kann man nur Wahrscheinlichkeitsaussagen machen; man wird dabei bestrebt sein, diese mit „minimaler Voreingenommenheit“ zu formulieren, d. h. so, daß man sich keine Information über das System vortäuscht, die man nicht besitzt. Im Gegensatz zum vollständig präparierten („reinen“) Systemzustand werden derart unvollständig präparierte Zustände als *gemischte Zustände* bezeichnet. Die Statistische Mechanik hat es von der Natur der Sache her ausschließlich mit hochgradig gemischten Zuständen zu tun. Sie beschreibt diese in der Regel im Bilde der sog. *statistischen Gesamtheit* oder des *Ensembles*: statt des jeweils betrachteten physikalischen Systems – sei es ein Festkörper, eine Flüssigkeit, eine Gas- oder Plasmamasse oder eine Kombination aus diesen - betrachtet man eine sehr große Zahl von gedachten Kopien des Systems, deren jede sich in einem gewissen reinen Zustand befindet; die Häufigkeit, mit der ein bestimmter reiner Zustand in der Gesamtheit vertreten ist, entspricht dann der für das System festgestellten Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen des diesen reinen Zustand charakterisierenden Meßwertesatzes. – Wir rekapitulieren nun zunächst, wie derartige *gemischte Gesamtheiten* im Rahmen der Quantenmechanik und der klassischen Physik zu beschreiben sind.

1.2 Quantenmechanik: der Statistische Operator. In der Quantenmechanik wird ein reiner, vollständig präparierter Zustand $|\Psi\rangle$ bekanntlich beschrieben als gemeinsamer Eigenvektor eines maximalen Satzes vertauschbarer Observabler $A_1,\, A_2,\, \dots A_f$,

$$|\Psi\rangle \;=\; |\alpha_1,\, \alpha_2 \dots \alpha_f\,\rangle \;=\; |\alpha\rangle \tag{1.1}$$

oder als eine wohldefinierte Linearkombination derartiger Eigenvektoren. Dabei ist α_i jeweils der reelle Eigenwert des der i-ten Meßgröße zugeordneten selbstadjungierten Operators A_i. Wenn wir $|\Psi\rangle$ als normiert voraussetzen,

$$\langle \Psi \,|\, \Psi \rangle \;=\; 1 \;, \tag{1.2}$$

(wozu die Diskretisierung evtl. vorhandener kontinuierlicher α_i Voraussetzung ist, sonst ist $|\Psi\rangle$ bekanntlich ein „uneigentlicher“, nichtnormierbarer Zustand), können wir des Resultat jeder Messung an $|\Psi\rangle$ in Form eines *quantenmechanischen Erwartungswertes*

$$\langle F \rangle_\Psi \;=\; \langle \Psi \,|\, F \,|\, \Psi \rangle \tag{1.3}$$

für einen geeigneten selbstadjungierten Operator F ausdrücken. Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit dafür, bei einer Messung einer Observablen B an $|\Psi\rangle$ den Eigenwert b_n dieser Größe zu finden, durch

$$\langle \Psi \,|\, \Pi_{b_n} \,|\, \Psi \rangle \tag{1.4}$$

gegeben, wobei Π_{b_n} der Projektor auf den Eigenraum von B zum Eigenwert b_n ist (Meßaxiom).

In der Statistischen Mechanik werden die einzelnen Zustände $|\alpha\rangle$ eines vollständigen Orthonormalsystems wie in (1.1) als die möglichen *Mikrozustände* des Systems bezeichnet. Liegt nun vollständige Präparation, d. h. Festlegung auf einen einzigen Mikrozustand, *nicht* vor, wie es in der Statistischen Mechanik stets der Fall ist, so kann lediglich noch ein Satz von Wahrscheinlichkeiten p_α dafür angegeben werden, daß das System sich in den einzelnen reinen Zuständen befindet, oder in der Ensemblesprache eine *Häufigkeit p_α, mit der der Mikrozustand $|\alpha\rangle$ in der Gesamtheit angetroffen wird.* Natürlich muß

$$0 \leq p_\alpha \leq 1 \;\forall \alpha \quad ; \quad \sum_\alpha p_\alpha = 1 \tag{1.5}$$

sein. An Stelle des Meßresultats (1.3) werden wir dann den mit diesen Häufigkeiten gemischten Mittelwert

$$\langle F \rangle = \sum_\alpha p_\alpha \langle \alpha \,|\, F \,|\, \alpha \rangle \tag{1.6}$$

erwarten, dessen statistischer Charakter zweifacher Natur ist: einmal besitzt bereits jeder Einzelerwartungswert $\langle \alpha \,|\, F \,|\, \alpha \rangle$ die für die Quantenmechanik grundlegende statistische Interpretation, die ja schon für reine Zustände gilt; dazu kommt nun eine weitere statistische Mittelung mit den p_α, in der sich die unvollständige Präparation des Systems ausdrückt. Der Ausdruck (1.6) gibt nun in bekannter Weise Anlaß zur Definition des *statistischen Operators*

$$W = \sum_\alpha p_\alpha \Pi_\alpha = \sum_\alpha p_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| \;, \tag{1.7}$$

wobei für ein Orthonormalsystem $\langle \alpha' | \alpha \rangle = \delta_{\alpha' \alpha}$ der Operator

$$\Pi_\alpha = |\alpha\rangle\langle\alpha| \tag{1.8}$$

der Projektor auf dem von $|\alpha\rangle$ aufgespannten eindimensionalen Teilraum des Systemhilbertraumes ist. Dieser Operator charakterisiert nun im Gegensatz zu (1.1) die *gemischte Gesamtheit* (den unvollständig präparierten Zustand). Wir rekapitulieren seine Eigenschaften.

Als Linearkombination von Projektionsoperatoren mit rellen Koeffizienten ist W selbstadjungiert:

$$W^\dagger = W \;. \tag{1.9}$$

Die Gl. (1.7) stellt die Spektralzerlegung von W dar und zeigt, daß die $|\alpha\rangle$ die orthonormierten Eigenvektoren und die *Wahrscheinlichkeiten p_α die zugehörigen Eigenwerte von W* sind. Da letztere alle positiv oder allenfalls Null sind, ist *W ein positiv-semidefiniter Operator.* Die Bedingung (1.5) bedeutet

$$Tr\, W = 1 \tag{1.10}$$

(„Normierung“ des statistischen Operators), wobei $Tr\, A$ die Spur eines Operators, d. h. die Summe seiner Diagonalelemente in einer beliebigen [1)] Orthonormalbasis $|k\rangle$, bedeutet:

$$Tr\, A = \sum_k \langle k \,|\, A \,|\, k \rangle \;. \tag{1.11}$$

Die Definition von W, Gl. (1.7), ist so gewählt, daß der Erwartungswert (1.6) sich in der *manifest darstellungunsabhängigen Form*

$$\langle F \rangle = Tr\,(W\, F) = Tr\,(F\, W) \tag{1.12}$$

[1)]Zur Erinnerung: die Spur eines Operators, sofern sie existiert, ist eine *unitäre Invariante*, d. h. unverändert bei unitärem Wechsel der Basis, in welcher sie ausgewertet wird.

schreiben läßt; die beiden Formen sind gleichwertig, da die Spur eines Operatorproduktes invariant gegen zyklische Vertauschungen der Operatorfaktoren ist. Tatsächlich ist ja mit einer beliebigen Orthonormalbasis $\{|k\rangle\}$

$$Tr\,(W\,F) \;=\; \sum_k \langle k\,|\,W\,F\,|\,k\rangle \;=\; \sum_k \langle k\,|\,W\,\underbrace{\left(\sum_\alpha |\,\alpha\rangle\langle\alpha\,|\right)}_{\mathbb{1}}\,F\,|\,k\rangle$$

$$=\; \sum_\alpha p_\alpha\,\langle\alpha\,|\,F\,\underbrace{\left(\sum_k |\,k\rangle\langle k\,|\right)}_{\mathbb{1}}\,|\alpha\rangle \;=\; \sum_\alpha p_\alpha\,\langle\alpha\,|F\,|\,\alpha\rangle\ ,$$

wobei die Eigenwertbeziehung $W\,|\,\alpha\rangle \;=\; p_\alpha\,|\,\alpha\rangle$ und die Tatsache ausgenutzt wurde, daß die Basen $\{|\,\alpha\rangle\}$ und $\{|\,k\rangle\}$ je eine Zerlegung der Identität im Hilbertraum (Vollständigkeitsrelation) vermitteln. Es sei erinnert an den grundlegenden Unterschied zwischen den Gln. (1.12 / 1.6) und der Formel für den Mittelwert der Observablen F in einem reinen Zustand

$$|\,\Psi\rangle \;=\; \sum_\alpha c'_\alpha\,|\,\alpha\rangle \tag{1.13 a}$$

mit vollständig bekanntem komplexem Koeffizientensatz $\{c_\alpha\}$, der die Normierungsbedingung

$$\sum_\alpha |\,c_\alpha\,|^2 \;=\; 1 \tag{1.13 b}$$

erfüllt: hier gilt

$$\langle\Psi\,|\,F\,|\,\Psi\rangle \;=\; \sum_{\alpha'\,\alpha} c^*_{\alpha'}\,c_\alpha\,\langle\alpha'\,|\,F\,|\,\alpha\rangle\ , \tag{1.14}$$

d. h. es werden alle – nicht nur die diagonalen – Matrixelemente von F in der Basis $\{|\,\alpha\rangle\}$ mit komplexen Koeffizienten, deren *Phasenbeziehungen* für das Resultat wesentlich sind, aufaddiert („kohärente" Überlagerung), während in (1.6) eine Aufaddition nur der Diagonalelemente mit lauter positiven reellen Koeffizienten („inkohärente" Überlagerung) stattfindet.

Natürlich ist in der durch (1.7) vermittelten Beschreibung der *Spezialfall des reinen Zustandes* enthalten: z. B. wird für

$$p_{\alpha_0} \;=\; 1 \quad , \quad \text{alle anderen} \quad p_\alpha \;=\; 0 \tag{1.15 a}$$

der statistische Operator zu

$$W \;=\; \Pi_{\alpha_0} \;=\; |\,\alpha_0\rangle\langle\alpha_0\,|\ , \tag{1.15 b}$$

d. h. zum Projektor auf einen einzigen reinen Zustand. Wegen der Idempotenzeigenschaft von Projektoren, $\Pi^2 \;=\; \Pi$, läßt sich dieser Grenzfall in darstellungsunabhängiger Weise durch

$$W^2 \;=\; W \quad \text{(reiner Zustand)} \tag{1.16}$$

oder durch den Zahlenwert von

$$Tr\, W^2 \;=\; \sum_\alpha \langle \alpha \,|\, W^2 \,|\, \alpha \rangle \;=\; \sum_\alpha p_\alpha^2 \tag{1.17}$$

kennzeichnen: wegen $0 \,\le\, p_\alpha \,\le\, 1$ ist $p_\alpha\,(1 \,-\, p_\alpha) \,\ge\, 0 \;\; \forall \;\; \alpha$ und daher

$$\sum_\alpha p_\alpha^2 \;=\; \sum_\alpha [p_\alpha \,-\, p_\alpha\,(1 \,-\, p_\alpha)] \;=\; 1 \,-\, \sum_\alpha p_\alpha\,(1 \,-\, p_\alpha) \;\le\; 1 \;; \tag{1.18}$$

der Zahlenwert 1 wird offenbar nur erreicht, wenn jedes p_α entweder 0 oder 1 ist, was wegen der Normierung (1.5) auf den Fall (1.15 a) zurückführt. Die Beziehung

$$Tr\, W^2 \;=\; Tr\, W \;=\; 1 \quad \text{(reiner Zustand)} \tag{1.19}$$

ist die darstellungsunabhängige Charakterisierung des reinen Falles, also nicht nur für (1.15 b), sondern überhaupt für jeden *reinen Zustand*

$$W \;=\; |\Psi\rangle\langle\Psi| \qquad (\text{mit } \langle \Psi \,|\, \Psi \rangle \;=\; 1) \tag{1.20}$$

gültig.

Nicht immer ist die W definierende Meßinformation sogleich so formuliert, daß die Diagonalform (1.7) sofort angeschrieben werden kann. Oftmals legt sie zunächst nur die Matrixdarstellung von W in einer von der Eigenbasis $\{|\alpha\rangle\}$ verschiedenen Orthonormalbasis fest,

$$W \;=\; \sum_{k'\,k} |k'\rangle\, w_{k'\,k}\, \langle k| \;, \tag{1.21 a}$$

wobei die Matrix

$$w_{k'\,k} \;=\; \langle k' \,|\, W \,|\, k \rangle \tag{1.21 b}$$

als *Dichtematrix* der gemischten Gesamtheit in der Darstellung $\{|k\rangle\}$ bezeichnet wird. Durch Diagonalisierung dieser Matrix lassen sich die Eigenwerte p_α ermitteln. – Insbesondere geben in Verallgemeinerung von (1.4) die positiven Zahlen

$$\begin{aligned} \langle \Pi_k \rangle \;\;&=\;\; Tr\;(W\,\Pi_k) \;=\; Tr\;(W \,\cdot\, |k\rangle\langle k|) \\ &=\;\; \langle k \,|\, W \,|\, k \rangle \;=\; w_{k\,k} \qquad\qquad (\ge\; 0)\;, \end{aligned} \tag{1.22}$$

d. h. die Diagonalelemente der Dichtematrix, die *Besetzungswahrscheinlichkeiten* der Mikrozustände $|k\rangle$ im Ensemble W an.

Die *Zeitentwicklung* reiner wie gemischter Zustände hatten wir in der Quantenmechanik in mehreren äquivalenten Bildern beschrieben. Wir werden überwiegend das Schrödinger-Bild benutzen, wo Observable wie A_i, B, F ... – bis auf eventuell von außen aufgeprägte, „explizite“ Zeitabhängigkeiten – als zeitlich konstant behandelt werden und die Zeitveränderlichkeit des Systems in seinem Zustand lokalisiert wird, also $W = W(t)$. Diese zeitliche Änderung ist in differentieller Form durch die *von Neumannsche Bewegungsgleichung* des Statistischen Operators

$$i\hbar \frac{\partial W}{\partial t} = [H\,,W(t)] = H\,W(t) - W(t)\,H \tag{1.23}$$

oder in integraler Form durch deren formale Lösung

$$W(t) = U(t,\,t_0)\,W(t_0)\,U^\dagger(t,\,t_0) \tag{1.24}$$

bestimmt, wobei U der *Evolutions- oder Zeitentwicklungsoperator* ist, der unitär sein muß,

$$U^\dagger U = U\,U^\dagger = 1\!\!1 \quad \forall\,(t,\,t_0)\;, \tag{1.25}$$

um die Gesamtwahrscheinlichkeit, d. h. die Normierung von W, zu erhalten:

$$\begin{aligned} Tr\,W(t) &= Tr\,[U\,W(t_0)\,U^\dagger] = Tr\,[\underbrace{U^\dagger U}_{1\!\!1}\,W(t_0)] \\ &= Tr\,W(t_0) = 1\;. \end{aligned} \tag{1.26}$$

Dabei ist $U(t,\,t_0)$ durch Lösung der dynamischen Grundgleichung

$$U(t,\,t_0) = 1\!\!1 - \frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,H(t')\,U(t',\,t_0) \tag{1.27}$$

zu bestimmen, die die Anfangsbedingung $U(t_0,\,t_0) = 1\!\!1$ enthält und sich für nicht explizit zeitabhängiges H formal durch

$$U(t,\,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\,H} \qquad\qquad (\partial H\,/\,\partial t = 0) \tag{1.28}$$

integrieren läßt. Wegen $H^\dagger = H$ ist hier die Unitarität von U manifest. Der *Hamiltonoperator* H, der Operator der Gesamtenergie des Systems, ist also erzeugender Operator (Generator) der Zeitentwicklung des Systems. In der mit Gl. (1.7) kombinierten Form

$$W(t) = \sum_\alpha p_\alpha\,[U(t,\,t_0)\,|\alpha\rangle][\langle\alpha|\,U^\dagger(t,\,t_0)] \tag{1.29}$$

besagt Gl. (1.24), daß die nur der Eigendynamik des Systems (dem Hamiltonoperator H) überlassene, also nicht durch Meßakte unterbrochene Zeitentwicklung einer gemischten Gesamtheit so erfolgt, daß *die zum Anfangszeitpunkt t_0 festgestellten Wahrscheinlichkeiten bzw. Häufigkeiten p_α unverändert bleiben* und nur die Mikrozustände, auf deren Häufigkeit sich die p_α beziehen, sich gemäß $|\alpha\rangle \longrightarrow U\,|\alpha\rangle$ entwickeln.

Im Falle von Gl. (1.28), den wir überwiegend betrachten werden, läßt sich die beim Entwickeln der Exponentialfunktionen in

$$W(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\,H}\;W(t_0)\,e^{+\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\,H} \tag{1.30 a}$$

entstehende Doppelreihe bekanntlich nach der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

$$W(t) = W(t_0) - \frac{i}{\hbar}(t - t_0 [H, W(t_0)] + \frac{1}{2!}\left(-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\right)^2 [H, [H, W(t_0)]] + \ldots\ldots \tag{1.30 b}$$

zusammenfassen. Die dabei auftretenden wiederholten Kommutatoren legen es nahe, im Raum der linearen Operatoren A („Liouville-Raum“) des Systems die Abbildung

$$\mathcal{L}: \quad A \quad \longrightarrow \quad \mathcal{L}A = [H, A] \tag{1.31}$$

zu definieren. Derartige Vorschriften bilden nicht mehr Vektoren, sondern Operatoren aufeinander ab und werden daher auch als Superoperatoren bezeichnet; insbesondere heißt (1.31) der *Liouville-(Super-)Operator des Systems.* Mit ihm kann man die von-Neumann-Gl. (1.23) kurz als

$$i\hbar\, \partial W / \partial t = \mathcal{L}\, W(t) \tag{1.32}$$

und ihr Integral (1.30) für zeitunabhängiges H als

$$W(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\mathcal{L}}\, W(t_0) \tag{1.33}$$

schreiben. Ist $\{|k\rangle\}$ das vollständige Orthonormalsystem der Eigenvektoren von H,

$$H\,|k\rangle = E_k\,|k\rangle \quad , \quad \langle k'\,|\,k\rangle = \delta_{k'k} \, ,$$

$$H = \sum_k E_k\, \Pi_k = \sum_k E_k\, |k\rangle\langle k| \, , \tag{1.34}$$

dann läßt sich in dieser Basis die Darstellung

$$\begin{aligned} \mathcal{L}A &= [H, A] = \sum_k E_k\, [\,|k\rangle\langle k|\,, A\,] \\ &= \sum_{k'\,k} \Big[(E_{k'} - E_k)\langle k'\,|\,A\,|\,k\rangle\Big]\, |k'\rangle\langle k| \end{aligned} \tag{1.35}$$

anschreiben, die $\mathcal{L}A$ als Entwicklung nach den sog. Dyaden $|k'\rangle\langle k|$ darstellt. Definieren wir daher „Superprojektoren“ $\mathcal{P}_{ij}$ durch ihre Wirkung auf alle derartigen Dyaden gemäß

$$\mathcal{P}_{ij}\, (|k\rangle\langle l|) = \delta_{ik}\, \delta_{jl}\, |i\rangle\langle j| \, , \tag{1.36}$$

was die Projektoreigenschaft

$$\mathcal{P}_{pq}\, \mathcal{P}_{rs} = \delta_{pr}\, \delta_{qs}\, \mathcal{P}_{rs} \tag{1.37}$$

impliziert, so können wir für den Liouville-Super-Operator $\mathcal{L}$ eine formale Spektraldarstellung

$$\mathcal{L} = \sum_{kl} (E_k - E_l)\, \mathcal{P}_{kl} \tag{1.38}$$

angeben; damit wird der in (1.33) auftretende Zeitentwicklungs-Superoperator zu

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{L}} = \sum_{k\,l} e^{-i\omega_{k\,l}(t-t_0)}\,\mathcal{P}_{k\,l}\ , \tag{1.39}$$

mit den „Übergangsfrequenzen“

$$\omega_{k\,l} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}\ . \tag{1.40}$$

Die *Zeitveränderlichkeit von Erwartungswerten* ist von besonderem Interesse, weil alle Meßwerte, wie schon betont, sich letztlich als Erwartungswerte (1.12) darstellen lassen. Hier gilt

$$\begin{aligned} \langle F\rangle_t &= Tr\,[W(t)\,F] = Tr\,\left[\left(e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\mathcal{L}}\,W(t_0)\right)\,F\right] \\ &= \sum_{k\,l} e^{-i\omega_{k\,l}(t-t_0)}\,Tr\,\{[\mathcal{P}_{k\,l}\,W(t_0)]\cdot F\} \end{aligned} \tag{1.41}$$

Nun ist aber nach der Definition (1.36) und der zu (1.21) analogen Matrixdarstellung von A in der $|k\rangle$-Basis

$$\mathcal{P}_{k\,l}\,A = \langle k\,|\,A\,|\,l\rangle\cdot(|k\rangle\langle l|) \tag{1.42}$$

und damit

$$\langle F\rangle_t = \sum_{k\,l} w_{k\,l}(t_0)\,\langle l\,|\,F\,|\,k\rangle\,e^{-i\omega_{k\,l}(t-t_0)}\ . \tag{1.43}$$

Beachte, daß die hier eingehende Kombination von Anfangsdichtematrix $w_{k\,l}(t_0)$ und Matrixelementen der Observablen sich nicht auf $\langle F\rangle_{t_0}$ zurückführen läßt. Dies ist zu erwarten, da $\langle F\rangle_{t_0}$ die zur Vorhersage der Zeitentwicklung notwendige volle Information in $W(t_0)$ nicht enthält.

Besitzt der Anfangszustand einer Gesamtheit die Eigenschaft

$$[H,\,W(t_0)] = \mathcal{L}\,W(t_0) = 0\ , \tag{1.44}$$

dann bleibt nach (1.30) der Zustand immer derselbe,

$$W(t) = W(t_0)\ \ \forall\,t \quad \text{oder} \quad \partial W/\partial t = 0\ ; \tag{1.45}$$

es liegt ein *stationärer Zustand* vor. Stationäre Zustände sind insbesondere als „Zustände thermodynamischen Gleichgewichts“, in denen sich – zumindest bezüglich der makroskopisch kontrollierten oder kontrollierbaren Meßgrößen – zeitlich „nichts mehr ändert“, für die Statistische Mechanik von besonderem Interesse. Für das Erfülltsein von (1.44) ist offenbar hinreichend, daß $W(t_0)$ eine Operatorfunktion allein von H ist,

$$W(t_0) = f(H) \quad \Rightarrow \quad \partial W/\partial t = 0\ . \tag{1.46}$$

Eine schwächere hinreichende Voraussetzung ist, daß $W(t_0)$ nur Funktion von H und von gewissen *Konstanten der Bewegung* sei, also von Observablen Q_i, deren Operatoren

$$[\,H,\,Q_i\,] = 0 \tag{1.47}$$

erfüllen:

$$W(t_0) = f(H, Q_1, Q_2, \dots) = W(t) \,. \tag{1.48}$$

Die in Kapitel 3 betrachteten „Gleichgewichtsgesamtheiten“ werden durchweg diese Struktur aufweisen. Man muß sich jedoch schon hier klarmachen, daß die stets hochgradig unvollständige Präparation, die bei makroskopischen Systemen bestenfalls erreichbar ist, *in der Regel auch die Struktur (1.48) von* $W(t_0)$ *nicht exakt sicherstellt*, sondern nur bis auf „Defektterme“ δW, die mit H nicht kommutieren und sich darin äußern, daß die Erwartungswerte $\langle F \rangle_t$, Gl. (1.43), nicht wie für (1.48) zeitlich streng konstant sind, sondern kleine, auf makroskopischer Ebene vernachlässigbare Fluktuationen um ihre Mittelwerte herum ausführen.

Zum letzteren Punkt gibt die Struktur von Gl. (1.43) gewisse Hinweise. Das Energiespektrum E_k und damit die Übergangsfrequenzen $\omega_{k\,l}$ sind nach unseren Voraussetzungen diskret, liegen aber für reale Systeme extrem dicht. Wir wollen der Einfachheit halber uns vorstellen, daß alle $\omega_{k\,l}$ ganzzahlige Vielfache $N_{k\,l} \cdot \omega_0$ einer hinreichend kleinen Grundfrequenz ω_0 („kommensurable“ Frequenzen) seien; wegen der extrem großen Zahl und hohen Dichte dieser Frequenzen ist klar, daß dieses ω_0 sehr klein sein muß. Dann ist der Erwartungswert (1.43) genau genommen eine *periodische Funktion von t*, wenn auch ihr Periodizitätsintervall $T_0 = 2\pi / \omega_0$, die sog. *Wiederkehrzeit*, sehr groß ist. (In Wirklichkeit werden die weitaus meisten $\omega_{k\,l}$ sich irrational zueinander verhalten; man erhält dann aber in der Regel immer noch eine sog. fastperiodische Funktion, die nach hinreichend langer Zeit jeden einmal angenommenen Wert zwar nicht exakt, aber doch mit beliebig kleinem Fehler reproduziert). Man kann abschätzen (vgl. etwa [5], p. 124/125), daß T_0 etwa exponentiell mit der Zahl f der Freiheitsgrade ansteigt, so daß bei realen makroskopischen Systemen T_0 rasch in Größenordnungen kommt, die das Alter unseres Kosmos weit übertreffen. Über alle physikalisch sinnvollen Zeiträume hinweg merkt man dann $\langle F \rangle_t$ seinen periodischen Charakter nicht an. – Andererseits sieht man an Modellen, daß in der Regel nach einer wesentlich kürzeren, durchaus beobachtbaren Zeit τ_R, der sog. *Relaxationszeit*, durch destruktive Interferenz der vielen verschiedenfrequenten Terme in (1.43) ein nahezu stationärer Wert $\overline{\langle F \rangle}$ sich einstellt, um den herum für alle $t \lesssim T_0$ nur noch sehr kleine Fluktuationen stattfinden. Bereits ein extrem schematisiertes mathematisches Beispiel wie die endliche Cosinus-Fouriersumme

$$\Phi_N(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \cos\left(\frac{n}{N} \cdot \frac{t}{\tau}\right) \tag{1.49}$$

zeigt diese qualitativen Züge (vgl. Übungsaufgaben). Obwohl wir sie hier nur andeuten, geben sie bereits eine Vorstellung davon, welche besonderen Auswirkungen eine sehr große Zahl von Freiheitsgraden haben kann. (Auf den Relaxationsvorgang wird Kap. 4 zurückkommen).

1.3 Statistischer Operator eines Teilsystems. Das betrachtete physikalische System zerfalle in zwei Teilsysteme 1 und 2, die nicht notwendig räumlich getrennt sein müssen, sondern auch z. B. zwei verschiedene Sorten von Freiheitsgraden desselben Systems darstellen können, etwa die Translations- und die inneren Anregungsfreiheitsgrade der Moleküle in ein und derselben Gasmasse. Der Hilbertraum ist dann das tensorielle Produkt

$$\mathcal{H} \;=\; \mathcal{H}^{(1)} \,\otimes\, \mathcal{H}^{(2)} \;. \tag{1.50}$$

Sind $\{|k_1\rangle\}$ bzw. $\{|m_2\rangle\}$ Orthonormalbasen in $\mathcal{H}^{(1)}$ bzw. $\mathcal{H}^{(2)}$, dann bilden die *Produktzustände*

$$|k_1\, m_2\rangle \;=\; |k_1\rangle \otimes \;|m_2\rangle \tag{1.51}$$

in bekannter Weise eine Orthonormalbasis in $\mathcal{H}$. Lineare Operatoren, insbesondere Observable in $\mathcal{H}$ können in dieser Basis gemäß

$$\begin{aligned} A \;&=\; \sum_{k_1\, l_1} \; \sum_{m_2\, n_2} \langle k_1\, m_2 \,|\, A \,|\, l_1\, n_2\rangle \;\; * \\ &\qquad * \;\left(|k_1\rangle\langle l_1|\right) \,\otimes\, \left(|m_2\rangle\langle n_2|\right) \end{aligned} \tag{1.52}$$

dargestellt werden, insbesondere auch der statistische Operator W, der (zu einem festen Zeitpunkt t_0) unsere Gesamtheit beschreibt.

Oft interessiert nun die Berechnung von *Meßwerten bzw. Mittelwerten, die sich nur auf das System 1 beziehen*. Die zugehörigen Observablen $A^{(1)}$ wirken nur in $\mathcal{H}^{(1)}$, d. h. auf die Freiheitsgrade des 1. Systems, in nichttrivialer Weise, in $\mathcal{H}^{(2)}$ dagegen wie die Identität $\mathbb{1}^{(2)}$:

$$A \;=\; A^{(1)} \,\otimes\, \mathbb{1}^{(2)} \;. \tag{1.53}$$

Der Erwartungswert einer solchen Größe läßt sich offenbar schreiben als

$$\begin{aligned} \langle A\rangle \;&=\; Tr\,(W\,A) \;=\; \sum_{k_1\, m_2} \langle k_1\, m_2 \,|\, W \,\cdot\, A^{(1)} \,\cdot\, \mathbb{1}^{(2)} \,|\, k_1\, m_2\rangle \\ &=\; \sum_{k_1\, l_1} \left(\sum_{m_2} \langle k_1\, m_2 \,|\, W \,|\, l_1\, m_2\rangle \right) \langle l_1 \,|\, A^{(1)} \,|\, k_1\rangle \\ &=\; \sum_{k_1} \langle k_1| \left\{ \sum_{m_2} \langle\, m_2 \,|\, W \,|\, m_2\rangle \right\} \,\cdot\, A^{(1)} \,|\, k_1\rangle \;, \end{aligned} \tag{1.54}$$

wobei die Größe in geschweiften Klammern bezüglich $\mathcal{H}^{(2)}$ ein Mittelwert, bezüglich $\mathcal{H}^{(1)}$ aber noch ein Operator ist. Darstellungsunabhängig können wir dies als

$$\langle A\rangle \;=\; \langle A^{(1)} \,\otimes\, \mathbb{1}^{(2)}\rangle \;=\; Tr_1 \left(W^{(1)} \,\cdot\, A^{(1)}\right) \tag{1.55}$$

mit dem sog. *verkürzten oder reduzierten statistischen Operator für das Teilsystem 1*,

$$W^{(1)} \;=\; Tr_2\, W \;, \tag{1.56}$$

schreiben, wobei Tr_i eine Spurbildung nur in $\mathcal{H}^{(i)}$ bedeutet. Aus $W^{(1)}$ ist offenbar die Information bezüglich der Häufigkeitsverteilung der $\mathcal{H}^{(2)}$ -Mikrozustände „weggemittelt“ worden; nur diese reduzierte Information wird benötigt, um nur auf System 1 bezogene Meßgrößen auszurechnen.

Als *Beispiel* betrachten wir ein System von zwei Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen mit der Produktbasis

$$|m_1,\, m_2\rangle \;=\; |\frac{1}{2},\, m_1\rangle \,\otimes\, |\frac{1}{2},\, m_2\rangle \qquad \left(m_{1,2} \;=\; \pm\frac{1}{2}\right) \;. \tag{1.57}$$

Statt $\pm\frac{1}{2}$ schreiben wir kurz $\pm$. Das System befinde sich in einem *reinen Zustand*, und zwar im Eigenzustand des Gesamtspins mit $S \;=\; 0$ (Singulett-Zustand):

$$|\Psi\rangle \;=\; \frac{1}{\sqrt{2}}\,(|+,\,-\rangle \;-\; |-,\,+\rangle) \tag{1.58}$$

Nach (1.20) oder (1.15 b) ist dann der statistische Operator

$$W \;=\; \frac{1}{2}\,(|\,+\,-\rangle \,-\, |\,-\,+\rangle)(\langle\,+\,-\,| \,-\, \langle\,-\,+\,|) \;. \tag{1.59}$$

Der zugehörige reduzierte statistische Operator für den Spin Nr. 1 ist nach Gl. (1.56)

$$\begin{aligned} W^{(1)} \;&=\; Tr_2\, W \;=\; \sum_{m_2}\; {}_2\langle m_2\,|\,W\,|\,m_2\rangle_2 \\ &=\; \frac{1}{2}\,[\,|\,+\,\rangle\langle\,+\,|\;+\;|\,-\,\rangle\langle\,-\,|\,]^{(1)} \;. \end{aligned} \tag{1.60}$$

Das Beispiel illustriert zunächst den allgemeinen Sachverhalt, daß $W^{(1)}$ in $\mathcal{H}^{(1)}$ alle nötigen Eigenschaften eines statistischen Operators besitzt:

$$W^{(1)\,\dagger} \;=\; W^{(1)} \quad , \quad Tr_1\, W^{(1)} \;=\; 1 \;. \tag{1.61}$$

Vor allem aber zeigt es die bemerkenswerte Tatsache, daß *auch für einen reinen Zustand eines Gesamtsystems der Zustand eines Subsystems in der Regel ein gemischter ist* – der Zustand (1.60) hat

$$p^{(1)}_{+\frac{1}{2}} \;=\; p^{(1)}_{-\frac{1}{2}} \;=\; \frac{1}{2}\;, \tag{1.62}$$

d. h. Teilchen 1 ist im Gesamtzustand (1.58/59) „vollständig unpolarisiert“ (seine beiden möglichen Mikrozustände mit $m_1 \;=\; \pm\frac{1}{2}$ sind gleich wahrscheinlich). Natürlich würde man in diesem Beispiel für den reduzierten statistischen Operator des 2. Teilchens dasselbe Resultat – Gl. (1.60) mit $^{(2)}$ statt $^{(1)}$ – erhalten, und der Vergleich mit (1.59) zeigt dann sehr klar, daß *im allgemeinen*

$$W \;\neq\; W^{(1)} \,\otimes\, W^{(2)}\;, \tag{1.63}$$

d. h. der Gesamtzustand *nicht* gleich dem direkten Produkt der Zustände der Teilsysteme ist.

Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems hat die allgemeine Form

$$H \;=\; H^{(1)}\,\cdot\,\mathbb{1}^{(2)} \;+\; \mathbb{1}^{(1)}\,\cdot\,H^{(2)} \;+\; V^{(12)}\;, \tag{1.64}$$

wobei $H^{(i)}$ die Hamiltonoperatoren der isolierten Teilsysteme und $V^{(12)}$ einen Wechselwirkungsterm bezeichnet. Die *Bewegungsgleichung* (1.32) wird daher zu

$$i\hbar\ \partial W / \partial t = \left(\mathcal{L}^{(1)} + \mathcal{L}^{(2)} + \mathcal{L}^{(12)}\right) W(t)\ , \tag{1.65}$$

wobei die Bedeutung der 3 Terme offensichtlich ist. Interessiert man sich nur für die Zeitentwicklung im System 1, so kann man durch Spurbildung in $\mathcal{H}^{(2)}$ die Bewegungsgleichung

$$i\hbar\ \partial W^{(1)} / \partial t = \mathcal{L}^{(1)} W^{(1)}(t) + Tr_2\left(\mathcal{L}^{(12)} W(t)\right) \tag{1.66}$$

gewinnen, die aber *nicht mehr die Form einer von-Neumann-Gl. für* $W^{(1)}$ *allein* hat, weil der letzte Term noch immer den Gesamtzustand $W(t)$ enthält. Immerhin können wir sie benutzen, um die Änderung des Energieerwartungswertes von System 1 durch die Wechselwirkung (den energetischen „Kontakt") mit dem System 2 zu berechnen:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle H^{(1)}\rangle_t &= \frac{d}{dt} Tr_1\left[W^{(1)}(t)\cdot H^{(1)}\right] \\
&= \frac{1}{i\hbar} Tr_1\left\{\left[\mathcal{L}^{(1)} W^{(1)}(t)\right]\cdot H^{(1)} + \left[Tr_2\,\mathcal{L}^{(12)} W(t)\right]\cdot H^{(1)}\right\} \\
&= \frac{1}{i\hbar} Tr_1\left\{\left[H^{(1)}, W^{(1)}(t)\right]\cdot H^{(1)} + Tr_2\left[V^{(12)}, W(t)\right]\cdot H^{(1)}\right\}
\end{aligned}$$

Wegen der zyklischen Invarianz der Spuren ist aber

$$Tr_1\left\{\left[H^{(1)}, W^{(1)}\right]\cdot H^{(1)}\right\} = 0\ , \tag{1.67 a}$$

$$Tr_1\,Tr_2\left\{\left[V^{(12)}, W(t)\right]\cdot H^{(1)}\right\} =$$

$$= Tr\left\{W(t)\cdot\left[H^{(1)}, V^{(12)}\right]\right\} \tag{1.67 b}$$

und damit

$$\frac{d}{dt}\langle H^{(1)}\rangle_t = \frac{1}{i\hbar}\, Tr\left(W(t)\cdot\left[H^{(1)}, V^{(12)}\right]\right) \tag{1.68}$$

Die integrale Änderung über einen endlichen Zeitraum $t_0 \dots t$ stellt in thermodynamischer Sprache die *Wärmezufuhr an das System 1 durch die Kopplung mit dem System 2* dar:

$$Q^{(1)}(t, t_0) = \int_{t_0}^{t} dt'\, Tr_1\left(\frac{\partial W^{(1)}(t')}{\partial t'}\cdot H^{(1)}\right) \tag{1.69 a}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0^t}^{t} dt'\,\langle\left[H^{(1)}, V^{(12)}\right]\rangle_{t'}\ , \tag{1.69 b}$$

wobei in der letzteren Form der Mittelwert als Mittelwert über das *Gesamtsystem*, d. h. über den Gesamtzustand $W(t)$ auszuführen ist. – Unsere Interpretation dieser Größe rührt daher, daß $V^{(12)}$ die Summe aller *mikroskopischen* Wechselwirkungen zwischen den atomaren Bestandteilen der beiden Systeme enthält und die von ihm vermittelte Energieänderung des Teilsystems 1 in dessen mikroskopische Freiheitsgrade hineingeht. Ein derartiger *Energietransfer in die vielen makroskopisch nicht kontrollierbaren Einzelfreiheitsgrade* ist aber genau das, was wir in in der Thermodynamik als Wärmezufuhr bezeichnen.

1.4 Klassische Mechanik: die Phasenraumdichte. Diejenigen Freiheitsgrade eines Systems, die einen klassischen Limes besitzen, können unter geeigneten Voraussetzungen in klassischer Näherung behandelt werden [2]. Bei einem Molekülgas z. B. trifft dies bei nicht zu tiefen Temperaturen für die Translationsfreiheitsgrade der Moleküle zu, nicht aber für ihre inneren Schwingungen und ihre Rotationen. *(Spinfreiheitsgrade sind stets „nichtklassisch"*, da für Spinbetragsquantenzahl s der Eigenwert einer Spinkomponente maximal $\pm s\hbar$, also niemals $\gg \hbar$ ist).

In der klassischen Mechanik wird ein *reiner oder Mikrozustand* eines Systems von f Freiheitsgraden bekanntlich beschrieben durch Angabe der Werte der f generalisierten Koordinaten q_k und der f zugehörigen kanonisch konjugierten Impulse p_k zum jeweiligen Zeitpunkt:

$$\{q, p\} = \{q_1(t) \dots q_f(t)\ ,\ p_1(t) \dots p_f(t)\}\ . \tag{1.70}$$

Er entspricht also der Angabe eines Punktes in einem $2f$-dimensionalen Raum mit den Koordinaten $q_1 \dots p_f$, dem sog. *Phasenraum* des Systems. Die Zeitentwicklung eines solchen Mikrozustandes besteht im „Wandern" dieses Punktes durch den Phasenraum; sie geschieht gemäß den Hamiltonschen *kanonischen Bewegungsgleichungen*

$$\dot{q}_k = \partial H_{cl.} / \partial p_k\ , \tag{1.71 a}$$

$$\dot{p}_k = -\partial H_{cl.} / \partial q_k\ , \tag{1.71 b}$$

in denen $H_{cl.} = H_{cl.}(p, q)$ die klassische Hamiltonfunktion bezeichnet. Ebenso wie $H_{cl.}$ – das in der Regel die Bedeutung der Gesamtenergie hat – sind auch die sonstigen Meßgrößen A_i reelle Funktionen auf dem Phasenraum,

$$A_{cl.} = A_{cl.}(q_1 \dots q_f\ ,\ p_1 \dots p_f,\ t)\ . \tag{1.72}$$

Ein unvollständig präparierter Zustand – eine *gemischte Gesamtheit* - ist demgegenüber dadurch charakterisiert, daß für jedes Volumenelement $d^{2f}\mu(q, p)$ des Phasenraumes lediglich eine Wahrscheinlichkeit, insgesamt also eine Wahrscheinlichkeitsverteilung oder *„Phasenraumdichte"*

$$\rho_{cl.} = \rho_{cl.}(q_1 \dots p_f,\ t) \tag{1.73}$$

[2] Ein grobes Kriterium dafür ist, daß der Beitrag des betreffenden Freiheitsgrades zur Gesamtwirkungsfunktion des Systems $\int p_i\, dq_i$, groß gegen $\hbar$ sein muß.

angegeben werden kann derart, daß $\rho_{cl.}(q,\, p)\, d^{2f}\mu\,(q,\, p)$ die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, ein System der Gesamtheit zum Zeitpunkt t an diesem Ort zu finden. Da jedes System mit Sicherheit irgendwo im Phasenraum anzutreffen ist, muß die Gesamtwahrscheinlichkeit auf 1 normiert sein:

$$\int d^{2f}\mu\,(q,\, p)\;\cdot\;\rho_{cl.}(q,\, p) \;=\; 1 \qquad \text{für alle } \; t\;. \tag{1.74}$$

Den *Mittelwert einer Meßgröße* (1.72) über das durch $\rho_{cl.}$ charakterisierte Ensemble wird man dann nach der Vorschrift

$$\langle A_{cl} \rangle_t \;=\; \int d^{2f}\,\mu\,(q,\, p)\;\rho_{cl.}(q,\, p,\, t)\;A_{cl}\,(q,\, p,\, t) \tag{1.75}$$

berechnen, die das klassische Gegenstück zu (1.12) darstellt.

Das *Volumenelement* $d^{2f}\mu$ *im Phasenraum* hängt im Detail natürlich von der Wahl der generalisierten Koordinaten $\{q_k\}$ ab. Man würde aber jedenfalls erwarten, daß es für den einfachsten Fall eines Systems von N Massenpunkten mit cartesischen Koordinaten und Impulsen, also

$$\{q,\, p\} \;\longrightarrow\; \{\, \vec{x}_i\,,\, \vec{p}_i \mid i \;=\; 1\ldots N\,\}\;, \qquad 2f \;=\; 6N \tag{1.76}$$

sich einfach als das Produkt der Volumenelemente $d^3\,x_i\,d^3\,p_i$ für alle N Teilchen ergibt. Es ist eine höchst merkwürdige Tatsache, die wir schon an dieser Stelle betonen, daß dies nur für unterscheidbare Teilchen zutrifft:

$$d^{2f}\mu\,(q,\, p) \;\longrightarrow\; (2\,\pi\,\hbar)^{-3}\,\prod_{i\,=\,1}^{N}\, d^3\,x_i\;d^3\,p_i \;=\; \prod_{i\,=\,1}^{N}\left[\frac{d^3\,x_i\,d^3\,p_i}{(2\,\pi\,\hbar)^3}\right] \tag{1.77}$$

$$(N \;\textit{unterscheidbare}\;\text{Teilchen})\;.$$

Die Wahl des Vorfaktors ist eine – durch das Resultat von Gl. (1.82) unten nahegelegte – Konvention, die das Volumenelement und damit auch $\rho_{cl.}$ dimensionslos macht. Für Systeme *identischer* Teilchen – die in der Quantenmechanik, wie wir dort betont haben, ununterscheidbar sind – ist (1.77) dagegen noch durch einen Symmetriefaktor $1\,/\,N!$ zu korrigieren, der nur durch den Grenzübergang von der Quantenmechanik her sauber zu begründen ist und insofern ein bemerkenswertes „Überbleibsel" der Quantenmechanik auf klassischer Ebene darstellt. Dazu gehen wir von Gl. (1.12) aus und betrachten zunächst unterscheidbare, spinlose Teilchen, für die der Operator $\mathcal{F} \;=\; W\,F$ sich im Prinzip stets als operatorwertige Funktion der Orts- und Impulsoperatoren $\vec{X}_i$, $\vec{P}_j$ darstellen läßt. Wegen der Nichtvertauschbarkeit dieser Operatoren (für $i \;=\; j$) ist in jedem Term ihre Reihenfolge wohl zu beachten. Wir bezeichnen mit $R\,[\mathcal{F}]$ den Operator, der aus $\mathcal{F}$ entsteht, wenn man in jedem Term von $\mathcal{F}$ formal alle X-Faktoren rechts von allen P-Faktoren anordnet; er unterscheidet sich von $\mathcal{F}$ selbst offenbar durch Defektterme, die mindestens einen der Vertauschungsdefekte

$$[P^k_{i_1}\,,\, X^l_{i_2}] \;=\; \frac{\hbar}{i}\,\delta_{i_1\,i_2}\,\delta^{k\,l}\;\cdot\;\mathbb{1} \tag{1.78}$$

$$(k,\, l \,=\, 1,\, 2,\, 3 \quad \text{oder} \quad x,\, y,\, z)$$

und somit mindestens eine Potenz von $\hbar$ enthalten. In der Darstellung

$$Tr\,\mathcal{F} \,=\, \int \prod_{i=1}^{N} d^3\,p_i \int \prod_{j=1}^{N} d^3\,x_j\; \langle p\,|\,\mathcal{F}\,|\,x\rangle\langle x\,|\,p\rangle$$

mit den uneigentlichen Orts- und Impulsvektoren

$$|x\rangle \,=\, |\,\vec{x}_1\rangle \,\otimes\, |\,\vec{x}_2\rangle \,\otimes\, \cdots\cdots \,\otimes\, |\,\vec{x}_N\rangle\;, \tag{1.79 a}$$

$$|p\rangle \,=\, |\,\vec{p}_1\rangle \,\otimes\, |\,\vec{p}_2\rangle \,\otimes\, \cdots\cdots \,\otimes\, |\,\vec{p}_N\rangle \tag{1.79 b}$$

können wir dann schreiben

$$\begin{aligned}
& \langle p\,|\,\mathcal{F}\,\Big(\{\vec{P}\}\,,\,\{\vec{X}\}\Big)\,|\,x\rangle \\
=\;& \langle p\,|\,R\,[\mathcal{F}]\,\Big(\{\vec{P}\}\,,\,\{\,\vec{X}\}\Big) \,+\, 0\,(\hbar)\,|\,x\rangle \\
=\;& R\,[\mathcal{F}]\,\left(\{\vec{p}\}\,,\,\{\vec{x}\}\right)\,\cdot\,\langle p\,|\,x\rangle \,+\, \langle p\,|\,0\,(\hbar)\,|\,x\rangle \\
=\;& \mathcal{F}_{cl.}\,\left(\{\vec{p}\}\,,\,\{\vec{x}\}\right)\,\cdot\,\langle p\,|\,x\rangle \,+\, \langle p\,|\,0\,(\hbar)\,|\,x\rangle
\end{aligned} \tag{1.80}$$

denn in $R\,[\mathcal{F}]$ können wir alle X-Faktoren nach rechts auf $|x\rangle$, alle P-Faktoren durch Überwälzen nach links auf $|p\rangle$ anwenden, und die entstehende c-Zahl-Funktion der Eigenwerte $\{\vec{p}\}\,,\,\{\vec{x}\}$ ist mit der klassischen Funktion $\mathcal{F}_{cl.}$, bei der ja die Reihenfolge der p und x gleichgültig ist, identisch. Wir haben also

$$\begin{aligned}
Tr\,\mathcal{F} \;=\; & \int \prod_{i=1}^{N} d^3\,x_i\;\; d^3\,p_i \quad \mathcal{F}_{cl.}\,\left(\{\vec{p}\}\,,\,\{\vec{x}\}\right) \;\; * \\
& * \,\langle p\,|\,x\rangle\langle x\,|\,p\rangle \;+\; Tr\,[0\,(\hbar)]
\end{aligned}$$

Im *klassischen Grenzfall* läßt man formal $\hbar \;\longrightarrow\; 0$ gehen, da dort die Nichtvertauschbarkeit (1.78) verschwindet, und mit

$$|\langle x\,|\,p\rangle|^2 \,=\, |(2\,\pi\,\hbar)^{-\frac{3N}{2}}\; e^{\frac{i}{\hbar}\,(\vec{p}_i\;\vec{x}_1 + \,\ldots\, + \vec{p}_N\,\cdot\vec{x}_N)}|^2 \,=\, (2\,\pi\,\hbar)^{-3N} \tag{1.81}$$

erhalten wir

$$\begin{aligned}
Tr\,(W\,F) \;\longrightarrow\; & \int \prod_{i=1}^{N} d^3\,x_i\; d^3\,p_i\,(2\,\pi\,\hbar)^{-3N} \;\; * \\
& * \; W_{cl.}\,(\{\vec{p}\},\,\{\vec{x}\})\,\cdot\,F_{cl.}\,(\{\vec{p}\}\,,\,\{\vec{x}\})\;,
\end{aligned} \tag{1.82}$$

also tatsächlich Formel (1.75) mit dem Volumenelement (1.77), sofern wir

$$\rho_{cl.} \,=\, W_{cl.} \tag{1.83}$$

identifizieren.

Haben wir aber nun N *identische Teilchen vorliegen*, dann ist zu beachten, daß die bisher benutzten Zerlegungen

$$\int \prod_{i=1}^{N} d^3 p_i \; |p\rangle\langle p| \; = \; \int \prod_{i=1}^{N} d^3 x_i \; |x\rangle\langle x| \; = \; \mathbb{1} \tag{1.84}$$

die Identität im vollen, von den Zuständen (1.79) aufgespannten Produkthilbertraum darstellen während ein System identischer Teilchen *nur den vollkommen symmetrischen Teilraum* $\mathcal{H}_S$ *bzw. den vollkommen antisymmetrischen Teilraum* $\mathcal{H}_A$ als Hilbertraum besitzt. Die bisherige Rechnung würde hier also viel zu viele physikalisch gar nicht vorhandene Beiträge zur Spur (1.12) mitnehmen. Statt (1.84) dürfen wir also im Obigen nur die Identitäten in $\mathcal{H}_S$ bzw. $\mathcal{H}_A$, d. h. die Projektoren

$$\mathcal{S} = \frac{1}{N!} \sum_{P \,\epsilon\, S_N} \mathcal{P}_P \qquad \text{(Bosonen)} \tag{1.85 a}$$

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_{P \,\epsilon\, S_N} (-)^P \, \mathcal{P}_P \qquad \text{(Fermionen)} \tag{1.85 b}$$

einschieben. Das läuft, wie man sofort übersieht, darauf hinaus, daß wir (1.81) durch

$$\begin{aligned}
&\langle x \,|\, p\rangle\langle p \,|\, \mathcal{S} \;\; \text{bzw.} \;\; \mathcal{A} \,|\, x\rangle \\
= \;\; & \langle x \,|\, p\rangle \, \frac{1}{N!} \, \langle p \,|\, \mathbb{1} \; + \sum_{P \neq 1} \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ (-)^P \end{array} \right\} \mathcal{P}_P \,|\, x\rangle \; = \\
= \;\; & \frac{1}{N!} \Big\{ |\langle x \,|\, p\rangle|^2 \quad + \quad \text{Terme mit mindestens einem} \\
& \text{Faktor} \quad \exp \frac{i}{\hbar} (\vec{p}_k - \vec{p}_l) \cdot (\vec{x}_k - \vec{x}_l) \;\; , \;\; k \neq l \Big\}
\end{aligned} \tag{1.86}$$

ersetzen. Die Zusatzterme oszillieren jedoch im Limes $\hbar \longrightarrow 0$ beliebig schnell und liefern zum 6N-dimensionalen Integral keinen Beitrag mehr. Wir erhalten also (1.82) bzw. (1.75) mit der angekündigten Modifikation

$$d^{2f} \mu \,(q,\, p) \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \left[\frac{d^3 x_i \; d^3 p_i}{(2 \pi \hbar)^3} \right] \tag{1.87}$$

(N *identische* Teilchen) .

Sie bedeutet praktisch, daß man Mikrozustände, die sich nur durch eine Permutation der Teilchenindizes unterscheiden, nur einmal zählen darf (*obwohl* doch, wie wir in der Quantenmechanik betonten, klassisch eine „Markierung" und damit Unterscheidung auch identischer Teilchen prinzipiell möglich ist) und ist insofern tatsächlich nur als ein im klassischen Limes „überlebender" Effekt der Quantentheorie verständlich. – Hat man im System zwei Sorten identischer

Teilchen a und b mit $N_a + N_b = N$, so lautet der Symmetriefaktor in (1.87) $1 / (N_a!\, N_b!)$, usw.

Eine andere im klassischen Grenzfall „überlebende“ quantenmechanische Modifikation entsteht, wenn die N Teilchen einen *Spin vom „Betrag s“* – genauer: vom Betragsquadrat $s\,(s+1)$ – aufweisen. Die Spur in (1.12) enthält dann eine Summe über die $2s + 1$ Unterzustände mit $m_s = -s \ldots. + s$ für jeden der N Spinfreiheitsgrade. Andererseits haben, wie schon gesagt, die in $\mathcal{F}\,(\{\vec{P}\}, \{\vec{X}\}, \{\vec{S}\})$ auftretenden Spinoperatoren $\vec{S}$ keinen klassischen Limes; sie sind von der Form $\hbar \times$ dimensionslose endliche Matrix und verschwinden daher für $\hbar \longrightarrow 0$ ebenso wie die „$0\,(\hbar)$“ – Vertauschungsdefekte in (1.80). Die Spinsummen liefern daher für jedes Teilchen lediglich einen Entartungsfaktor $2s + 1$:

$$d^{2f}\mu\,(q,\, p) \;\longrightarrow\; \frac{(2s\,+\,1)^N}{N!} \prod_{i=1}^{N} \left[\frac{d^3\,x_i\; d^3\,p_i}{(2\,\pi\,\hbar)^3}\right] \tag{1.88}$$

(N identische Teilchen mit Spinbetrags-Quantenzahl s) .

Die *Zeitentwicklung* des klassischen Ensembles wird durch die zeitliche Veränderung der Phasenraumdichte (1.73) beschrieben: der Mikrozustand – d. h. der Phasenraumpunkt $(q,\, p)$ – jedes einzelnen Systems unserer Gesamtheit „wandert“ gemäß den Hamiltonschen Gln. (1.71), und damit verändert sich auch die Dichteverteilung dieser Phasenraumpunkte, d. h. die Funktion $\rho_{cl.}$.Da die Normierung (1.74) dabei erhalten bleibt, muß für $\rho_{cl.}$ und die dazugehörige „Wahrscheinlichkeits-Stromdichte“ $\rho_{cl.} \cdot \vec{v}^{\,2f}$ mit

$$\vec{v}^{\,2f} \;=\; \{\dot{q}_1 \;\ldots\; \dot{q}_f \quad , \quad \dot{p}_1 \;\ldots\; \dot{p}_f\} \tag{1.89}$$

eine $2f$-dimensionale „*Kontinuitätsgleichung*“

$$\frac{\partial\,\rho_{cl.}}{\partial\,t} \;+\; \vec{\nabla}^{\,2f} \cdot \left(\rho_{cl.} \cdot \vec{v}^{\,2f}\right) \;=\; 0 \tag{1.90}$$

mit

$$\vec{\nabla}^{\,2f} \;=\; \left\{\frac{\partial}{\partial\,q_1} \ldots \frac{\partial}{\partial\,q_f} \quad , \quad \frac{\partial}{\partial\,p_1} \ldots \frac{\partial}{\partial\,p_f}\right\} \tag{1.91}$$

gelten. Wir können sie umformen:

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}^{\,2f} \;\cdot\; \left(\rho_{cl.} \cdot \vec{v}^{\,2f}\right) &= \sum_k \left[\frac{\partial}{\partial\,q_k}\left(\rho_{cl.} \cdot \dot{q}_k\right) + \frac{\partial}{\partial\,p_k}\left(\rho_{cl.} \cdot \dot{p}_k\right)\right] \\
&= \sum_k \left[\frac{\partial\,\rho_{cl.}}{\partial\,q_k}\; \dot{q}_k \;+ \frac{\partial\,\rho_{cl.}}{\partial\,p_k}\; \dot{p}_k\right] + \\
&\quad + \rho_{cl.} \cdot \left[\sum_k \left(\frac{\partial}{\partial\,q_k}\; \dot{q}_k \;+ \frac{\partial}{\partial\,p_k}\; \dot{p}_k\right)\right] \;.
\end{aligned} \tag{1.92}$$

Nun ist aber der letzte Term auf Grund der kanonischen Bewegungsgln. (1.71) Null:

$$\sum_k \left[\frac{\partial}{\partial q_k}\,\dot{q}_k + \frac{\partial}{\partial p_k}\,\dot{p}_k\right] = \sum_k \left[\frac{\partial}{\partial q_k}\frac{\partial H_{cl.}}{\partial p_k} - \frac{\partial}{\partial p_k}\frac{\partial H_{cl.}}{\partial q_k}\right] = 0 \ . \tag{1.93}$$

Diese Beziehung hat eine anschauliche Bedeutung; sie besagt nämlich, daß das von einer gewissen Menge von Systempunkten erfüllte Volumen im Phasenraum, wenn man es als mit diesen Punkten „mitwandernd“ verfolgt, immer gleich groß bleibt. Bei der infinitesimalen Wanderung

$$\{q_k\,,\,p_k\} \;\longrightarrow\; \{q_k^{'} = q_k + \dot{q}_k\;dt \quad , \quad p_k^{'} = p_k + \dot{p}_k\;dt\}$$

der Systempunkte im Zeitintervall $t \ldots t + dt$ ändert sich nämlich ein von ihnen erfülltes Volumenelement gemäß

$$d^{2f}\mu \quad \longrightarrow \quad d^{2f}\mu^{'} = J \cdot d^{2f}\mu \tag{1.94}$$

mit der Jacobi-Determinante

$$\begin{aligned} J \;&=\; \left|\frac{\partial\,(q^{'}\,,\,p^{'})}{\partial\,(q\,,\,p)}\right| = \det\left\{ 1\!\!1_{2f} + \begin{pmatrix} (\partial\;\dot{q}\;/\,\partial q) & (\partial\;\dot{q}\;/\,\partial p) \\ (\partial\;\dot{p}\;/\,\partial q) & (\partial\;\dot{p}\;/\,\partial p) \end{pmatrix} dt \right\} \\ &=\; 1 + Tr \begin{pmatrix} (\partial\;\dot{q}\;/\,\partial q) & \ldots \\ \ldots & (\partial\;\dot{p}\;/\,\partial p) \end{pmatrix} dt \\ &=\; 1 + \sum_{k=1}^{f} \left(\frac{\partial\;\dot{q}_k}{\partial\,q_k} + \frac{\partial\;\dot{p}_k}{\partial\,p_k}\right) dt \ . \end{aligned}$$

Beziehung (1.93) besagt also

$$dJ\,/\,dt = 0 \quad \Rightarrow \quad J = 1 \quad \Rightarrow \quad d^{2f}\mu^{'} = d^{2f}\mu \tag{1.95}$$

(„*Konstanz des Phasenraumvolumens*“ oder Liouvillesches Theorem). - Im ersten Term von (1.92) verwenden wir ebenfalls die Hamiltonschen Gln.; mit der Definition der *Poisson-Klammer* zweier Meßgrößen A, B,

$$\{A,\,B\} = \sum_{k=,1}^{f} \left[\frac{\partial\,A}{\partial\,q_k} \cdot \frac{\partial\,B}{\partial\,p_k} - \frac{\partial\,A}{\partial\,p_k} \cdot \frac{\partial\,B}{\partial\,q_k}\right] \ , \tag{1.96}$$

erhalten wir dann die *Liouvillesche Bewegungsgleichung*

$$\frac{\partial\,\rho_{cl.}}{\partial\,t} = \{H_{cl.}\,,\,\rho_{cl.}\} \ , \tag{1.97}$$

der Phasenraumdichte, die den klassischen Grenzfall der von-Neumann-Gl. (1.23) darstellt. Für nicht explizit zeitabhängige Hamiltonfunktion $H_{cl.}$ können wir sie wiederum formal integrieren, indem wir durch

$$\mathcal{L}_{cl.} \;:\; \qquad A \;\longrightarrow\; \mathcal{L}_{cl.}\,A = \{H_{cl.}\,,\,A\} \tag{1.98}$$

einen klassischen *Liouville-Operator* definieren und in Analogie zu Gl. (1.33) schreiben

$$\rho_{cl.}(t) \,=\, e^{(t\,-\,t_0)\,\mathcal{L}_{cl.}}\,\rho_{cl.}(t_0)\ . \tag{1.99}$$

- Der *Spezialfall des reinen Zustandes* ist (wie im quantenmechanischen Fall) in der Ensemblebeschreibung durch $\rho_{cl.}$ mit enthalten; man muß dazu $\rho_{cl.}$ völlig scharf an einem Punkt $(q,\,p)$ des Phasenraumes konzentrieren, d. h. auch δ-distributionsartige Dichten zulassen. Für das N-Teilchen-System mit cartesischem Phasenraum (1.76) etwa ist

$$\rho_{cl.}\,(q,\,p) \,=\, (2\,\pi\,\hbar)^{3\,N}\,\prod_{i\,=\,1}^{N}\,\delta^3\,\left(\vec{x}_i\,-\,\vec{x}_i^{(0)}\right)\,\cdot\,\delta^3\,\left(\vec{p}_i\,-\,\vec{p}_i^{(0)}\right) \tag{1.100 a}$$

ein gemäß den Gln. (1.74 / 1.77) normierter reiner Zustand; für identische Teilchen muß man ihn im Hinblick auf (1.87) zu dem symmetrisierten Ausdruck

$$\rho_{cl.} \,=\, \sum_{P\,\epsilon\,S_N}\,(2\,\pi\,\hbar)^{3\,N}\,\left\{\prod_{i\,=\,1}^{N}\,\delta^3\,\left(\vec{x}_i\,-\,\vec{x}_{P(i)}^{(0)}\right)\,\cdot\,\delta^3\,\left(\vec{p}_i\,-\,\vec{p}_{P(i)}^{(0)}\right)\right\} \tag{1.100 b}$$

erweitern, um die richtige Normierung zu erhalten. Man beachte, daß der letzte Ausdruck *für Bosonen und Fermionen gleichermaßen* gilt; der Unterschied zwischen beiden verschwindet im klassischen Grenzfall.

– Ebenso lassen sich, wenn man den Phasenraum in die direkte Summe zweier Unterräume mit h_1 bzw. h_2 Dimensionen und $h_1\,+\,h_2\,=\,2f$ zerlegt und damit Untersysteme definiert, *reduzierte oder verkürzte Phasenraumdichten für Teilsysteme* definieren, indem man analog zu (1.56) die Variablen des anderen Teilsystems wegmittelt, d. h. über sie integriert. Zur Illustration diene nochmals der „cartesische" N-Teilchen-Fall (1.76), der Einfachheit halber mit identischen Teilchen: durch Integration über alle Variablen außer dem Paar $(\vec{x}_1\,,\,\vec{p}_1)$ erhält man hier die reduzierte Einteilchen-Phasenraumdichte oder *„Einteilchen-Verteilungsfunktion"*

$$\begin{aligned} f_1\,(\vec{x};\,\vec{p};\,t) \,=\, &\frac{1}{(N\,-\,1)!}\,\int\,\prod_{i\,=\,2}^{N}\,\left[\frac{d^3\,x_i\;\;d^3\,p_i}{(2\,\pi\,\hbar)^3}\right] \\ &*\;\rho_{cl.}\,(\vec{x},\,\vec{x}_2\,....\,\vec{x}_N,\;\vec{p},\,\vec{p}_2\,....\,\vec{p}_N,\,t) \end{aligned} \tag{1.101}$$

(beachte Gl. 1.87!) und durch Mittelung über N – 2 Variablenpaare die *„Zweiteilchen-Verteilungsfunktion"*

$$\begin{aligned} f_2\,\left(\vec{x},\,\vec{x}^{'};\,\vec{p},\,\vec{p}^{'};\,t\right) \,=\, &\frac{1}{(N\,-\,2)!}\,\int\,\prod_{i\,=\,3}^{N}\,\left[\frac{d^3\,x_i\;\;d^3\,p_i}{(2\,\pi\,\hbar)^3}\right] \\ &*\;\rho_{cl.}\,(\vec{x},\,\vec{x}^{'},\,\vec{x}_3\,....\,\vec{x}_N,\;\vec{p},\,\vec{p}^{'},\,\vec{p}_3\,....\,\vec{p}_N,\,t)\ , \end{aligned} \tag{1.102}$$

usw. Diese reduzierten Dichten sind deshalb von besonderem Interesse, weil viele Meßgrößen sich *additiv* zusammensetzen aus Beiträgen, die von den Koordinaten oder Impulsen nur je eines Teilchens bzw. zweier Teilchen abhängen. Z. B. ist die Hamiltonfunktion für ein System N

identischer Teilchen mit Masse m, Ladung q und Zweikörperwechselwirkungen V_2 in einem gemeinsamen Einteilchenpotential V_1 und elektromagnetischem Vektorpotential $\vec{A}$ gegeben durch

$$\begin{aligned} H_{cl.} &= \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{1}{2\,m} \left[\vec{p}_i - q\,\vec{A}\,(\vec{x}_i,\,t) \right]^2 + V_1\,(\vec{x}_i,\,t) \right\} \\ &+ \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2}\,(1 - \delta_{ij})\,V_2\,(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)\ . \end{aligned} \tag{1.103}$$

Der Energiemittelwert, also die in der Thermodynamik als *innere Energie* U bezeichnete Größe, enthält dann – da $\rho_{cl.}$ für identische Teilchen symmetrisch unter allen Teilchenpermutationen ist, vgl. etwa (1.100 b)! – N gleiche Einteilchenbeiträge von der 1. und $N\,(N-1)$ gleiche Zweiteilchenbeiträge von der 2. Zeile von (1.103); berücksichtigt man noch den Symmetriefaktor $\frac{1}{N!}$ von (1.87), so erscheinen demnach gerade die Ein- und Zweiteilchen-Verteilungsfunktionen:

$$\begin{aligned} U\,(t) &= \langle H_{cl.} \rangle_t = \int d^{6N}\mu\,(\vec{x}\,,\,\vec{p})\ \rho_{cl.}\,(\vec{x},\,\vec{p},\,t)\ H_{cl.}\,(\vec{x},\,\vec{p},\,t) \\ &= \int \frac{d^3\,x\ d^3\,p}{(2\,\pi\,\hbar)^3}\ f_1\,(\vec{x};\,\vec{p};\,t) \left\{ \frac{[\vec{p} - q\,\vec{A}\,(\vec{x},\,t)]^2}{2\,m} + V_1\,(\vec{x},\,t) \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \int\!\!\int \frac{d^3\,x\,d^3\,x'\ d^3\,p\,d^3\,p'}{(2\,\pi\,\hbar)^6}\ f_2\,(\vec{x},\,\vec{x}'\,;\,\vec{p},\,\vec{p}'\,;\,t)\ V_2\,(|\vec{x} - \vec{x}'|)\ . \end{aligned} \tag{1.104}$$

Auch für die reduzierten Dichten f_n $(n = 1,\,2,\,\ldots)$ kann man, ausgehend von (1.97), Bewegungsgleichungen aufstellen, die jedoch außer im Spezialfall nichtwechselwirkender Teilchen ($V_2 = 0$ in 1.103) *keine geschlossenen* Gleichungen für die einzelnen f_n darstellen, analog zur quantenmechanischen Gl. (1.66) für $\mathcal{L}^{(12)} \neq 0$. Als geeigneter heuristischer Ausgangspunkt für Näherungsverfahren sind sie dennoch für die Transporttheorie und Nichtgleichgewichts-Statistik – auf die wir in dieser Vorlesung aus Zeitgründen nicht eingehen können – von erheblicher Bedeutung.

Für *nichtwechselwirkende Teilchen* wird das Resultat sehr einfach; da das Problem hier in N entkoppelte Einteilchenprobleme zerfällt, ist es plausibel, daß man einfach die ($N = 1$)-Version von Gl. (1.97) mit f_1 statt $\rho_{cl.}$ erhält. Für $\vec{A} \equiv 0$ hat man

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial t} &= \left(\vec{\nabla}_x\,H_{cl} \cdot \vec{\nabla}_p\,f_1 \right) - \left(\vec{\nabla}_p\,H_{cl} \cdot \vec{\nabla}_x\,f_1 \right) \\ &= -\left[\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x + \vec{F}\,(\vec{x},\,t) \cdot \vec{\nabla}_p \right] f_1\,(\vec{x};\,\vec{p};\,t)\ . \end{aligned} \tag{1.105}$$

Diese Dgl. garantiert die Erhaltung der Normierung

$$\int \frac{d^3\,x\ d^3\,p}{(2\,\pi\,\hbar)^3}\ f_1\,(\vec{x};\,\vec{p};\,t) = N \qquad \text{für alle } t\ , \tag{1.106}$$

sofern f_1 in allen Variablen asymptotisch hinreichend abfällt.

2. Statistische Definition der Entropie

2.1 Entropie als Maß für Informationsmangel. Bevor wir die erste Hauptaufgabe der Statistischen Mechanik – die Angabe des Ensemblezustandes W bzw. $\rho_{cl.}$ nach dem eingangs erwähnten Grundsatz geringster Voreingenommenheit – in Angriff nehmen können, benötigen wir ein quantitatives Kriterium oder Maß für den Vergleich verschiedener, dieselben makroskopischen Bedingungen erfüllender Zustandsangaben hinsichtlich ihres Informationsgehalts. Erst dann können wir entscheiden, ob eine Zustandsangabe W oder $\rho_{cl.}$ uns etwa mehr Information vorspiegelt, als wir auf Grund unserer wenigen makroskopischen Meßwerte tatsächlich besitzen. Es ist klar, daß beim vollständig präparierten Zustand (Gl. 1.20 oder 1.100) unsere Kenntnis des Systems die größte überhaupt mögliche ist. Ein *quantitatives Informationsmaß* wird also so beschaffen sein müssen, daß es diesem Fall das Informationsdefizit Null zuordnet.

In weniger subjektiver Sprache können wir den reinen Zustand, bei dem alle Systeme der Gesamtheit sich in demselben Mikrozustand befinden, als den Zustand größtmöglicher Ordnung charakterisieren, demgegenüber die gemischten Zustände mehr oder minder ungeordnet sind. In dieser Auffassung suchen wir dann ein *quantitatives Maß für die Unordnung* in einem Ensemble.

In der Sprache der Wahrscheinlichkeitstheorie ist das Auffinden eines Mikrozustandes Π_α bei einer gedachten vollständigen Messung des durch (1.7) beschriebenen Systems ein *„Ereignis“* mit der Wahrscheinlichkeit p_α. (Der Satz $\{p_\alpha\}$ mit den Eigenschaften (1.5) stellt eine „Wahrscheinlichkeitsverteilung“ über dem in diesem Falle diskreten „Ereignisraum“ der Π_α, d. h. der Menge der eindimensionalen Teilräume des Hilbertraumes mit den Projektoren Π_α dar). In der Informationstheorie wird jedem solchen Ereignis – bzw. der „Botschaft“ (message), daß der Mikrozustand Π_α vorliegt – ein gewisser „Informationswert“ oder *Informationsgehalt* I_α zugeordnet. Wir betrachten zunächst einen *endlichen* Ereignisraum von Ereignissen 1, 2 ... M mit Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_m \,|\, m = 1 \ldots M\}$ und

$$0 \leq p_m \leq 1 \quad \forall \; p_m \quad , \quad \sum_{m=1}^{M} p_m = 1 \; . \tag{2.1}$$

Der Informationswert I_m der Nachricht „Ereignis m ist eingetreten“ hängt nur von der Wahrscheinlichkeit p_m dieses Ereignisses ab [3)]

$$I_m = I\,(p_m) \; . \tag{2.2}$$

Ist nämlich $p_m = 1$, d. h. war das Ereignis ohnehin gewiß, dann hat die Aussage, es sei eingetreten, keinen Informationswert; sie ist trivial. Also

$$I\,(p_m = 1) = 0 \; . \tag{2.3}$$

[3)] Er ist also weder von den Wahrscheinlichkeiten der übrigen Ereignisse abhängig noch – in der Sprache der Informationstheorie – von der Codierung, in der die Nachricht übermittelt wird.

Für geringere Wahrscheinlichkeiten muß ein vernünftiges Informationsmaß stetig und zunehmend – von 0 nach 1 hin also abnehmend – verlaufen; ein Ereignis mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit hat, weil es so unerwartet war, einen sehr hohen Informationswert. Also

$$\begin{aligned} I\,(p) \;=\; & \text{stetige und monoton fallende} \\ & \text{Funktion auf} \;\; 0 \,\leq\, p \,\leq\, 1 \;. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Schließlich – und diese Eigenschaft ist die entscheidende für die genaue Festlegung der mathematischen Form des Informationsmaßes – muß der *Informationsgewinn beim gleichzeitigen Vorliegen zweier voneinander unabhängiger Ereignisse sich additiv verhalten.* Das heißt genauer: haben wir *zwei getrennte Ereignismengen* $\{1\ldots M\}$ und $\{1\ldots N\}$ mit Wahrscheinlichkeitsverteilungen $\{p_m\}$ und $\{q_n\}$ und Informationswerten $\{I\,(p_m)\}$, $\{I\,(q_n)\}$, so können wir den Informationswert des „zusammengesetzten Ereignisses“ $(m,\, n)$ betrachten. Die beiden Ereignismengen sind *statistisch unabhängig*, wenn die Wahrscheinlichkeiten $P_{(m,\,n)}$ der Gesamtereignisse faktorisieren:

$$P_{(m,\,n)} \;=\; p_m \,\cdot\, q_n \;. \tag{2.5}$$

Es ist für solche unabhängigen Ereignisse offenbar vernünftig, zu postulieren, daß die von ihnen vermittelten Informationswerte sich einfach addieren:

$$I\,(p_m \,\cdot\, q_n) \;=\; I\,(p_m) \,+\, I\,(q_n) \;. \tag{2.6}$$

Diese Funktionalgleichung hat nun unter den Zusatzbedingungen (2.4) und (2.3) die bis auf die Wahl der positiv-reellen Konstanten C eindeutige Lösung

$$I\,(p) \;=\; -C \,\cdot\, \ln p \qquad\qquad (C \,>\, 0) \;. \tag{2.7}$$

Man verifiziert sofort, daß diese alle oben aufgestellten Bedingungen erfüllt.

Von I_m, dem Informationsgehalt der Einzelereignisse ausgehend, wollen wir ein Maß für unser Informations*defizit* über die *gesamte* Ereignismenge aufstellen, wenn die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_m\}$ gegeben ist. Wir überlegten bereits, daß dieses Maß Null werden muß, wenn der Fall

$$p_i \;=\; 1 \qquad , \qquad \text{alle} \;\; p_m \;=\; 0 \;\; \text{für} \;\; m \,\neq\, i \tag{2.8}$$

vorliegt. (Das Informations*defizit* für die *Gesamtheit* wird also am kleinsten, wenn der Informationsgewinn für *eines* seiner *Einzel*ereignisse seinen kleinsten Wert (2.3) annimmt). Andererseits sollte es plausiblerweise seinen Maximalwert annehmen, wenn alle M Ereignisse gleich wahrscheinlich werden, d. h. wenn

$$p_m \;=\; \frac{1}{M} \qquad\qquad (m \;=\; 1\ldots M) \tag{2.9}$$

wird, da wir dann offenbar über das System am wenigsten wissen. Diese Forderungen werden erfüllt, wenn man als *Maß* $S\,(p_1,\, p_2 \ldots p_M)$ *des Informationsmangels für die Wahrscheinlichkeitsverteilung* $\{p_1 \ldots p_M\}$ den mit den p_m selbst gewichteten Mittelwert der Informationsgrößen I_m

für die Einzelereignisse definiert:

$$S\,(p_1,\, p_2 \dots p_M) \;=\; \sum_{m\,=\,1}^{M} p_m\; I\,(p_m) \tag{2.10 a}$$

$$=\; -\,C \sum_{m\,=\,1}^{M} p_m \;\cdot\; \ln\; p_m \tag{2.10 b}$$

Diese zuerst von Shannon (1949) in die Informationstheorie eingeführte Größe heißt die *statistische oder Informationsentropie* der Verteilung $\{p_1 \dots p_m\}$. Sie verschwindet in der Tat für den „reinen" Fall (die „vollkommene Ordnung") von Gl. (2.8): zwar divergieren dort nach (2.7) die I_m für $m \neq i$, aber diese „extrem informativen" Ereignisse werden zugleich extrem unwahrscheinlich und in der Grenze $p_m \longrightarrow 0$ streng unmöglich, und wegen

$$\lim_{p\,\longrightarrow\,0}\; (-\,p \;\; \ln p) \;=\; 0 \tag{2.11}$$

erhalten wir

$$S\,(0,\,0,\,\dots p_i \;=\; 1,\,0 \dots 0) \;=\; -\,C\,(1 \,\cdot\, \ln\, 1) \;=\; 0\;. \tag{2.12}$$

Andererseits nimmt S tatsächlich im Falle (2.9) lauter gleich wahrscheinlicher Ereignisse seinen Maximalwert an, nämlich

$$S_{\max} \;=\; \Sigma_M \;=\; S\left(\frac{1}{M},\, \frac{1}{M},\, \dots \frac{1}{M}\right) \;=\; C \,\cdot\, \ln\;\, M\;. \tag{2.13}$$

Da die p_m keine völlig unabhängigen Variablen sind, sondern der Normierungsbedingung von Gl. (2.1) unterliegen, müssen wir, um dies zu beweisen, ein Maximumproblem mit Nebenbedingung lösen. Dies läßt sich bekanntlich durch die *Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren* bewerkstelligen: man maximiert nicht S, sondern $S \,-\, \lambda \,\cdot\, F$, wo F der in der Nebenbedingung auftretende Ausdruck in den p_m und λ eine zunächst unbekannte Zahl ist, und behandelt dabei die p_m als uneingeschränkt; anschließend wird der Lagrange-Multiplikator λ so bestimmt, daß die Nebenbedingung erfüllt ist. In unserem Falle ist also

$$\partial\,/\,\partial\,p_m\,\left\{S\,(p_1,\,p_2 \dots p_m) \;-\; \lambda \,\cdot\, \sum_{n\,=\,1}^{M} p_n\right\} \;=\; 0 \qquad (m \;=\; 1 \dots M) \tag{2.14}$$

zu lösen, was auf

$$\ln p_m \;=\; -\,\left(1 \,+\, \frac{\lambda}{C}\right) \qquad \forall\;\, m\;,$$

d. h. in der Tat den Fall lauter gleicher Wahrscheinlichkeiten führt; diese müssen dann wegen der Normierungsbedingung die Werte (2.9) haben. Da die Matrix

$$\left(\partial^2\, S\,/\,\partial\,p_m\,\partial\,p_n\right)_{alle\;\, p_i\,=\,\frac{1}{M}} \;=\; -\,C\,M\,\delta_{m\,n} \tag{2.15}$$

für diese Werte offensichtlich negativ definit ist, ist der gefundene Stationaritätspunkt das Maximum von S. – Gl. (2.13) zeigt zugleich, daß die Definition von S eine weitere intuitiv notwendige Eigenschaft beinhaltet, nämlich

$$\Sigma_M = S\left(\frac{1}{M}, \frac{1}{M}, \dots \frac{1}{M}\right) = \text{monoton wachsende Funktion von } M \ . \tag{2.16}$$

In der Tat muß für lauter gleich wahrscheinliche Ereignisse das Informationsdefizit zunehmen, wenn deren Anzahl anwächst. (Daß die Zunahme von Σ_M gerade logarithmisch erfolgt, ist ein spezifisch informationstheoretischer Zug und hat damit zu tun, daß die Anzahl der möglichen und gleich wahrscheinlichen „Botschaften" exponentiell mit der Zahl ζ der Zeichen in der Botschaft ansteigt, während die durch das Lesen der Botschaft vermittelte Information lediglich zu ζ proportional ist).

Die Informationsentropie (2.10) ist nach Definition eine *in allen Variablen p_m stetige und symmetrische* Funktion. Sie besitzt außerdem die folgende sehr wichtige, als *Additivität* bezeichnete Eigenschaft: faßt man die Ereignismengen $\{1 \dots k\}$ und $\{k+1 \dots M\}$ $(1 \le k \le M)$ je als ein einziges Ereignis A bzw. B mit den Wahrscheinlichkeiten

$$q_A = p_1 + p_2 + \dots + p_k \quad , \quad q_B = p_{k+1} + \dots + p_M = 1 - q_A \tag{2.17}$$

auf, so gilt wegen

$$\begin{aligned}
\sum_{m=1}^{M} p_m \ln p_m &= q_A \cdot \sum_{m=1}^{k} \left(\frac{p_m}{q_A}\right) \left[\ln q_A + \ln\left(\frac{p_m}{q_A}\right)\right] \\
&\quad + q_B \cdot \sum_{m=k+1}^{M} \left(\frac{p_m}{q_B}\right) \cdot \left[\ln q_B + \ln\left(\frac{p_m}{q_B}\right)\right] \\
&= (q_A \ln q_A + q_B \ln q_B) + q_A \sum_{m=1}^{k} \left(\frac{p_m}{q_A}\right) \cdot \ln\left(\frac{p_m}{q_a}\right) \\
&\quad + q_B \sum_{m=k+1}^{M} \left(\frac{p_m}{q_B}\right) \cdot \ln\left(\frac{p_m}{q_B}\right)
\end{aligned}$$

die Funktionalgleichung

$$\begin{aligned}
S\,(\underbrace{p_1, p_2 \dots p_k}_{''A''}\,,\ \underbrace{p_{k+1} \dots p_M}_{''B''}) &= S\,(q_A, q_B) + \\
+ q_A \cdot S\left(\frac{p_1}{q_A}, \dots \frac{p_k}{q_A}\right) &+ q_B \cdot S\left(\frac{p_{k+1}}{q_B}, \dots \frac{p_M}{q_B}\right) \ .
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Sie besagt, daß man sich das gesamte Informationsdefizit über die Ereignismenge in zwei Schritten entstanden denken kann: zunächst besteht nach Maßgabe des Wahrscheinlichkeitspaares

(q_A, q_B) Ungewißheit darüber, ob ein Ereignis aus Gruppe A oder Gruppe B eintreten wird (erster Term von 2.18). Hinzu kommt nun eine weitere Unsicherheit: *wenn* man annimmt, daß ein Ereignis aus A eintreten wird, ist nach Maßgabe der relativen Wahrscheinlichkeiten $(p_1 / q_A) \ldots (p_k / q_A)$ – wegen des „wenn" sind dies im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie sog. bedingte Wahrscheinlichkeiten – noch ungewiß, welches der k Ereignisse von A eintreten wird. Diese Unsicherheit ist freilich, da die Gesamtwahrscheinlichkeit für A nur q_A und nicht 1 ist, mit dem Faktor q_A gewichtet. So entsteht der zweite und analog der dritte Term von (2.18). – Für den Fall gleicher Einzelwahrscheinlichkeiten (2.9) entsteht aus (2.18)

$$\Sigma_M = S\left(\frac{k}{M}, \frac{M-k}{M}\right) + \frac{k}{M}\Sigma_k + \frac{M-k}{M}\Sigma_{M-k}$$

und daraus insbesondere für den Fall der Aufteilung in zwei gleich große Ereignisgruppen ($M = 2\,k$)

$$\Sigma_{2k} = \Sigma_2 + \Sigma_k \, . \tag{2.19}$$

Man verallgemeinert (2.18) leicht auf den Fall der Einteilung in $L > 2$ statt 2 Ereignisgruppen; insbesondere gilt für L gleich große Gruppen ($M = L \cdot K$) in Verallgemeinerung von (2.19) die Beziehung

$$\Sigma_{M=L\cdot K} = \Sigma_L + \Sigma_K \, . \tag{2.20}$$

Die obige Interpretation macht klar, daß die *Additivitätseigenschaft (2.18) eine wesentliche Eigenschaft jedes vernünftigen Maßes für Informationsmangel* bzw. Unordnung sein muß. Tatsächlich läßt sich, wie Shannon zeigte, aus dieser Eigenschaft zusammen mit der Forderung des Anwachsens von Σ_M, Gl. (2.16), und der Stetigkeit in allen Variablen die Gestalt (2.10) von S eindeutig erschließen.

Um die Definition von S in einfachster Weise auf den Fall einer *kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung* $p\,(x)$ – mit einem Intervall $x_a \le x \le x_b$ der reellen Achse als Ereignismenge – zu übertragen, wird man das Intervall in hinreichend kleine, gleich große Teilintervalle der Länge $\Delta\, x$ mit äquidistanten Mittelpunkten x_m aufteilen; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Ereignis in das Intervall $\Delta\, x$ um x_m herum fällt, ist dann $p\,(x_m) \cdot \Delta\, x$. Die Informationsentropie (2.10) wird dann

$$\begin{aligned} S\,[p\,(x)] &= -\,C \sum_m \left(p\,(x_m) \cdot \Delta\, x\right) \cdot \ln\,\left(p\,(x_m) \cdot \Delta\, x\right) \\ &= -\,C \sum_m \Delta\, x\; p\,(x_m)\; \ln\; p\,(x_m) - C \cdot \ln\; \Delta\, x \end{aligned} \tag{2.21}$$

(wegen $\sum_m p\,(x_m)\,\Delta\, x = 1$). Im Limes beliebig feiner Unterteilung, $\Delta\, x \longrightarrow 0$, divergiert der letzte Term, was einleuchtend ist, weil bei überabzählbar vielen Möglichkeiten für das Einzelereignis unser Informationsdefizit „hoffnungslos" wird. Man kann deshalb nur eine *„relative Entropie"* für den Vergleich verschiedener Verteilungen $p\,(x)$ angeben, wobei der divergente konstante Term herausfällt; sie ist gegeben durch

$$S_{\text{rel.}}\,[p\,(x)] \;=\; -\,C\,\cdot \int_{x_a}^{x_b} d\,x\;p\,(x)\;\;\ln\;p\,(x) \tag{2.22}$$

bis auf eine additive Konstante.

2.2 Eigenschaften der statistischen Entropie. Für die Statistische Mechanik ist, wie betont, der Statistische Operator (1.7) mit seinen Wahrscheinlichkeiten $\{p_\alpha\}$ das Objekt, dessen „Informationsmangel“ oder „Unordnung“ beurteilt werden soll. Die Wahl der Konstanten C wird dabei durch den Gesichtspunkt diktiert, den Anschluß an den Entropiebegriff der phänomenologischen Thermodynamik (Kap. 6) zu gewährleisten. Wir nehmen vorweg, daß dies bei Wahl der *Boltzmannschen Konstanten*

$$C \;\longrightarrow\; k_B \;=\; 1.380\,\cdot\,10^{-23}\;\;J\,\cdot\,K^{-1} \tag{2.23 a}$$

$$=\; 8.614\,\cdot\,10^{-5}\;\;e\,V\,\cdot\,K^{-1} \tag{2.23 b}$$

der Fall ist. Die physikalische statistische Entropie erhält damit die *Dimension Energie / Temperatur* und ist nach (2.10) definiert durch

$$S \;=\; -\,k_B \sum_\alpha p_\alpha\;\ln\;p_\alpha \tag{2.24 a}$$

oder in darstellungsunabhängiger Form durch

$$S\,[W] \;=\; -\,k_B\;Tr\;(W\,\cdot\,\ln\;W)\;\;. \tag{2.24 b}$$

Zum Beweis der letzteren Gl. braucht man lediglich die Spur in der Basis $\{|\alpha\rangle\}$ der Eigenzustände von W auszuwerten. Die statistische Entropie ist ein – *nichtlineares, aber eindeutiges – positiv-reelles Funktional auf dem Raum der möglichen statistischen Operatoren* des Systems. Sie ist also – wie auch z. B. die Erwartungswerte (1.12) bzw. (1.43) von Observablen – durch den Systemzustand im jeweiligen Zeitpunkt t bereits eindeutig festgelegt (eine „*Zustandsgröße*“ in der Sprache der Thermodynamik), im Gegensatz etwa zur Wärmezufuhr (1.69) an ein Subsystem, die von der gesamten „Vorgeschichte“ $\{W\,(t')\,|\,t' \;=\; t_0 \ldots t\}$ des Systems abhängt und daher nicht einem Zustand, sondern einem *Prozeß* zugeordnet werden muß, von dessen „Prozeßführung“, d. h. detailliertem Zeitverlauf, ihr Wert bestimmt wird.

Wir zählen nun wesentliche Eigenschaften der durch (2.24) definierten physikalischen statistischen Entropie auf:

(a) Zustand minimaler Entropie. Da sich die Gl. (2.12) sofort auf eine abzählbar-unendliche

Ereignismenge – hier die der eindimensionalen Eigenräume von W – übertragen läßt, gilt offenbar:

$$\begin{array}{l} S\,[W] \text{ hat den Minimalwert } S = 0 \text{ und nimmt} \\ \text{diesen genau dann an, wenn } W \text{ ein reiner} \\ \text{Zustand } |\Psi\rangle\langle\Psi| \text{ ist.} \end{array} \tag{2.25}$$

In diesem Falle weist unser Zustand bzw. Ensemble die *höchstmögliche Ordnung* auf. Andererseits wird man einer Gesamtheit mit $S\,/\,k_B \gg 1$ „große Unordnung" attestieren.

(b) Zustand maximaler Entropie bei dim $\mathcal{H} < \infty$. Das Resultat (2.13) andererseits ist offenbar auf physikalische Systeme nur übertragbar, wenn der Hilbertraum $\mathcal{H}$ des Systems von endlicher Dimension D ist oder – was häufig in guter Näherung zutrifft, z. B. bei Systemen mit nach oben beschränkter Gesamtenergie – wenn die *Mikrozustände auf einen D-dimensionalen Unterraum* $\mathcal{U}_D$ *von* $\mathcal{H}$ *beschränkt* sind. Dann hat nach (2.13) die statistische Entropie den Maximalwert

$$S_{\max} = k_B \cdot \ln\ D\ , \tag{2.26 a}$$

und zwar genau für den Zustand mit

$$p_1 \;=\; p_2 = \ldots\ldots = p_D = \frac{1}{D}\ ,\ \text{d. h.}$$

$$W \;=\; \frac{1}{D}\sum_{\alpha=1}^{D} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \frac{1}{D}\cdot 1\!\!1_{\mathcal{U}_D}\ , \tag{2.26 b}$$

wobei $1\!\!1_{\mathcal{U}}$ den Projektor auf (d. h. die Identität in) $\mathcal{U}$ bezeichnet. In diesem Zustand ist unser Informationsmangel über das Einzelsystem am größten, denn wir finden es mit gleicher Wahrscheinlichkeit in allen ihm überhaupt zugänglichen Mikrozuständen; in objektiverer Sprache hat das Ensemble den *Zustand größtmöglicher Unordnung.* –

Für die Diskussion weiterer Eigenschaften von S nützlich ist

(c) Ein Hilfssatz: Für zwei beliebige statistische Operatoren W und W' ($Tr\,W = Tr\,W' = 1$) auf *demselben* Hilbertraum $\mathcal{H}$ gilt stets

$$S\,[W] \leq -k_B\,Tr\,\Big(W \cdot \ln\ W'\Big) \tag{2.27 a}$$

$$\text{und die Gleichheit gilt nur für } W' = W\ . \tag{2.27 b}$$

Zum Beweis schreibt man W und W' in ihren Eigenbasen $\{|\alpha\rangle\}$ bzw. $\{|\beta\rangle\}$ und erhält

$$(-\,Tr\,W\ \ \ln\ W) - \Big(-\,Tr\,W\ \ \ln\ W'\Big)$$

$$
\begin{aligned}
&= \; - \sum_{\alpha} p_{\alpha} \left\{ \ln \; p_{\alpha} \; - \; \sum_{\beta} \langle \alpha \,|\, \beta \rangle \; \ln \; p^{'}_{\beta} \, \langle \beta \,|\, \alpha \rangle \right\} \\
&= \; \sum_{\alpha,\,\beta} |\langle \alpha \,|\, \beta \rangle|^2 \; p_{\alpha} \; \ln \; \left(\frac{p^{'}_{\beta}}{p_{\alpha}} \right) \\
&= \; \sum_{\alpha,\,\beta} |\langle \alpha \,|\, \beta \rangle|^2 \; p_{\alpha} \; \left[\ln \; \frac{p^{'}_{\beta}}{p_{\alpha}} \; - \; \left(\frac{p^{'}_{\beta}}{p_{\alpha}} \; - \; 1 \right) \right] \; + \\
&\qquad + \; \sum_{\alpha,\,\beta} \langle \alpha \,|\, \beta \rangle \; \left(p^{'}_{\beta} \; - \; p_{\alpha} \right) \; \langle \beta \,|\, \alpha \rangle
\end{aligned}
\tag{2.28}
$$

Der letzte Term wird kraft der Vollständigkeitsrelationen für die beiden Basen zu

$$
\sum_{\beta} p^{'}_{\beta} - \sum_{\alpha} p_{\alpha} \; = \; Tr \; W^{'} \; - \; Tr \; W \; = \; 1 \; - \; 1 \; = \; 0 \; ,
$$

während wir im 1. Term von (2.28) die Ungleichung

$$
\begin{array}{c}
\ln \; x \quad \leq \quad x \quad - \quad 1 \\
(und \; = \; nur \, für \, x \; = \; 1)
\end{array}
\tag{2.29}
$$

anwenden können: da die Faktoren $|\langle \alpha \,|\, \beta \rangle|^2 \, p_{\alpha}$ nicht negativ sind, erhalten wir nach Multiplikation mit k_B

$$
S \, [W] \; - \; \left(- \, k_B \, Tr \; W \; \ln \; W^{'} \right) \; \leq \; 0 \; ,
$$

wie behauptet. – Da in der 1. Zeile von (2.28) *jeder Summand einzeln negativ* – semidefinit ist, kann die Summe ihren Maximalwert 0 nur dann annehmen, wenn für jedes Paar $(\alpha, \, \beta)$ entweder $\langle \beta \,|\, \alpha \rangle \; \cdot \; p_{\alpha} \; = \; 0$ oder $p^{'}_{\beta} \, / \, p_{\alpha} \; = \; 1$ ist. Dann ist aber

$$
\sum_{\alpha,\,\beta} | \, \beta \rangle \; \left[\langle \beta \,|\, \alpha \rangle \, p_{\alpha} \; \cdot \; \left(\frac{p^{'}_{\beta}}{p_{\alpha}} \; - \; 1 \right) \right] \; \langle \alpha \,| \; = \; 0
$$

oder – wieder wegen der Vollständigkeitsrelationen – $W^{'} \; = \; W$. Mit diesem Hilfssatz beweist man z. B. die wichtige

(d) Subadditivität der Entropie: besteht, wie in Abschnitt 1.3 diskutiert, das durch W beschriebene System aus zwei Teilsystemen 1 und 2 mit dem Tensorprodukt (1.50) als Gesamthilbertraum und den reduzierten statistischen Operatoren

$$
W^{(1)} \; = \; Tr_2 \; W \qquad , \qquad W^{(2)} \; = \; Tr_1 \; W \; , \tag{2.30}
$$

dann gilt die Ungleichung der Subadditivität,

$$
S \, [W] \; \leq \; S \, [W^{(1)}] \; + \; S \, [W^{(2)}] \; . \tag{2.31}
$$

Die *Gleichheit gilt genau dann, wenn* W gemäß

$$W = W^{(1)} \otimes W^{(2)} \tag{2.32}$$

faktorisiert; die Teilsysteme heißen dann (statistisch) *unabhängig* voneinander. Im allgemeinen Fall der Gl. (1.63), wo in (2.31) das <-Zeichen gilt, sagt man, daß (statistische) *Korrelationen* zwischen 1 und 2 bestehen.

Zum Beweis benutzen wir den statistischen Operator des „unkorrelierten“ Spezialfalles (2.32),

$$W' = W^{(1)} \otimes W^{(2)} \tag{2.33 a}$$

mit

$$\ln W' = (\ln W^{(1)}) \otimes 1\!\!1^{(2)} + 1\!\!1^{(1)} \otimes (\ln W^{(2)}) \tag{2.33 b}$$

als „Vergleichszustand“ im Hilfssatz (2.27). Aus (2.33 b) folgt in beliebiger Produktbasis (1.51)

$$\begin{aligned} Tr\,(W \ \ln W') \ &= \ Tr\left[W \cdot \left(\ln W^{(1)} \otimes 1\!\!1^{(2)}\right)\right] \\ &\quad + \ Tr\left[W \cdot \left(1\!\!1^{(1)} \otimes \ln W^{(2)}\right)\right] \\ &= \ Tr_1\left[(Tr_2\, W) \cdot \ln W^{(1)}\right] + Tr_2\left[(Tr_1\, W) \cdot \ln W^{(2)}\right] \\ &= \ Tr_1\left(W^{(1)} \cdot \ln W^{(1)}\right) + Tr_2\left(W^{(2)} \cdot \ln W^{(2)}\right) \\ &= \ S\,[W^{(1)}] + S\,[W^{(2)}]\,, \end{aligned} \tag{2.34}$$

und Anwendung von (2.27) ergibt die Behauptung. Subadditivität drückt die merkwürdige Tatsache aus, daß als Folge statistischer Korrelationen zwischen Subsystemen (die letztlich dem Superpositionsprinzip der Quantentheorie entspringen) das Gesamtsystem in der Regel „geordneter ist als die Summe seiner Teile“, oder umgekehrt, daß Unterdrückung von Korrelationen zwischen Subsystemen die Unordnung und damit Entropie des Gesamtsystems erhöht. *Nur für statistisch unkorrelierte Subsysteme ist die Entropie einfach additiv.* – Ein Beispiel haben wir bereits kennengelernt: für die beiden Einzelspins im $S = 0$ -Kopplungszustand haben die reduzierten Einzelzustände die Form (1.60) und geben die Teilentropien ($i = 1$ oder 2)

$$S\,[W^{(i)}] = -\,k_B \cdot 2 \cdot \left(\frac{1}{2}\ \ln\ \frac{1}{2}\right) = k_B \cdot \ln 2\,, \tag{2.35}$$

während der Gesamtzustand (1.59) ein reiner Zustand ist und somit nach (2.25) $S = 0$ hat.

(e) Konvexitätseigenschaft: Vergleicht man andererseits verschiedene Zustände W_1 und W_2

desselben Systems oder Ensembles (die nun tiefgestellten Indizes beziehen sich also nicht mehr auf Untersysteme) mit dem Zustand

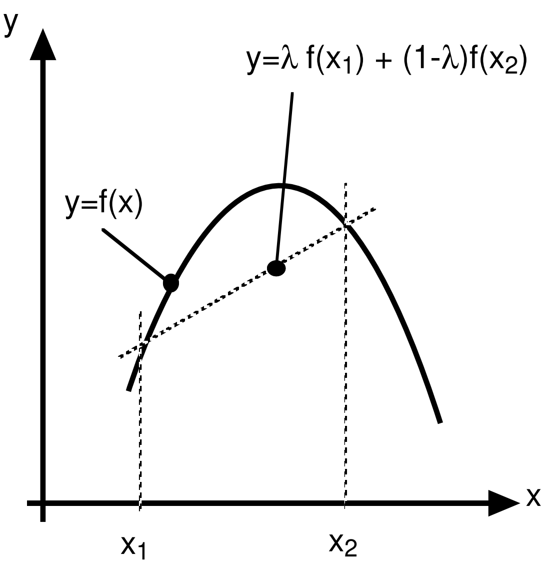
$$\lambda_1 W_1 + \lambda_2 W_2 \qquad (0 \leq \lambda_{1,2} \leq 1 \quad , \quad \lambda_1 + \lambda_2 = 1) \tag{2.36}$$

der die – gedankliche oder auch experimentell realisierte – „Mischung“ der beiden Zustände im Verhältnis $\lambda_1 : \lambda_2$ zu einem neuen Zustand desselben Systems beschreibt, so findet man die Ungleichung

$$S[\lambda \cdot W_1 + (1 - \lambda) W_2] \geq \lambda S[W_1] + (1 - \lambda) \cdot S[W_2] \, , \tag{2.37 a}$$

$$\begin{array}{c} (\lambda \text{ reell} \quad , \quad 0 \leq \lambda \leq 1) \, , \\ \text{und } = \text{ nur für } W_1 = W_2 \, . \end{array} \tag{2.37 b}$$

In mathematischer Terminologie ist S ein „*konvexes Funktional*“ des Zustandes W wegen der geometrischen Analogie zu einer konvexen Kurve $f(x)$ im Bereich $x = \lambda x_1 + (1 - \lambda) x_2$ $(0 \leq \lambda \leq 1)$, bei der jeder Punkt der Kurve oberhalb der Verbindungsgeraden der Kurvenpunkte am Intervallende liegt.



Figur 2.1: Konvexe Funktion

Zum Beweis wendet man auf beide Terme rechter Hand in (2.37 a) den Hilfssatz (2.27) an, wobei man

$$W' = \lambda \cdot W_1 + (1 - \lambda) \cdot W_2 \tag{2.38}$$

als „Vergleichszustand“ verwendet:

$$\lambda \cdot S[W_1] + (1 - \lambda) \cdot S[W_2]$$

$$\leq \; -k_B \left\{\lambda \cdot Tr\,(W_1 \cdot \ln\, W') + (1 - \lambda) \cdot Tr\,(W_2 \, \ln\, W')\right\}$$

$$= \; -k_B \cdot Tr \left\{\underbrace{(\lambda\, W_1 + (1 - \lambda)\, W_2)}_{W'} \cdot \ln\, W'\right\} = S\,[W'] \; .$$

Gleichheit gilt nur für $W_1 = W'$ *und* $W_2 = W'$, also $W_1 = W_2$.

Diese sehr wichtige Eigenschaft besagt physikalisch, daß *Mischung zweier Zustände (Ensembles) desselben Systems den Informationsmangel* über den Mikrozustand *bzw. die Unordnung des Ensembles in der Regel vergrößert.* Sie läßt sich natürlich sofort auf allgemeinere *Mischungen* vom Typ

$$W' = \sum_i \lambda_i\, W_i \quad , \quad \sum_i \lambda_i = 1 \tag{2.39}$$

übertragen. Ein Beispiel ist uns bereits geläufig: der statistische Operator in Spektraldarstellung, Gl. (1.7), stellt selbst eine „Mischung" reiner Zustände $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ dar und hat – außer im Falle (1.15) – $S > 0$, während die Summe der Entropien der reinen Zustände verschwindet. Ein praktisch besonders wichtiger Fall ist die Vermischung zweier vollständig in $(+\,z)$- bzw. $(-\,z)$-Richtung polarisierter Strahlen von Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen mit den Zuständen

$$W_1 = |+\rangle\langle+| \quad , \quad W_2 = |-\rangle\langle-|$$

zu dem vollständig unpolarisierten Strahl von Gl. (1.60); hier ist $\lambda = 1 - \lambda = \frac{1}{2}$.

(f) Zeitliche Entwicklung. Als Operatorspur ist $S\,[W]$ definitionsgemäß invariant gegen Ähnlichkeits- und insbesondere also gegen unitäre Transformationen des Zustandes W:

$$S\,[U\,W\,U^\dagger] = S\,[W] \quad (U \;\text{ unitär}) \; . \tag{2.40}$$

Nun ist aber die (nicht durch Meßakte unterbrochene) Zeitentwicklung des Zustandes nach Gl. (1.24/25) gerade durch eine unitäre Transformation von $W\,(t_0)$ mit dem Evolutionsoperator $U\,(t,\, t_0)$ gegeben. Daraus folgt sofort, daß bei „normaler" Zeitentwicklung die statistische Entropie sich nicht ändern kann:

$$S\,[W\,(t)] = S\,[W\,(t_0)] \qquad \forall \;\; t \geq t_0 \; . \tag{2.41}$$

Aus diesem so einfachen Resultat erwächst aber sofort eine fundamentale Schwierigkeit: *aus der Erfahrung wissen wir, daß z. B. für ein isoliertes System*, dessen Hamiltonoperator keinerlei Kopplung an andere Systeme enthält, *die Entropie im Laufe der Zeit in der Regel monoton anwächst* und erst dann konstant bleibt, wenn ein „Gleichgewichtszustand" erreicht ist; der 2. Hauptsatz der phänomenologischen Thermodynamik formalisiert gerade diese Erfahrung. Das kann nicht daran liegen, daß unser S von Gl. (2.24) das „falsche" Unordnungsmaß ist, denn an allen konkreten Modellsystemen bestätigt sich, daß es mit der empirisch-thermodynamischen Entropie (Kap. 6) übereinstimmt.

(g) Die Auflösung dieses Widerspruchs kann nach heutiger Auffassung nur darin gesucht werden, daß unsere Beschreibung der Zeitentwicklung durch die Gl. (1.24/27/29/30) trotz des hohen Grades von Informationsmangel bzw. Unordnung, den unser Begriff des statistischen Operators von der Definition her zuläßt, immer noch ein überidealisiertes, unrealistisch hohes Maß von Kenntnis über das System stillschweigend unterstellt. Von den beiden Ingredienzien der Gl. (1.24) ist nämlich in realen Situationen

– *(g1) der Hamiltonoperator H und damit der Zeitentwicklungsoperator U nicht völlig exakt bekannt*; z. B lassen sich kleine Restwechselwirkungen mit umgebenden Systemen und Ungenauigkeiten in der Messung äußerer Felder, die an das System koppeln, nie völlig eliminieren. „Effektiv" ist deshalb eine ganze Schar von Hamiltonoperatoren H_κ und damit Evolutionsgesetzen U_κ mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $\mu(\kappa)$ vorgegeben, denen etwas verschiedene Zeitentwicklungen

$$W_\kappa(t) \;=\; U_\kappa \, W(t_0) \, U_\kappa^\dagger \tag{2.42}$$

entsprechen, und unsere tatsächliche Kenntnis des Ensembles zur Zeit t wäre durch ein $W(t)$ zu beschreiben, das durch nochmalige statistische Mittelung dieser $W_\kappa(t)$ mit den $\mu(\kappa)$ als Gewichten entsteht (*„zufällige" Zeitentwicklung*). – Vor allem aber ist

– *(g2) der Anfangszustand $W(t_0)$ selbst im Sinne eines statistischen Operators niemals exakt bekannt*, wiederum wegen der Fehler der Messungen, aus denen er erschlossen werden muß, so daß effektiv wiederum eine Schar $W_\lambda(t_0)$ von Anfangsdaten mit Wahrscheinlichkeitsverteilung $\nu(\lambda)$ betrachtet und über die daraus resultierenden $W_\lambda(t)$ statistisch gemittelt werden muß (z. B. ist $\nu(\lambda) = \text{const.}$ innerhalb der Fehlerbreite der präparierenden Messung, $\nu(\lambda) = 0$ außerhalb). Dieses scheinbar rein meßtechnische Ungenauigkeitsproblem hat nun – in der klassischen wie in der Quantenmechanik – deshalb enorme und ins Grundsätzliche reichende Auswirkungen, weil die *meisten realistischen Systeme hochgradig instabil gegen kleine Variationen der Anfangsbedingungen* sind: bei einer kleinen Änderung

$$W(t_0) \;\longrightarrow\; W(t_0) \,+\, \delta W_\lambda(t_0) \tag{2.43}$$

des Anfangszustandes bleibt der variierte Zustand $W(t) + \delta W_\lambda(t)$ für $t > t_0$ nicht, wie bei einem „stabilen" System, für alle Zeiten „nahe bei" dem ursprünglichen $W(t)$, d. h. $\delta W_\lambda(t)$ nicht in einem geeigneten Sinne „klein" für alle Zeiten, sondern die Abweichung wächst u. U. sehr schnell *und zeitlich unbegrenzt* an. Bei solchen instabilen Systemen „nützt" uns die mathematische Eindeutigkeit des Bewegungsgesetzes (1.24) bzw. der Determinismus der klassischen Bewegungsgl. (1.71) praktisch überhaupt nichts, weil bei häufiger Wiederholung der Zeitentwicklung desselben Systems mit „denselben", in Wahrheit aber eben nur innerhalb der Meßfehler gleichen Anfangsbedingungen sich nach kürzester Zeit völlig verschiedene, im Einzelfall praktisch wieder nicht vorhersagbare und effektiv wieder nur statistisch behandelbare Folgezustände ergeben (sog. „deterministisches Chaos").

Insgesamt müssen wir also als effektive Zustandsbeschreibung $W(t)$ für $t > t_0$ anstelle von (1.24) die *nochmalige statistische Mittelung*

$$W(t) = \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} q(\kappa, \lambda) \underbrace{U_\kappa \, W_\lambda(t_0) \, U_\kappa^\dagger}_{W_{\kappa\lambda}(t)} \tag{2.44}$$

mit Wahrscheinlichkeiten

$$q(\kappa, \lambda) = \mu(\kappa) \cdot \nu(\lambda) \quad , \quad \sum_{\kappa, \lambda} q(\kappa, \lambda) = \left(\sum_{\kappa} \mu(\kappa)\right) \cdot \left(\sum_{\lambda} \nu(\lambda)\right) = 1$$

ansetzen. Dies ist aber eine Mischung vom Typ (2.36) bzw. (2.39) und unterliegt damit dem Konvexitätstheorem: obwohl $S[W_{\kappa\lambda}(t)] = S[W_\lambda(t_0)] = S_0$ bei geeigneter Einschränkung der W_λ gilt, ist

$$S[W(t)] \geq S_0 \,. \tag{2.45}$$

Die Entropie kann also, wie in der Natur beobachtet, anwachsen, *aber beim isolierten System nicht abnehmen.* (Das tatsächliche Ausmaß und die Schnelligkeit ihres Anwachsens sind bei den meisten realen Systemen vorwiegend durch die unter ($g2$) diskutierte Instabilität bedingt). Sie wird dies bei isoliertem System so lange tun, bis ein „Gleichgewichts"-Zustand erreicht ist, der dann auch die maximale mit den vorgegebenen Bedingungen verträgliche Entropie aufweist.

h) Klassischer Grenzfall. Als klassischen Limes des Erwartungswertes (1.12) hatten wir Formel (1.75) abgeleitet. Sie läßt sich ohne weiteres auf die Entropiedefinition (2.24) übertragen; man muß sich lediglich daran erinnern, daß man es nun mit einer Entropie über einer kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho_{cl.} = \rho_{cl.}(q, p, t)$ zu tun hat, die nur mehr als relative Entropie im Sinne von Gl. (2.22) definiert werden kann:

$$S_{\mathrm{rel}}[\rho_{cl.}] = -k_B \int d^{2f}\mu(q, p) \; \rho_{cl.}(q, p) \cdot \ln \rho_{cl.}(q, p) \tag{2.46}$$

(Mit unserer Konvention (1.83) ist $\rho_{cl.}$ dimensionslos). – Im Gegensatz zum quantenmechanischen Ausdruck (2.24) ist (2.46) *rein mathematisch nicht notwendig positiv* ($\rho_{cl.} > 1$ ist möglich) und auch nach unten nicht beschränkt; physikalisch wird man jedoch ein sich als negativ ergebendes klassisches S als Hinweis darauf werten, daß die klassische Näherung hier nicht mehr gerechtfertigt ist.

3. Statistische Gleichgewichts-Gesamtheiten

3.1 Prinzip der Wahl des Gleichgewichtszustandes. – Der größte Teil dieser Vorlesung wird aus Zeitgründen nur Systeme im statistischen *Gleichgewicht* behandeln – jenem eigentümlichen, stationären Makrozustand, der erfahrungsgemäß sich stets einstellt, wenn man ein entweder isoliertes oder mit anderen stationären Systemen in bestimmten kontrollierten Formen des Kontakts stehendes System hinreichend lange sich selbst überläßt. Die statistische Mechanik des Gleichgewichtszustandes läßt sich deshalb befriedigend und relativ einfach aufbauen, weil man dafür die Frage, wie dieser Zustand denn sich zeitlich entwickelt hat, d. h. *das dynamische Problem der „Entwicklung ins Gleichgewicht", weitgehend ignorieren kann.* Ist die „Präparation" dieses Zustandes – die lediglich darin besteht, nach Herstellung zeitlich konstanter äußerer Bedingungen genügend lange zu warten – einmal beendet, so kann dieser Zustand, d. h. *sein statistischer Operator W, aus rein statistischen Betrachtungen erschlossen* werden. Natürlich möchte man den so bestimmten Zustand letztlich auch dynamisch, d. h. als zeitlich asymptotischen Wert einer aus den mikroskopischen Bewegungsgln. abgeleiteten Zeitentwicklung verstehen. Von einer derartigen Theorie und damit von einer allgemeineren *Statistik der Nichtgleichgewichtsprozesse* besitzt man derzeit noch keine völlig allgemeingültige und befriedigende Version, immerhin aber einige interessante Teilstücke, von denen Kap. 4 eine Andeutung zu geben versucht.

Bei der Wahl des Gleichgewichtszustandes (W bzw. $\rho_{cl.}$) läßt man sich von folgenden Prinzipien leiten:

(a) Ist über das System außer seiner bloßen Existenz gar nichts bekannt, so wird man plausiblerweise alle seine möglichen Mikrozustände als gleich wahrscheinlich ansehen, d. h. ihnen *gleiche „a-priori-Wahrscheinlichkeiten"* zuweisen – es besteht kein durch Messungen erhärteter Grund, irgendwelche von ihnen als „von Natur aus bevorzugt" gegenüber anderen anzusehen. – Dieses Prinzip haben wir in Kap. 2 bereits stillschweigend unterstellt, indem wir die Entropie als Informationsdefizit so definiert haben, daß der Zustand größten Informationsmangels – siehe Gln. (2.13) und (2.26) – durch gleiche Wahrscheinlichkeiten p_α für alle Mikrozustände gekennzeichnet ist.

(b) Information, die über ein makroskopisches System vorliegt, kann praktisch von zweierlei Art sein:

(b1) Exakte Angaben, frei von statistischen Schwankungsbreiten, über das System. Dazu gehören zunächst Angaben über unveränderliche definierende Systemparameter: Massen, Ladungen und Spins der einzelnen Teilchen, Kopplungskonstanten und Reichweiten der zwischen ihnen wirkenden Kräfte, häufig das Volumen V, in dem sie eingeschlossen sind. Diese Parameter gehen in die Beschreibung des Systemzustandes dadurch ein, daß sie den Aufbau des

Hamiltonoperators H und der übrigen Observablen A_i des Systems und damit die *Natur seines Hilbertraumes* $\mathcal{H}$ festlegen. – Weiter kann am System – freilich nur idealerweise – ein Eigenwert α_n einer makroskopischen Observablen A *exakt* gemessen worden sein; dieses Datum schränkt dann der Hilbertraum noch weiter ein, indem es den Systemzustand auf den Eigenraum von A zu jenem Eigenwert, $\mathcal{U}_n$, einengt.

(b2) Angaben statistischer Mittelwerte $\langle A_i \rangle$ von geeigneten makroskopischen Observablen A_i, die auf Grund der äußeren Bedingungen, insbesondere der Kontakte mit umgebenden Systemen, keine völlig scharfen Werte haben können. Steht unser System z. B. in thermischem Kontakt mit einem „Wärmebad" oder „Reservoir" $\mathcal{R}$, d. h. einem sehr großen zweiten System, das selbst durch den Kontakt nicht merklich beeinflußt wird und mit dem Energieaustausch möglich ist, so ist die Energie sicherlich nicht scharf, sondern nur als Mittelwert

$$U = \langle H \rangle = Tr\,(W\,H) \tag{3.1}$$

festgelegt; diese Größe wird als *innere Energie* des Systems bezeichnet. Bei gegebenem U stellt (3.1) offenbar eine Nebenbedingung für die Wahl des statistischen Operators W dar. Im allgemeinen Fall wird ein ganzer Satz derartiger *statistischer Nebenbedingungen*

$$Tr\,(W \cdot A_i) = \langle A_i \rangle \qquad\qquad (i = 1, 2, \ldots I) \tag{3.2}$$

gegeben sein, wobei wir meist $A_1 = H$ wählen. Der häufigste Fall wird dabei sein, daß die A_i *untereinander und insbesondere mit* $A_1 = H$ *vertauschbar* (also auch Konstanten der Bewegung) sind; da sie dann im Prinzip gleichzeitig beliebig genau gemessen werden können, ist die Schwankung ihrer Mittelwerte dann nur durch die äußeren Kontakte, nicht aber durch zwischen den A_i bestehende Unschärferelationen verursacht.

– Über dem durch die Vorgaben ($b1$) definierten Hilbertraum ist nun ein statistischer Operator W anzugeben, der die Nebenbedingungen von ($b2$) erfüllt. Da in der Regel unendlich viele W dies leisten, fehlt uns noch das entscheidende Auswahlprinzip: wir finden es in der statistischen Entropie als Maß für den Informationsmangel über die Mikrozustände. Die natürliche Verallgemeinerung unseres Prinzips (a) ist offenbar die, von zwei statistischen Operatoren W_1 und W_2, die beide ($b1$, $b2$) genügen, aber $S_1 > S_2$ haben, den Operator W_1 vorzuziehen, denn W_2 vermittelt wegen seiner kleineren Entropie (größeren Ordnung) offenbar nicht durch Messungen gesicherte zusätzliche Information; wir „würden uns etwas vormachen", was wir nicht gesichert wissen, wenn wir W_2 verwenden wollten. Dies formulieren wir als das schon eingangs erwähnte

(c) „Postulat maximaler Unvoreingenommenheit" (Grundpostulat der Gleichgewichtsstatistik): Unter den statistischen Operatoren W auf dem durch die Vorgaben ($b1$) definierten Hilbertraum, die den Nebenbedingungen ($b2$) genügen, ist derjenige als die korrekte Beschreibung des Systemzustandes (Ensembles) auszuwählen, der die *statistische Entropie* $S\,[W]$ *zu einem Maximum* macht.

Obwohl nicht dynamisch abgeleitet, ist dieses Prinzip *verträglich* mit unserer Feststellung

(2.45), daß die Entropie zeitlich anwachsen, aber (beim isolierten System) nicht abnehmen kann. Der Zustand größtmöglicher Entropie (unter den gegebenen Bedingungen) hat offenbar *auch dynamisch* eine ausgezeichnete Stellung, er muß zumindest asymptotisch nach hinreichend langer Zeit angenommen werden – es sei denn, man habe einen Anfangszustand $W(t_0)$ mit $S_0 < S_{\max}$ präpariert, der „metastabil“, d. h. kraft spezieller Eigenarten der Systemdynamik extrem langlebig ist, was in der Praxis durchaus vorkommt.

3.2 Generalisierte kanonische Gesamtheiten (Boltzmann-Gibbs-Verteilung). Das Aufsuchen des Gleichgewichtszustandes W führt also auf die Aufgabe, durch geeignete Wahl eines selbstadjungierten Operators W – bzw. seiner Dichtematrix (1.21 b) in einer speziellen Basis – die Größe

$$S[W] = -k_B \, Tr\,(W \ \ln \ W)$$

zu maximieren unter den Nebenbedingungen, daß W ein normierter statistischer Operator sei, d. h.

$$Tr\,W = 1 \tag{3.3}$$

erfülle, und daß die Bedingungen (3.2) gelten sollen. Wir können (3.3) formal unter diese letzteren einreihen, wenn wir

$$A_0 = \mathbb{1}\,, \qquad \langle A_0 \rangle = 1 \tag{3.4}$$

vereinbaren; dann ist also

$$Tr\,(W \cdot A_i) = \langle A_i \rangle \qquad\qquad (i = 0, 1, 2, \ldots I) \tag{3.5}$$

zu fordern. Dies ist wieder ein Maximumproblem mit Nebenbedingungen, das wir wie bei Gl. (2.14) mit der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren lösen: notwendige Bedingung ist die Stationaritätsbedingung

$$\delta \left\{ -k_B \, Tr\,(W \cdot \ln \ W) - k_B \sum_{i=0}^{I} \lambda_i \, Tr\,(W \cdot A_i) \right\} = 0 \tag{3.6 a}$$

$$\text{unter} \ \ W \longrightarrow W + \delta W \qquad , \qquad \delta W^\dagger = \delta W \tag{3.6 b}$$

wobei wir die Lagrangeschen Parameter der Einfachheit halber als $k_B \cdot \lambda_i$ bezeichnet haben. Da die Variation δW von W um den gesuchten Gleichgewichtszustand herum im allgemeinen nicht mit W selbst kommutiert, kann man nicht einfach $\delta\,[f\,(W)] = f'\,(W) \cdot \delta W$ schreiben, z. B. sind in

$$\delta\,(W^3) = \delta W \cdot W^2 + W \cdot \delta W \cdot W + W^2 \, \delta W \tag{3.7}$$

die 3 Terme im allgemeinen verschieden. Für die *Spur*, die gegen zyklische Vertauschung der Operatorfaktoren invariant ist, ist die entsprechende Formel jedoch richtig:

$$\delta\,\{Tr\,[f\,(W)]\} = Tr\left\{ f'\,(W) \cdot \delta W \right\} + 0\left((\delta W)^2 \right) \ , \tag{3.8}$$

so daß (3.6) die Gestalt

$$Tr\left\{ [\ln \ W + \mathbb{1} + \sum_{i=0}^{I} \lambda_i \, A_i] \cdot \delta W \right\} = 0 \tag{3.9}$$

annimmt. Da dies für *jedes* selbstadjungierte δW gelten muß, folgt, daß

$$\ln\, W \,+\, (1\,+\,\lambda_0)\,\cdot\,\mathbb{1} + \sum_{i=1}^{I} \lambda_i\, A_i \,=\, 0 \tag{3.10}$$

als Operatoridentität gelten muß. Also hat W die Form

$$W \,=\, \frac{1}{Z}\,\exp\left[-\sum_{i=1}^{I} \lambda_i\, A_i\right]\;, \tag{3.11}$$

wobei die zunächst unbekannten Lagrange-Multiplikatoren λ_1, λ_2, ... λ_I so zu bestimmen sind, daß die Nebenbedingungen (3.2) erfüllt werden, während λ_0 bzw. die damit gebildete Normierungskonstante

$$Z \,=\, e^{1\,+\,\lambda_0} \tag{3.12}$$

aus der Normierungsbedingung (3.3) zu bestimmen ist. Der statistische Operator (3.11) heißt die *zu den Bedingungen (3.2) gehörende generalisierte kanonische Gleichgewichts-Gesamtheit* oder die *allgemeine Boltzmann-Gibbssche Verteilung.* Die Konstante Z, die zur Erfüllung von (3.3) als

$$Z \,=\, Tr\,\left\{\exp\left[-\sum_{i=1}^{I} \lambda_i\, A_i\right]\right\} \tag{3.13}$$

zu wählen ist, heißt die generalisierte kanonische *Zustandssumme* (engl. partition function). Die zugehörige Entropie

$$\begin{aligned} S\,[W] \;&=\; -\,k_B\,Tr\,\left\{W\,\cdot\,\left[-\,(\ln\;Z)\,\cdot\,\mathbb{1}\,-\,\sum_{i=1}^{I} \lambda_i\, A_i\right]\right\} \\ &=\; k_B\,\left\{\ln\;Z\,\cdot\,Tr\,W\,+\,\sum_{i=1}^{I} \lambda_i\,Tr\,(W\,\cdot\,A_i)\right\} \\ &=\; k_B\,\cdot\,\left[\ln\;Z\,+\,\sum_{i=1}^{I} \lambda_i\,\langle A_i\rangle\right] \end{aligned} \tag{3.14}$$

hat nach Konstruktion einen stationären Wert; um zu zeigen, daß dies auch, wie gewünscht, ein Maximalwert ist, betrachten wir irgend einen anderen statistischen Operator $\tilde{W}$, der *dieselben Nebenbedingungen* erfüllt:

$$\tilde{W}^\dagger \,=\, \tilde{W}\;, \qquad Tr\,\tilde{W} \,=\, 1\;, \qquad Tr\,(\tilde{W}\,A_i) \,=\, \langle A_i\rangle \tag{3.15}$$

und wenden auf seine Entropie $S\,[\tilde{W}]$ die Ungleichung (2.27) an, wobei wir als „Vergleichszustand" W' den in (3.11) gefundenen verwenden:

$$\begin{aligned} S\,[\tilde{W}] \;&\leq\; -\,k_B\,Tr\,\left[\tilde{W}\,\cdot\,\ln\;W\right] \;= \\ &=\; -\,k_B\,\left\{-\,\ln\;Z\,\cdot\,\underbrace{Tr\,\tilde{W}}_{=1}\,-\,\sum_{i=1}^{I} \lambda_i\;\underbrace{Tr\,(\tilde{W}\,A_i)}_{=\langle A_i\rangle}\right\}\;. \end{aligned} \tag{3.16}$$

Vergleich mit (3.14) gibt

$$S[\tilde{W}] \;\leq\; S[W] \;, \tag{3.17}$$

und Gleichheit gilt nur für $\tilde{W} = W$, d. h. *die allgemeinkanonische Gesamtheit (3.11) hat in der Tat unter allen die Nebenbedingungen (3.5) erfüllenden Gesamtheiten die maximale Entropie.*

Die Eigenschaft (3.17) in der Form

$$\Lambda[\tilde{W}] = \frac{1}{k_B} S[\tilde{W}] - \sum_{i=1}^{I} \lambda_i \, Tr[\tilde{W} A_i] \leq \ln Z \tag{3.18}$$

kann, ähnlich wie die Minimaleigenschaft der Grundzustandsenergie in der Quantenmechanik, als Grundlage eines *Näherungsverfahrens vom Variationstyp für die Berechnung der allgemeinkanonischen Zustandssumme* (3.13) dienen in den Fällen, wo (3.13) nicht exakt auswertbar ist: man wählt sich eine Klasse von „Versuchszuständen“ $\tilde{W}$, die von einer Reihe von Parametern abhängen und noch hinreichend einfach sind, um die Berechnung des Funktionals $\Lambda[\tilde{W}]$ linker Hand in (3.18) in geschlossener Form zu erlauben. Die beste Approximation des exakten $\ln Z$ innerhalb dieser Klasse erhält man dann für den Zustand $\tilde{W}$, der $\Lambda[\tilde{W}]$ zu einem Maximum macht.

Die Bestimmung der Lagrange-Parameter $\lambda_1 \ldots \lambda_I$ gemäß den Bedingungen (3.2) führt wegen

$$\begin{aligned} Tr \;\; (A_i W) &= \frac{1}{Z} Tr \left(A_i \; e^{-\sum\limits_{k=1}^{I} \lambda_k A_k} \right) \\ &= \frac{1}{Z} Tr \left\{ - \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \; e^{-\sum\limits_{k} \lambda_k A_k} \right\} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} Tr \left(e^{-\sum\limits_{k} \lambda_k A_k} \right) \\ &= - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} Z(\{\lambda_k\}) = - \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z(\{\lambda_k\}) \end{aligned} \tag{3.19}$$

auf die Gleichungen

$$- \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z(\{\lambda_k\}) = \langle A_i \rangle \qquad\qquad (i = 1 \ldots I) \;, \tag{3.20}$$

die nach den Unbekannten λ_i aufzulösen sind. Wir werden im folgenden jedoch sehen, daß die hier zunächst als rein mathematische Hilfsgrößen eingeführten λ_i in jedem konkreten Fall selbst wichtige physikalische Größen darstellen. Man *betrachtet deshalb oft die λ_i anstelle der $\langle A_i \rangle$ als die den Gleichgewichtszustand charakterisierenden physikalischen Parameter* und faßt insbesondere Z, wie durch Gl. (3.13) nahegelegt, als Funktion der λ_i auf:

$$Z = Z(\lambda_1, \lambda_2, \ldots.. \lambda_I) \;. \tag{3.21}$$

Man verzichtet dann völlig auf die Inversion der Gln. (3.20) und faßt diese umgekehrt als Vorschriften dafür auf, wie die Mittelwerte $\langle A_i \rangle$, sofern interessierend, aus der Funktion (3.21) zu berechnen sind. In dieser Sicht enthält die *zahlenwertige* Funktion $Z(\{\lambda_k\})$ selbst bereits die wichtigsten physikalischen Daten; der volle *operatorwertige* Gleichgewichtszustand (3.11) wird höchstens dann benötigt, wenn Mittelwerte $\langle B \rangle$ von Observablen gefragt sind, die in den Nebenbedingungen nicht vorkommen. Die Bedeutung der Funktion (3.21) wird noch deutlicher, wenn man die zweiten Ableitungen bezüglich der λ_i betrachtet; in dem uns hauptsächlich interessierenden Fall mit

$$[A_i \, , \, A_k] = 0 \qquad\qquad \forall \; (i, k) \tag{3.22}$$

erhalten wir aus (3.13)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \, \partial \lambda_j} &= Tr \left\{ A_i \, A_j \; e^{-\sum\limits_{k=1}^{I} \lambda_k A_k} \right\} \\ &= Z \cdot Tr\,(A_i \, A_j \, W) = Z \cdot \langle A_i \, A_j \rangle \end{aligned} \tag{3.23}$$

und damit

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \lambda_i \, \partial \lambda_j} \ln \, Z &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \, \partial \lambda_j} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} \right) \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_j} \right) \\ &= \langle A_i \, A_j \rangle - \left(- \frac{\partial \ln \, Z}{\partial \lambda_i} \right) \left(- \frac{\partial \ln \, Z}{\partial \lambda_j} \right) \end{aligned}$$

oder wegen (3.20)

$$\frac{\partial^2 \ln \, Z}{\partial \lambda_i \, \partial \lambda_j} = \langle A_i \, A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle \, . \tag{3.24}$$

Diese Größe gibt nach den Regeln der Statistik bekanntlich die *statistische Korrelation* der beiden Meßgrößen A_i und A_j im Zustand W an. Insbesondere berechnet man für $i = j$ die *mittleren Schwankungsquadrate* der in den Nebenbedingungen auftretenden Meßgrößen als

$$(\Delta \, A_i)^2 = \langle A_i{}^2 \rangle - (\langle A_i \rangle)^2 = \frac{\partial^2 \ln \, Z}{\partial \lambda_i{}^2} \, . \tag{3.25}$$

Die Entropie (3.14) des Gleichgewichtszustandes könnte mit (3.20) in der Form

$$S\,(\lambda_1, \, \lambda_2 \, ... \, \lambda_I) = k_B \left[1 - \sum_{i=1}^{I} \lambda_i \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \right] \ln \, Z\,(\{\lambda_k\}) \tag{3.26}$$

ausgedrückt werden. Man sieht aber schnell, daß für S die λ_i in gewissem Sinne nicht die „geeigneten“ Variablen sind. Nimmt man nämlich durch Variation der in (3.2) vorgegebenen Mittelwerte

$$\langle A_i \rangle \longrightarrow \langle A_i \rangle + \delta \, \langle A_i \rangle \qquad\qquad (i = 1 \, ... \, I) \tag{3.27}$$

eine *kleine Änderung der äußeren Bedingungen* des Gleichgewichts vor, so werden über die Gln. (3.20) dadurch kleine Änderungen

$$\lambda_i \longrightarrow \lambda_i + \delta \, \lambda_i \qquad\qquad (i = 1 \, ... \, I) \tag{3.28}$$

induziert derart, daß ln Z sich um

$$d\,(\ln\; Z) \;=\; -\sum_{i=1}^{I} \langle A_i \rangle \,\delta\, \lambda_i \tag{3.29}$$

ändert. Die *Änderung der Entropie* (3.14) dagegen,

$$d\,S \;=\; k_B\,[\underbrace{d\,(\ln\; Z) \,+\, \sum_{i=1}^{I} \delta\, \lambda_i \,\langle A_i \rangle}_{=\,0\;\; \text{nach}\; (3.29)} \,+\, \sum_{i=1}^{I} \lambda_i \;\delta\,\langle A_i \rangle\,]$$

läßt sich am einfachsten durch die $\delta\,\langle A_i \rangle$ ausdrücken:

$$d\,S \;=\; k_B \sum_{i=1}^{I} \lambda_i \,\delta\,\langle A_i \rangle\;. \tag{3.30}$$

Man sieht daran, daß man *S im Gegensatz zu Z zweckmäßig als Funktion der $\langle A_i \rangle$*, nicht der λ_i schreibt; es sind die „natürlichen Variablen" für S:

$$S \;=\; S\;(\langle A_1 \rangle\;,\;\langle A_2 \rangle\;,\;....\;\langle A_I \rangle)\;\;; \tag{3.31}$$

und aus (3.30) ersieht man dann die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial\, S\,(\{\langle A_k \rangle\})}{\partial\,\langle A_i \rangle} \;=\; k_B\,\cdot\,\lambda_i \qquad\qquad (i\;=\;1\,....\,I)\;. \tag{3.32}$$

Sie stellen Vorschriften zur Berechnung der λ_i als Funktionen der $\langle A_i \rangle$ dar, sofern man die Entropie in der Form (3.31) kennt. Die in den $\langle A_i \rangle$ ausgedrückte Gl. (3.26),

$$\begin{aligned} S\,(\{\langle A_i \rangle\}) \;&=\; k_B\;\ln\;Z\,(\{\lambda_k\,(\{A_i\})\}) \\ &-\sum_{j=1}^{I} \lambda_j\,(\{\langle A_i \rangle\})\,\cdot\,\frac{\partial\,(k_B\;\ln\;Z)}{\partial\,\lambda_j}\,(\{\lambda_k\,(\{A_i\})\}) \end{aligned} \tag{3.33 a}$$

ist mathematisch gesehen eine *Legendre-Transformation* der Variablen und zugleich der von ihnen abhängenden Funktion gemäß

$$\begin{aligned} &\{\lambda_1,\,\lambda_2\,...\,\lambda_I\;;\;\ln\;Z\,(\{\lambda_k\})\}\;\longrightarrow \\ &\longrightarrow\;\{\langle A_1 \rangle\,....\,\langle A_I \rangle\;;\;\frac{1}{k_B}\,S\,(\{\langle A_k \rangle\})\} \end{aligned} \tag{3.33 b}$$

analog zur Transformation $\{\dot{q}_k\,,\,L_{cl.}\}\;\to\;\{p_k\,,\,H_{cl.}\}$ von der Lagrangeschen zur Hamiltonschen Formulierung der Mechanik.

3.3 Kanonische und großkanonische Gesamtheit. – Die zwei wichtigsten Spezialfälle der generalisierten kanonischen Gesamtheit, die den experimentell am häufigsten realisierten Nebenbedingungen entsprechen, sind:

(a) die kanonische Gesamtheit. Zu den „exakten“ Vorgaben ($b1$) von S. 34 gehören hier insbesondere *Volumen V und Teilchenzahl N, die als Parameter in den Hamiltonoperator H* und damit in die Konstruktion des Hilbertraumes eingehen. Die Gesamtenergie des Systems (Innere Energie) und nur sie ist als Mittelwert (d. h. nicht schwankungsfrei) vorgeschrieben:

$$Tr\,(W\,H) \;=\; U \;, \tag{3.34}$$

mit $H = H_{V,N}$. Dies entspricht der schon erwähnten Situation, daß unser System in einem *Energieaustausch*, aber keinen Austausch anderer Größen (z. B. Teilchenzahl) *ermöglichenden Kontakt mit einem „Reservoir“* steht so, daß die Gesamtanordnung (Reservoir + System) isoliert ist, d. h. keinerlei Kontakt mehr mit weiteren Systemen aufweist (*„kanonischer Kontakt“*). Die Energie des Systems kann dann nur im Mittel vorgeschrieben werden.

Nach Gl. (3.11) (mit $I = 1$ und $A_1 = H$) stellt sich unter diesen Bedingungen der Gleichgewichtszustand

$$W_K \;=\; \frac{1}{Z_K}\; e^{-\,\beta\,H} \tag{3.35 a}$$

$$Z_K \;=\; Tr\,\left(e^{-\,\beta\,H}\right) \;=\; Z_K\,(\beta) \tag{3.35 b}$$

ein, das sog. *kanonische Ensemble*. Für den Lagrange-Parameter λ_1 haben wir β geschrieben; er hat die Dimension (Energie)$^{-1}$, so daß $k_B \cdot \beta$ *die Dimension (Temperatur)$^{-1}$* aufweist. Der Zustand (3.35 a) ist von der manifest stationären Form der Gl. (1.46); kennt man also das vollständige Spektrum und die Eigenvektoren von H,

$$\left.\begin{aligned} &H\,|\,n,\,\nu\rangle \;=\; E_n\,\cdot\,|\,n,\,\nu\rangle && (\nu \;=\; 1\,...\,d_n \text{ Entartungsindex})\,, \\ &H \;=\; \sum_n E_n\,\Pi_n \qquad \text{mit} && \Pi_n \;=\; \sum_{\nu=1}^{d_n}\,|\,n,\,\nu\rangle\langle n,\,\nu\,| \end{aligned}\right\} \tag{3.36}$$

dann ist in dieser Basis auch W_K diagonal,

$$\left.\begin{aligned} &W_K \;=\; \sum_{n,\nu}\,p_n\,|\,n,\,\nu\rangle\langle n,\,\nu\,| \;=\; \sum_n\,p_n\,\Pi_n \\ &p_n \;=\; \tfrac{1}{Z_K}\;e^{-\,\beta\,E_n} \quad (\text{unabh. von }\;\nu) \end{aligned}\right\} \tag{3.37}$$

mit der Zustandssumme

$$Z_K\,(\beta) \;=\; \sum_{n,\,\nu}\; e^{-\,\beta\,E_n} \;=\; \sum_n\; d_n\; e^{-\,\beta\,E_n} \;, \tag{3.38}$$

in die außer den Energieeigenwerten E_n auch deren *Entartungsgrade d_n als Gewichtsfaktoren* eingehen. Obwohl wir streng genommen mit diskreten Spektren rechnen, können bei den praktisch vorkommenden „quasikontinuierlichen", d. h. extrem dicht liegenden Spektren die Summen oft durch entsprechende Integrale ersetzt werden. Benutzen wir die inverse Energie β als den Gleichgewichtszustand charakterisierenden Parameter (wir werden in Kap. 6 $k_B \cdot \beta$ als die inverse absolute Temperatur T des Gleichgewichtszustandes identifizieren), so ist die innere Energie (3.34) als Funktion von β nach Gl. (3.20) zu berechnen:

$$U(\beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K(\beta) . \tag{3.39}$$

Umgekehrt kann durch Auflösen dieser Beziehung nach β zu vorgegebener innerer Energie das zugehörige $\beta = \beta(U)$ ermittelt werden. Die *Entropie des kanonischen Ensembles* ist nach (3.14)

$$S[W_K] = k_B [\ln Z_K + \beta U] , \tag{3.40 a}$$

sie wird nach (3.31) zweckmäßig durch U statt durch β parametrisiert. Man schließt oft in die Angabe der Variablen die „exakten" Vorgaben, meist V und N, mit ein und hat dann z. B.

$$\begin{aligned} S[W_K] &= S(U; V, N) = \\ &= k_B \left[\ln Z_K^{(V,N)}(U) + \beta^{(V,N)}(U) \cdot U\right] . \end{aligned} \tag{3.40 b}$$

Die Schreibweise deutet an, daß Z_K und damit auch die Auflösung $\beta = \beta(U)$ von (3.39) parametrisch von V, N (oder anderen exakten Systemparametern) abhängen. Aus $S(U)$ kann man den Gleichgewichtsparameter β gemäß (3.32) zurückerschließen:

$$k_B \beta = \frac{\partial S(U; V, N)}{\partial U} . \tag{3.41}$$

Aus (3.40) und (3.39) sieht man übrigens, daß die Größe

$$F(\beta; V, N) = U(\beta; V, N) - \frac{1}{k_B \beta} S(\beta; V, N) , \tag{3.42}$$

die wie U die Dimension Energie besitzt, besonders einfach aus der kanonischen Zustandssumme zu erhalten ist:

$$F(\beta; V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_K^{V,N}(\beta) . \tag{3.43}$$

Die Entropie kann dann aus dieser Größe, wiederum mit (3.40) und (3.39), berechnet werden:

$$S[W_K] = k_B \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right)(-\beta F) = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} \tag{3.44 a}$$

oder kürzer

$$S[W_K] = -\frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{k_B \beta}\right)} F(\beta; V, N) . \tag{3.44 b}$$

Wir werden diese Größe später als die „freie Energie" der Thermodynamik identifizieren.

Die Energie des Systems liegt im kanonischen Gleichgewichtsensemble nur als Mittelwert fest. Ihre Varianz kann nach (3.25) berechnet werden:

$$\begin{aligned}(\Delta E)^2 \;&=\; \langle (H - U \cdot \mathbb{1})^2 \rangle \;=\; \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_K \\ &=\; -\frac{\partial}{\partial \beta} U(\beta;\, V,\, N)\;, \end{aligned} \tag{3.45 a}$$

$$(\Delta E)^2 \;=\; k_B \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{k_B\,\beta}\right)^2}_{T^2} \cdot \frac{\partial U(\beta;\, V,\, N)}{\partial T}\;. \tag{3.45 b}$$

Beachtet man, daß

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial U} \;=\; 1 \qquad\qquad (\text{bei festem } V,\, N) \tag{3.46}$$

ist, und berechnet $\partial \beta \,/\, \partial U$ aus (3.41), so kann man auch schreiben

$$(\Delta E)^2 \;=\; \frac{k_B}{\partial^2 S(U) \,/\, \partial U^2}\;. \tag{3.47}$$

Das Resultat (3.45) ist deshalb von Bedeutung, weil die innere Energie, wie noch genauer auszuführen sein wird, eine *„extensive" Größe hinsichtlich der Teilchenzahl N* ist,

$$U(\beta;\, V,\, N) \;\propto\; N \qquad\qquad \text{für } N \gg 1\;. \tag{3.48}$$

(vgl. z. B. in Kap. 11 die innere Energie $U = \frac{3}{2} N\, k_B\, T$ des klassischen, einatomigen idealen Gases). Diese Eigenschaft überträgt sich auf $\partial U \,/\, \partial \left(\frac{1}{k_B\,\beta}\right)$ – die spezifische Wärme C_V der Thermodynamik – , so daß wir aus (3.45 b) $(\Delta E)^2 \,/\, U^2 \;\propto\; N \,/\, N^2 \;=\; 1 \,/\, N$, d. h. die *relative Schwankung*

$$\Delta E \,/\, U \;\propto\; \frac{1}{\sqrt{N}} \qquad\qquad \text{für } N \gg 1 \tag{3.49}$$

für die Energie erhalten, die bei makroskopischen Systemen mit $N \approx 10^{23}$ extrem klein wird. Dies ist der Grund dafür, daß man den von uns gemachten begrifflichen Unterschied zwischen exakt festliegenden und nur im Mittel festliegenden Größen für die Zwecke der makroskopischen Thermodynamik ignorieren kann.

Wir heben noch einen allgemeinen Zug der kanonischen Gesamtheit (3.35 a/b) hervor, der ihre Auswertung oft wesentlich vereinfacht: besteht das System aus mehreren *wechselwirkungsfreien Teilsystemen* mit Produkt-Hilbertraum

$$\mathcal{H} \;=\; \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)} \otimes \,....\, \otimes \mathcal{H}^{(L)} \tag{3.50 a}$$

und additiv zerfallendem Hamiltonoperator

$$H \;=\; \sum_{l=1}^{L} H^{(l)} \qquad , \qquad \left[H^{(k)}\,,\, H^{(l)}\right] \;=\; 0\;, \tag{3.50 b}$$

dann gilt ja in (3.35)

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta H^{(1)}} \cdot e^{-\beta H^{(2)}} \cdot \dots \cdot e^{-\beta H^{(L)}} \tag{3.50 c}$$

und damit

$$Z_K(\beta) = Tr_1 Tr_2 \dots Tr_L \, e^{-\beta H} = \prod_{l=1}^{L} \left(Tr_l \, e^{-\beta H^{(l)}} \right) ,$$

d. h. Z_K zerfällt in ein *Produkt* kanonischer Zustandssummen für die Einzelsysteme mit demselben β:

$$Z_K(\beta) = Z_K^{(1)}(\beta) \cdot Z_K^{(2)}(\beta) \cdot \dots \cdot Z_K^{(L)}(\beta) . \tag{3.51}$$

Dies ist der *Faktorisierungssatz der kanonischen Zustandssumme* für Systeme aus nichtwechselwirkenden, unterscheidbaren Subsystemen.

(b) Die großkanonische Gesamtheit. Hier steht das System in Kontakt mit einem Reservoir, mit dem es nicht nur Energie, sondern auch Teilchen austauschen kann, so daß *neben der Energie auch die Teilchenzahl nur im Mittel festliegt*, während andere Systemparameter, insbesondere das Volumen, weiterhin exakt festliegen. Wir haben also nun zwei statistische Nebenbedingungen vom Typ (3.2),

$$Tr(W H) = U , \tag{3.52 a}$$

$$Tr(W \hat{N}) = N . \tag{3.52 b}$$

Die letztere Gl. deutet an, daß wir, um diese Situation quantenmechanisch zu formulieren, die Teilchenzahl als dynamische Variable auffassen und ihr einen selbstadjungierten *Operator* $\hat{N}$ zuordnen müssen. Bisher ist uns die Teilchenzahl freilich nur als fester, im Hamiltonoperator auftretender Systemparameter geläufig. Wir werden jedoch in Kap. 8 diese Lücke füllen und zeigen, wie man einen Operator $\hat{N}$ mit den physikalisch zu fordernden, nämlich nichtnegativganzzahligen Eigenwerten definieren kann:

$$\hat{N} \, | n, \alpha \rangle = n \, | n, \alpha \rangle \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots \tag{3.53}$$

Er wirkt in einem allgemeineren, Zustände sämtlicher Teilchenzahlen umfassenden Hilbertraum, dem sog. Fock-Raum des Systems. Dies vorwegnehmend, können wir nach (3.11) den unter obigen Bedingungen sich einstellenden Gleichgewichtszustand, die sog. *großkanonische Gesamtheit*

$$W_{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} \, e^{-\beta H - \alpha \hat{N}} \tag{3.54 a}$$

$$Z_{GK}(\beta, \alpha) = Tr \left(e^{-\beta H - \alpha \hat{N}} \right) , \tag{3.54 b}$$

angeben, wobei $\lambda_2 = \alpha$ der zur Teilchenzahlbedingung (3.52 b) gehörende Lagrange-Multiplikator ist; er ist im Gegensatz zu β dimensionslos. Setzen wir

$$[H , \hat{N}] = 0 , \tag{3.55}$$

d. h. die Abwesenheit teilchenzahländernder Terme im Hamiltonoperator voraus, so können wir ein gemeinsames Eigenvektorsystem für beide Größen finden,

$$H \,|\, n,\, k,\, \nu \rangle \;=\; E_k^{(n)} \,\cdot\, |\, n,\, k,\, \nu \rangle \;, \tag{3.56 a}$$

$$\hat{N} \,|\, n,\, k,\, \nu \rangle \;=\; n \,\cdot |\, n,\, k,\, \nu \rangle \;, \tag{3.56 b}$$

$$(\nu \;=\; 1 \ldots .\, d_k^{(n)} \;\; \text{Entartungsindex}) \tag{3.56 c}$$

und die Spektraldarstellung des Zustandes (3.54 a) angeben:

$$W_{G\,K} \;=\; \sum_{n,\,k,\,\nu} p_k^{(n)} \,|\, n,\, k,\, \nu \rangle \langle n,\, k,\, \nu \,| \;, \tag{3.57 a}$$

$$p_k^{(n)} \;=\; \frac{1}{Z_{G\,K}} \; e^{-\,(\beta\, E_k^{(n)} \,+\, \alpha\, n)} \;, \tag{3.57 b}$$

mit der *großkanonischen Zustandssumme*

$$\begin{aligned} Z_{G\,K}\,(\beta,\, \alpha) \;\; &= \;\; \sum_{n,\,k,\,\nu} e^{-\,(\beta\, E_K^{(n)} \,+\, \alpha\, n)} \\ &= \sum_{n\,=\,0,\,1,\,2,\,\ldots} e^{-\,\alpha\, n} \left[\sum_{k,\,\nu} e^{-\,\beta\, E_K^{(n)}} \right] \;. \end{aligned} \tag{3.58}$$

Die letztere Gl. kann nach (3.38) auch als

$$Z_{G\,K}\,(\beta,\, \alpha;\, V) \;=\; \sum_n \; e^{-\,\alpha\, n}\, Z_K^{(V,\,n)}\,(\beta) \tag{3.59}$$

geschrieben werden: $Z_{G\,K}$ erscheint hier, was seine Abhängigkeit von α betrifft, als eine *(diskrete) Laplace-Transformierte von $Z_K^{(V,n)}$ bezüglich n*. Die Lagrangemultiplikatoren lassen sich nach (3.20) durch Auflösen von

$$U\,(\beta,\, \alpha) \;=\; -\,\frac{\partial}{\partial\, \beta} \;\ln\; Z_{G\,K} \;, \tag{3.60 a}$$

$$N\,(\beta,\, \alpha) \;=\; -\,\frac{\partial}{\partial\, \alpha} \;\ln\; Z_{G\,K} \tag{3.60 b}$$

bestimmen, sofern man sie nicht wiederum selbst als charakteristische Variable des Gleichgewichtszustandes verwendet. Die *Entropie* ist nach (3.14) durch

$$S\,[W_{G\,K}] \;=\; k_B \,\cdot\, [\ln\; Z_{G\,K} \,+\, \beta\, U \,+\, \alpha\, N] \tag{3.61}$$

gegeben; sie wird zweckmäßig als Funktion von U, N (und den „exakten“ Größen, wie V) dargestellt, und die Lagrange-Parameter sind dann aus ihr gemäß

$$k_B\,\beta \;=\; \frac{\partial\, S\,(U,\, N;\, V)}{\partial\, U}\;, \qquad\qquad k_B\,\alpha \;=\; \frac{\partial\, S\,(U,\, N;\, V)}{\partial\, N} \tag{3.62}$$

zurückzuerhalten. Die zu (3.42) analoge Energiegröße, die sich besonders einfach aus der Zustandssumme ermitteln läßt, wird „großkanonisches Potential“ $\tilde{J}$ genannt und lautet

$$\tilde{J}\,(\beta,\, \alpha;\, V) \;=\; U \;-\; \frac{1}{k_B\,\beta}\, S \;+\; \frac{\alpha}{\beta}\, N\;; \tag{3.63}$$

für sie gilt nämlich nach (3.61)

$$\tilde{J}\,(\beta,\, \alpha;\, V) \;=\; -\,\frac{1}{\beta}\;\ln\; Z_{G\,K}\,(\beta,\, \alpha;\, V)\;. \tag{3.64}$$

Die Entropie das großkanonischen Ensembles kann daraus nach Gl. (3.26) berechnet werden:

$$\begin{aligned} S\,[W_{G\,K}] \;&=\; k_B\left(1 \,-\, \beta\,\frac{\partial}{\partial\,\beta} \,-\, \alpha\,\frac{\partial}{\partial\,\alpha}\right)\left(-\,\beta\,\tilde{J}\right) \\ &=\; k_B\,\beta^2\left(\frac{\partial}{\partial\,\beta} \,+\, \frac{\alpha}{\beta}\,\frac{\partial}{\partial\,\alpha}\right)\,\tilde{J}\;. \end{aligned} \tag{3.65}$$

Die letztere Beziehung führt uns darauf, daß es zweckmäßiger ist, die Größe (3.63) nicht als Funktion von β und α, sondern in den Variablen

$$\frac{1}{k_B\,\beta} \;=\; T \qquad\qquad \text{(Dimension Temperatur)} \tag{3.66 a}$$

$$\mu \;=\; -\,\frac{\alpha}{\beta} \qquad\qquad \text{(Dimension Energie)} \tag{3.66 b}$$

darzustellen:

$$\tilde{J}\,(\beta,\, \alpha;\, V) \;=\; J\,(T,\, \mu;\, V)\;. \tag{3.67}$$

Wir werden künftig – dem Sprachgebrauch der phänomenologischen Thermodynamik folgend – unter „großkanonischem Potential“ stets die Funktion J, nicht $\tilde{J}$ verstehen. Es gilt nämlich

$$\frac{\partial\,\tilde{J}}{\partial\,\beta} \;=\; \frac{\partial\,J}{\partial\,\beta} \,+\, \frac{\partial\,J}{\partial\,\mu}\cdot\frac{d\,\mu}{d\,\beta} \;=\; \frac{\partial\,J}{\partial\,\beta} \,+\, \left(\frac{\partial\,\tilde{J}}{\partial\,\alpha}\,\underbrace{\frac{d\,\alpha}{d\,\mu}}_{-\,\beta}\right)\cdot\frac{\alpha}{\beta^2} \qquad\qquad \text{oder}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial\,\beta} \,+\, \frac{\alpha}{\beta}\,\frac{\partial}{\partial\,\alpha}\right)\,\tilde{J} \;=\; \frac{\partial\,J}{\partial\,\beta}\;, \tag{3.68}$$

und damit nimmt die Entropieformel (3.65) eine wesentlich einfachere und zum kanonischen Fall (3.44 b) völlig analoge Form an:

$$S\,[W_{G\,K}] \;=\; -\,\frac{\partial}{\partial T}\,J\;(T,\,\mu;\,V)\;\;, \tag{3.69}$$

$$J \;=\; U\;-\;\underbrace{\left(\frac{1}{k_B\,\beta}\right)}_{T}\cdot S\;-\;\mu\;\cdot\;N\;. \tag{3.70}$$

Die Größe μ, Gl. (3.66 b), wird sich in der Thermodynamik als das „chemische Potential" erweisen.

Schließlich kann man aus (3.25) die Schwankungen

$$(\Delta\,E)^2 \;=\; \frac{\partial^2}{\partial\,\beta^2}\;\ln\;Z_{G\,K}\;, \qquad\qquad (\Delta\,N)^2 \;=\; \frac{\partial^2}{\partial\,\alpha^2}\;\ln\;Z_{G\,K}$$

entnehmen; mit (3.60) und (3.66 b) lauten sie

$$(\Delta\,E)^2 \;=\; -\,\frac{\partial}{\partial\,\beta}\,U\,(\beta,\,\alpha;\,V)\;, \tag{3.71 a}$$

$$(\Delta\,N)^2 \;=\; \frac{1}{\beta}\,\frac{\partial}{\partial\,\mu}\,N\,(\beta,\,\mu;\,V)\;. \tag{3.71 b}$$

Der letztere Ausdruck wird sich relativ zu N^2 in konkreten Fällen wiederum als verschwindend klein (für $N\;\gg\;1$) erweisen, so daß es *für die Zwecke der makroskopischen Thermodynamik praktisch gleichgültig* – und somit nur eine Frage der bequemeren theoretischen Behandlung – ist, *ob man die Gleichgewichtssituation mit dem kanonischen (scharfes N) oder dem großkanonischen (als Mittelwert festliegendes N) Ensemble* beschreibt.

Die Gln. (3.71) zeigen, wie auch schon (3.45), einen interessanten Zusammenhang zwischen *Schwankungen (Varianzen) der Observablen im Gleichgewicht und dem „Antwortverhalten" des equilibrierten Systems*: die beiden Größen stellen ja die Änderungen gewisser makroskopischer Meßgrößen (hier U bzw. N) bei kleinen Änderungen der Gleichgewichtsbedingungen (hier ausgedrückt durch β bzw. μ), d. h. sogenannte „*Antwortkoeffizienten*" dar.

3.4 Idealer Spin-$\frac{1}{2}$-Paramagnet. Als Beispiel zum quantentheoretischen kanonischen Ensemble (Abschnitt 3.3 (a)) betrachten wir ein System von N gleichartigen, aber (durch Lokalisierung an verschiedenen Gitterplätzen eines Kristalls) unterscheidbaren nichtwechselwirkenden paramagnetischen Ionen mit Spin $\frac{1}{2}$ in einem homogenen äußeren Magnetfeld mit der magnetischen Induktion

$$\vec{B} \;=\; B\,\vec{e}_Z\;.$$

Mit dem Spin jedes Ions ist ein magnetisches Moment mit dem Operator

$$\vec{\mu}_i \;=\; g\,\mu_B\,\left(\frac{1}{\hbar}\,\vec{S}_i\right) \;=\; g\,\mu_B\,\left(\frac{1}{2}\,\vec{\sigma}_i\right) \tag{3.72}$$

verknüpft; dabei bedeuten

$$\begin{aligned}
g \;&=\; \text{gyromagnet. Verhältnis (g − Faktor) der Ionen (hier} > 0 \text{ angenommen)} \\
\mu_B \;&=\; \frac{e\,\hbar}{2\,m_e} \;=\; 9.27.10^{-24}\;J\,\cdot\,T^{-1}\quad\text{(Bohrsches Magneton)} \\
\vec{S}_i \;&=\; \frac{\hbar}{2}\,\vec{\sigma}_i\;\;\text{Spinoperator des i − ten Ions}\;.
\end{aligned}$$

Bei Vernachlässigung aller anderen Freiheitsgrade außer diesen N Spins ist der Hamiltonoperator des Systems gegeben durch die Summe der Einstellenergien der N magnetischen Momente im äußeren Feld $\vec{B}$:

$$\begin{aligned}
H \;&=\; \sum_{i=1}^{N}\left(-\,\vec{\mu}_i\,\cdot\,\vec{B}\right) \;=\; -\,\frac{1}{2}\,g\,\mu_B\,\sum_{i=1}^{N}\left(\vec{\sigma}_i\,\cdot\,\vec{B}\right) \\
&=\; -\,\frac{1}{2}\,g\,\mu_B\,B\,\sum_{i=1}^{N}\,\sigma_{i,\,z} \;=\; \sum_{i=1}^{N}\,\hat{h}_i
\end{aligned} \tag{3.73}$$

$$\sigma_{i,\,z} \;=\; \text{Operator der z − Komponente des i − ten Spins}$$

H ist wechselwirkungsfrei, d. h. Summe von nur auf je 1 Ion wirkenden Beiträgen; somit sind seine Eigenzustände Produktzustände aus Eigenvektoren der Einzelspins und seine Eigenwerte Summen von Einzeleigenwerten:

$$\begin{aligned}
|\{m_i\}\,\rangle \;&\equiv\; |m_1,\,m_2,\,....\,m_N\rangle \\
&=\; |\frac{1}{2},\,m_1\rangle\,\otimes\,|\frac{1}{2},\,m_2\rangle\,\otimes\,....\,\otimes\,|\frac{1}{2},\,m_N\rangle \\
\vec{S}_i^{\,2}\,|\frac{1}{2},\,m_i\rangle \;&=\; \hbar^2\,\frac{1}{2}\,\left(\frac{1}{2}\,+\,1\right)\,|\frac{1}{2},\,m_i\rangle \\
S_{i,\,z}\,|\frac{1}{2},\,m_i\rangle \;&=\; \frac{\hbar}{2}\,\sigma_{i,\,z}\,|\frac{1}{2},\,m_i\rangle \;=\; \frac{\hbar}{2}\,m_i\,|\frac{1}{2},\,m_i\rangle \\
&\quad\;(m_i\;=\;\pm\,1\quad;\quad i\;=\;1\,....\,N)
\end{aligned}$$

$$H\,|\{m_i\}\rangle \;=\; \underbrace{(-\,\frac{g\,\mu_B\,B}{2}\,\sum_{i=1}^{N}\,m_i)}_{E\,(\{m_i\})}\,|\{m_i\}\rangle \tag{3.74}$$

Damit können wir das kanonische Gleichgewichtsensemble aufstellen. Wir haben

- als exakte Vorgaben : N und B (sie definieren H)
- als Mittelwertvorgabe : $\langle H \rangle = U$ mit zugehörigem Lagrange-Parameter $\beta \, (= \frac{1}{k_B T})$

Der Gleichgewichtszustand ist nach (3.35)

$$
\begin{aligned}
W_K &= \frac{1}{Z_K} \, e^{-\beta H} \\
&= \sum_{\{m_i\}} \left[\frac{1}{Z_K} \, e^{\overbrace{+\frac{g}{2} \mu_B \, B \, \beta \sum_{i=1}^{N} m_i}^{-\beta E(\{m_i\})}} \right] |\{m_i\}\rangle\langle\{m_i\}| \\
&= \sum_{m_1 = \pm} \cdots \sum_{m_N = \pm} \left[\frac{1}{Z_K} \, e^{+x \sum_{i=1}^{N} m_i} \right] |\{m_i\}\rangle\langle\{m_i\}| \qquad (3.75)
\end{aligned}
$$

mit den Wahrscheinlichkeiten

$$
p(\{m_i\}) = \frac{1}{Z_K} \, e^{+x \sum_{i=1}^{N} m_i} \, . \qquad (3.76)
$$

Hier tritt die dimensionslose Größe

$$
\begin{aligned}
x &= \frac{g}{2} \mu_B \, B \, \beta \qquad \left(= \frac{g \, \mu_B \, B}{2 \, k_B \, T} \right) \qquad (3.77) \\
&= \text{Verhältnis der magnetischen Einstellenergie} \\
&\quad \text{zur Energie der Temperaturbewegung (hier} > 0)
\end{aligned}
$$

als wesentlicher Systemparameter auf, mit den Grenzfällen

$$
x \gg 1 \quad (\mu_B \, B \gg k_B \, T) : \text{ sehr starkes Magnetfeld oder sehr tiefe Temperatur.} \qquad (3.78)
$$

$$
x \ll 1 \quad (\mu_B \, B \ll k_B \, T) : \text{ sehr schwaches Magnetfeld oder sehr hohe Temperatur.} \qquad (3.79)
$$

Die kanonische Zustandssumme ist

$$
Z_K = Tr \left(e^{-\beta H} \right) = \sum_{\{m_i\}} e^{-\beta E(\{m_i\})}
$$

Da *nichtwechselwirkende* und *unterscheidbare* Subsysteme vorliegen, können wir den Faktorisierungssatz (3.51) anwenden, wobei hier alle Faktoren gleich sind:

$$Z_K = [z(x)]^N$$

Die Einzel-Zustandssumme $z(x)$ hat, da sie über dem zweidimensionalen Hilbertraum des Einzelspins gebildet wird, nur zwei Terme:

$$\begin{aligned}
z(x) &= tr\ e^{-\beta \hat{h}} = tr\ e^{-\beta(-\frac{g}{2}\mu_B B \sigma_Z)} \\
&= tr\ e^{x\sigma_Z} = \sum_{m=\pm 1} e^{xm} \\
&= e^x + e^{-x} \\
&= 2\cosh x ; \\
Z_K &= (2\cosh x)^N = \left(e^x + e^{-x}\right)^N ; \qquad (3.80) \\
\ln Z_K &= N\ \ln(2\cosh x) = N\ \ln\left(e^x + e^{-x}\right) .
\end{aligned}$$

Die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtsgrößen beginnt zweckmäßig mit der *Freien Energie* (3.43) (mit B statt V) als dem kanonischen Ensemble angepaßtes thermodynamisches Potential:

$$\begin{aligned}
F(\beta; N, B) &= -\frac{1}{\beta}\ \ln\ Z_K \\
&= -\frac{N}{\beta}\ \ln(2\cosh x) ; \quad x = \frac{g}{2}\mu_B B \beta \qquad (3.81)
\end{aligned}$$

sie ist, wie zu erwarten, eine „extensive" Größe, d. h. proportional zu N. Im Grenzfall (3.78) wird

$$x \gg 1 \ : \ \ln(2\cosh x) \longrightarrow \ln(e^x) = x ,$$

$$F \longrightarrow -\frac{Nx}{\beta} \longrightarrow -N\left(\frac{g}{2}\mu_B B\right) , \qquad (3.82)$$

d. h. im Tieftemperaturgrenzfall geht F gegen die Summe der magnet. Einstellenergien von N in energetisch günstigster Konfiguration, nämlich in z-Richtung, eingestellten Spins. Im entgegengesetzten Grenzfall (3.79) gilt

$$x \ll 1 \ : \ \cosh x \longrightarrow 1 , \ F \longrightarrow -\frac{N\ \ln\ 2}{\beta}$$

$$(= \; (N\,k_B \;\ln\; 2)\,T) \;\;, \tag{3.84}$$

unabhängig von B, d. h. F geht gegen die rein durch Temperaturbewegungen bedingte Energie (der Term $-TS$ in $F = U - TS$ wird überwiegend). Das sieht man auch an der nach (3.44 b) zu bildenden Statistischen Entropie:

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial}{\partial\,(1\,/\,k_B\,\beta)}\,F \;=\; k_B\,\beta^2\,\frac{\partial}{\partial\,\beta}\,F \\ &= -\,N\,k_B\,\beta^2\left[\frac{1}{\beta}\,\frac{2\,\sinh\,x}{2\,\cosh\,x}\,\left(\frac{d\,x}{d\,\beta}\right) \;-\; \frac{1}{\beta^2}\;\ln\,(2\cosh\,x)\right] \end{aligned}$$

$$\frac{d\,x}{d\,\beta} \;=\; \frac{g}{2}\,\mu_B\,B \;=\; \frac{x}{\beta}$$

$$S \;=\; N\,k_B\,[\ln\,(2\,\cosh\,x) \;-\; x\,\tanh\,x] \;\;. \tag{3.84}$$

Sie ist ebenfalls extensiv, d. h. $\propto\; N$; der Grenzfall (3.78) lautet

$$\begin{aligned} x \gg 1 \;\;:\;\; \ln\,(2\,\cosh\,x) &= \ln\,\left[e^x\,(1 \,+\, e^{-2\,x})\right] \\ &\longrightarrow\; x \,+\, e^{-2\,x} \,+\, \ldots\,, \end{aligned}$$

$$\tanh\,x \;=\; \frac{e^x\,(1 \,-\, e^{-2\,x})}{e^x\,(1 \,+\, e^{-2\,x})} \;\longrightarrow\; 1 \,-\, 2\,e^{-2\,x} \;,\; \text{d. h.}$$

$$S \;\longrightarrow\; N\,K_B\,\left(2\,x\,e^{-2\,x}\right) \;\;; \tag{3.85}$$

d. h. im Tieftemperaturgrenzfall geht die Entropie schnell gegen Null, da ein reiner Zustand (hohe Ordnung) sich einstellt. Im entgegengesetzten Fall (3.79) gehen

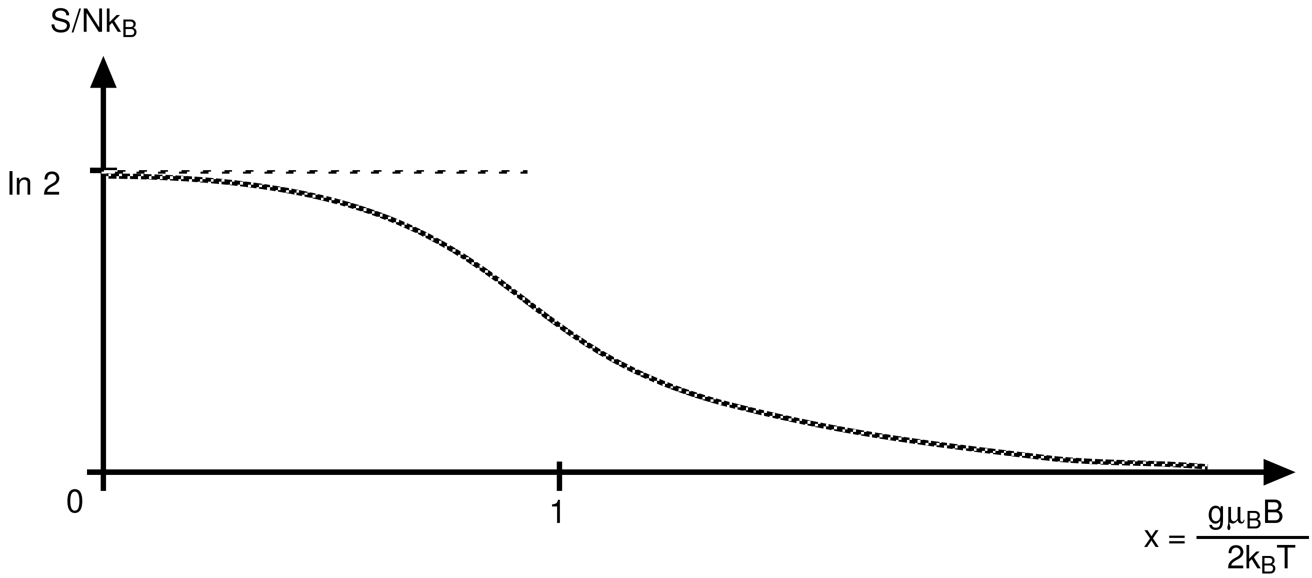
$$x \ll 1 \;\;:\;\;\; \ln\,(2\,\cosh\,x) \;\longrightarrow\; \ln\;2\;, \quad x\,\tanh\,x \;\longrightarrow\; x^2$$

$$S \;\longrightarrow\; N\,k_B\;\ln\;2 \tag{3.86}$$

Dies ist $N\,\times$ die maximale Entropie im 2-dimensionalen Zustandsraum, da sich bei hohen Temperaturen alle Spins mit gleichen Wahrscheinlichkeiten in beiden Zuständen aufhalten. Weiter ergibt sich die innere Energie gemäß (3.42):

$$U \;=\; F \,+\, \frac{1}{k_B\,\beta}\,S$$

$$U \;=\; -\,\frac{N}{\beta}\,(x\,\tanh\,x) \;=\; -\,N\,\left(\frac{g}{2}\,\mu_B\,B\right)\,\tanh\,x\;. \tag{3.87}$$



Figur 3.1: Entropie des idealen Paramagneten

mit den Grenzfällen

$$x \gg 1: \quad \tanh x \longrightarrow 1 \; , \; U \longrightarrow -N \left(\frac{g}{2} \mu_B B \right) \tag{3.88}$$

(entspricht wieder vollständiger Ausrichtung auf alle $m_i = +1$)

$$x \ll 1: \quad \tanh x \longrightarrow x \longrightarrow 0 \; , \; U \longrightarrow -N \left(\frac{g}{2} \mu_B B \right)^2 \beta \tag{3.89}$$

(verschwindet wie $1/T$, da beide Spinausrichtungen gleich wahrscheinlich)

Schließlich berechnet sich das magnetische Gesamtmoment gemäß

$$\langle \vec{M} \rangle = Tr \left(\vec{M} \, W_K \right) \quad \text{mit} \quad \vec{M} = \sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_i \quad \text{(Operator des magnet. Gesamtmoments)} \tag{3.90}$$

Da $\vec{M}$ im Hamiltonoperator gemäß $H = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -M_z B$ vorkommt, kann es ebenfalls durch Ableitungen, diesmal jedoch nach den exakten Vorgabedaten $\vec{B}$, aus der Zustandssumme bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial B_i} Z_K &= \frac{\partial}{\partial B_i} \, Tr \; e^{\beta \vec{M} \cdot \vec{B}} \\ &= \beta \, Tr \left(M_i \; e^{-\beta H} \right) = \beta \, Z_K \cdot \langle M_i \rangle \end{aligned} \tag{3.91}$$

$$
\begin{aligned}
\langle M_i \rangle &= \frac{1}{\beta\, Z_K} \frac{\partial}{\partial B_i} Z_K = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B_i} (\ln \; Z_K) \\
&= -\frac{\partial}{\partial B_i} \left(-\frac{1}{\beta} \; \ln \; Z_K \right) \\
\langle M_i \rangle &= -\frac{\partial}{\partial B_i} F\,(\beta;\, N,\, \vec{B}) \qquad (i = x,\, y,\, z)\;. \qquad (3.92)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle M_Z \rangle &= \frac{N}{\beta} \left[\frac{d}{d\,x} \; \ln\,(2\, \cosh\, x) \right] \frac{d\,x}{d\,B_Z} \\
&= N \left(\frac{g}{2}\, \mu_B \right) \tanh\, x\;. \qquad (3.93)
\end{aligned}
$$

Auch diese Größe ist, wie zu erwarten, extensiv mit den Grenzfällen

$x \gg 1$: $\tanh\, x \longrightarrow 1$, $\langle M_Z \rangle \longrightarrow N\, \frac{g}{2}\, \mu_B$

(vollständige Ausrichtung aller Spins in $\vec{B}$-Richtung, d. h. auf $m_i = +1$

bei tiefen Temperaturen oder starkem Feld) ; (3.94)

$$
x \ll 1: \quad \langle M_Z \rangle \longrightarrow N \left(\frac{g}{2}\, \mu_B \right) x = N \left(\frac{g}{2}\, \mu_B \right)^2 \frac{B}{k_B\, T} \qquad (3.95)
$$

Die letzte Formel ist nichts anderes als das bekannte *Curiesche Gesetz* des Paramagnetismus, das also für hohe Temperaturen oder schwaches Feld angenähert befolgt wird. In den Resultaten für den Tieftemperaturfall $x \gg 1$, insbesondere $S \longrightarrow 0$ und $\langle H \rangle \longrightarrow -N \left(\frac{g}{2}\, \mu_B\, B \right)$, spiegelt sich die Herausbildung des reinen Zustandes

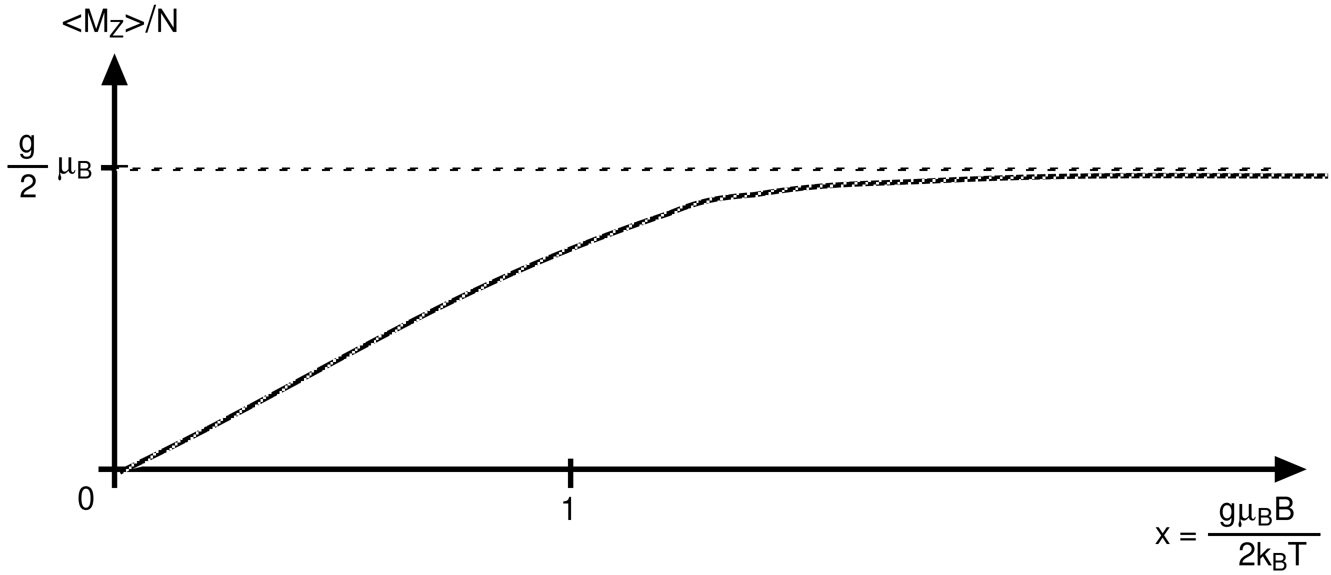
$$
W_K \longrightarrow |+++\; \dots . +\rangle\langle +++ \dots .\; +| \qquad (3.96)
$$

für $x \longrightarrow \infty$ (oder $T \longrightarrow 0$), da dort alle Spins die energetisch günstigste Stellung $m_i = +1$ einnehmen:

$$
p\,(+++\dots .+) = \frac{e^{+\,N\,x}}{(e^x + e^{-\,x})^N} \longrightarrow 1\;,\; x \to \infty\;. \qquad (3.97)
$$

Schließlich können wir die Gln. (3.45 a) und (3.45 b) für das relative Schwankungsquadrat der Energie illustrieren durch

$$
\left(\frac{\Delta\, E}{U} \right)^2 = \frac{1}{U^2} \left(-\frac{\partial\, U}{\partial\, \beta} \right) = \frac{1}{U^2}\, N \left(\frac{\frac{g}{2}\, \mu_B\, B}{\cosh\, x} \right)^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{N}\, \sinh\, x} \right)^2 . \qquad (3.98)
$$



Figur 3.2: Magnetisierung des idealen Paramagneten

3.5 Weitere Gleichgewichts-Ensembles. Die Ensembles K und $G\,K$ sind die bei praktischen Rechnungen bevorzugten. Andere Ensembles sind jedoch vom theoretischen Standpunkt oder für Zwecke der physikalischen Chemie gelegentlich von Interesse. Wir erwähnen:

a) das mikrokanonische Ensemble. Wie im Ensemble K sind hier N, V und evtl. weitere Systemparameter exakt vorgeschrieben; die Energie ist jedoch (idealisierte Version) nun ebenfalls völlig scharf auf einen einzigen Eigenwert E von H oder (realistische Version) auf die Eigenwerte E' in einem Intervall

$$\Delta\,E\,:\quad E - \frac{1}{2}\Delta \,\leq\, E' \,\leq\, E + \frac{1}{2}\Delta \tag{3.99}$$

eingeschränkt. Wir wollen voraussetzen, daß die Summe der Eigenräume zu diesen Eigenwerten, der Unterraum $\mathcal{U}_{\Delta\,E}$, von endlicher Dimension $D = D\,(E,\,\Delta)$ sei, was nach evtl. notwendiger künstlicher Diskretisierung des Energiespektrums in der Praxis meist zutrifft. Hier können wir (3.11) nicht direkt anwenden, aber das zugehörige W läßt sich viel einfacher angeben: da innerhalb von $\mathcal{U}_{\Delta\,E}$ keine weitere Aussage über W vorliegt, ist nach unserem Prinzip *a)* von Abschnitt 3.1 W als proportional zur Identität in $\mathcal{U}_{\Delta\,E}$, wegen der Normierungsbedingung und

$$Tr\;\Pi_{\Delta\,E} \,=\, D \,=\, D\,(E,\,\Delta) \tag{3.100}$$

also als

$$W_{MK} = \frac{1}{D}\, \Pi_{\Delta E \; um \; E} \tag{3.101}$$

anzusetzen. Dieses mikrokanonische Ensemble ist genau der in Gl. (2.26 b) schon früher behandelte Fall; wir sahen schon, daß die zugehörige Entropie (2.26 a),

$$S\,[W_{MK}] = k_B \cdot \ln\, D \tag{3.102}$$

die bei Beschränkung auf $\mathcal{U}_{\Delta E}$ größtmögliche ist, und haben insofern auch hier unseren Grundsatz der Entropiemaximierung eingehalten. Die innere Energie ist

$$U = Tr\,(W_{MK} \cdot H) = \frac{1}{D} \sum_{E' \,\epsilon\, \Delta E} E' \;. \tag{3.103}$$

Die Größe $\frac{1}{D}$ spielt die Rolle der Zustandssumme. Physikalisch entspricht das $M\,K$-Ensemble der Situation eines *streng isolierten Systems*, das weder Energie- noch Teilchenzahlaustausch mit anderen Systemen aufweist, so daß der Zustand, einmal in einem Eigenraum von H präpariert, stets in diesem verbleibt. Wegen der extrem großen Entartung (außer beim Grundzustand!) der Energieeigenwerte realer makroskopischer Systeme ist dies natürlich immer eine hochgradig gemischte Gesamtheit.

b) Das Gibbssche Ensemble. Wir haben das Volumen unseres Systems bisher stets stillschweigend zu den exakt festliegenden Systemparametern gezählt; es ist jedoch – insbesondere für die Thermodynamik der Gase und Plasmen mit ihren experimentell leicht variierbaren Volumina – oft realistischer, *auch das Volumen als dynamische Variable* zu behandeln, die mit umgebenden Systemen „ausgetauscht" werden und deshalb für das betrachtete System nur als Mittelwert festliegen kann. Eine derartige Situation, der sog. Gibbssche Kontakt, besteht darin, daß N exakt, E und V nur als Mittelwerte vorgeschrieben sind:

$$Tr\,(W\,H) = U \;, \tag{3.104 a}$$

$$Tr\,(W\,\hat{V}) = V \;. \tag{3.104 b}$$

Wie man einen selbstadjungierten „*Operator $\hat{V}$ zum Systemvolumen*" zweckmäßig definiert, hängt vom Einzelsystem ab; als Beispiel sei etwa eine Gasmasse in einem Zylinder von Querschnitt A betrachtet, deren Volumen durch einen verschiebbaren Kolben einstellbar ist. Ist $\hat{X}$ der Operator der Ortskoordinate des Kolbens längs der Zylinderachse, so kann man hier offenbar

$$\hat{V} = A \cdot \hat{X} \tag{3.105}$$

verwenden. Nach (3.11) erhalten wir als Gleichgewichtszustand für die Situation (3.104) die *Gibbssche Gesamtheit*

$$W_G = \frac{1}{Z_G}\, e^{-\beta H - \gamma \hat{V}} \;, \tag{3.106 a}$$

$$Z_G = Tr\,\left(e^{-\beta H - \gamma \hat{V}}\right) \;. \tag{3.106 b}$$

Statt des Lagrange-Multiplikators γ verwendet man analog zu (3.66 b) lieber die Größe

$$p = \frac{\gamma}{\beta} \quad (\text{Dimension } \frac{\text{Energie}}{\text{Volumen}} = \text{Druck}) \;, \tag{3.107}$$

die sich in der Thermodynamik dementsprechend als der *Druck* erweist, der auf das System auszuüben ist, um es bei dem mittleren Volumen (3.104 b) zu halten. Die Entropie dieser Gesamtheit ist nach (3.14)

$$S\,[W_G] = k_B \;\ln\; Z_G + (k_B\,\beta)\,[U + p\,V] \;, \tag{3.108}$$

wobei die Beziehung $(U,\, V) \leftrightarrow (\beta,\, p)$ durch

$$U\,(\beta,\, p) = -\frac{\partial}{\partial\,\beta} \;\ln\; Z_G \;,\; V\,(\beta,\, p) = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\,p} \;\ln\; Z_G \tag{3.109}$$

vermittelt wird mit der Gibbsschen Zustandssumme

$$Z_G = Tr\; e^{-\beta\,(H + p\,\hat{V})} \;. \tag{3.110}$$

Die zur Freien Energie (3.42 / 43) analoge Größe ist das *Gibbssche Potential*

$$G\left(\frac{1}{k_B\,\beta},\, p;\, N\right) = U - \frac{1}{k_B\,\beta}\,S + p\,V \tag{3.111}$$

mit

$$G = -\frac{1}{\beta} \;\ln\; Z_G \;. \tag{3.112}$$

3.6 Klassische Gleichgewichts-Ensembles. An der grundlegenden Gleichgewichtsbedingung (3.6 a) ändert sich wenig, wenn man die auftretenden Mittelwerte als die klassischen von Gl. (1.75) und die Entropie als die klassische von Gl. (2.46) auffaßt, nur daß die resultierende *klassische allgemein-kanonische Gesamtheit*

$$\rho^{cl.}\,(q,\, p) = \frac{1}{Z^{cl.}}\; e^{-\sum\limits_{i=1}^{I} \lambda_i\, A_i^{cl.}\,(q,p)} \tag{3.113}$$

mit

$$Z^{cl.} = \int d^{2f}\mu\,(q,\, p) \cdot e^{-\sum\limits_{i} \lambda_i\, A_i^{cl.}\,(q,p)} \tag{3.114}$$

nun eine klassische Phasenraumdichte statt eines Operators ist. Insbesondere erhalten wir das *klassisch-kanonische Ensemble*

$$\rho_K^{cl.}\,(q,\, p) = \frac{1}{Z_K^{cl.}}\; e^{-\beta\, H_{cl.}\,(q,p)} \tag{3.115}$$

mit der klassisch-kanonischen Zustandssumme

$$Z_K^{cl.} = \int d^{2f}\mu\,(q,\, p)\; e^{-\beta\, H_{cl.}\,(q,p)} \;. \tag{3.116}$$

Die Verallgemeinerung etwa zum großkanonischen oder Gibbsschen Ensemble ergibt sich völlig analog zum quantenmechanischen Fall, und die *Formeln für die Berechnung der Entropie und anderer Meßgrößen aus $Z^{cl.}$ bleiben dieselben.*

4. Entwicklung ins Gleichgewicht

4.1 Relevanter und irrelevanter Teil von $W(t)$. – Wir wollen nun eine der heute bevorzugten Techniken zur Herleitung genäherter stochastischer Bewegungsgleichungen kennenlernen, die – freilich unter starken Näherungsannahmen – die Annäherung eines noch nicht im Gleichgewicht befindlichen Systems an den stationären Gleichgewichtszustand zu verfolgen gestatten. Wir betrachten dabei eine dem kanonischen Ensemble entsprechende Situation: ein (quantenmechanisches) System mit Index $^{(1)}$, das vermöge einer schwachen Wechselwirkung $V^{(12)}$ im Gesamt-Hamiltonoperator (1.64) Wärme mit einem Reservoir oder Wärmebad (Index $^{(2)}$) austauschen kann. Der Hilbertraum ist der Produktraum (1.50).

Wir sahen bereits, daß wir für die Berechnung der Erwartungswerte von Observablen, die sich nur auf je eines der Teilsysteme beziehen, vom statistischen Operator $W(t)$ des Gesamtsystems nur „reduzierte" Formen vom Typ (1.56) zu kennen brauchen, die nur auf je einen der beiden Faktorräume $\mathcal{H}^{(1)}, \mathcal{H}^{(2)}$ wirken. Wir gehen nun einen Schritt weiter, indem wir – realistischer weise – annehmen, daß wir auch die in diesen reduzierten statistischen Operatoren enthaltene Information für die Berechnung der wenigen uns interessierenden makroskopischen Meßgrößen – insbesondere der inneren Energien $\langle H^{(1)} \rangle$, $\langle H^{(2)} \rangle$ und i. a. einiger weiterer Erwartungswerte $\langle A^{(1)} \rangle$, $\langle A^{(2)} \rangle$ – nicht vollständig benötigen, sondern daß diese Erwartungswerte bei der begrenzten Genauigkeit unserer makroskopischen Messungen nicht zu unterscheiden sind von solchen, bei denen die reduzierten statistischen Operatoren noch *„grobkörnig" gemacht*, d. h. über hinreichend kleine Teilräume von $\mathcal{H}^{(i)}$ bezüglich der Eigenintervalle von $H^{(i)}$ und $A^{(i)}$ gemittelt wurden.

Wir führen daher „Zelleinteilungen" der beiden Faktorräume ein, gemäß

$$\sum_{c_1} P^{(1)}_{c_1} = 1\!\!1^{(1)} , \qquad (4.1\text{ a})$$

$$\sum_{c_2} P^{(2)}_{c_2} = 1\!\!1^{(2)} , \qquad (4.1\text{ b})$$

wobei $P^{(1)}_{c_1}$ der Projektor auf den endlichdimensionalen Teilraum Nr. c_1 in $\mathcal{H}^{(1)}$ ist, der die Eigenräume von $H^{(1)}$ und evtl. einigen weiteren $A^{(1)}$ zu einer Anzahl nahe beieinander liegender Eigenwerte (quasikontinuierliche Spektren!) umfaßt. Mit den Dimensionen

$$Tr_1\, P^{(1)}_{c_1} = d_1(c_1) \ , \ Tr_2\, P^{(2)}_{c_2} = d_2(c_2) \qquad (4.2)$$

können wir für alle diese Zellen mittlere Energieeigenwerte

$$E_1(c_1) = \frac{1}{d_1(c_1)} \sum_{i \,\epsilon\, c_1} E^{(1)}_i , \qquad (4.3\text{ a})$$

$$E_2\,(c_2) \;=\; \frac{1}{d_2\,(c_2)} \sum_{j\,\epsilon\, c_2} E_j^{(2)} \tag{4.3 b}$$

und analog mittlere Eigenwerte der anderen Meßgrößen definieren, wobei etwa der Index i über den (voraussetzungsgemäß endlichen) Satz der Eigenzustände von $H^{(1)}$ läuft, die die Zelle c_1 von $\mathcal{H}^{(1)}$ aufspannen. Jedem Operator A auf $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$ können wir nun durch die linearen Superoperatoren $\mathcal{D}_1$ und $\mathcal{D}_2$ gemäß

$$\mathcal{D}_1\,A \;=\; \sum_{c_1} \left\{ \frac{1}{d_1\,(c_1)}\; Tr\, \left(P_{c_1}^{(1)}\, A \right) \right\} P_{c_1}^{(1)} \tag{4.4 a}$$

$$\mathcal{D}_2\,A \;=\; \sum_{c_2} \left\{ \frac{1}{d_2\,(c_2)}\; Tr\, \left(P_{c_2}^{(2)}\, A \right) \right\} P_{c_2}^{(2)} \tag{4.4 b}$$

reduzierte und „grobkörnig gemachte“ Operatoren zuordnen. Insbesondere stellen die Größen

$$W_1\,(t) \;=\; \mathcal{D}_1\,W\,(t) \;=\; \sum_{c_1} \frac{1}{d_1\,(c_1)}\; Tr_1\, \left[P_{c_1}^{(1)}\, W^{(1)}\,(t) \right] P_{c_1}^{(1)}\;, \tag{4.5 a}$$

$$W_2\,(t) \;=\; \mathcal{D}_2\,W\,(t) \;=\; \sum_{c_2} \frac{1}{d_2\,(c_2)}\; Tr_2\, \left[P_{c_2}^{(2)}\, W^{(2)}\,(t) \right] P_{c_2}^{(2)} \tag{4.5 b}$$

die *grobkörnigen reduzierten statistischen Operatoren* der Teilsysteme dar. Sie sind, wie mit den Gln. (4.2) und (1.61) leicht nachzurechnen ist, je für sich normiert im Sinne von

$$Tr_1\, W_1\,(t) \;=\; 1\;, \qquad\qquad Tr_2\, W_2\,(t) \;=\; 1 \quad \forall\;\, t\;. \tag{4.6}$$

Unsere Grundannahme besagt dann, daß Erwartungswerte wie etwa $\langle H^{(1)} \rangle, \langle H^{(2)} \rangle$ von den entsprechenden grobkörnigen Erwartungswerten wie

$$\begin{aligned} \widetilde{U}_1 \;&=\; Tr_1\, \left(H^{(1)}\, W_1\,(t) \right) \;=\; \sum_{c_1} \underbrace{\frac{1}{d_1\,(c_1)}\; Tr_1\, \left(H^{(1)}\, P_{c_1}^{(1)} \right)}_{=\,E_1\,(c_1)} \;* \\ &\qquad * \; Tr_1\, \left[P_{c_1}^{(1)}\, W^{(1)}\,(t) \right] \\ &=\; Tr\, \left[\left(\sum_{c_1} E_1\,(c_1)\, P_{c_1}^{(1)} \right) \cdot\, W\,(t) \right] \end{aligned} \tag{4.7}$$

im Rahmen unserer Messungen nicht zu unterscheiden sind. In diesem Rahmen ist es dann für die statistisch-mechanische Beschreibung völlig ausreichend, statt $W\,(t)$ die Größe

$$\begin{aligned} W_{\text{rel}}\,(t) \;&=\; W_1\,(t) \otimes W_2\,(t) \\ &=\; [\mathcal{D}_1\,W\,(t)] \otimes [\mathcal{D}_2\,W\,(t)] \end{aligned} \tag{4.8}$$

anzugeben, die daher als *relevanter Teil* des statistischen Operators bezeichnet wird. Er enthält wesentlich weniger Information als das volle $W(t)$, da in ihm sowohl Korrelationen zwischen den beiden Teilsystemen als auch solche innerhalb der Einzelzellen unterdrückt sind. Da die Mittelungsoperationen (4.5 a/b) als Spezialfälle einer Mittelung vom Typ (2.44) aufgefaßt werden können, ist plausibel, daß bei Zugrundelegung einer entsprechenden „grobkörnig gemachten" Entropiedefinition die Zeitentwicklung von $W_{\rm rel}$ (im Gegensatz zu der von $W(t)$) irreversible Züge im Sinne von Gl. (2.45) aufweisen kann.

Die in $W(t)$ nichtlineare Bildung (4.8) kann man sich auch erzeugt denken durch Anwendung des linearen *Superoperators* $\mathcal{P}(t)$ mit

$$\mathcal{P}(t)\,A \;=\; W_1(t) \otimes (\mathcal{D}_2\,A) \;+\; (\mathcal{D}_1\,A) \otimes W_2(t)$$

$$-\,(Tr\,A)\;W_1(t) \otimes W_2(t) \tag{4.9}$$

auf $W(t)$. Dieser Superoperator hat die Eigenschaften eines (Super-)*Projektors*, denn es ist

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}(t)^2\,A \;&=\; \mathcal{P}(t)\;\{W_1(\mathcal{D}_2\,A) \;+\; (\mathcal{D}_2\,A)\,W_2 \;-\; W_1\,W_2\,(Tr\,A)\}\\
&=\; W_1 \cdot \{\mathcal{D}_2\,(W_1\,\mathcal{D}_2\,A) \;+\; \mathcal{D}_2\,[(\mathcal{D}_1\,A)\,W_2] \;-\; \mathcal{D}_2\,(W_1\,W_2)\,Tr\,A\}\\
&\quad+\; \{\mathcal{D}_1\,(W_1\,\mathcal{D}_2\,A) \;+\; \mathcal{D}_1\,[(\mathcal{D}_1\,A)\,W_2] \;-\; \mathcal{D}_1\,(W_1\,W_2)\,Tr\,A\}\;W_2\\
&\quad-\,W_1\,W_2\;\{Tr\,(W_1\,\mathcal{D}_2\,A) \;+\; Tr\,((\mathcal{D}_1\,A)\,W_2) \;-\; (Tr\,A)\,Tr\,(W_1\,W_2)\}\;\;,
\end{aligned}$$

und da die Operationen (4.4 a/b) Eigenschaften wie

$$\mathcal{D}_2\,(W_1\,(\mathcal{D}_2\,A)) \;=\; \mathcal{D}_2\,(\mathcal{D}_2\,A) \;=\; \mathcal{D}_2\,A\;, \tag{4.10 a}$$

$$\mathcal{D}_1\,(W_1\,(\mathcal{D}_2\,A) \;=\; [Tr_2\,(\mathcal{D}_2\,A)] \cdot W_1 \tag{4.10 b}$$

besitzen, erhält man

$$\mathcal{P}(t)^2\,A \;=\; \mathcal{P}(t)\,A \tag{4.11}$$

für jedes A, für das die Anwendung von $\mathcal{P}(t)$ sinnvoll ist. Der zu $\mathcal{P}(t)$ komplementäre Superprojektor

$$\mathcal{Q}(t) \;=\; \mathbb{1} \;-\; \mathcal{P}(t)\;, \tag{4.12}$$

wobei $\mathbb{1}$ hier die Identität auf dem Liouvilleraum der linearen Operatoren bezeichnet, hat analog zu gewöhnlichen Projektoren die Eigenschaften

$$\mathcal{P}(t)\;\mathcal{Q}(t) \;=\; \mathcal{Q}(t)\;\mathcal{P}(t) \;=\; 0\;. \tag{4.13}$$

Mit seiner Hilfe läßt sich aus jedem $W(t)$ der „*irrelevante*" *Anteil*

$$W_{\rm irr}(t) \;=\; \mathcal{Q}(t)\;W(t) \tag{4.14}$$

herausprojizieren, so daß gilt

$$W(t) \;=\; W_{\mathrm{rel}}(t) \,+\, W_{\mathrm{irr}}(t)\;. \tag{4.15}$$

4.2 Bewegungsgleichung für den „relevanten" Teil des statistischen Operators. – Der volle statistische Operator des gekoppelten Gesamtsystems entwickelt sich zeitlich unter dem Einfluß des Hamiltonoperators (1.64) gemäß der von-Neumann-Gl. (1.65),

$$i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\,W(t) \;=\; \left[\mathcal{L}_0 \,+\, \mathcal{L}^{(12)}\right]\,W(t) \tag{4.16}$$

mit $\mathcal{L}_0 \;=\; \mathcal{L}^{(1)} \,+\, \mathcal{L}^{(2)}$. Wir werden hier die dazu äquivalente Formulierung im *Wechselwirkungsbild (Index W)* benutzen, wo der Systemzustand durch den statistischen Operator

$$\begin{aligned} W_W(t) \;&=\; e^{\frac{i}{\hbar}\,H_0\,t}\,W(t)\;e^{-\,\frac{i}{\hbar}\,H_0\,t} \\ &=\; e^{\frac{i}{\hbar}\,\mathcal{L}_0\,t}\,W(t) \end{aligned} \tag{4.17}$$

und jede Observable A dementsprechend durch

$$A_W(t) \;=\; e^{\frac{i}{\hbar}\,\mathcal{L}_0\,t}\,A \tag{4.18}$$

repräsentiert wird. In diesem Bild gilt offenbar

$$i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\,W_W(t) \;=\; \mathcal{L}_W^{(12)}(t)\;W_W(t) \tag{4.19 a}$$

$$\text{mit}\quad \mathcal{L}_W^{(12)}(t) \;=\; e^{\frac{i}{\hbar}\,\mathcal{L}_0\,t}\;\mathcal{L}^{(12)}\;e^{-\,\frac{i}{\hbar}\,\mathcal{L}_0\,t}\;. \tag{4.19 b}$$

Diese Bewegungsgl. spalten wir nun in zwei Teilgleichungen für die Anteile $W_{\mathrm{rel},\,W}$ und $W_{\mathrm{irr},\,W}$ von Gl. (4.15) auf, indem wir von links einmal $\mathcal{P}(t)$, einmal $\mathcal{Q}(t)$ anwenden (*Projektortechnik von Nakajima und Zwanzig*). Dabei benutzen wir die folgenden Eigenschaften von $\mathcal{P}(t)$, die aus der Definition (4.9) folgen (Übungsaufgabe!):

(*a*)
$$\mathcal{P}(t_2)\,\mathcal{P}(t_1) \;=\; \mathcal{P}(t_2) \tag{4.20 a}$$
(Verallgemeinerung von Gl. (4.11)!) ,

(*b*)
$$\mathcal{P}(t)\cdot\frac{\partial W}{\partial t} \;=\; \frac{\partial}{\partial t}\,\left[\mathcal{P}(t)\;W(t)\right]$$
$$(\text{d. h. } \left[\partial\,\mathcal{P}(t)\,/\,\partial t\right]\cdot W(t) \;=\; 0)\;, \tag{4.20 b}$$

$$(c) \qquad \mathcal{L}_0\, \mathcal{P}(t) = \mathcal{P}(t)\, \mathcal{L}_0 = 0$$
$$\Big(\Rightarrow\ \mathcal{P}_W(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}_0 t}\, \mathcal{P}(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{L}_0 t} = \mathcal{P}(t)\Big) \tag{4.20 c}$$

$$(d) \qquad \mathcal{P}(t_2)\, \mathcal{L}^{(12)}\, \mathcal{P}(t_1) = 0 \quad \forall\, (t_2,\, t_1)$$
$$\Big(\text{mit } \mathcal{L}^{(12)} \ldots. = [V^{(12)},\, \ldots.]\Big) \tag{4.20 d}$$

Durch Anwendung dieser Relationen erhalten wir ein gekoppeltes, operatorwertiges lineares Differentialgleichungssystem für die beiden Teile von W bzw. W_W:

$$\frac{\partial}{\partial t}\underbrace{[\mathcal{P}(t)\; W_W(t)]}_{W_{\mathrm{rel},\,W}} = -\frac{i}{\hbar}\,\mathcal{P}(t)\; \mathcal{L}_W^{(12)}(t)\,[\mathcal{Q}(t)\; W_W(t)]\;, \tag{4.21 a}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\underbrace{[\mathcal{Q}(t)\; W_W(t)]}_{W_{\mathrm{irr},\,W}} &= -\frac{i}{\hbar}\,\Big\{\mathcal{Q}(t)\; \mathcal{L}_W^{(12)}(t)\,[\mathcal{Q}(t)\; W_W(t)] \\ &\qquad + \mathcal{L}_W^{(12)}(t)\,[\mathcal{P}(t)\; W_W(t)]\Big\}\;.\end{aligned} \tag{4.21 b}$$

Ein wesentlicher Schritt des Verfahrens besteht nun darin, den (für die Berechnung von Erwartungswerten an den Teilsystemen bei unserer gegebenen Meßgenauigkeit) „irrelevanten“ Teil $W_{\mathrm{irr},\,W} = \mathcal{Q}(t)\; W_W$ *formal zu eliminieren.* Dazu wird (4.21 b) – eine operatorwertige, lineare, inhomogene Dgl. für $W_{\mathrm{irr},\,W}(t)$ von erster Ordnung – formal nach dem bekannten Lösungsverfahren für derartige Differentialgleichungen integriert. Bei der Lösung der homogenen Gl. sowohl als auch bei der Konstruktion einer Partikularlösung der vollen inhomogenen Gl. ist dabei zu beachten, daß wegen der Nichtvertauschbarkeit der Superoperatoren $\mathcal{P}(t)\; \mathcal{L}_W^{(12)}(t)$ zu verschiedenen Zeiten – gleiches gilt natürlich für $\mathcal{Q}(t)\; \mathcal{L}_W^{(12)}(t)$ – die Lösung, wie bereits in der Quantenmechanik für den Evolutionsoperator mit explizit zeitabhängigem H diskutiert, mit dem Zeitordnungs-Superoperator T aufzubauen ist. Das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned}W_{\mathrm{irr},\,W}(t) &= T\left\{\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\; \mathcal{Q}(t')\; \mathcal{L}_W^{(12)}(t')\right]\right\} W_{\mathrm{irr},\,W}(0) \\ &- \frac{i}{\hbar}\int_0^t ds\, T\left\{\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_s^t dt'\; \mathcal{Q}(t')\; \mathcal{L}_W^{(12)}(t')\right]\right\} \mathcal{L}_W^{(12)}(s)\, W_{\mathrm{rel},\,W}(s)\;.\end{aligned} \tag{4.22}$$

Der erste Term von (4.22) wird eliminiert durch die Annahme eines besonders einfachen Anfangszustandes, nämlich

$$W_{\mathrm{irr}}(t = 0) = 0, \quad \text{d.h.} \quad W(0) = W_{\mathrm{rel}}(0) = W_1(0) \otimes W_2(0)\;, \tag{4.23}$$

d. h. es wird angenommen, daß bei $t = 0$ keine Korrelationen zwischen den beiden Teilsystemen bestehen, und daß diese Teilsysteme sich zu Beginn in Zuständen befinden, die von den zugehörigen „grobkörnigen“ nicht zu unterscheiden sind.

Die durch diese Anfangsbedingungen vereinfachte Formallösung (4.22) wird nun rechter Hand in (4.21 a) eingesetzt. Die entstehende Integro-Differentialgleichung für $W_{\mathrm{rel},W}(t)$ gilt ebenso auch für den Zustand im Schrödingerbild, denn da $W_{\mathrm{rel}} = \mathcal{P}\,W$ in der Eigenbasis von H_0 diagonal ist, ist $\mathcal{P}(t)\,W_W(t) = \mathcal{P}(t)\;W(t) = W_{\mathrm{rel}}(t)$. Damit erhält man

$$\frac{\partial}{\partial t} W_{\mathrm{rel}}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int\limits_0^t ds \Big\{ \mathcal{P}(t)\; \mathcal{L}_W^{(12)}(t) \,*$$

$$*\, T\left[\exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t-s}^{t} dt'\;\mathcal{Q}(t')\;\mathcal{L}_W^{(12)}(t')\Big)\right] \mathcal{L}_W^{(12)}(t-s)\Big\} \cdot W_{\mathrm{rel}}(t-s) \tag{4.24}$$

Der Integralkern in geschweiften Klammern enthält alle von den formal eliminierten Korrelationen herrührenden Einflüsse auf die Zeitentwicklung des „relevanten“ Anteils. Wendet man auf (4.24) beiderseits die Superoperatoren $\mathcal{D}_1$, $\mathcal{D}_2$ von (4.4) an und beachtet

$$\mathcal{D}_i\,\frac{\partial W_{\mathrm{rel}}(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} W_i(t) \qquad (i = 1,\,2)\;, \tag{4.25 a}$$

$$\mathcal{D}_i\;\mathcal{P}(t)\;\mathcal{L}_W^{(12)}(t) = \mathcal{D}_i\;\mathcal{L}_W^{(12)}(t) \quad (i = 1,\,2)\;, \tag{4.25 b}$$

so erhält man zwei gekoppelte Integro-Differentialgleichungen für die grobkörnig-reduzierten Teilzustände W_1, W_2 von (4.5):

$$\frac{\partial}{\partial t} W_1(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int\limits_0^t ds\;\Big\{\mathcal{D}_1\;\mathcal{L}_W^{(12)}(t)\;T[\,....\,]\;\mathcal{L}_W^{(12)}(t-s)\Big\}\;*$$

$$*\;W_1(t-s)\;W_2(t-s)\;, \tag{4.26 a}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} W_2(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int\limits_0^t ds\;\Big\{\mathcal{D}_2\;\mathcal{L}_W^{(12)}(t)\;T[\,....\,]\;\mathcal{L}_W^{(12)}(t-s)\Big\}\;*$$

$$*\;W_1(t-s)\;W_2(t-s)\;. \tag{4.26 b}$$

Der zeitgeordnete Exponentialoperator $T[\,....\,]$ ist derselbe wie in (4.24). Man beachte, daß die rechten Seiten beider Gleichungen – über die explizit geschriebenen Faktoren $W_1\;W_2$ zur Zeit $t - s$ hinaus – äußerst komplizierte nichtlineare Funktionale von W_1 und W_2 sind, denn nicht nur die Operatoren $\mathcal{D}_1$, $\mathcal{D}_2$, sondern auch der in $T[\,....\,]$ in beliebig hohen Potenzen auftretende Superoperator $\mathcal{Q}(t')$ nehmen explizit Bezug auf W_1 und W_2 (vgl. 4.9!). Diese *hochgradige Nichtlinearität* ist der Preis für die elegante formale Elimination der nicht interessierenden Korrelationen.

Durch Kombination von (4.26) mit den Darstellungen (4.5) von $W_{1,2}$ in der Form

$$W_1 = \sum_{c_1} w_1(c_1;\, t)\, P^{(1)}_{c_1} \;\; , \;\; W_2 = \sum_{c_2} w_2(c_2;\, t)\, P^{(2)}_{c_2} \tag{4.27}$$

mit den „*Zellbesetzungswahrscheinlichkeiten*“

$$d_i(c_i) \cdot w_i(c_i,\, t) = Tr_i \left[P^{(i)}_{c_i}\, W^{(i)}(t) \right] \tag{4.28 a}$$

$$= Tr \left[P^{(i)}_{c_i}\, W(t) \right] \qquad (i = 1,\, 2) \tag{4.28 b}$$

erhält man aus den operatorwertigen Gln. (4.26) schließlich zahlenwertige Bewegungsgleichungen für die Zellbesetzungswahrscheinlichkeiten („Ratengleichungen“):

$$d_1(c_1) \cdot \frac{\partial w_1(c_1;\, t)}{\partial t} = - \int_0^t ds \sum_{c_2,\, c_1',\, c_2'} K(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2';\, t,\, t-s)$$

$$* \; w_1(c_1';\, t-s)\; w_2(c_2';\, t-s) \tag{4.29 a}$$

$$d_2(c_2) \cdot \frac{\partial w_2(c_2;\, t)}{\partial t} = - \int_0^t ds \sum_{c_1,\, c_1',\, c_2'} K(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2';\, t,\, t-s)$$

$$* \; w_1(c_1';\, t-s)\; w_2(c_2';\, t-s)\; . \tag{4.29 b}$$

Hier ist der komplizierte Einfluß der eliminierten Korrelationen in dem sog. *Memory-Kern*

$$K(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2';\, t,\, t') =$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\, Tr \left\{ P^{(1)}_{c_1}\, P^{(2)}_{c_2}\, \mathcal{L}^{(12)}_W(t)\; T \left[\exp - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t} du\, \mathcal{Q}(u)\, \mathcal{L}^{(12)}_W(u) \right] \mathcal{L}^{(12)}_W(t')\, P^{(1)}_{c_1'}\, P^{(2)}_{c_2'} \right\} \tag{4.30}$$

enthalten. Gleichungssysteme wie (4.29) gehören zu einem Typus, der als *verallgemeinerte Master-Gleichungen* bezeichnet wird. (Master-Gleichungen im gewöhnlichen Sinne sind Bewegungsgleichungen für Zellbesetzungen eines *einzelnen*, ungekoppelten Systems; sie entstehen aus (4.29) z. B. dann, wenn der Zustand W_2 des Teilsystems 2 (des Reservoirs) fest vorgegeben ist und sich nicht zeitlich mitentwickelt).

Die Gleichungssysteme (4.26) oder (4.29) sind zwar völlig exakt, aber wegen der außerordentlichen Kompliziertheit des Memory-Kerns in aller Regel genau so wenig exakt lösbar wie das Ausgangsproblem (4.16). Ihr Wert ist *heuristischer* Natur; durch ihre übersichtliche Form suggerieren sie Näherungen, die die wesentlichen physikalischen Züge der Zeitentwicklung schematisierend herauszuarbeiten erlauben.

4.3 Störungsnäherung und Markoffsche Näherung. – Da wir die Wechselwirkung $V^{(12)}$ als schwach vorausgesetzt haben – was eine entsprechend langsame Entwicklung zum Gleichgewicht bedingen wird – liegt es nun nahe, den Wechselwirkungs-Liouvilleoperator $\mathcal{L}_W^{(12)}(t)$ als „kleine“ Größe zu behandeln und eine Taylorentwicklung aller auftretenden Größen nach Potenzen dieser Wechselwirkung (Störungsrechnung) vorzunehmen. Die niedrigste nichtverschwindende Näherung für den Memory-Kern (4.30) ist dann offensichtlich zweiter Ordnung in $\mathcal{L}_W^{(12)}$ und entsteht dadurch, daß $T\,[\,....\,]$ in nullter Näherung durch $\mathbb{1}$ ersetzt wird:

$$K^{(0)}(c_1,\,c_2;\,c_1^{'},\,c_2^{'};\,t,\,t^{'}) \;=$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\,Tr\,\left\{P_{c_1}^{(1)}\,P_{c_2}^{(2)}\,\mathcal{L}_W^{(12)}(t)\,\mathcal{L}_W^{(12)}(t^{'})\,P_{c_1^{'}}^{(1)}\,P_{c_2^{'}}^{(2)}\right\}\;. \tag{4.31}$$

Der irrelevante Teil W_{irr} des Zustandes, gegeben durch die zweite Zeile von (4.22), enthält offensichtlich stets mindestens eine Potenz von $\mathcal{L}_W^{(12)}$ mehr als W_{rel} und ist daher in dieser niedrigsten Näherung überhaupt zu vernachlässigen:

$$[\mathcal{Q}(t)\;W(t)]^{(0)} \;=\; 0\;. \tag{4.32}$$

Bei der Ausrechnung von (4.31) mittels (4.19 b) erinnern wir uns daran, daß $P_{c_i}^{(i)}$ auf eine endliche Summe von Eigenräumen von (unter anderem) $H^{(i)}$ projiziert. Deshalb ist z. B.

$$e^{-i\,\mathcal{L}_0\,t^{'}}\;P_{c_1^{'}}^{(1)}\;P_{c_2^{'}}^{(2)} \;=\; P_{c_1^{'}}^{(1)}\;P_{c_2^{'}}^{(2)}\;,$$

und man erhält

$$\begin{aligned}
&K^{(0)}(c_1,\,c_2;\,c_1^{'},\,c_2^{'};\,t,\,t^{'}) \;= \\
&\quad= \frac{1}{\hbar^2}\,Tr\,\left\{P_{c_1}^{(1)}\,P_{c_2}^{(2)}\,\mathcal{L}^{(12)}\;e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,\mathcal{L}_0}\,\mathcal{L}^{(12)}\;P_{c_1^{'}}^{(1)}\,P_{c_2^{'}}^{(2)}\right\} &\text{(4.33 a)}\\
&= \frac{1}{\hbar^2}\,Tr\,\left\{P_{c_1^{'}}^{(1)}\,P_{c_2^{'}}^{(2)}\left[V^{(12)},\;e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\left[V^{(12)},\,P_{c_1^{'}}^{(1)}\,P_{c_2^{'}}^{(2)}\right]*\right.\right.\\
&\qquad\qquad\left.\left.*\;e^{\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\right]\right\}\\
&= \frac{1}{\hbar^2}\,Tr\,\left\{\left(P_{c_1^{'}}^{(1)}\,P_{c_2^{'}}^{(2)}\;e^{\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\;P_{c_1}^{(1)}\,P_{c_2}^{(2)}\right)\cdot V^{(12)}\;e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\;V^{(12)}\right.\\
&\qquad+\left(P_{c_1^{'}}^{(1)}\,P_{c_2^{'}}^{(2)}\;e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\;P_{c_1}^{(1)}\,P_{c_2}^{(2)}\right)\cdot V^{(12)}\;e^{\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\;V^{(12)}\\
&\qquad-\left(e^{\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\;P_{c_1}^{(1)}\,P_{c_2}^{(2)}\right)\;V^{(12)}\;\left(e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\;P_{c_1^{'}}^{(1)}\,P_{c_2^{'}}^{(2)}\right)\;V^{(12)}\\
&\quad\left.-\left(P_{c_1}^{(1)}\,P_{c_2}^{(2)}\;e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})H_0}\right)\;V^{(12)}\;\left(P_{c_1^{'}}^{(1)}\,P_{c_2^{'}}^{(2)}\;e^{\frac{i}{\hbar}(t-t^{'})\,H_0}\right)\;V^{(12)}\right\} &\text{(4.33 b)}
\end{aligned}$$

Für die letzte Form wurde die zyklische Invarianz der Spur verwendet.

Im Hinblick auf die Näherung (4.32), die nur den „grobkörnigen“ Teil des (reduzierten) Zustandes überhaupt beibehält, wäre es nun aber offensichtlich inkonsistent, in den Ausdrücken

$$e^{\frac{i}{\hbar}\, s\, H_0}\; P^{(1)}_{c_1}\; P^{(2)}_{c_2} \;=\; \sum_{i\,\epsilon\,c_1}\;\sum_{j\,\epsilon\,c_2}\; e^{i\,(\frac{E^{(1)}_i + E^{(2)}_j}{\hbar})\,s}\;(|\,i\rangle \otimes\, |j\rangle)(\langle i\,|\otimes \langle j\,|)$$

die detaillierten ungestörten Eigenfrequenzen $\frac{E^{(1)}_i + E^{(2)}_j}{\hbar}$ alle beizubehalten; wir werden sie vielmehr konsequenterweise durch ihre über c_1 und c_2 gemittelten Werte (4.3) ersetzen:

$$e^{\frac{i}{\hbar}\, s\, H_0}\; P^{(1)}_{c_1}\; P^{(2)}_{c_2} \;\approx\; e^{i\,(\frac{E_1\,(c_1)\,+\,E_2\,(c_2)}{\hbar})\,s}\; P^{(1)}_{c_1}\; P^{(2)}_{c_2}\;. \tag{4.34}$$

Damit erhalten wir aus (4.33 b), wenn wir in den ersten beiden Termen überdies eine Zerlegung der Einheit $1\!\!1^{(1)} \otimes 1\!\!1^{(2)}$ gemäß (4.1) einschieben:

$$\begin{aligned}
&K^{(0)}\,(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2';\, t,\, t\,-\,s) \;= \\
&= \delta_{c_1\,c_1'}\;\delta_{c_2\,c_2'}\sum_{c_1''\,c_2''}\; 2\,\cos\left(\frac{E_1\,(c_1)\,+\,E_2\,(c_2)\,-\,E_1\,(c_1'')\,-\,E_2\,(c_2'')}{\hbar}\cdot s\right) \,* \\
&\qquad *\;\Gamma\,(c_1,\, c_2;\, c_1'',\, c_2'') \\
&-\,2\,\cos\left(\frac{E_1\,(c_1)\,+\,E_2\,(c_2)\,-\,E_1\,(c_1')\,-\,E_2\,(c_2')}{\hbar}\cdot s\right)\Gamma\,(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2')\;,
\end{aligned} \tag{4.35}$$

wobei die Größe Γ das Betragsquadrat eines „grobkörnigen Matrixelements“ der Wechselwirkung $V^{(12)}$ darstellt und daher positiv semidefinit ist:

$$\begin{aligned}
&\Gamma\,(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2') \;=\; \frac{1}{\hbar^2}\;* \\
&Tr\left\{\left(P^{(1)}_{c_1}\; P^{(2)}_{c_2}\; V^{(12)}\; P^{(1)}_{c_1'}\; P^{(2)}_{c_2'}\right)\cdot\left(P^{(1)}_{c_1'}\; P^{(2)}_{c_2'}\; V^{(12)}\; P^{(1)}_{c_1}\; P^{(2)}_{c_2}\right)\right\} \\
&=\; \sum_{\substack{i\,\epsilon\,c_1\\ j\,\epsilon\,c_2}}\;\sum_{\substack{i'\,\epsilon\,c_1'\\ j'\,\epsilon\,c_2'}}\;|\,\frac{1}{\hbar}\,\langle\, i\,\otimes\, j\,|\,V^{(12)}\,|\,i'\,\otimes\, j'\,\rangle\,|^2\;\geq\;0\;.
\end{aligned} \tag{4.36}$$

Der Memory-Kern ist in dieser niedrigsten Störungsnäherung nicht mehr selbst von W_1, W_2 (bzw. von den $w_1\,(c_1,\,t)$ und $w_2\,(c_2,\,t)$) abhängig; die Nichtlinearität der Besetzungsgleichungen (4.29 a/b) rührt nur noch vom bilinearen Charakter der jeweils zweiten Zeile her. Die Zeitabhängigkeit der K-Elemente ist oszillierend; in den Frequenzen $[E_1\,(c_1)\,+\,E_2\,(c_2)\,-\,E_1\,(c_1')\,-\,E_2\,(c_2')]\,/\,\hbar$ erkennen wir die ω_{kl} von Gl. (1.43) und der dort anschließenden Diskussion wieder. –

Die zweite für das Studium der Gln. (4.29/30) wesentliche Näherung läuft darauf hinaus, die in den Integralen rechter Hand von (4.29 a/b) sich manifestierenden *„Gedächtnis“ – oder „Nachwirkungseffekte“ zu vernachlässigen*, d. h. die Tatsache, daß die Änderungen von W_1, W_2 nicht nur von diesem Zeitpunkt, sondern genau genommen von allen früheren Zeitpunkten $t' = t - s$ mit $0 \leq t' \leq t$ abhängen. Dabei hat man folgende qualitative Überlegung vor Augen. Die in (4.29 a/b) auftretenden Kerne

$$\sum_{c_2 \,\mathrm{oder}\, c_1} K\,(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2';\, t,\, t\,-\,s) \tag{4.37}$$

werden ungeachtet ihres streng genommenen periodischen Charakters (vgl. die Überlegungen von Abschnitt (1.2)) für überschaubare Zeiten $t - t' = s$ durch destruktive Interferenz ihrer vielen Oszillationen ein Abklingverhalten in s zeigen, das durch eine Nachwirkungs- oder *„Gedächtniszeit“* τ_M charakterisiert werden kann. Sie wird vermutlich, außer von der detaillierten Struktur der Wechselwirkungsgrößen Γ, insbesondere von der Dichte der ungestörten Energieniveaus in den beiden Teilsystemen abhängen. Die Zellbesetzungswahrscheinlichkeiten, $d_i\,(c_i) \cdot w_i\,(c_i,\, t)$ mit $i = 1$ oder 2, werden sich ebenfalls – und zwar, wie wir von der Erfahrung her vermuten, im Sinne eines Wanderns in Richtung der Gleichgewichtsverteilung, eines „Relaxierens“ – zeitlich verändern; die Veränderlichkeit wird durch eine andere Abklingzeit τ_R, die sog. *Relaxationszeit*, charakterisiert. Die sog. *Markoffsche Näherung* besteht nun in der Annahme

$$\tau_M \ll \tau_R\ . \tag{4.38}$$

Dann sind die Kerne (4.37) auf der durch τ_R charakterisierten Zeitskala nur in einem kleinen Intervall um $s = 0$ herum ($s \approx 0 \ldots.\, \tau_M$) wesentlich von Null verschieden, so daß in guter Näherung der Restintegrand, $w_1\,(c_1';\, t\,-\,s) \cdot w_2\,(c_2';\, t\,-\,s)$, an der Stelle $s = 0$ aus den Integralen herausgezogen werden darf. Im verbleibenden Integral darf außer für sehr kleine Zeiten $t < \tau_M \ll \tau_R$, die wir aus der Betrachtung ausscheiden – die s-Integration eben wegen des raschen Abklingens von (4.37) bis $s = \infty$ statt bis $s = t$ erstreckt werden. An dieser Stelle wird bewußt ignoriert, daß nach einer extrem langen Wiederkehrzeit die Kerne sich streng genommen als periodisch erweisen würden; die Näherung behandelt ihr Abklingverhalten – für alle überschaubaren Zeiten vernünftigerweise – als endgültig. Zusammenfassend ist also

$$\int_0^t ds \left\{\sum_{c_i} K\,(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2';\, t,\, t\,-\,s)\right\} \cdot w_1\,(c_1';\, t\,-\,s)\, w_2\,(c_2';\, t\,-\,s)$$

$$\approx w_1\,(c_1';\, t)\, w_2\,(c_2';\, t) \int_0^\infty ds \left\{\sum_{c_i} K\,(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2';\, t,\, t\,-\,s)\right\} \tag{4.39}$$

der mathematische Ausdruck der Markoff-Näherung.

Kombiniert man dies mit der niedrigsten Störungsnäherung (4.35) für K, so treten Zeitintegrale vom Typ

$$\int_0^\infty ds\ 2\,\cos\left(\frac{E_1 + E_2 - E_1' - E_2'}{\hbar} \cdot s\right)$$

$$= 2\,\pi\,\hbar\ \ \delta\,(E_1 \ + \ E_2 \ - \ E_1^{'} \ - \ E_2^{'}) \tag{4.40}$$

auf (Fourier-Darstellung der δ-Distribution). Damit und mit einer Umbenennung der Summationsindizes $c_1^{''}$, $c_2^{''}$ im ersten Term von (4.35) nimmt das Gleichungssystem für die Zeitentwicklung der Zellbesetzungen (4.29 a/b) in Markoff-Näherung und niedrigster Störungsnäherung folgende Gestalt an:

$$\frac{\partial}{\partial t}[d_1(c_1) \cdot w_1(c_1, t)] = -2\pi\hbar \sum_{c_2} \sum_{c_1', c_2'} \delta[E_1(c_1) + E_2(c_2) -$$

$$- E_1(c_1') - E_2(c_2')]\,\Gamma(c_1, c_2; c_1', c_2')\,[w_1(c_1; t)\, w_2(c_2; t)$$

$$- w_1(c_1'; t)\, w_2(c_2'; t)]\,, \tag{4.41 a}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}[d_2(c_2) \cdot w_2(c_2, t)] = -2\pi\hbar \sum_{c_1} \sum_{c_1', c_2'} \delta[E_1(c_1) + E_2(c_2) -$$

$$- E_1(c_1') - E_2(c_2')]\,\Gamma(c_1, c_2; c_1', c_2)\,[w_1(c_1; t)\, w_2(c_2; t)$$

$$- w_1(c_1'; t)\, w_2(c_2'; t)]\,. \tag{4.41 b}$$

Die zeitliche Änderung der Zellbesetzungen ist nun – als Folge der Markoff-Näherung – nur mehr durch die Werte der Zellbesetzungen *zur selben Zeit t* bestimmt; dementsprechend sind die Ratengleichungen zu reinen Differentialgleichungen (erster Ordnung) geworden.

Das System (4.41) besitzt eine einleuchtende wahrscheinlichkeitstheoretische Interpretation. Nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung und im Hinblick auf (4.28) sind die Produkte

$$P(c_1, c_2; t) = [d_1(c_1) \cdot w_1(c_1, t)]\,[d_2(c_2) \cdot w_2(c_2, t)] \tag{4.42}$$

als Wahrscheinlichkeiten dafür anzusprechen, daß zur Zeit t das System 1 sich in der Zelle c_1 und zugleich das System 2 in der Zelle c_2 seines Hilbertraums befindet. Die richtige Normierung folgt leicht aus (4.28):

$$\sum_{c_1, c_2} P(c_1, c_2; t) = Tr_1[\underbrace{\sum_{c_1} P_{c_1}^{(1)}}_{1\!\!1^{(1)}} W^{(1)}(t)] \cdot Tr_2[\underbrace{\sum_{c_2} P_{c_2}^{(2)}}_{1\!\!1^{(2)}} W^{(2)}(t)]$$

$$= Tr_1 W^{(1)}(t) \cdot Tr_2 W^{(2)}(t) = 1 \tag{4.43}$$

Damit diese Normierung für alle t bestehen bleiben kann, muß für die zeitliche Änderung eines jeden $P(c_1, c_2; t)$ eine *Bilanzgleichung* von der allgemeinen Form

$$\frac{\partial}{\partial t} P(c_1, c_2; t) = \sum_{(c_1', c_2') \neq (c_1, c_2)} R(c_1', c_2'; c_1, c_2)\, d_1(c_1)\, d_2(c_2)\, P(c_1', c_2'; t)$$

$$- P(c_1, c_2; t) \sum_{(c_1', c_2') \neq (c_1, c_2)} R(c_1, c_2; c_1', c_2')\, d_1(c_1')\, d_2(c_2') \tag{4.44}$$

gelten: die zeitliche Änderung kann nur dadurch geschehen, daß entweder das Gesamtsystem nach Maßgabe gewisser Übergangsoperatoren $R(c_1', c_2'; c_1, c_2)$ aus den anderen Zellen (c_1', c_2') in die betrachtete hineinwandert (Zuwachsterm oder „gain“) oder daß es nach Maßgabe entsprechender Raten $R(c_1, c_2; c_1', c_2')$ aus der betrachteten Zelle in andere abwandert (Verlustterm oder „loss“). Jeder der beiden konkurrierenden Prozesse ist selbst proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit der Ausgangs- und zur Dimension der Endzelle. Tatsächlich ergibt (4.44) bei Summation über alle (c_1, c_2)

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{\sum_{c_1, c_2} P(c_1, c_2; t)\right\} = 0 \qquad \forall\ t\,. \tag{4.45}$$

Da die mikroskopische Dynamik zeitumkehrvariant ist, werden wir die Symmetrierelation

$$R(c_1', c_2'; c_1, c_2) = R(c_1, c_2; c_1', c_2') \tag{4.46}$$

für alle Zellpaare erwarten. Die Einschränkung $(c_1', c_2') \neq (c_1, c_2)$ in den Summen von (4.44) kann wegfallen, da die betreffenden Terme sich rechter Hand ohnehin wegheben. Damit erwarten wir die Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial t} P(c_1, c_2; t) = \sum_{c_1', c_2'} R(c_1, c_2; c_1', c_2') \ast$$

$$\ast \left\{d_1(c_1)\, d_2(c_2)\, P(c_1', c_2'; t) - d_1(c_1')\, d_2(c_2')\, P(c_1, c_2; t)\right\} \tag{4.47}$$

Ein solches gekoppeltes System von „gain and loss“-Bilanzgleichungen für einen vollständigen Satz von Zellbesetzungen eines Systems wird allgemein als *Mastergleichung* bezeichnet. Wir sehen nun unmittelbar, daß die von uns hergeleiteten genäherten Bewegungsgleichungen (4.41) tatsächlich eine spezielle Form einer Mastergleichung (4.47) darstellen: summieren wir (4.47) einerseits über c_2, andererseits über c_1, und identifizieren

$$R(c_1, c_2; c_1', c_2') =$$

$$= 2\pi\hbar\, \frac{\delta\Big(E_1(c_1) + E_2(c_2) - E_1(c_1') - E_2(c_2')\Big)}{d_1(c_1)\, d_2(c_2) \cdot d_1(c_1')\, d_2(c_2')}\, \Gamma(c_1, c_2; c_1', c_2')\,, \tag{4.48}$$

was wegen (4.36) und der Hermitezität von $V^{(12)}$ mit der Symmetrieforderung (4.46) verträglich ist, so entstehen genau die Gln. (4.41 a) bzw. (4.41 b). Die δ-Distribution in (4.48) stellt sicher, daß Sprünge zwischen den Zellpaaren stets unter Beachtung des Energieerhaltungssatzes für das Gesamtsystem erfolgen.

4.4 H-Theorem und stationäre Lösung. – Ohne die Lösung der gekoppelten Ratengleichungen (4.41 a/b) im Detail zu verfolgen [3)], wollen wir das Verhalten dieser Lösung

[3)] Eine solche Lösung geht zweckmäßig von der Form (4.47) (der Mastergleichung) aus, die ein System linearer Differentialgleichungen erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten darstellt. Ein solches System reduziert sich durch Exponentialansatz $\propto e^{-\lambda t}$ auf ein Matrix-Eigenwertproblem mit den inversen Abklingzeiten λ als Eigenwerten. Das kleinste λ stellt dann die inverse Relaxationszeit $1/\tau_R$ dar.

pauschal charakterisieren durch den Aufweis der Existenz einer sog. Liapunov-Funktion, d. h. einer aus den Lösungen $w_i(c_i;\, t)$ gebildeten Funktion der Zeit, die sich zeitlich monoton ändert. Dieses Verfahren geht auf Boltzmann zurück, der es erstmals auf die von ihm aufgestellte (begrifflich ganz anders geartete, aber mathematisch im wesentlichen strukturgleiche) klassische Transportgleichung für Gase anwandte und das Resultat als „H-Theorem" bezeichnete. Die von ihm aufgewiesene Liapunov-Funktion $H(t)$ ist in moderner Sprechweise die Informationsentropie des Gesamtsystems. Wir betrachten dementsprechend die *grobkörnigen reduzierten Entropien*

$$S_1(t) = -k_B \sum_{c_1} (d_1(c_1)\, w_1(c_1;\, t)) \cdot \ln\, (d_1(c_1)\, w_1(c_1;\, t))\ , \tag{4.49 a}$$

$$S_2(t) = -k_B \sum_{c_2'} (d_2(c_2)\, w_2(c_2;\, t) \cdot \ln\, (d_2(c_2)\, w_2(c_2;\, t))\ , \tag{4.49 b}$$

und berechnen die zeitliche Änderung der grobkörnigen Gesamtentropie,

$$\frac{d}{dt}[S_1(t) + S_2(t)] = -k_B\, *$$

$$*\left\{\sum_{c_1}[1 + \ln\,(d_1 w_1)]\frac{d}{dt}(d_1 w_1) + \sum_{c_2}[1 + \ln\,(d_2 w_2)]\frac{\partial}{\partial t}(d_2 w_2)\right\}\ , \tag{4.50}$$

anhand der Gln. (4.41). Die Terme mit 1 in den eckigen Klammern von (4.50) geben vermöge der Symmetrierelation (4.46) keinen Beitrag, und es bleibt

$$\frac{d}{dt}[S_1(t) + S_2(t)] = 2\pi\hbar\, k_B \sum_{c_1, c_2}\sum_{c_1', c_2'} \delta\,(E_1 + E_2 - E_1' - E_2')\, *$$

$$*\, \Gamma(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2')\,[\ln(d_1(c_1) \cdot w_1(c_1,\, t)) + \ln(d_2(c_2) \cdot w_2(c_2;\, t))]\, *$$
$$*\, [w_1(c_1;\, t)\, w_2(c_2;\, t) - w_1(c_1';\, t)\, w_2(c_2';\, t)]$$

Symmetrisierung dieses Resultats in den Zellpaarindizes unter nochmaliger Benutzung von (4.46) ergibt schließlich

$$\frac{d}{dt}[S_1(t) + S_2(t)] = \pi\hbar\, k_B \sum_{c_1, c_2}\sum_{c_1', c_2'} \delta\,(E_1(c_1) + ... - E_2(c_2'))\, \Gamma(c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2')$$

$$*\, \Big\{\ln[w_1(c_1;\, t) \cdot w_2(c;\, t)] - \ln[w_1(c_1';\, t)\, w_2(c_2';\, t)]\Big\}\, *$$

$$*\, \Big\{[w_1(c_1;\, t)\, w_2(c_2;\, t)] - [w_1(c_1';\, t)\, w_2(c_2';\, t)]\Big\} \tag{4.51}$$

Auf die beiden letzten Zeilen wenden wir die Ungleichung

$$(x - y) \cdot (\ln\, x - \ln\, y) \geq 0 \quad \text{f. } (x > 0,\, y > 0)$$

$$(\text{und } = 0 \quad \text{nur f.} \quad x = y) \tag{4.52}$$

an und beachten den positiven Charakter von Γ (Gl. 4.36). Dann folgt

$$\frac{d}{dt}\left[S_1(t) + S_2(t)\right] \geq 0 \,, \tag{4.53}$$

d. h. die Summe der grobkörnigen reduzierten Entropien wächst in der Tat zeitlich monoton an („H-Theorem“).

Ein stationärer Endzustand mit konstant bleibendem $S_1 + S_2$ wird erst dann (und zwar, wie die detaillierte Lösung zeigt, für $t \gg \tau_R$) erreicht, wenn *alle* Summenglieder in (4.51) verschwinden. Nehmen wir der Kürze halber an, daß außer der in (4.51) bereits explizit gemachten Gesamtenergieerhaltung die dynamische Matrix Γ keine weiteren Auswahlregeln für zwischen den Teilsystemen ausgetauschte, insgesamt aber erhaltene Größen enthält, so bedeutet dies

$$w_1(c_1;\, t) \cdot w_2(c_2;\, t) = w_1(c_1';\, t) \cdot w_2(c_2';\, t) \qquad (t \to \infty)$$

$$\text{für alle } \ (c_1,\, c_2;\, c_1',\, c_2') \ \text{ mit}$$

$$E_1(c_1) + E_2(c_2) = E_1(c_1') + E_2(c_2') \,. \tag{4.54}$$

Diese Funktionalgleichung hat die eindeutige Lösung

$$w_1(c_1;\, t \to \infty) \longrightarrow \frac{1}{Z_1}\, e^{-\beta E_1(c_1)} \,, \tag{4.55 a}$$

$$w_2(c_2;\, t \to \infty) \longrightarrow \frac{1}{Z_2}\, e^{-\beta E_2(c_2)} \tag{4.55 b}$$

mit Normierungskonstanten $1/Z_i$, die aus (4.43) zu bestimmen sind, und einem *gemeinsamen* Parameter β der Dimension $(\text{Energie})^{-1}$. Der stationäre End- oder Gleichgewichtszustand besteht also darin, daß beide Systeme *kanonische Gleichgewichtsverteilungen* (im „grobkörnigen“ Sinne, d. h. für Zellen statt einzelner Mikrozustände) *mit derselben Temperatur* $T = 1/(k_B\,\beta)$ ausbilden. – Sind in Γ und damit in der letzten Zeile von (4.54) noch weitere Erhaltungssätze zu berücksichtigen, so werden wir entsprechend auf allgemein-kanonische Verteilungen geführt.

Bemerkenswert an dieser aus den approximativen Bewegungsgleichungen (4.41) erhaltenen Gleichgewichtslösung ist, daß die detaillierte Gestalt der Wechselwirkung Γ bzw. $V^{(12)}$ überhaupt nicht eingeht, sondern daß *jedes genügend schwache* $V^{(12)}$ *stets die Ausbildung derselben kanonischen Endverteilung* bewirkt. (Für die höheren Störungsnäherungen würde dieses Resultat nicht mehr zutreffen).

Im Rückblick stellen wir fest, daß die Herleitungen von Kap. 4 *einen* möglichen Weg aufzeigen, sich die Herausbildung einer irreversibel zum Gleichgewicht strebenden Dynamik klarzumachen. Ob dies der einzig mögliche und der dem physikalischen Problem angemessenste Weg ist, bleibt ebenso offen wie zahlreiche offene Fragen innerhalb dieses Weges selbst. Welche genaue Rolle spielt die Grobkörnigkeit für die Rechtfertigung der gemachten Näherungen? Oder ist hierfür die in Abschnitt 2.2 ($g2$) diskutierte Instabilität wesentlich? Solche Fragen beginnen gerade erst zum Gegenstand der Forschung zu werden.

II. Anschluß an die Thermodynamik

5. Kontakte und Gleichgewichtsbedingungen

5.1 Thermischer Kontakt und relative Temperatur. Wir wollen nun aus den Resultaten der statistischen Mechanik des Gleichgewichts in Kap. 3 die Aussagen der empirisch-phänomenologischen Thermodynamik zurückgewinnen und damit zugleich auch mikroskopisch begründen. Dabei wird sich auch die physikalische Bedeutung der in Kap. 3 formal eingeführten Lagrange-Multiplikatoren β, α, γ ... und Hilfsfunktionen F, J, G ... herausstellen.

Als erstes wollen wir der Bedeutung des in allen wichtigen Gleichgewichtsensembles auftretenden Parameters β einen Schritt näherkommen. Wir betrachten dazu wie in Abschnitt 1.3 zwei Teilsysteme (Indizes $^{(1)}$ und $^{(2)}$), die zunächst *voneinander* strikt *isoliert* und jedes für sich ins Gleichgewicht, etwa im Sinne des kanonischen Ensembles (3.35) gebracht worden seien. Die Systeme sind dann zunächst statistisch unabhängig, der Wechselwirkungsterm $V^{(12)}$ im Hamiltonoperator (1.64) ist Null, und der Gesamtzustand ist nach (3.50/51) der unkorrelierte Produktzustand

$$\left.\begin{aligned} W_0 \;&=\; W_K^{(1)} \otimes W_K^{(2)} \\ W_K^{(i)} \;&=\; \tfrac{1}{Z_K^{(i)}(\beta_i)}\, e^{-\beta_i H^{(i)}} \end{aligned}\right\} \text{isolierte Systeme} \;\; (i \,=\, 1,\, 2) \tag{5.375}$$

mit zwei i. a. verschiedenen Gleichgewichtsparametern β_1 und β_2 und den zugehörigen kanonischen Zustandssummen (3.35 b). Darin spiegelt sich die Tatsache, daß wir zwei Konstanten der Bewegung – die kommutierenden Hamiltonoperatoren $H^{(1)}$ und $H^{(2)}$ in (1.64) – haben, deren Mittelwerte, die inneren Energien

$$U_0^{(i)} \;=\; -\frac{\partial}{\partial\,\beta_i}\;\ln\, Z_K^{(i)}(\beta_i) \qquad (i \,=\, 1,\, 2) \tag{5.376}$$

(vgl. 3.39!) separat festgelegt werden können.

Wir bringen nun beide Systeme in „*thermischen Kontakt*“ miteinander, d. h. wir schalten eine Wechselwirkung $V^{(12)}$ zwischen ihnen ein, die *schwach* genug ist, um etwa im Energieerwartungswert vernachlässigbar zu sein,

$$\langle H\rangle \;=\; \langle H^{(1)} \,+\, H^{(2)} \,+\, V^{(12)}\rangle \;\approx\; \langle H^{(1)} \,+\, H^{(2)}\rangle$$

bzw.

$$U \;\approx\; U^{(1)} + U^{(2)}\;, \tag{5.377}$$

aber ausreichend, um nach hinreichend langer Wartezeit das Gesamtsystem zu „äquilibrieren", d. h. in den Gleichgewichtszustand zu führen. Dabei halten wir die Gesamtanordnung nach außen isoliert, so daß noch *eine* Konstante der Bewegung, nämlich H, existiert. Demgemäß stellt sich der Zustand

$$W = \frac{1}{Z_K(\beta)} e^{-\beta H} \tag{5.4 a}$$

mit nur noch *einem* gemeinsamen Gleichgewichtsparameter β ein, oder, da $V^{(12)}$ vernachlässigbar

$$W \approx \frac{1}{Z_K^{(1)}(\beta)\, Z_K^{(2)}(\beta)} e^{-\beta(H^{(1)}+H^{(2)})} \tag{5.4 b}$$

Wegen der Kleinheit von $V^{(12)}$ hat dieser Zustand praktisch wieder die unkorrelierte Form (5.1), aber nun mit einem für beide Teilsysteme gleichen β. Separiert man die Systeme wieder thermisch durch Abschalten von $V^{(12)}$, so ändert sich (5.4 b) nicht mehr. Der wesentliche Effekt eines thermischen Kontakts besteht also darin, die Gleichgewichtsparameter der Teilsysteme anzugleichen:

$$\beta_1' = \beta_2' = \beta \qquad \text{(therm. Gleichgewicht).} \tag{5.5}$$

Der „Gleichgewichtswert" β ist dadurch festgelegt, daß die Gesamtenergie, da keine Wechselwirkung mit dritten Systemen stattfand, unverändert geblieben sein muß:

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_K(\beta) = U_0^{(1)} + U_0^{(2)} , \tag{5.6}$$

und wenn man β hieraus bestimmt hat, kann man wegen (5.4 b) die Einzelenergien $U^{(1)}$ und $U^{(2)}$, d. h. die Umverteilung der Energie bei Herstellung thermischen Kontakts, aus Gl. (5.2), aber nun *an der Stelle* $\beta_1' = \beta_2' = \beta$ berechnen.

Nach Gl. (3.45 b), wo die linke Seite positiv definit ist, gilt stets

$$\partial U / \partial \left(\frac{1}{k_B\,\beta}\right) > 0 \tag{5.7}$$

Der Parameter $1 / k_B\,\beta$ kann also beim thermischen Kontakt nicht für beide Teilsysteme gleichzeitig zu- oder abnehmen, denn nach (5.6) mit (5.3) muß die Summe der Einzelenergien gleichbleiben. Ist etwa $U^{(1)} > U_0^{(1)}$, dann ist nach (5.7) $\frac{1}{k_B\,\beta} > \frac{1}{k_B\,\beta_1}$, und zugleich muß zwangsläufig $U^{(2)} < U_0^{(2)}$ und somit $\frac{1}{k_B\,\beta} < \frac{1}{k_B\,\beta_2}$ sein. Der „ausgeglichene" Wert $\frac{1}{k_B\,\beta}$ liegt also immer *zwischen* den Ausgangswerten der Teilsysteme vor dem thermischen Kontakt, und zwar hat er sich für das Teilsystem, das Energie aufgenommen hat, vergrößert, und für das Energie abgebende System verkleinert.

Die beiden Eigenschaften des Parameters $1 / k_B\,\beta$, *a)* monoton mit dem Energieinhalt des Systems (insbesondere also bei seiner Erwärmung) anzusteigen und *b)* beim thermischen Kontakt zwischen zwei Systemen sich auf einen gemeinsamen Gleichgewichtswert einzustellen, sind nun genau diejenigen, die wir von der Erfahrung her als charakteristisch für eine *relative Temperatur* ϑ ansehen. Die Werte des inversen Gleichgewichtsparameters vermitteln also eine relative Temperaturskala; sie erlauben uns in quantitativer Weise von „kälteren" und „wärmeren" Systemen zu sprechen:

$$\frac{1}{k_B\,\beta} = \vartheta = \text{ eine relative Temperatur } . \tag{5.8}$$

Daß diese Skala bei der von uns getroffenen Wahl der Konstanten k_B tatsächlich sogar mit der absoluten thermodynamischen Temperaturskala identisch ist, wird sich später zeigen.

Die obige Überlegung ist im wesentlichen unabhängig von der Verwendung des kanonischen Ensembles. Betrachten wir dieselbe Situation etwa im *mikrokanonischen Ensemble*, wo die Teilsysteme vor dem Kontakt nicht nur voneinander, sondern auch gegen die übrige Welt strikt isoliert waren, und nehmen wir der Einfachheit halber die „idealisierte" Version je eines einzigen scharfen Energieeigenwertes E_1 bzw. E_2 mit Entartungsgrad $D_i = D^{(i)}(E_i, 0)$ im Sinne von Gl. (3.100) an; Gl. (3.103) vereinfacht sich dann zu $U_0^{(i)} = E_i$, $i = 1$ und 2. Nach dem Kontakt habe, da die *Wechselwirkung* $V^{(12)}$ *wieder hinreichend schwach* sein soll, das Gesamtsystem den im wesentlichen wiederum scharfen Energiewert

$$E \approx U^{(1)} + U^{(2)} = E_1 + E_2 \; . \tag{5.9}$$

Die Entropie, gegeben durch (3.102), ist in derselben Näherung ebenfalls additiv, da die Teilsysteme bei sehr schwachem $V^{(12)}$ praktisch unkorreliert sind,

$$S \approx S^{(1)}(U^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}) \; , \tag{5.10}$$

auch wenn wir für sie nicht ohne weiteres Gleichheit mit $S_0^{(1)} + S_0^{(2)}$ (vor dem Kontakt) erschließen können. Betrachten wir S als Funktion von $U^{(1)}$ und $U^{(2)}$ und variieren diese um die tatsächlich sich einstellenden Gleichgewichtswerte herum unter Beachtung der Bedingung (5.3), also mit

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} = 0 \; , \tag{5.11}$$

so haben wir wegen der Stationarität der Entropie im Gleichgewicht

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right) \cdot dU_1 + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right) \cdot dU_2 = 0 \tag{5.12}$$

und durch Kombination beider Beziehungen

$$\partial S^{(1)} / \partial U^{(1)} = \partial S^{(2)} / \partial U^{(2)} \; . \tag{5.13}$$

Die Größe $\partial S / \partial U$ hat die Dimension einer inversen Temperatur $1/\vartheta'$, und ϑ' ist (wie wir in Abschnitt 3.5 nicht im einzelnen nachgerechnet haben) wieder eine wachsende Funktion von U. ϑ' hat also dieselben qualitativen Eigenschaften wie ϑ von Gl. (5.8) und stellt *ebenfalls eine brauchbare relative Temperaturskala* dar. Sie scheint zunächst von ϑ verschieden zu sein, aber wir erinnern uns, daß der Unterschied zwischen kanonischem und mikrokanonischem Ensemble ja nur in der Unschärfe bzw. Schärfe des Eigenwerts U besteht, und daß dieser Unterschied, gemessen durch die relative Energievarianz (3.49) im kanonischen Ensemble, für große Teilchenzahl N verschwindet. Damit *verschwindet* auch der *Unterschied zwischen den relativen Temperaturen* ϑ *und* ϑ' für große N. –

Durch Anwendung obiger Überlegungen auf drei Subsysteme folgt sofort die gelegentlich als „*Nullter Hauptsatz der Thermodynamik*" bezeichnete Transitivitätseigenschaft:

$$\begin{aligned}&\textit{Zwei Systeme } (1) \textit{ und } (2), \textit{ die beide mit ein}\\ &\textit{und demselben dritten System } (3) \textit{ im thermischen}\\ &\textit{Gleichgewicht stehen, sind auch untereinander}\\ &\textit{im thermischen Gleichgewicht.}\end{aligned} \tag{5.14}$$

Es gilt dann $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$ bzw. $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3$.

Auf diesem Sachverhalt beruht die Möglichkeit einer *Messung der relativen Temperatur*. Dazu wählt man als System (3) ein „*Thermometer*", d. h. ein System, welches *a)* „*sehr klein*" im Vergleich zu allen anderen zu untersuchenden Systemen ist derart, daß es bei thermischem Kontakt mit ihnen ihre inneren Energien und Temperaturen praktisch nicht beeinflußt, *b)* einen leicht beobachtbaren makroskopischen Parameter (Volumen, elektr. Widerstand usw.) besitzt, der sich als Funktion seiner inneren Energie *monoton* ändert und daher als „Zeiger" auf einer Skala der relativen Temperatur dienen kann. Mit einem solchen System kann man nun die Temperaturen anderer Systeme quantitativ vergleichen; die Systeme (1) und (2) sind nach (5.14) „gleich warm", wenn sie, jeweils einzeln mit dem Thermometer (3) in thermischen Kontakt gebracht, bei diesem den gleichen Zeigerstand hervorrufen.

Ein „*Thermostat*" *oder* „*Wärmebad*" ist im Gegensatz dazu ein System, das „sehr groß" gegen alle sonstigen interessierenden Systeme ist derart, daß es jedem von ihnen bei thermischem Kontakt praktisch exakt seine eigene Temperatur mitteilt, ohne diese (und damit seinen eigenen Energieinhalt) dabei merklich zu ändern.

5.2 Allgemeinere Gleichgewichtsbedingungen. Die zu (5.5) führenden Überlegungen lassen sich geradewegs verallgemeinern auf den Fall, wo die beiden Teilsysteme – sowohl bei der vorangegangenen Einstellung ihrer Einzelgleichgewichte als auch bei ihrer nachfolgenden Zusammenführung zum Gesamtsystem – allgemeinere Formen des Kontakts aufweisen, die auch den Austausch anderer Größen als der Energie zulassen. Wir besprechen als Beispiele

(a) Systeme mit Energie- und Teilchenzahlaustausch. Wir sahen in Abschnitt 3.3, daß sich hier zunächst für jedes Einzelsystem ein großkanonischer Zustand

$$W_{GK}^{(i)} = \frac{1}{Z_{GK}^{(i)}(\beta_i,\, \alpha_i)}\; e^{-(\beta_i\, H^{(i)} + \alpha_i\, \hat{N}^{(i)})} \tag{5.15}$$

einstellt, wobei i. a. $\beta_1 \neq \beta_2$, $\alpha_1 \neq \alpha_2$ ist. Bringt man beide sodann in einen Energie- und Teilchenaustausch gestattenden Kontakt miteinander, z. B. durch eine sowohl wärmeleitende als auch poröse Membran, wobei die energetische Kopplung $V^{(12)}$ wieder als hinreichend schwach angenommen wird, so wird das Gesamtsystem den Zustand

$$W_{GK}(\beta, \alpha) = \frac{1}{Z_{GK}(\beta, \alpha)} e^{-(\beta H + \alpha \hat{N})} \tag{5.16 a}$$

mit je einem einheitlichen Wert für β und α annehmen. Wegen

$$H \approx H^{(1)} + H^{(2)} \tag{5.17}$$

$$\hat{N} = \hat{N}^{(1)} + \hat{N}^{(2)} \tag{5.18}$$

(die zweite Beziehung gilt im Gegensatz zur ersten exakt) bedeutet dies

$$W_{GK}(\beta, \alpha) \approx W_{GK}^{(1)}(\beta, \alpha) \otimes W_{GK}^{(2)}(\beta, \alpha) \tag{5.19}$$

und wir schließen wie in Abschnitt (5.1), daß der erweiterte Kontakt zur Einstellung eines Gesamtgleichgewichts geführt hat, das durch

$$\beta_1' = \beta_2' = \beta\,, \qquad \alpha_1' = \alpha_2' = \alpha$$

oder mit den Bezeichnungen (5.8) und (3.66 b) durch

$$\vartheta_1' = \vartheta_2' = \vartheta\,, \qquad \mu_1' = \mu_2' = \mu \tag{5.20}$$

gekennzeichnet ist: hier gleichen sich nicht nur die Temperaturen, sondern auch die mit der Einhaltung vorgeschriebener Teilchenzahlmittelwerte verknüpften Gleichgewichtsparameter α bzw. μ der beiden Teilsysteme einander an. Aus Gl. (3.71 b) entnehmen wir, daß N mit μ monoton anwächst, [4)]

$$\partial N / \partial \mu > 0\,, \tag{5.21}$$

und da andererseits

$$U = U_0^{(1)} + U_0^{(2)}\,, \qquad N = N_0^{(1)} + N_0^{(2)} \tag{5.22}$$

bleiben muß, schließen wir wie in Abschnitt 5.1 für $\vartheta = 1/k_B\beta$, daß der Gleichgewichtswert *μ zwischen μ_1* und μ_2 liegen muß und daß das *System mit dem ursprünglich kleineren μ seine Teilchenzahl durch den Kontakt vergrößert*, das mit dem ursprünglich größeren μ Teilchen abgegeben hat. Die Größe μ charakterisiert also quantitativ die Neigung eines Systems, Teilchen der betrachteten Sorte beim Kontakt abzugeben. Eine Größe mit diesen Eigenschaften und

[4)] Dabei muß man voraussetzen, daß $\vartheta \sim 1/\beta$ bei geeigneter Festsetzung seines Nullpunktes stets positiv ist. Dies ist aber möglich, denn ϑ wächst, wie wir sahen, monoton mit U, und die Energie U als Mittelwert des Hamiltonoperators hat, wie schon in der Quantenmechanik betont, eine endliche untere Schranke E_0, die Grundzustandsenergie.

der Dimension Energie wird in der Chemie traditionell als *chemisches Potential* des Systems bezeichnet; diesen Terminus verwenden wir von nun an stets für μ.

Wir weisen noch darauf hin, daß wegen der Beziehungen (3.62) im großkanonischen Ensemble die Gleichgewichtsbedingungen (5.20) auch in der Form

$$\frac{\partial S}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S}{\partial U^{(2)}} , \qquad \frac{\partial S}{\partial N^{(1)}} = \frac{\partial S}{\partial N^{(2)}} \tag{5.23}$$

geschrieben werden können; für den rein thermischen Kontakt gilt die erste dieser Bedingungen allein.

(b) Energie- und Volumenaustausch; Druck. Diese Situation liegt etwa vor, wenn zwei Gasmassen in zwei Teilen eines Behälters durch einen in x-Richtung frei verschiebbaren Kolben getrennt sind, der zugleich wärmedurchlässig ist, neben Energie kann dann auch Volumen, charatkerisiert durch die Observable (3.78) bzw. ihre additiven Anteile

$$\hat{V}^{(1)} = A \cdot \hat{X}^{(1)} , \qquad \hat{V}^{(2)} = A \cdot \hat{X}^{(2)} \tag{5.24}$$

ausgetauscht werden, wobei offenbar

$$U = U_0^{(1)} + U_0^{(2)} , \qquad V = V_0^{(1)} + V_0^{(2)} \tag{5.25}$$

gilt, weil jede Kolbenverschiebung dem einen System genau so viel Volumen mehr gibt, wie sie dem anderen wegnimmt. Nach demselben Schema wie früher schließen wir, daß dieser Kontakt zur Einstellung einer *Gibbsschen Gleichgewichtsgesamtheit* (3.79) mit

$$\beta_1' = \beta_2' = \beta \qquad \text{und} \qquad \gamma_1' = \gamma_2' = \gamma$$

oder mit dem Parameter p von Gl. (3.80) zu

$$\vartheta_1' = \vartheta_2' = \vartheta , \qquad p_1' = p_2' = p , \tag{5.26}$$

führt. Aus Gl. (3.25), angewandt auf die Observable $\hat{V}$ im Gibbsschen Ensemble, und (3.82) erhalten wir

$$(\Delta V)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} \ln Z_G = -(k_B \vartheta) \cdot \frac{\partial V}{\partial p} \tag{5.27}$$

und hieraus (wieder mit $\vartheta > 0$ o. B. d. A.) schließen wir

$$\partial V / \partial p < 0 , \tag{5.28}$$

d. h. wiederum muß der Gleichgewichtswert des Parameters p zwischen p_1 und p_2 liegen, damit die zweite Gl. (5.25) erfüllt sein kann, wobei das System, dessen ursprüngliches p sich nach Herstellung des Kontakts vergrößert hat, zugleich sein Volumen verkleinert haben muß und umgekehrt. Dieses Verhalten legt nahe, daß p eng mit dem *Druck* in einem System verbunden sein muß.

Um dies genauer zu sehen, ersetzen wir etwa nach Einstellung des Gesamtgleichgewichts das System 2 durch eine Kombination von Thermostat (zur Aufrechterhaltung der Temperatur ϑ) und äußerer konstanter Kraft F auf den verschiebbaren Kolben, die auf System 1 „drückt". Wir können dann die Gibbssche Gesamtheit für System 1 offensichtlich durch eine kanonische mit Temperaturparameter ϑ ersetzen, deren Hamiltonoperator jedoch um die potentielle Energie $-(-F)\cdot\hat{X}^{(1)}$ erweitert ist (beachte, daß F in der zur Richtung anwachsenden $x^{(1)}$ entgegengesetzten Richtung wirkt):

$$\begin{aligned} W_G^{(1)}(\vartheta, p) &= W_K^{(1)}(\vartheta) \quad \text{mit} \quad H^{(1)} \to H^{(1)} + F\cdot\hat{X}^{(1)} \\ &= e^{-\beta H^{(1)} - (\beta F)\cdot\hat{X}^{(1)}} / Tr\,(e^{-\,\cdots}) \\ &= e^{-\beta[H^{(1)} + (F/A)\cdot\hat{V}^{(1)}]} / Tr\,(e^{-\,\cdots}) \\ &= W_G^{(1)}\left(\vartheta, \frac{F}{A}\right) , \end{aligned} \tag{5.29}$$

letzteres nach Gln. (3.79 / 3.80). Da aber F/A der auf den Kolben ausgeübte Druck ist, ist in der Tat der *Parameter p genau mit dem Druck des Systems identisch.*

Schließlich lassen sich unschwer die Gleichgewichtsbedingungen für noch allgemeinere Typen von Kontakten zwischen zwei Systemen angeben; z. B. wird ein Kontakt, der Energie-, Teilchen- und Volumenaustausch gleichzeitig gestattet, zu einem Gleichgewichtszustand mit

$$\vartheta_1' = \vartheta_2' , \qquad \mu_1' = \mu_2' = \mu , \qquad p_1' = p_2' = p \tag{5.30}$$

führen, der durch eine Erweiterung des großkanonischen Ensembles von der Form

$$W = Z^{-1}(\vartheta, \mu, p) \cdot \exp\left[-\frac{1}{k_B\,\vartheta}\left(H - \mu\hat{N} + p\hat{V}\right)\right] \tag{5.31}$$

zu beschreiben ist.

5.3. Anwendung: Phasengleichgewichte. Wir betrachten speziell Paare (1, 2) bzw. (i, j) von *homogenen*, d. h. aus nur je einer Teilchensorte bestehenden und räumlich konstante Dichte (sowie evtl. räumlich konstante andere physikalische Parameter, wie Magnetisierung oder elektrische Polarisation) aufweisenden Systemen. Wenn wir vorwegnehmen, daß die von uns bisher eingeführte „kanonische" relative Temperatur ϑ und die absolute thermodynamische Temperatur T jedenfalls eindeutige Funktionen voneinander sind, können wir als *Gleichgewichtsbedingungen*

$$T_1 = T_2 , \qquad \mu_1 = \mu_2 , \qquad p_1 = p_2 \tag{5.32}$$

für jedes Paar ansetzen. Erfahrungsgemäß sind freilich für *homogene* Systeme im *Gleichgewichtszustand* drei Variable wie (5.32) nicht unabhängig, sondern es bestehen zwischen ihnen

Beziehungen, die sog. *Zustandsgleichungen*, die wir zunächst als empirisch ermittelt ansehen, später aber auch aus der Statistischen Mechanik berechnen lernen werden. Ein Beispiel ist die bekannte Zustandsgleichung des idealen Gases

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \qquad \text{bzw.} \qquad p = k_B \, T \, \rho = p\,(T, \rho) \; , \tag{5.33}$$

die eine Beziehung zwischen p, T und der *Dichte* $\rho = \frac{N}{V}$ herstellt. (Dieses Beispiel zeigt auch, daß die Homogenität für unsere Überlegung wesentlich ist, weil nur beim homogenen System N und V durch eine einzige für das *Gesamtsystem* gültige Variable ρ ersetzt werden können, so daß die ursprünglichen drei unabhängigen Variablen N, V, T sich auf zwei reduzieren). Analog besteht zwischen den Variablen von (5.32) im homogenen Fall eine Beziehung

$$\mu = \mu\,(p, T) \; , \tag{5.34}$$

so daß eine der drei Gleichgewichtsbedingungen aus den beiden anderen folgt.

Ein wichtiger Sonderfall sind Gleichgewichte zwischen *zwei oder mehr Phasen derselben chemisch reinen Substanz (Element oder Verbindung)*, z. B. je eine dampf- oder gasförmige, flüssige und feste Phase desselben Stoffes, oder zwei feste Phasen desselben Elements mit verschiedener Kristallstruktur, oder zwei flüssige Phasen desselben Elements mit normal- und suprafluiden Eigenschaften, oder ferro- und paramagnetische Phase desselben Metallkristalls. Das System ist dann insgesamt inhomogen, jede einzelne der räumlich getrennten Phasen kann für sich genommen jedoch als homogen gelten. „*Phasengleichgewicht*" liegt vor, wenn mehrere solche Phasen im Kontakt miteinander stehen und die Bedingungen (5.32) an jeder Phasengrenzfläche erfüllt sind. Dann hat das Gesamtsystem ein und dieselbe Temperatur T und einen überall gleichen Druck p.

Für ein *Zweiphasensystem* etwa gilt dann wegen Gl. (5.34)

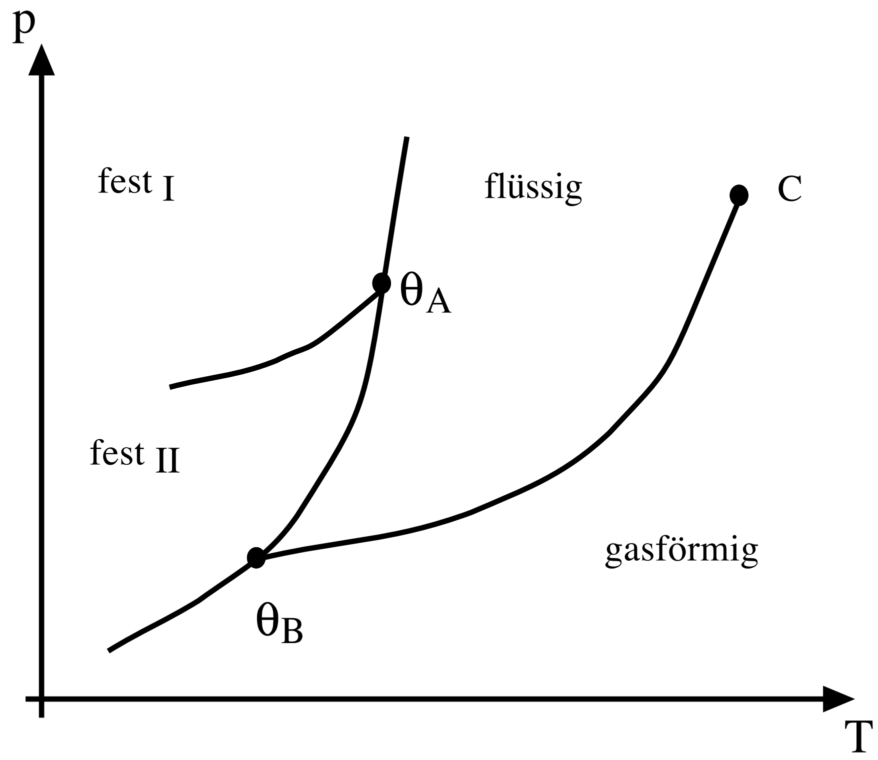
$$\mu_1\,(p, T) = \mu_2\,(p, T) \; . \tag{5.35}$$

In einer $T - p$ – Ebene definiert diese Bedingung eine Kurve $p = p\,(T)$, die sog. *Koexistenzkurve*, längs derer die beiden Phasen im Gleichgewicht nebeneinander bestehen können, während abseits dieser Kurve auf jeder Seite nur je eine Phase existieren kann. Die Gesamtheit solcher Koexistenzkurven zwischen den verschiedenen Phasen einer Substanz bildet deren „Phasendiagramm" (s. Figur 5.1).

Bei einem *Dreiphasensystem* lauten entsprechend die Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu_1\,(p, T) = \mu_2\,(p, T) = \mu_3\,(p, T) \; . \tag{5.36}$$

Eine solche Beziehung – d. h. zwei Gleichungen für die zwei Variablen p, T – ist im $p - T$ – Diagramm nur jeweils an einem Punkt, einem sog. *Tripelpunkt* Θ, erfüllt, von denen unser Beispiel zwei aufweist. Nur dort können alle 3 Phasen im Gleichgewicht simultan existieren. (Der sog. kritische Punkt C bezeichnet auf der Phasengrenze flüssig-gasförmig einen Punkt, jenseits dessen keine eindeutige Unterscheidung von Gas und Flüssigkeit mehr möglich ist.)



Figur 5.1: Phasendiagramm

Die Überlegung läßt sich verallgemeinern auf den Fall, daß *n verschiedene Substanzen* (und damit auch n verschiedene Arten von Teilchen) im System enthalten sind. Sollen mehrere Phasen koexistieren, etwa r Phasen, so müssen die chemischen Potentiale jeder Teilchensorte in allen r Phasen gleich sein. Diese chemische Potentiale μ_ν^ρ ($\nu = 1 \ldots. n$ Substanz bzw. Teilchenart, $\rho = 1 \ldots. r$ Phase), hängen außer von p und T nun noch von $n - 1$ relativen Konzentrationen (etwa Molenbrüchen) $x_1 \ldots. x_{n-1}$ in der betreffenden Phase ab:

$$\mu_\nu^\rho = \mu_\nu^\rho \, (p, T; x_1^\rho, x_2^\rho, \ldots. x_{n-1}^\rho) \quad . \tag{5.37}$$

Dies sind insgesamt $2 + r \cdot (n - 1)$ Variable. Zwischen ihnen müssen in Verallgemeinerung von (5.35 / 36) $r - 1$ Gleichgewichtsbedingungen für jede Substanz, also $n \cdot (r - 1)$ Bedingungen erfüllt sein. Es bleiben also

$$f = n + 2 - r \tag{5.38}$$

„freie“ Variable übrig, die man in der *f-dimensionalen Gleichgewichtsmannigfaltigkeit* noch beliebig variieren kann, ohne das Gleichgewicht zu zerstören. Wird $f = 0$, also $r = n + 2$, so ist diese Mannigfaltigkeit ein Punkt; alle Variablen sind durch die Bedingungen fixiert. Die *Maximalzahl r_{max} der Phasen eines „n-Komponenten“ – (d. h. Teilchensorten –) Systems ist also $r_{max} = n + 2$ (sog. Gibbssche Phasenregel).*

6. Die Hauptsätze der Thermodynamik

6.1 Erster Hauptsatz (Energiesatz). Wir betrachten ein System (1) und seine zu einem System (2) zusammengefaßte Umgebung. Ist das System (1) streng isoliert, d. h. seine in Gl. (1.64) als $V^{(12)}$ bezeichnete Wechselwirkung mit der Umgebung Null und sein eigener Hamiltonoperator $H^{(1)}$ nicht explizit zeitabhängig ($\partial H^{(1)} / \partial t \neq 0$ würde ja bedeuten, daß das System (1) von außen manipuliert wird), so ist seine innere Energie $U^{(1)}$ nach Gl. (1.67 a) zeitlich konstant.

Eine Änderung der inneren Energie, also

$$\delta U^{(1)} = \delta Tr \left(W^{(1)} \cdot H^{(1)} \right) \neq 0 \ , \tag{6.1}$$

ist grundsätzlich auf zweierlei Weisen denkbar. Einmal kann die schon in Abschnitt 1.3 betrachtete *Wechselwirkung* $V^{(12)}$ *mit der Umgebung auf dem Niveau der mikroskopischen Einzelfreiheitsgrade* bestehen. Sie verursacht, wie wir sahen, i. a. eine Zu- oder Abfuhr von *Wärme*, nämlich

$$\delta U^{(1)} = \delta Q^{(1)} = Tr_1 \left(\delta W^{(1)}_{mikr.} \cdot H^{(1)} \right) \tag{6.2}$$

nach Gl. (1.69 a), wobei $\delta W^{(1)}_{mikr.}$ durch den *zweiten* Term von (1.66), d. h. durch

$$\delta W^{(1)}_{mikr.} = \frac{1}{i\hbar} Tr_2 \left(\mathcal{L}^{(12)} W_{tot} \right) dt \tag{6.3}$$

gegeben ist, wo W_{tot} den Zustand der Gesamtanordnung (System (1) plus Umgebung) bezeichnet. Die Wärmezu- oder Abfuhr $\delta Q^{(1)}$ ist eine *„unkontrollierte“ Form des Energieaustausches* insofern, als wir keine Kontrolle darüber besitzen, wie sich auf die sehr vielen mikroskopischen Freiheitsgrade unseres Systems verteilt. Der Hamiltonoperator $H^{(1)}$ des Systems *für sich* – und damit seine *Energieniveaus* $E^{(1)}_n$ – *bleiben dabei unverändert*, aber die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf die Eigenräume von $H^{(1)}$ (die *„Besetzung“ der einzelnen Energieniveaus) ändert sich*, nach Maßgabe von $\delta W^{(1)}_{mikr.}$ bzw. dessen Dichtematrix $\langle n' \mid \delta W^{(1)}_{mikr.} \mid n \rangle$ in Energiedarstellung, durch den thermischen Kontakt mit der Umgebung.

Andererseits kann Energiezu- oder Abfuhr beim System (1) auch in einer *„kontrollierten“ Form* erfolgen, nämlich dann, wenn – in Abweichung vom bisher Diskutierten – der Hamiltonoperator $H^{(1)}$ explizit zeitabhängig ist und diese Zeitabhängigkeit durch eine Reihe von *in* $H^{(1)}$ *auftretenden zeitabhängigen Parametern* $x_m(t)$ ($m = 1, 2, ... M$) – z. B. zeitlich variierende äußere Kraftfelder oder ein zeitlich veränderliches Einschließungsvolumen V – vermittelt wird, die an *makroskopische (kollektive) und daher makroskopisch gezielt und einzeln manipulierbare Freiheitsgrade des System ankoppeln.* Z. B. enthält der Hamiltonoperator eines Spinsystems im äußeren Magnetfeld $\vec{B}(t)$, wie schon bei der Behandlung des idealen Paramagneten in Gl. (3.73) festgestellt, einen Term

$$H^{(1)}_B(t) = \sum_{i=1}^{N^{(1)}} \left(-\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}(t) \right) = -\vec{M}^{(1)} \cdot \vec{B}(t) \ , \tag{6.4 a}$$

der die Kopplung des extern kontrollierten Magnetfeldes $\vec{B}\,(t)$ an den kollektiven Freiheitsgrad

$$\vec{M}^{(1)} \;=\; \sum_{i=1}^{N^{(1)}} \vec{\mu}_i \;, \tag{6.4 b}$$

das makroskopische magnetische Gesamtmoment des Systems, beschreibt. Die Energie des Spinsystems ändert sich daher im Zeitintervall $t \,....\, t \,+\, dt$ um den Betrag

$$\delta\, A^{(1)} \;=\; -\,\langle \vec{M}^{(1)} \rangle \,\cdot\, \delta\, \vec{B} \;=\; -\,\langle \vec{M}^{(1)} \rangle \,\cdot\, \left(\frac{d\,\vec{B}}{dt} \right) \,dt \;, \tag{6.4 c}$$

der die vom Magnetfeld am Gesamtmoment $\vec{M}^{\,(1)}$ geleistete *Arbeit* darstellt. In Verallgemeinerung dieses Beispiels haben wir

$$H^{(1)} \;=\; H^{(1)}\,(x_1\,(t) \,....\, x_M\,(t)) \;=\; H^{(1)}\,(t) \;, \tag{6.5}$$

so daß sich bei einer Änderung $x_m \;\to\; x_m \,+\, dx_m$ (mit $dx_m \;=\; \dot{x}_m\, dt$) dieser Parameter eine Änderung

$$\delta\, H^{(1)} \;=\; \sum_{m=1}^{M} \hat{K}^{(1)}_m \, dx_m \;=\; \delta\, H^{(1)}_{makr.} \qquad , \qquad \hat{K}^{(1)}_m \;=\; \frac{\partial\, H^{(1)}}{\partial\, x_m} \tag{6.6}$$

ergibt. Die Operatoren $\hat{K}^{(1)}_m$ – im Beispiel (6.4 a) die Komponenten von $-\,\vec{M}^{(1)}$ – stellen die schon angesprochenen makroskopischen oder kollektiven Freiheitsgrade dar, die jeweils an $x_m\,(t)$ koppeln und kraft dieser Kopplung einzeln und kontrolliert beeinflußt werden können. Dadurch entsteht – im Gegensatz zum Fall (6.2) – eine *Änderung der Energieniveaus* des Systems. Die dadurch verursachte Änderung der inneren Energie $U^{(1)}$ können wir nach der Standardformel für die zeitliche Änderung von Erwartungswerten bei expliziter Zeitabhängigkeit der Observablen ermitteln,

$$\begin{aligned}
\delta\, U^{(1)}_{makr.} \;&=\; Tr_1\,\left(W^{(1)} \,\cdot\, \delta\, H^{(1)}_{makr.} \,+\, \delta\, W^{(1)}_{makr.} \,\cdot\, H^{(1)} \right) \\
&=\; Tr_1\,\left(W^{(1)} \,\cdot\, \delta\, H^{(1)}_{makr.} \right) \,+\, \underbrace{\frac{1}{i\,\hbar}\, Tr_1\,\left(\left[H^{(1)},\, W^{(1)} \right] \,\cdot\, H^{(1)} \right)}_{=\,0 \text{ nach Gl. (1.67 a)}} \\
&=\; \langle \delta\, H^{(1)}_{makr.} \rangle \;.
\end{aligned} \tag{6.7}$$

Diese Änderung stellt nichts anderes als die durch Veränderung der Parameter x_m von außen am System geleistete *Arbeit* $\delta\, A$ dar. In Verallgemeinerung von (6.4 c) können wir (6.7) schreiben

$$\delta\, A^{(1)} \;=\; \sum_m \left[\underbrace{Tr_1\,\left(W^{(1)}\, \hat{K}^{(1)}_m \right)}_{\langle \hat{K}^{(1)}_m \rangle} \right] dx_m \;=\; \sum_m K^{(1)}_m\, dx_m \tag{6.8}$$

Dies sieht wie eine Verallgemeinerung der Formel $\vec{K} \,\cdot\, d\vec{x}$ für die Arbeit einer Kraft $\vec{K}$ an einem Massenpunkt in der Mechanik aus und erklärt, warum die x_m allgemein als (*makroskopische* *oder thermodynamische) „Koordinaten"*, die $K_m^{(1)}$ als die dazu *konjugierten „verallgemeinerten Kräfte"* bezeichnet werden. (Diese Nomenklatur ist manchmal widersinnig, da sie z. B. im Falle der Gln. (6.4) dazu führt, $\vec{B}(t)$ als „Koordinate" und $\vec{M}$ als dazu konjugierte „Kraft" zu bezeichnen; sie ist jedoch in der Thermodynamik eingebürgert).

Lassen wir nun beide Formen des Energieaustausches gleichzeitig zu, so haben wir die statistisch-mechanische Formulierung der *allgemeinen Energiebilanz*

$$\begin{aligned} dU &= \underbrace{Tr\,(W \cdot \delta H_{makr.})} + \underbrace{Tr\,(\delta W_{mikr.} \cdot H)} \\ &= \qquad \delta A \qquad + \qquad \delta Q \qquad , \end{aligned} \tag{6.9}$$

in der man den *Ersten Hauptsatz der Thermodynamik* wiedererkennt. Die Indizes „mikr." und „makr." erinnern an den verschiedenen Charakter der beiden Beiträge hinsichtlich ihrer makroskopischen Kontrollierbarkeit. Die Bezeichnungen δA und δQ erinnern daran, daß diese beiden nicht Differentiale von Zustandsgrößen, sondern von der detaillierten Prozeßführung abhängig sind.

6.2 Zweiter Hauptsatz. Absolute Temperatur. Wir betrachten nun für ein System im thermischen Kontakt mit einem Reservoir, beschrieben durch das kanonische Ensemble (3.35), eine Transformation, die beide soeben diskutierten Änderungen (δQ und δA) umfaßt, aber speziell *reversibel* geführt wird, d. h. so, daß unser System sich zu jedem Zeitpunkt im statistischen Gleichgewicht befindet. Praktisch bedeutet dies, daß alle Änderungen – nämlich die der Reservoirtemperatur $\vartheta(t) = 1/k_B\,\beta(t)$ und die der zeitabhängigen Parameter $x_m(t)$ – *quasistatisch* durchgeführt werden, d. h. so langsam, daß das System sich zu jedem Zeitpunkt ins Gleichgewicht einstellen kann. Wir haben dann eine zeitliche Folge von kanonischen Gleichgewichtszuständen

$$W_K(t) = \frac{1}{Z_K(t)}\, e^{-\beta(t)\cdot H(t)} \,, \tag{6.10 a}$$

mit

$$Z_K(t) = Tr\left(e^{-\beta(t)\cdot H(t)}\right) \,, \tag{6.10 b}$$

die natürlich aus dem bei Gl. (1.66) schon betonten Grunde nicht einer von-Neumann-Gl. folgt. Die zeitliche Änderung des Zustandes im Intervall $t \ldots. t + dt$, δW_K, besteht aus einem Anteil $\delta W_{mikr.}$ proportional zu $\delta\beta = (d\beta(t)/dt) \cdot dt$ und aus einem in δH bzw. den „kontrollierten" Parameteränderungen $dx_m(t)$ linearen Anteil $\delta W_{makr.}$. Der letztere trägt, wie wir bei der Herleitung von (6.7) sahen, zu δU in 1. Ordnung nicht bei, so daß wir die *Wärme*aufnahme (6.2) des Systems als

$$\delta Q = Tr\,(\delta W \cdot H) \tag{6.11}$$

schreiben können. Andererseits ändert sich die Entropie $S = S[W_K(t)]$ bei diesem Prozeß gemäß

$$dS = \delta\,\{-k_B\,Tr\,(W \ln W)\} = -k_B\,Tr\,((\ln W + \mathbb{1}) \cdot \delta W)$$

(vgl. (3.8) und (3.9)!), d. h. in diesem Falle

$$d\,S \;=\; -\,k_B\,Tr\,(\delta\,W\;\cdot\;\ln\,W)\;, \tag{6.12}$$

denn bei der Entwicklung (6.10) ist stets $Tr\,W\,(t) \;=\; 1$ und daher $Tr\,\delta\,W \;=\; 0$. Mit (6.10 a) bedeutet dies

$$\begin{aligned} d\,S \;&=\; k_B\,\{\ln\,Z_K\;\cdot\;(Tr\,\delta\,W)\;+\;\beta\;\cdot\;Tr\,(\delta\,W\;\cdot\;H)\} \\ &=\; (k_B\,\beta)\;\cdot\;Tr\,(\delta\,W\;\cdot\;H) \end{aligned} \tag{6.13}$$

Vergleich mit (6.11) führt zu der Aussage

$$d\,S \;=\; \frac{\delta\,Q}{T} \qquad \text{mit} \qquad \frac{1}{T} \;=\; k_B\,\beta$$

$$\text{bei quasistatischer Prozeßführung}\;. \tag{6.14}$$

D. h.: es existieren zu jedem Zeitpunkt der quasistatischen Transformation eine Zustandsgröße T, identisch mit dem Parameter $1\,/\,k_B\,\beta$ des momentan bestehenden Gleichgewichtszustandes, und eine Zustandsgröße S, die statistische Entropie, derart, daß für die Wärmezufuhr $\delta\,Q$ – *nicht* Differential einer Zustandsgröße – der *Faktor* $\frac{1}{T}$ *als „integrierender Faktor“* wirkt und aus ihr das Differential $d\,S$, die Entropiezunahme im Prozeß erzeugt. Dies ist aber exakt die Aussage des *zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*, der damit ebenfalls aus der statistischen Mechanik abgleitet ist. Diese (von Clausius herrührende) Formulierung des 2. Hauptsatzes definiert bekanntlich bis auf eine additive Konstante die *thermodynamisch-makroskopische Entropie* S, die sich damit als *identisch mit der statistischen Entropie* erweist, und zugleich bis auf eine multiplikative Konstante die *absolute thermodynamische Temperatur* T, für die wir somit

$$T \;=\; \frac{1}{k_B\,\beta}\;, \qquad\qquad \beta \;=\; \frac{1}{k_B\,T} \tag{6.15}$$

finden. Die Wahl der multiplikativen Konstanten, die man in k_B einbeziehen kann, legt die Skala der absoluten Temperatur fest; die Wahl (2.23) der Boltzmannschen Konstanten entspricht der *Kelvin-Skala* für T.

Man beachte aber, daß die Gl. (6.14) in der phänomenologischen Thermodynamik die Entropie (auch abgesehen von der dort bestehenden additiven Unbestimmtheit) nur für Gleichgewichtszustände definiert, während die statistische Definition (2.24) für beliebige Zustände W, auch für solche außerhalb des Gleichgewichts gilt, und überdies S absolut festlegt.

Führt man die *Transformation nicht quasistatisch*, so kann die gesamte Entropieänderung des Systems zwischen Anfangs- und Endstadium, $S\,(t_2)\;-\;S\,(t_1)$, nicht durch Integration von (6.14) erhalten werden. Wohl aber kann man die Gesamtanordnung von System und sämtlichen Reservoiren r, mit denen es während des Prozesses in Kontakt stand ($r\;=\;1\,...\,R$), als nach außen isoliertes Obersystem betrachten, für welches nach unserem Prinzip (2.45) die gesamte Entropieänderung ≥ 0 sein muß. Die Entropieänderung dieser Reservoire ist aber leicht anzugeben: da sie „sehr große" Systeme sind, erfahren sie nur langsame, praktisch quasistatische Zustandsänderungen, so daß für sie (6.14) anwendbar bleibt. Erhält also das r-te Reservoir die Wärmemenge $-\delta Q_r$ bei der Temperatur $T_r^{(res)}$, so ist die Summe der Entropieänderungen von System plus Reservoiren

$$S(t_2) - S(t_1) - \sum_{r=1}^{R} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q_r}{T_r^{(res)}} \geq 0$$

und wir erhalten als Verallgemeinerung der Clausiusschen Gl. (6.14) auf *irreversible (nicht quasistatische) Prozesse* die Aussage

$$S(t_2) - S(t_1) \geq \sum_r \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q_r}{T_r^{(res)}} , \tag{6.16}$$

wo δQ_r *die in* $t \dots. t + dt$ *vom System aus dem* r*-ten Reservoir aufgenommene Wärmemenge* ist. (Tatsächlich dürfen für den Endzustand bei t_2, da bei den thermischen Kontakten Korrelationen zwischen System und Reservoiren sich ausbilden, die Entropien von beiden nicht einfach addiert werden; die Subadditivität (2.31) zeigt aber, daß die Ungleichung (6.16) bei Berücksichtigung dieses Umstandes erst recht gilt). – In (6.16) treten nur Reservoirtemperaturen $T_r^{(res)}$ auf, weil das System selbst Nichtgleichgewichtszustände durchläuft und eine *Temperatur* – im Gegensatz zur Entropie – *auch in der Statistischen Mechanik nur für Gleichgewichtszustände* definiert ist.

Wir können die Formulierungen (6.9 / 6.8) und (6.14) der beiden Hauptsätze kombinieren zu der Aussage

$$dU = T \cdot dS + \delta A = T \cdot dS + \sum_m K_m \, dx_m \tag{6.17}$$

für quasistatische (reversible) Prozeßführung.

Sie wird oft als (differentielle) „Grundrelation der Thermodynamik" bezeichnet und zeigt nebenbei, daß die innere Energie zweckmäßig als Funktion der Variablen S und $x_1 \dots. x_M$ angegeben wird, weil in diesen Variablen der Ausdruck für ihre Änderung bei (quasistatischer!) Abänderung der Gleichgewichtsbedingungen besonders einfach ist:

$$U = U(S; x_1, x_2 \dots. x_M) . \tag{6.18}$$

Umgekehrt kann die differentielle Entropieänderung als

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q_{rev} = \frac{1}{T} dU + \sum_m \left(- \frac{1}{T} K_m \right) dx_m \tag{6.19}$$

für quasistatische (reversible) Prozeßführung geschrieben werden und zeigt, daß die zweckmäßige Variablenwahl bei S für thermodynamische Zwecke

$$S = S(U;\, x_1,\, x_2 \ldots . x_M) \tag{6.20}$$

sein wird. Was die erste Variable $U = \langle H \rangle$ betrifft, so stimmt dies mit unserer Wahl in Gl. (3.40 b) im kanonischen Ensemble überein; als „Koordinaten" x waren dort, wie der Vergleich zeigt, speziell V und N verwendet worden. In der aus (6.19) ablesbaren Relation

$$\partial S \,/\, \partial U \,|_{\{x_m\} = \text{const.}} = \frac{1}{T} \tag{6.21}$$

erkennen wir Gl. (3.41) wieder.

6.3 Dritter Hauptsatz (Nernstsches Theorem). In der phänomenologischen Thermodynamik besteht die Rolle des 3. Hauptsatzes darin, die im 2. Hauptsatz noch verbliebene additive Freiheit in der Entropie S festzulegen. Seine Aussage ist: die Entropie S, betrachtet als Funktion von T und $x = \{x_1 \ldots . x_M\}$ (also *nicht* von U und x wie in (6.20)) strebt für $T \to 0$ bei jedem „chemisch reinen", d. h. nur eine Teilchensorte enthaltenden System gegen Null, und zwar unabhängig von den übrigen Variablen x:

$$S(T \to 0,\, \{x_m\}) \longrightarrow 0 \qquad\qquad \forall\ \{x_m\}\ . \tag{6.22}$$

(Für Systeme mit verschiedenen Teilchensorten bleibt auch für $T \to 0$ eine endliche „Mischungsentropie" übrig).

Diese Aussage ist von der Statistischen Mechanik her leicht zu begründen, etwa ausgehend von unseren Formeln (3.37) für das kanonische Ensemble. Der Hamiltonoperator H besitzt (Stabilitätspostulat) ein durch den Grundzustands-Eigenwert E_0 nach unten beschränktes Spektrum,

$$E_0 < E_1 \leq E_2 \leq \ldots.. \tag{6.23}$$

und die Wahrscheinlichkeiten, das System in einem Mikrozustand mit Eigenwert E_n vorzufinden, sind nach (3.37)

$$p_n = \frac{e^{-E_n \,/\, k_B T}}{\sum\limits_{n,\nu} e^{-E_n \,/\, k_B T}} = \frac{e^{-(E_n - E_0) \,/\, k_B T}}{\sum\limits_{n,\nu} e^{-(E_n - E_0) \,/\, k_B T}} \tag{6.24}$$

Für $T \to 0$ gehen sie alle gegen Null außer für den Grundzustand $n = 0$. Dies ist einleuchtend, da für $T \to 0$ dem System immer mehr Energie entzogen wird, so daß es schließlich die zur Besetzung angeregter Zustände notwendige Energie nicht mehr aufbringen kann:

$$p_n(T) \to \delta_{n0} \qquad\qquad (T \to 0)\ . \tag{6.25}$$

Wenn nun der Grundzustand $n = 0$ *nicht entartet ist* ($d_0 = 1$ in der Sprache der Gl. (3.38)), so bedeutet dies nach (2.12), daß die statistische Entropie gegen Null geht, da das System dann auf einen einzigen Mikrozustand eingeengt wird:

$$S(T) \to k_B \ln d_0 = 0 \qquad \text{für } d_0 = 1\ . \tag{6.26}$$

Dies ist der beim idealen Paramagneten zur Gl. (3.85) führende Fall. Es ist klar, daß dieses Resultat ein wesentlich quantentheoretisches ist. Die *klassische Näherung verletzt daher in der Regel den 3. Hauptsatz*, indem sie für $T \to 0$ formal negative Entropien ergibt, und wird daher in der Regel bei hinreichend tiefen Temperaturen ungültig.

6.4 Extensivität und Fundamentalgleichung. – Die phänomenologische Thermodynamik unterscheidet – als Erfahrungstatsache – sog. *intensive und extensive* Variable. Intensive Größen ändern sich nicht, wenn man ein „sehr großes“, makroskopisches System in kleinere, aber noch immer makroskopische Teilsysteme unterteilt, z. B. Temperatur T, Druck p, Dichte $\rho = N / V$, Magnetfeld $\vec{B}$ oder $\vec{H}$. *Extensive Größen* verkleinern sich bei dieser Operation im Verhältnis der Volumina; zu ihnen zählen trivialerweise das Volumen V selbst, sodann auch *Teilchenzahl N, Entropie S, innere Energie U* und alle im nächsten Kapitel zu besprechenden thermodynamischen Potentiale. Dabei ist die Klausel „sehr groß“ wesentlich: die Eigenschaften gelten streng genommen im Grenzfall

$$V \to \infty \,, \quad N \to \infty \qquad \text{mit} \qquad \frac{N}{V} = \rho = const. \,, \tag{6.27}$$

dem sog. *thermodynamischen Limes*; für „kleine“ Systeme erwartet man Abweichungen von dieser Regel. Wegen der thermodynamischen Relationen zwischen den verschiedenen Größen lassen im übrigen diese Eigenschaften sich sämtlich ableiten, wenn man für nur zwei in (6.27) nicht auftretende Größen, nämlich die Entropie S und eine Energiegröße wie etwa die innere Energie U, die Extensivität bewiesen hat. So folgt z. B. aus der thermodynamischen Gl. (6.21) in diesem Falle sofort die Intensivität der Temperatur, und aus Gl. (6.19) folgt sofort weiter, daß in den *Produkten $K_m \cdot x_m$ jeweils ein Faktor extensiv, der andere intensiv sein* muß. Man hat sich also z. B. davon zu überzeugen, daß im Limes (6.27)

$$U\,(\eta \cdot N, \eta \cdot V) = \eta \cdot U\,(N, V) \tag{6.28}$$

gilt und für die Entropie etwa in den Variablen von (3.40 b)

$$S\,(\eta \cdot U; \eta \cdot N, \eta \cdot V) = \eta \cdot S\,(U; N, V) \tag{6.29}$$

In mathematischer Ausdrucksweise ist S in diesen Variablen eine *homogene Funktion 1. Grades.*

Diese Eigenschaften sind als Erfahrungstatsachen so vertraut, daß man erst spät in der Entwicklung der Statistischen Mechanik gewahr wurde, daß sie vom mikroskopischen Standpunkt nicht selbstverständlich und ihre Beweise tatsächlich *nur bei ganz bestimmten Eigenschaften der mikroskopischen Zweiteilchenwechselwirkung* $V_2\,(|\,\vec{x}_i - \vec{x}_j\,|)$ möglich und mathematisch meist außerordentlich kompliziert sind! Wir gehen auf solche Beweise daher nicht quantitativ ein, sondern betonen nur, daß eine vollständige mikroskopische Begründung der Thermodynamik neben der Ableitung der Hauptsätze auch eine solche Beweisführung umfassen müßte. Diese mikroskopische Demonstration der Extensivität ist derzeit möglich für Systeme mit kurzreichweitigen Zweiteilchenpotentialen – etwa schwere Atomkerne, sofern man die Coulombkräfte zwischen den Protonen ignoriert – oder für Systeme aus geladenen Teilchen – etwa Elektronen und Atomkernen –, die der langreichweitigen Coulombkraft unterliegen, aber insgesamt elektrisch neutral sind. Dagegen sind Systeme, die der langreichweitigen und überall attraktiven Gravitationswechselwirkung unterliegen, nicht extensiv, weil sie bei Vergrößerung der Teilchenzahl ihre Gesamtenergie absenken können; die damit zusammenhängende Instabilität großer Materiemengen gegen gravitative Kontraktion ist insbesondere die eigentliche Triebkraft der Sternentwicklung.

Bei dieser Demonstration genügt es, wenn man an Stelle von (6.29) zeigt, daß die Größe $\frac{1}{V} \cdot \ln Z$ in irgend einem – allgemeinkanonischen oder mikrokanonischen – Ensemble im Limes $V \to \infty, N \to \infty, U \to \infty$ mit endlich bleibenden Verhältnissen $N \,/\, V$ (Dichte) und $U \,/\, V$ (Energiedichte) einen endlichen Grenzwert besitzt, der von der Form des Systems unabhängig ist. Die Extensivität für andere Variable folgt dann aus den Gesetzen der Gleichgewichtsstatistik, z. B. aus (3.75) im mikrokanonischen Ensemble, wo $D = D\,(E, \,\Delta)$ die Rolle von Z übernimmt. Die letztere Gl. zeigt auch, daß die Dimension D der „Gleichgewichtszelle" im Hilbertraum für ein makroskopisches System (im thermodynamischen Limes) exponentiell groß wird:

$$D\,(\eta\, U, \,\eta\, N, \,\eta\, V) \;=\; \exp\left[\eta \cdot \frac{S\,(U, \,N, \,V)}{k_B}\right] . \tag{6.30}$$

Für den allgemeineren Fall von Gl. (6.20) mit den Variablen x_m bleibt die Relation bestehen, wenn wir *voraussetzen, daß alle Paare (x_m, K_m) so gewählt werden, daß x_m extensiv und K_m intensiv* ist. Die Homogenität ersten Grades in den Variablen U, $\{x_m\}$,

$$S\,(\eta \cdot U, \,\eta \cdot x_1, \,\ldots .\, \eta \cdot x_M) \;=\; \eta \cdot S\,(U, \,x_1 \ldots .\, x_M) \tag{6.31}$$

führt dann zu einer weitgehenden Einschränkung der Form der Funktion S („*Eulersches Theorem" über homogene Funktionen*): aus der Identität

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\eta}\,(\eta\, S) \;&=\; \left(\frac{\partial\, S}{\partial\,(\eta\, U)}\right)_{\{x_m\}} \cdot \frac{d\,(\eta\, U)}{d\,\eta} \;+ \\ &+\; \sum_m \left(\frac{\partial\, S}{\partial\,(\eta\, x_m)}\right)_{U, \{x_{n\,\neq\, m}\}} \cdot \frac{d\,(\eta\, x_m)}{d\,\eta} \;=\; S \end{aligned} \tag{6.32}$$

(die Indizes bezeichnen nach thermodynamischem Brauch die bei der partiellen Differentiation jeweils festgehaltenen Variablen) und den aus (6.19) zu entnehmenden Beziehungen

$$\left(\frac{\partial\, S}{\partial\, U}\right)_x \;=\; \frac{1}{T}\;, \qquad\qquad \left(\frac{\partial\, S}{\partial\, x_m}\right)_{U, \{x_{n\,\neq\, m}\}} \;=\; -\,\frac{1}{T}\, K_m \tag{6.33}$$

folgt die gelegentlich als „*Fundamentalgleichung der Thermodynamik*" bezeichnete Aussage

$$S\,(U, \,x) \;=\; \frac{1}{T\,(U, \,x)} \left\{U \;-\; \sum_m \,K_m\,(U, \,x) \,\cdot\, x_m\right\} . \tag{6.34}$$

Wie schon das Auftreten der Temperatur T zeigt, gilt sie (im Gegensatz zur allgemeinen Definition der statistischen Entropie, (2.24)) nur für die *Gleichgewichts*-Entropie. Bildet man ihre differentielle Form

$$T\,dS + S\,dT = dU - \sum_m K_m\,dx_m - \sum_m dK_m \cdot x_m$$

und subtrahiert davon die Gl. (6.19), so erhält man die sog. *Gibbs-Duhem-Relation*

$$S \cdot dT + \sum_m x_m \cdot dK_m = 0 \tag{6.35}$$

für quasistatische Prozeßführung.

Sie besagt, daß der Satz $\{T,\, K_1 \dots K_M\}$ von rein intensiven Variablen nicht unabhängig ist, so daß *zur Charakterisierung des Gleichgewichtszustandes durch unabhängige Variable mindestens eine von diesen extensiv* sein muß.

7. Thermodynamische Potentiale

7.1 Definition der wichtigsten Potentiale. Wir sahen schon bei der Behandlung der Gleichgewichtsensembles, daß die meisten interessierenden thermodynamischen Angaben über einen Gleichgewichtszustand aus einer geeigneten zahlenwertigen Funktion der Gleichgewichtsparameter gewonnen werden können, etwa die Mittelwerte $\langle A_i \rangle$ gemäß (3.20) aus der Zustandssumme Z oder die Gleichgewichtsparameter λ_i (also T, μ, p usw.) aus der Entropie gemäß (3.22). Eine solche *Zustandsfunktion, aus der die thermodynamischen Größen im Gleichgewichtszustand durch partielle Ableitungen gewonnen werden* können, heißt *thermodynamisches Potential* in Analogie zum Potential etwa der Mechanik, aus dem die Kraftkomponenten durch partielle Differentiationen folgen.

Für jeden Typ von Gleichgewichtsensemble, also für jede Kombination von Nebenbedingungen, gibt es ein „zugehöriges" thermodynamisches Potential, das besonders einfach mit der betreffenden Zustandssumme verknüpft ist. Es wird zweckmäßig angegeben als Funktion eines wiederum für diese Nebenbedingungen charakteristischen Satzes von *natürlichen Variablen.* Dies sind einerseits, wie in (3.21) betont, die Lagrangeparameter λ_i des jeweiligen Ensembles (also T, μ, p, usw.), andererseits die dort nicht explizit angeschriebenen, weil indirekt in die Definition des Hilbertraums und den *Aufbau des Hamiltonoperators eingehenden „exakten Angaben". Die letzteren können wir nun mit den Parametern x_m im Hamiltonoperator (Gl. 6.5 / 6.6) identifizieren.* Die allgemeine Form eines thermodynamischen Potentials ist also

$$\Phi \;=\; \Phi\,(\lambda_1,\, \lambda_2,\, \dots x_1,\, x_2,\, \dots)\;. \tag{7.1}$$

Beide Arten von Variablen kann man sich quasistatisch – d. h. so, daß das System eine Folge dicht beieinander liegender Gleichgewichtszustände durchläuft – variiert denken, und die partiellen Ableitungen von Φ nach ihnen enthalten dann die gesuchten thermodynamischen Größen. Die Zahl der in verschiedenen Potentialen jeweils verwendeten Variablen ist natürlich bei demselben physikalischen System stets dieselbe.

Wir sahen bereits, daß dieselbe physikalische Größe in den verschiedenen Gleichgewichts-Ensembles in begrifflich ganz verschiedener Form eingehen kann. So ist die Teilchenzahl N im kanonischen Ensemble ein (prinzipiell) exakt bekannter Parameter vom x-Typ und damit eine natürliche Variable des zugehörigen Potentials, während sie im großkanonischen Ensemble nur im Mittel festliegt und daher keine natürliche Variable des zugehörigen Potentials sein wird. Statt ihrer tritt hier der zu ihr konjugierte Lagrange-Parameter α bzw. μ auf, und $N = \langle \hat{N} \rangle$ ist gemäß (3.60 b) durch Differentiation zu berechnen. Wir sahen jedoch schon im Zusammenhang mit (3.49) bzw. (3.71 b), daß dieser begriffliche Unterschied zwischen „exakten" und „unscharfen" Größen für große Teilchenzahlen, also im thermodynamischen Limes, verschwindet und daher für die makroskopische Thermodynamik im Endresultat unwesentlich ist.

a) Entropie als Potential. Im mikrokanonischen Ensemble (3.101) ist, im Gegensatz zu den generalisierten kanonischen Ensembles, die Energie E exakt vorgegeben, wir bezeichnen sie deshalb dort als x_0. Häufigste *Beispiele für die weiteren x-Parameter* sind

$$\{x_0,\, x_1,\, x_2\} \;=\; \{E,\, V,\, N\} \qquad \text{(Gase)} \tag{7.2 a}$$

$$\{x_0,\, x_1,\, x_2\} \;=\; \{E,\, B,\, N\} \qquad \text{(magnet. System)} \tag{7.2 b}$$

Nebenbedingungen „im Mittel" und damit λ-Parameter existieren nicht. Die Entropie ist nach (3.102) als

$$\begin{aligned} S \;&=\; S\,(x_0 \;=\; E,\, x_1 \ldots x_M) \;=\; k_B \,\cdot\, \ln\, Z_{M\,K} \\ \text{mit} \quad Z_{M\,K} \;&=\; D \;=\; D\,(x_0 \;=\; E,\, x_1 \ldots x_M) \end{aligned} \tag{7.3}$$

zu berechnen. Statt E schreiben wir im Hinblick auf die Ununterscheidbarkeit dieser Größen im makroskopischen Fall auch U und haben dann Gl. (6.20) und (6.33):

$$\left(\frac{\partial\, S}{\partial\, E}\right)_{\{x_m \neq 0\}} \;=\; \left(\frac{\partial\, S}{\partial\, U}\right)_{\{x_m \neq 0\}} \;=\; \frac{1}{T}\;, \tag{7.4}$$

$$\left(\frac{\partial\, S}{\partial\, x_m}\right)_{\{x_n \neq m\}} \;=\; -\,\frac{1}{T}\, K_m\;. \tag{7.5}$$

Im Beispiel (7.2 a) sind

$$K_1 \;=\; \langle \partial\, H \,/\, \partial\, V \rangle \;=\; -\,p_{M\,K} \tag{7.6}$$

$$K_2 \;=\; \langle \partial\, H \,/\, \partial\, N \rangle \;=\; \quad \mu_{M\,K} \tag{7.7}$$

nach Gl. (6.8) beziehungsweise als (negativer) Druck und chemisches Potential des Systems zu identifizieren, denn die *am* System geleistete Arbeit bei quasistatischen Änderungen $V \;\rightarrow\; V \,+\, d\,V,\;\; N \;\rightarrow\; N \,+\, d\,N$ ist gerade durch $-\,p \,\cdot\, V$ bzw. durch $\mu \,\cdot\, N$ gegeben. Also

$$\left(\frac{\partial\, S}{\partial\, V}\right)_{U,\,N} \;=\; \frac{p}{T}\;, \tag{7.8}$$

$$\left(\frac{\partial\, S}{\partial\, N}\right)_{U,\,V} \;=\; -\,\frac{\mu}{T} \tag{7.9}$$

Das Differential (6.19) lautet für diesen Beispielfall

$$T \,\cdot\, d\,S \;=\; d\,U \,+\, p \,\cdot\, d\,V \,-\, \mu \,\cdot\, d\,N\;. \tag{7.10}$$

Natürlich sind die durch (7.6 / 7.7) definierten mikrokanonischen Größen, weil als Erwartungswerte definiert und damit schwankungsbehaftet, im Prinzip von (3.107) bzw. (3.66 b) verschieden, aber der Unterschied verschwindet, wie betont, im Makroskopischen; daher die Weglassung des Index $_{M\,K}$ in (7.8 / 7.9).

Die Übertragung auf das Beispiel (7.2 b) des magnetischen Systems, wo das äußere Magnetfeld B an die Stelle von V tritt, ist offensichtlich.

Die Bedingung für das Gleichgewicht eines isolierten Systems ($d\,U = 0$) mit festgehaltenen Parametern $x\,(dx_1 = dx_2 = \ldots = dx_M = 0$, im Beispiel (7.2 a) also $d\,V = d\,N = 0)$ ist offenbar nach (7.10)

$$d\,S = 0 \;, \tag{7.11}$$

d. h. die Stationarität – und zwar, wie wir wissen, das Maximalwerden – der Entropie.

b) Die freie Energie F. Im kanonischen Ensemble (3.35) sind die natürlichen Variablen von (7.1)

$$\left.\begin{array}{l} T \;\; (\text{bzw. } \lambda_1 = \beta = 1\,/\,k_B\,T) \;, \\[2ex] x_1,\, x_2 \ldots\ldots x_M \end{array}\right\} \tag{7.12}$$

bzw. im Beispiel des Gases und des magnet. Systems

$$\{\lambda_1;\, x_1,\, x_2\} \mathrel{\hat{=}} \{T;\, V,\, N\} \qquad (\text{Gase}) \tag{7.13 a}$$

$$\{\lambda_1;\, x_1,\, x_2\} \mathrel{\hat{=}} \{T;\, B,\, N\} \qquad (\text{Magnet}) \tag{7.13 b}$$

Wir wissen bereits, daß die Größe (3.42), also

$$F\,(T;\, x) = U\,(T;\, x) - T \cdot S\,(T;\, x) \;, \tag{7.14}$$

in diesem Falle besonders einfach aus der Zustandssumme zu berechnen ist, nämlich gemäß (3.43):

$$F\,(T;\, x) = -\,k_B\,T \cdot \ln\, Z_K\,(T;\, x) \;. \tag{7.15}$$

F heißt die (Helmholtzsche) freie Energie des Systems und ist das *den „kanonischen“ Nebenbedingungen* – also Energieaustausch, aber keinen sonstigen Austausch gestattender Kontakt – *angemessene thermodynamische Potential.* In der Tat ist aus F nach (3.44 b) durch partielle Ableitung die Entropie

$$S\,(T;\, x) = -\,\frac{\partial}{\partial T}\, F\,(T;\, x) \;, \tag{7.16}$$

berechenbar. Die partiellen Ableitungen nach den x führen nach dem Muster von (3.19) zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\, x_m}\, F &= -\,k_B\,T\, \frac{\partial}{\partial\, x_m}\, \ln\, Tr\, \left\{ e^{-\frac{1}{k_B\,T}\, H\,(x_1\,\ldots\, x_M)} \right\} \\ &= -\,k_B\,T\, \frac{1}{Z_K}\, Tr\, \left\{ -\,\frac{1}{k_B\,T} \left(\frac{\partial\, H}{\partial\, x_m} \right) e^{-\frac{1}{k_B\,T}\, H} \right\} \\ &= Tr\, \left\{ \left(\frac{\partial\, H}{\partial\, x_m} \right) \cdot W_K \right\} = \left\langle \frac{\partial\, H}{\partial\, x_m} \right\rangle = \langle \hat{K}_m \rangle \;, \end{aligned} \tag{7.17}$$

d. h. zur Berechnung der zu den x_m konjugierten „Kräfte“:

$$K_m\,(T;\,x) \;=\; \frac{\partial}{\partial\, x_m}\,F\,(T;\,x) \qquad\qquad (m \;=\; 1\,....\,M)\;. \tag{7.18}$$

Im Beispiel (7.13 a) ist also

$$\frac{\partial\, F}{\partial\, V} \;=\; -\,p\;, \qquad\qquad \frac{\partial\, F}{\partial\, N} \;=\; \mu\;, \tag{7.19}$$

wobei wir analog zu (7.6 / 7.7) eigentlich p_K, μ_K schreiben müßten, den Index $_K$ aber im Makroskopischen vergessen dürfen. Das Differential von F ist demgemäß

$$d\,F \;=\; -\,S\,\cdot\,d\,T \,+\, \sum_{m\,=\,1}^{M}\,K_m\,dx_m \tag{7.20}$$

oder im Beispiel (7.13 a)

$$d\,F \;=\; -\,S\,\cdot\,d\,T \;-\; p\,\cdot\,d\,V \;+\; \mu\,\cdot\,d\,N\;. \tag{7.21}$$

Die Bedingung für das Gleichgewicht eines isothermen, d. h. durch Kontakt mit einem Thermostaten auf konstanter Temperatur T gehaltenen Systems ($d\,T \;=\; 0$) mit festgehaltenen Systemparametern x ($dx_1 \;=\; ...\,dx_M \;=\; 0$, im Beispiel (7.13 a) also $d\,V \;=\; d\,N \;=\; 0$) ist nach (7.20) offenbar

$$d\,F \;=\; 0\;, \tag{7.22}$$

die Stationarität der freien Energie. Da $\ln\,Z_K$, wie wir aus (3.18) wissen, im Gleichgewicht maximal ist, ergibt sich dabei wegen des Minuszeichens in (7.15) eine *Minimalitäts*eigenschaft von F.

Will man die innere Energie U aus F berechnen, so muß man (7.14) umkehren und (7.16) benutzen,

$$U \;=\; F \;-\; T\,\cdot\,\frac{\partial\, F}{\partial\, T}\;, \tag{7.23}$$

also wieder eine Legendretransformation aufführen, diesmal von $\{T,\,x;\,F\}$ nach $\{S,\,x;\,U\}$.

c) Das großkanonische (große) Potential J. Für das „isotherme offene“, d. h. dem Energie- *und* Teilchenaustausch ermöglichenden großkanonischen Kontakt unterliegende System (3.54) sind die natürlichen Variablen von Gl. (7.1)

$$\left.\begin{array}{ll} T\;\;(\text{bzw. }\beta)\;, & \mu\;\;(\text{bzw. }\alpha) \\[2ex] x_1,\;\;x_2\,....\,x_{M\,-\,1} & \end{array}\right\} \tag{7.24}$$

Für unser Beispiel des (einkomponentigen) Gases etwa haben wir

$$\{\lambda_1,\,\lambda_2;\,x_1\} \;\hat{=}\; \{T,\,\mu;\,V\} \tag{7.25}$$

Wir sahen im Abschnitt 3.3b), daß in diesem Falle die Größe (3.63 / 3.67),

$$J\,(T,\,\mu;\,x) \;=\; U\,(T,\,\mu;\,x) \,-\, T \cdot S\,(T,\,\mu;\,x) \,-\, \mu \cdot N\,(T,\,\mu;\,x)$$

$$=\; F \,-\, \mu \cdot N\;, \tag{7.26}$$

das sog. *großkanonische oder große Potential*, wiederum sehr einfach, nämlich nach Gl. (3.64), mit der Zustandssumme zusammenhängt:

$$J\,(T,\,\mu;\,x) \,=\, -\,k_B\,T \cdot \ln\, Z_{G\,K}\,(T,\,\mu;\,x)\;. \tag{7.27}$$

Nach Gl. (3.69) erhalten wie daraus nämlich die Entropie völlig analog zu (7.16),

$$S\,(T,\,\mu;\,x) \,=\, -\,\frac{\partial}{\partial T}\,J\,(T,\,\mu;\,x) \tag{7.28}$$

und aus (3.60 b) mit (3.66 b) folgt weiter

$$N\,(T,\,\mu;\,x) \,=\, -\,\frac{\partial}{\partial\,\mu}\,J\,(T,\,\mu;\,x)\;. \tag{7.29}$$

Die x-Ableitungen führen ebenso wie bei (7.17) auf

$$K_m\,(T,\,\mu;\,x) \,=\, \frac{\partial}{\partial\,x_m}\,J\,(T,\,\mu;\,x) \qquad\qquad (m \,=\, 1\,....\,M \,-\, 1)\;. \tag{7.30}$$

Im Beispiel (7.25) ist also

$$\frac{\partial\,J}{\partial\,\mu} \,=\, -\,N\;; \qquad\qquad \frac{\partial\,J}{\partial\,V} \,=\, -\,p\;. \tag{7.31}$$

Das Differential von J ist demgemäß

$$d\,J \,=\, -\,S \cdot d\,T \,-\, N \cdot d\,\mu \,+\, \sum_{m\,=\,1}^{M\,-\,1} K_m\,dx_m \tag{7.32}$$

oder im Beispiel (7.25)

$$d\,J \,=\, -\,S\;d\,T \,-\, p\;d\,V \,-\, N\;d\,\mu\;. \tag{7.33}$$

Die *Bedingung dafür, daß ein isotherm-offenes System* ($d\,T \,=\, 0$ *und* $d\,\mu \,=\, 0$) *bei festen Systemparametern* $x_1\,....\,x_{M\,-\,1}$ *im Gleichgewicht* ist, daher die Stationarität

$$d\,J \,=\, 0 \tag{7.34}$$

des großkanonischen Potentials; wiederum zeigt (7.27), daß es sich hierbei um ein *Minimum* handelt.

Der in der Thermodynamik häufige Fall von Systemen, die wie im Beispiel (7.25) *nur eine* *extensive Koordinate* x_1 aufweisen – also das nach der Gibbs-Duhem-Relation (6.35) unvermeidliche Minimum an extensiven Variablen, denn T und μ sind ja intensiv – hat zusätzliche besonders einfache Eigenschaften. Das Potential J ist, wie z. B. (7.28) zeigt, extensiv:

$$J\,(T,\,\mu;\,\eta\cdot x_1) \;=\; \eta\cdot J\,(T,\,\mu;\,x_1) \tag{7.35}$$

Der Eulersche Satz über homogene Funktionen führt dann auf demselben Wege wie bei (6.32 - 34) zu der Aussage

$$J\,(T,\,\mu;\,x_1) \;=\; x_1\,\frac{\partial\,J}{\partial\,x_1} \;=\; x_1\cdot K_1\ , \tag{7.36}$$

im Beispiel (7.25) also

$$J\,(T,\,\mu;\,V) \;=\; -\,p\,(T,\,\mu;\,V)\cdot V\ . \tag{7.37}$$

Die Beziehung $p = p\,(T,\,N,\,V)$ oder $p = p\,(T,\,\mu,\,V)$ für den Gleichgewichtsfall wird bekanntlich als *Zustandsgleichung* bezeichnet; Gl. (7.37) zeigt, daß die Berechnung des großkanonischen Potentials einen raschen Weg zur mikroskopischen Begründung der Zustandsgleichung darstellt. Im kanonischen Ensemble kann sie natürlich ebenfalls berechnet werden, und zwar anhand der ersten Gl. (7.19).

d) Das Gibbssche Potential G.[1)] Dem Gibbsschen oder „isotherm-isobaren“ Ensemble (3.106) schließlich ist das in (3.111) schon eingeführte Gibbssche Potential

$$\begin{aligned} G\,(T,\,p;\,x) \;&=\; U \,-\, T\,S \,+\, pV \\ &=\; F \,+\, pV \end{aligned} \tag{7.38}$$

zugeordnet mit den natürlichen Variablen

$$\{\lambda_1,\,\lambda_2;\,x_2\} \;\hat{=}\; \{T,\,p;\,N\} \tag{7.40}$$

Dieses Potential ist nach (3.112) zu berechnen aus

$$G\,(T,\,p;\,x) \;=\; -\,k_B\,T\cdot\ln\,Z_G \tag{7.41}$$

und besitzt die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial\,G}{\partial\,T} \;=\; -\,S\ , \qquad\qquad \frac{\partial\,G}{\partial\,p} \;=\; V\ , \tag{7.42}$$

$$\frac{\partial\,G}{\partial\,x_m} \;=\; K_m \qquad\qquad (m \,=\, 2\,....\,M)\ , \tag{7.43}$$

im Beispiel (7.40) also

$$\partial\,G\,/\,\partial\,N \;=\; \mu\ . \tag{7.44}$$

[1)]In der angelsächsischen Literatur auch als “Gibbs Free Energy” bezeichnet im Gegensatz zur “Helmholtz Free Energy” F.

Das Differential (sogleich im Beispiel (7.40) angeschrieben)

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN \tag{7.45}$$

faßt diese zusammen und zeigt, daß die Gleichgewichtsbedingung für das isotherm-isobare System mit fester Teilchenzahl

$$dG = 0 \tag{7.46}$$

lautet.

7.2 Tabelle der Potentiale. Maxwell-Relationen. Die Tabelle auf S. 98 faßt die besprochenen thermodynamischen Potentiale, ihre Beziehungen zu den Ensembles der statistischen Mechanik und ihre partiellen Ableitungen zusammen.

Eine wichtige Folgerung aus der Existenz der Potentiale als Zustandsfunktionen ergibt sich daraus, daß die zweiten partiellen Ableitungen einer derartigen Funktion unabhängig von der Reihenfolge der Differentiationen sind. Da die ersten partiellen Ableitungen die oben behandelten thermodynamischen Größen ergeben, findet man auf diese Weise eine Reihe wichtiger *Relationen zwischen den Differentialquotienten der thermodynamischen Größen nach verschiedenen Variablen.* Wir geben im folgenden für $M\,K$ und für die beiden praktisch wichtigsten Ensembles, K und $G\,K$, speziellen Fall des Gases ((7.13 a) bzw. (7.25)) Beispiele an.

Für die *Entropie* zunächst folgen mit (7.4/8/9) die Beziehungen

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_{U,N} = \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_{V,N} , \tag{7.47}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_{U,V} = \left[\frac{\partial}{\partial U}\left(-\frac{\mu}{T}\right)\right]_{V,N} , \tag{7.48}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_{U,V} = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{\mu}{T}\right)\right]_{U,N} . \tag{7.49}$$

Für die freie Energie F ergibt sich aus (7.16) und (7.19)

$$(\partial S\,/\,\partial V)_{T,N} = (\partial p\,/\,\partial T)_{V,N} , \tag{7.50}$$

$$(\partial S\,/\,\partial N)_{T,V} = -(\partial \mu\,/\,\partial T)_{V,N} , \tag{7.51}$$

$$(\partial p\,/\,\partial N)_{T,V} = -(\partial \mu\,/\,\partial V)_{T,N} \tag{7.52}$$

Potential	Freie Energie F	Großes Potential J	Gibbssches Potential G	Entropie S
Natürliche Variable	$F(T;V,N)$	$J(T,\mu;V)$	$G(T,p;N)$	$S(U,V,N)$
Zugehöriges Ensemble	Kanonisches (W_K)	Großkanonisches (W_{GK})	Gibbssches (W_G)	Mikrokanonisches (W_{MK})
Berechnung aus Zustandssumme	$F = -k_B T \times$ $\times \ln Tr\,(e^{-H/k_B T})$	$J = -k_B T \times$ $\times \ln\, Tr(e^{-(H-\mu\hat{N})/k_B T})$	$G = -k_B T \times$ $\times \ln\, Tr(e^{-(H+p\hat{V})/k_B T})$	$S = k_B \ln\, D$
Beziehung zur Entropie	$F = U - T \cdot S$	$J = U - \mu \cdot N - T \cdot S$	$G = U + p \cdot V - T \cdot S$	
Quasistatisches Differential	$dF = -Sdt-$ $pdV + \mu dN$	$dJ = -Sdt-$ $N d\mu - pdV$	$dG = -Sdt+$ $V dp + \mu dN$	$T \cdot dS = dU+$ $= pdV - \mu dN$
Partielle Ableitungen	$\partial F/\partial T = -S$ $\partial F/\partial V = -p$ $\partial F/\partial N = \mu$	$\partial G/\partial T = -S$ $\partial J/\partial \mu = -N$ $\partial J/\partial V = -p$	$\partial G/\partial T = -S$ $\partial G/\partial p = V$ $\partial G/\partial N = \mu$	$\partial S/\partial U = 1/T$ $\partial S/\partial V = p/T$ $\partial S/\partial N = -\mu/T$

und schließlich für dies großkanonische Potential aus (7.28 / 7.31)

$$(\partial S / \partial \mu)_{T,V} = (\partial N / \partial T)_{\mu,V} \,, \tag{7.53}$$

$$(\partial S / \partial V)_{T,\mu} = (\partial p / \partial T)_{\mu,V} \,, \tag{7.54}$$

$$(\partial N / \partial V)_{T,\mu} = (\partial p / \partial \mu)_{T,V} \,. \tag{7.55}$$

Diese allgemein als *Maxwell-Relationen* bezeichneten Beziehungen, die allein aus der Existenz der Potentiale als Zustandsfunktionen und damit *letztlich aus der Existenz der beiden grundlegenden Zustandsfunktionen U und S* folgen, sind im einzelnen oft unerwartet und von der Anschauung her keineswegs zu erraten. Oft verknüpfen sie experimentell schwer direkt meßbare mit leicht realisierbaren Änderungen – vgl. etwa Gl. (7.50)! – und sind insofern auch von praktischem Nutzen.

8. Antwortfunktionen und ihre Zusammenhänge

8.1 Wärmekapazitäten (thermische Antwortfunktionen). Antwortfunktionen (response functions) sind die experimentell am leichtesten zugänglichen thermodynamischen Größen. Sie geben an, wie eine bestimmte Zustandsvariable sich bei kontrollierter Abänderung *einer* anderen – bei festgehaltenen übrigen Variablen – ändert. Die Existenz der thermodynamischen Zustandsfunktionen bewirkt, daß zwischen diesen Änderungen mannigfache Beziehungen bestehen.

Die *Wärmekapazitäten* eines Systems geben bekanntlich an, welche Wärmemenge benötigt wird, um die Temperatur des Systems unter verschiedenen Bedingungen um eine Einheit ($1^\circ K$) zu erhöhen. Sie sind also allgemein definiert als

$$C = \delta Q \,/\, dT \tag{8.1}$$

bei Festhaltung der sonstigen unabhängigen Zustandsvariablen. Es gibt also im *Prinzip so viele spezifische Wärmen, wie es Kombinationen von unabhängigen Zustandsvariablen (ohne T) für das System gibt.*

Wir betrachten im Folgenden der Einfachheit halber ein System, das *außer T nur ein Paar* $(x,\, K)$ *konjugierter Zustandsvariabler* (x extensiv, K intensiv) benötigt, also z. B.

$$(x,\, K) = \begin{cases} (V,\, -p) & \text{(Gas)} \qquad (8.2\,\text{a}) \\ (M,\; B) & \text{(Magnet)}\,. \qquad (8.2\,\text{b}) \end{cases}$$

Die interessierenden Wärmekapazitäten sind hier einmal

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \qquad (= C_V \quad \text{beim Gas})\,, \tag{8.3}$$

$$C_K = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_K \qquad (= C_p \quad \text{beim Gas})\,. \tag{8.4}$$

Erstere wird bei $dx = 0$, nach (6.8) also bei $\delta A = 0$ gemessen; nach dem 1. Hauptsatz ist daher

$$C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \qquad \left(C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{beim Gas}\right)\,. \tag{8.5}$$

Um C_K zu berechnen, erinnern wir uns daran, daß im Gleichgewicht eine *Zustandsgleichung* zwischen den Variablen besteht, hier etwa $K = K\,(T,\, x)$, berechenbar aus Gl. (7.18). Wir denken sie uns gemäß $x = x\,(T,\, K)$ aufgelöst und bilden das Differential

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_K \cdot dT + \left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_T \cdot dK\,. \tag{8.6}$$

Dies verwenden wir im 1. Hauptsatz (6.9):

$$\delta Q = dU - K \cdot dx = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T - K\right] dx \tag{8.7}$$

$$= \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T - K\right] \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_K\right\} dT + \\ + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T - K\right] \left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_T dK \tag{8.8}$$

und erhalten für $dK = 0$ durch Division mit dT

$$C_K = C_x + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T - K\right] \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_K . \tag{8.9}$$

Dieser Zusammenhang benützt nur den 1. Hauptsatz. Nehmen wir nun den 2. Hauptsatz hinzu, so haben wir *für quasistatische Änderungen*

$$\delta Q = T\, dS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \cdot dx\right] \tag{8.10}$$

und daher für $dx = 0$ nach Division mit dT

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \tag{8.11 a}$$

$$= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_x . \tag{8.11 b}$$

Die letztere Gl. folgt aus (7.16).

Für C_K andererseits rechnen wir zunächst (8.10) mittels (8.6) auf dT und dK um,

$$\delta Q = \left\{T \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_K\right]\right\} \cdot dT \\ + \left\{T \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial K}\right)_T\right\} \cdot dK , \tag{8.12}$$

vergleichen mit

$$\delta Q = T\, dS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_K \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial K}\right)_T \cdot dK\right] \tag{8.13}$$

und finden für $dK = 0$

$$C_K = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_K \tag{8.14 a}$$

$$= -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_K , \tag{8.14 b}$$

$$C_K = C_x + T \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_K , \tag{8.15}$$

wobei die zweite Zeile aus (7.42) folgt. Die Maxwell-Relation (7.50) besagt

$$(\partial S\,/\,\partial x)_T \;=\; -\,(\partial K\,/\,\partial T)_x \tag{8.16}$$

und wir erhalten daher den Zusammenhang

$$C_K \,-\, C_x \;=\; T\left(-\frac{\partial K}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_K \;, \tag{8.17}$$

speziell für den Fall (8.2 a) das Gases also

$$C_p \,-\, C_V \;=\; T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \;. \tag{8.18}$$

Die beiden Antwortfunktionen rechter Hand (vgl. unten) sind experimentell meßbar bzw. aus der empirischen Zustandsgleichung entnehmbar, so daß man eine direkt experimentell überprüfbare Konsequenz der beiden Hauptsätze vor sich hat.

8.2 Mechanische und magnetische Antwortfunktionen. Als Antwortkoeffizienten für Volumen- und Druckänderungen definieren wir etwa im Beispiel (8.2 a)

$$\kappa_T \;=\; -\,\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \;=\; \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \tag{8.19}$$

(isotherme Kompressibilität) ,

$$\alpha_p \;=\; \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \;=\; -\,\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \;, \tag{8.20}$$

(isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient) .

Im Beispiel des magnetischen Systems, (8.2 b), treten an ihre Stelle die Größen

$$\chi_T \;=\; \frac{1}{V}\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T \qquad \text{(isotherme Suszeptibilität)}\;, \tag{8.21}$$

$$\mu_B \;=\; \frac{1}{V}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \qquad \begin{array}{l}\text{(Temperaturabhängigkeit der}\\ \text{Magnetisierung bei konst. Feld)}\;.\end{array} \tag{8.22}$$

Weitere Koeffizienten, wie etwa im Beispiel des Gases

$$\beta_V \;=\; \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{8.23}$$

(relative Drucksteigerung pro Einheit der Temperaturerhöhung) oder im Beispiel des magnetischen Systems

$$\varphi_M = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M \tag{8.24}$$

sind mit diesen durch die *Zustandsgleichung* verknüpft. Im Beispiel (8.23) etwa folgt aus $V = V\,(p,\,T)$

$$d\,V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot d\,p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot d\,T \tag{8.25}$$

und somit für $V = const.$, d. h. $d\,V = 0$

$$\underbrace{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}_{\substack{= V\,\kappa_T \\ \text{nach (8.19)}}} \cdot d\,p = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\substack{= V\,\alpha_p \\ \text{nach (8.20)}}} \cdot d\,T \qquad (d\,V = 0)\;, \tag{8.26}$$

also

$$p \cdot \beta_V = \frac{\alpha_p}{\kappa_T}\;. \tag{8.27}$$

Ganz analog folgt für (8.24) aus der Existenz der magnetischen Zustandsgleichung $M = M\,(B,\,T)$ für $d\,M = 0$

$$\varphi_M = -\frac{\mu_B}{\chi_T}\;. \tag{8.28}$$

Verwenden wir die Beziehung (8.27) in der $C_p - C_V$-Relation (8.18), die mit den Bezeichnungen (8.20) und (8.23)

$$C_p - C_V = T \cdot (p\,\beta_V) \cdot (V\,\alpha_p)$$

lautet, so erhalten wir

$$\kappa_T \cdot (C_p - C_V) = T\,V\,\alpha_p^2\;, \tag{8.29}$$

eine experimentell nachprüfbare Relation zwischen den thermischen und mechanischen Antwortfunktionen.

Unabhängig von (8.19 / 8.20) ist z. B. die für *„adiabatische"*, d. h. ohne Wärmezufuhr ($\delta\,Q = 0$) und daher *isentrop* ($d\,S = 0$) ablaufende Prozesse definierte Größe

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \tag{8.30}$$

(adiabatische Kompressibilität) .

Ihr magnetisches Gegestück ist

$$\chi_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_S \tag{8.31}$$

(adiabatische Suszeptibilität) .

Für (8.30) kann man mit ähnlichen Methoden wie den bei (8.29) vorgeführten die Relation

$$(\kappa_T - \kappa_S) \cdot C_p = T\, V\, \alpha_p^2 \tag{8.32}$$

herleiten; kombiniert man sie mit (8.29), so hat man

$$\frac{C_V}{C_p} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T} \; . \tag{8.33}$$

Auch diese Relation ist direkt experimentell prüfbar.

III. Anwendungen der Statistischen Mechanik

9. Klassische ideale und reale Gase

9.1 Einatomiges ideales Gas. Wir betrachten ein Gas aus N gleichartigen Atomen oder Molekülen der Masse m, eingeschlossen in ein Volumen V mit starren Wänden. Der Hamilton-operator

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V_1(\vec{x}_i) + h_i^{(int)}(\xi_i) \right\} + \tag{9.1 a}$$

$$+ \sum_{i<j} V_2(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \tag{9.1 b}$$

umfaßt die kinetischen Energien der Translationsbewegung der Atome oder Moleküle, ein äußeres Einteilchenpotential, das aus dem Wandpotential

$$V_1^{Wand}(\vec{x}) = \begin{cases} 0 & (\vec{x} \in V) \\ +\infty & (\vec{x} \notin V) \end{cases} \tag{9.2}$$

und eventuell weiteren äußeren Kraftfeldern V_1' besteht, die „inneren“ Hamiltonoperatoren $h_i^{(int)}$ der einzelnen Atome oder Moleküle, wirkend auf die Koordinaten und Impulse ξ_i der inneren Freiheitsgrade (der Elektronenhülle und des Kerngerüsts) und schließlich die Summe der Wechselwirkungspotentiale V_2 zwischen je zwei Atomen oder Molekülen.

Die kinetischen, V_1- und V_2-Terme können bei den meisten realen Gasen und sogar den meisten Flüssigkeiten in sehr guter Näherung als klassisch behandelt werden. (Man sieht dies z. B. beim Studium des klassischen Grenzfalls für die in Kap. 11/12 behandelten Quantengase). Die bekannteste Ausnahme bildet das flüssige Helium, das ausgeprägte Quanteneffekte zeigt. – Die inneren Freiheitsgrade, d. h. die $h^{(int)}$-Terme, müssen dagegen quantenmechanisch behandelt werden, da sie ein diskretes Spektrum aufweisen, dessen typische Termabstände bei Laborbedingungen *nicht* vernachlässigbar gegenüber der mittleren thermischen Energie pro Teilchen sind.

Wir wollen *zunächst die inneren Freiheitsgrade ganz ignorieren*, d. h. $h_i^{(int)}$ in (9.1) durch eine Konstante ersetzen, die o. B. d. A. auf Null normiert werden kann. Dies ist möglich bei einatomigen Gasen, deren innerer Grundzustand nichtentartet ist und deren niedrigster atomarer Anregungszustand energetisch so hoch liegt, daß er bei Laborbedingungen nur eine vernachlässigbare Besetzung aufweist. Wir haben dann ein *Gas aus klassischen Massenpunkten*, das wir zunächst im klassischen kanonischen Gleichgewichtsensemble (3.88) – mit dem für identische Teilchen maßgeblichen Volumenelement (1.87) – beschreiben wollen:

$$\rho_{cl.}\,(\vec{x}_1\,....\,\vec{x}_N,\,\vec{p}_1\,....\,\vec{p}_N) \;=\; \frac{1}{Z_K^{cl.}}\; e^{-\,H^{cl.}\,/\,k_B\,T}\;. \tag{9.3}$$

Die klassisch-kanonische Zustandssumme ist gegeben durch

$$Z_K^{cl.}\,(T;\,V,\,N) \;=\; \frac{1}{N\,!}\int\prod_{i\,=\,1}^{N}\frac{d^3x_i\,d^3p_i}{h^3}$$

$$*\; e^{-\,\frac{1}{k_B\,T}\left\{\sum\limits_{j\,=\,1}^{N}\left[\frac{\vec{p}_j^{\;2}}{2m}+V_1\,(\vec{x}_i)\right]+\frac{1}{2}\sum\limits_{k\,\neq\,j}V_2\,(|\vec{x}_j-\vec{x}_k|)\right\}}\;. \tag{9.4}$$

mit $h \;=\; 2\,\pi\,\hbar$. Der Faktor $\exp\,(-\,\sum\,V_1^{Wand}\,(\vec{x}_i)\,/\,k_B\,T)$ beschränkt alle N Ortsraumintegrationen auf das Innere des Volumens V, und wir erhalten

$$Z_K^{cl.}\,(T;\,V,\,N) \;=\; \frac{V^N}{N\,!}\,\left[z_0\,(T)\right]^N \;\times\; Z_{pot}^{cl.}\,(T;\,V,\,N)\;, \tag{9.5}$$

wobei z_0 die Zustandssumme des kräftefreien Einzelteilchens

$$z_0\,(T) \;=\; \int\frac{d^3p}{h^3}\;e^{-\,\frac{\vec{p}^{\;2}}{2m\;k_B\;T}} \tag{9.6 a}$$

$$= \left\{\frac{1}{h}\int\limits_{-\,\infty}^{+\,\infty}d\,p\;e^{-\,\frac{p^2}{2m\;k_B\;T}}\right\}^3$$

$$= \left(\frac{2\,\pi\,m\;k_B\,T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{9.6 b}$$

$$= \frac{1}{\lambda^3\,(T)}\;, \tag{9.6 c}$$

und $Z_{pot}^{cl.}$ die nur noch potentielle Energien enthaltende „*Konfigurations-Zustandssumme*“

$$Z_{pot}^{cl.}\,(T;\,V,\,N) \;=\; \frac{1}{V^N}\int\limits_V d^3x_1\,....\int_V d^3x_N\left\{\prod_{i\,=\,1}^{N}e^{-\,\frac{V_1'\,(\vec{x}_i)}{k_B\,T}}\right\}\;\times$$

$$\times\; e^{-\,\frac{1}{k_B\,T}\,\cdot\,\frac{1}{2}\sum\limits_{k\,\neq\,j}V_2\,(|\vec{x}_k-\vec{x}_j|)}\;, \tag{9.7}$$

bezeichnet. Die in (9.6 c) eingeführte Größe der Dimension Länge,

$$\lambda \;=\; \left(\frac{h^2}{2\,\pi\,m\;k_B\,T}\right)^{\frac{1}{2}} \;=\; \lambda\,(T) \tag{9.8}$$

heißt die *thermische de-Broglie-Wellenlänge* des Gases. Die Formel

$$Z_K^{cl.}(T;\,V,\,N) \;=\; \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{\lambda^3(T)}\right]^N \cdot\, Z_{pot}^{cl.}(T;\,V,\,N) \tag{9.9}$$

ist unter der Voraussetzung der Vernachlässigbarkeit innerer Anregungen der Teilchen noch exakt, aber das $3\,N$-fache Ortsraumintegral (9.7) ist für nichtverschwindende Zweiteilchenkräfte V_2 nicht mehr geschlossen auswertbar.

Bei kurzreichweitigen Zweiteilchenpotentialen V_2 und geringer Dichte $\rho = N\,/\,V$ – oder bei hinreichend hohen Temperaturen, so daß $V_2\,/\,k_B\,T \ll 1$ – können wir die *Wechselwirkungen V_2 vernachlässigen: „ideales“ klassisches Gas.* Dann wird

$$Z_{pot}^{cl.}(T;\,V,\,N) \;=\; \left\{\frac{1}{V}\int\limits_V d^3x\; e^{-\frac{V_1'(\vec{x})}{k_B\,T}}\right\}^N \tag{9.10}$$

und wir erhalten als *kanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases im äußeren Einteilchen-Kraftfeld* mit der potentiellen Energie V_1:

$$Z_K^{cl.}(T;\,V,\,N)\,/_{V_2\,=\,0} \;=\; \frac{1}{N!}\left\{\frac{V}{\lambda^3(T)} \,\times\, \left[\frac{1}{V}\int d^3x\; e^{-\frac{V_1(\vec{x})}{k_B\,T}}\right]\right\}^N . \tag{9.11}$$

Sie stellt einen klassischen Spezialfall des Faktorisierungssatzes (3.51) für die kanonische Zustandssumme dar, wiederum jedoch mit der von uns schon hervorgehobenen Modifikation durch den statistischen Faktor $\frac{1}{N!}$ für identische Teilchen.

Der Faktor (9.10) gestattet die Berücksichtigung eines äußeren Kraftfeldes, z. B. eines homogenen Schwerefeldes („barometrische Höhenformel“); wir wollen jedoch nur den Fall $V_1' = 0$ betrachten:

$$Z_K^{cl.}(T;\,V,\,N)\,/_{\substack{V_2\,\equiv\,0\\ V_1'\,\equiv\,0}} \;=\; \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\,\pi\,m\,k_B}{h^2}\cdot T\right)^{\frac{3}{2}N} . \tag{9.12}$$

Die zugehörige Phasenraumdichte (9.3) hat, wie für unkorrelierte Subsysteme zu erwarten, Produktform bis auf den statistischen Faktor:

$$\rho_{cl.}(\vec{x}_1\,....\,\vec{p}_N) \;=\; N!\left[\frac{h^3}{V\,\cdot\,(2\,\pi\,m\,k_B\,T)^{\frac{3}{2}}}\right]^N \times$$

$$\times\;\prod_{i\,=\,1}^{N}\left\{\Theta_V(\vec{x}_i)\; e^{-\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m\,k_B\,T}}\right\} \tag{9.13}$$

mit den die Einschließung im Volumen V ausdrückenden Stufenfunktionen

$$\Theta_V(\vec{x}) \;=\; \begin{cases} 1 & (\vec{x} \in V) \\ 0 & (\vec{x} \notin V)\,. \end{cases} \tag{9.14}$$

Interessanter ist die Einteilchen-Verteilungsfunktion f_1 von Gl. (1.101), die die Wahrscheinlichkeit angibt, *irgendein* Teilchen im Phasenraumelement $d^3x\ d^3p$ bei $(\vec{x},\,\vec{p})$ zu finden: durch erneute Anwendung der Integration (9.6) auf $\vec{p}_2 \ldots. \vec{p}_N$ erhält man

$$f_1\,(\vec{x},\,\vec{p})\,d^3x\ d^3p \;=\; N\,\frac{\lambda^3\,(T)}{V}\,\Theta_V\,(\vec{x})\ e^{-\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m\,k_B\,T}}\,d^3x\ d^3p\ . \tag{9.15}$$

Insbesondere ergibt sich durch weitere Integration über den Ortsraum ($\frac{1}{V}\int\Theta_V\,(\vec{x})\,d^3x \;=\; 1$) die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Impulsraum,

$$\begin{aligned} g\,(\vec{p})\,d^3p \;&=\; \left\{\int f_1\,(\vec{x},\,\vec{p})\,d^3x\right\}d^3p \\ &=\; N\,\lambda^3\,(T)\ e^{-\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m\,k_B\,T}}\,d^3p\ . \end{aligned} \tag{9.16}$$

Meist interessiert man sich nur für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Impulsbeträge $|\vec{p}\,| \;=\; p$, die durch Integration von (9.16) über alle Impulsrichtungen $\hat{p}$ entsteht. Wegen

$$d^3p \;=\; p^2dp\ d^2\hat{p}\ , \qquad\qquad \int d^2\hat{p} \;=\; 4\,\pi \tag{9.17}$$

ergibt sich die bekannte *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*

$$\begin{aligned} w\,(p)\,dp \;&=\; \int d^2\hat{p}\ g\,(\vec{p})\ p^2dp \\ &=\; 4\,\pi\ N\ \lambda^3\,(T)\,p^2\ e^{-\frac{p^2}{2m\,k_B\,T}}\,dp\ , \end{aligned} \tag{9.18}$$

die auch oft mit $p^2dp \;=\; m^3\,v^2dv$ als Geschwindigkeitsverteilung geschrieben wird.

Die Berechnung der thermodynamischen Größen des idealen klassischen Gases beginnt – gemäß der ersten Spalte der Tabelle S. 98 – im kanonischen Ensemble mit dem zugehörigen Potential, der *freien Energie*

$$F \;=\; -\,k_B\,T\ \cdot\ \ln\left\{\frac{1}{N\,!}\ \cdot\ \left[\frac{V}{\lambda^3\,(T)}\right]^N\right\} \tag{9.19}$$

Für makroskopische Teilchenzahlen ist die bekannte Stirlingsche Näherungsformel für die Fakultät,

$$N\,! \;=\; \Gamma\,(N\,+\,1) \;=\; N^N\ e^{-\,N}\,\sqrt{2\,\pi\,N}\ \left\{1\,+\,O\,\left(\frac{1}{N}\right)\right\} \tag{9.20 a}$$

bzw.

$$\ln N\,! \;\approx\; N\ \cdot\ [\ln N\,-\,1] \tag{9.20 b}$$

praktisch exakt, d. h. wir haben

$$\begin{aligned} F\,(T;\,V,\,N) \;&=\; -\,N\,k_B\,T\left[1\,+\,\ln\,\frac{V}{N\,\cdot\,\lambda^3\,(T)}\right] \\ &=\; -\,N\,k_B\,T\left[1\,-\,\ln N\,+\,\ln\left(V\ \cdot\ \left(\frac{2\,\pi\,m\,k_B\,T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right] \end{aligned} \tag{9.21}$$

Dies hat die erwartete extensive Form $N \cdot f(\rho)$ mit $\rho = N / V$. Daraus ergibt sich nach S. 98 zunächst die *Entropie* des idealen Gases als $-\partial F / \partial T$, also

$$S(T; V, N) = N k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N \cdot \lambda^3(T)} \right] \tag{9.22}$$

(Formel von Sackur und Tetrode). Beachte, daß S hier noch nicht in seinen natürlichen Variablen U, V, N, sondern in T, V, N dargestellt ist. – Weiter erhalten wir durch $-\partial F / \partial V$ den Druck p als Funktion von T, V, N, d. h. die sog. *thermische Zustandsgleichung* des idealen Gases,

$$p(T; V, N) = \frac{N k_B (T)}{V}$$

oder

$$p \cdot V = N k_B T \ , \tag{9.23}$$

die ja zu den empirischen Ausgangspunkten der klassischen Thermodynamik zählt. Schließlich ergibt $\partial F / \partial N$ das *chemische Potential*,

$$\mu = -k_B T \cdot \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3(t)} \right] \tag{9.24}$$

Ein Gefühl für die Größenordnungen erhält man durch die Überlegung, daß für 1 Mol atomaren Wasserstoff bei Normalbedingungen $(V / N) \approx (3\,nm)^3$ ist, während die thermische Wellenlänge (9.8) bei $T \approx 300\,K$ sich zu $\lambda \approx 0.02\,nm$ ergibt ($1\,nm = 10^{-9} m$). Das Argument des Logarithmus in (9.22 / 9.24) ist hier von der Größenordnung 10^6.

Die *innere Energie* ist durch $F + T S$ gegeben, also

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \tag{9.25}$$

Diese sog. kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases besagt insbesondere, daß U hier unabhängig von V ist. Die *Wärmekapazität* (8.5) bei konstantem Volumen,

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} \nu R \tag{9.26}$$

mit ν = Zahl der Mole im Gas und der bekannten Gaskonstanten

$$R = k_B \cdot L = k_B \cdot (6.02 \cdot 10^{23}) = 8.32\, J\, K^{-1}\, Mol^{-1} \ , \tag{9.27}$$

ist unabhängig von T und V. – Mit (9.25) kann nun S auch in seinen natürlichen Variablen angegeben werden:

$$S(U; V, N) = N k_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N^{5/2}} \left(\frac{4 \pi m}{3 h^2} \cdot U \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \tag{9.28}$$

Damit sind alle aus der empirisch-phänomenologischen Thermodynamik bekannten Gesetzmäßigkeiten des idealen Gases aus der Statistik abgeleitet.

Die Entropie (9.22 / 9.28) und die innere Energie (9.25) wachsen im thermodynamischen Limes (6.27) proportional zu N und bestätigen damit die *Extensivitätsaussage* (6.28 / 29). – Andererseits sieht man, daß S aus (9.22) im Limes tiefer Temperaturen proportional zu $\ln T^{3/2}$, d. h. nach $-\infty$ geht. Dieses Verhalten widerspricht dem 3. Hauptsatz (6.22) und ist somit ein klares Anzeichen dafür, daß die *Näherung des klassischen idealen Gases bei tiefen Temperaturen unbrauchbar* werden würde – wenn nicht, wie bei fast allen realen Gasen, in Wirklichkeit längst vorher schon Kondensation in die flüssige Phase erfolgt wäre.

Natürlich läßt sich die Thermodynamik der idealen Gase ebenso gut in anderen Ensembles diskutieren. Als Beispiel – und zur Erleichterung des späteren Vergleichs mit den idealen Quantengasen – betrachten wir das *großkanonische Ensemble*. Wir haben hierfür in Abschnitt 3.5 noch keine klassischen Formeln angegeben; diese lassen sich jedoch durch Übertragung von Gln. (3.57 - 3.59) unschwer gewinnen. Die klassische Version der Laplacetransformation (3.59) gibt für die großkanonische Zustandssumme (mit $\alpha = -\beta\,\mu$):

$$\begin{aligned} Z^{cl.}_{GK}(T,\,\mu;\,V) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{\mu\,n}{k_B\,T}}\, Z^{cl.}_{K}(T;\,V,\,n) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n\,!}\left[\frac{V}{\lambda^3(T)}\; e^{\frac{\mu}{k_B\,T}}\right]^n \\ &= \exp\left\{\frac{V}{\lambda^3(T)}\cdot e^{\frac{\mu}{k_B\,T}}\right\}\,, \end{aligned} \tag{9.29}$$

und damit nach S. 98 für das großkanonische Potential

$$\begin{aligned} J(T,\,\mu;\,V) &= -\,k_B\,T\cdot\frac{V}{\lambda^3(T)}\; e^{\frac{\mu}{k_B\,T}} \\ &= -\left(\frac{2\,\pi\,m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (k_B\,T)^{\frac{5}{2}}\,V\; e^{\frac{\mu}{k_B\,T}}\;. \end{aligned} \tag{9.30}$$

Die partiellen Ableitungen hiervon ergeben nach S. 98 die thermodynamischen Größen

$$S(T,\,\mu;\,V) = k_B\,\frac{V}{\lambda^3(T)}\left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B\,T}\right) e^{\frac{\mu}{k_B\,T}}\,, \tag{9.31}$$

$$N(T,\,\mu;\,V) = \frac{V}{\lambda^3(T)}\cdot e^{\frac{\mu}{k_B\,T}}\,, \tag{9.32}$$

$$p(T,\,\mu;\,V) = \frac{k_B\,T}{\lambda^3(T)}\; e^{\frac{\mu}{k_B\,T}}\;. \tag{9.33}$$

Durch Auflösen von (9.32) nach μ – was genau die schon bekannte Gl. (9.24) ergibt – kann man, falls gewünscht, das chemische Potential μ zugunsten der mittleren Teilchenzahl N eliminieren und erhält dann für (9.31) die Gl. (9.22) und aus (9.33) die Zustandsgleichung (9.23) zurück. Vergleich von (9.33) und (9.30) illustriert überdies die aus der Extensivität folgende Eigenschaft (7.37) von J. Natürlich ist an den in unserer Notation nicht hervorgehobenen begrifflichen Unterschied zu erinnern, daß N in den Gln. (9.22 - 9.24) des kanonischen Ensembles ein exakt festliegender Systemparameter, in (9.32) ein mit Schwankung behafteter Mittelwert ist. Wir können dies präzisieren, indem wir die *klassische Version der Wahrscheinlichkeitsverteilung* (3.57 b) betrachten: die Wahrscheinlichkeit dafür, in unserem Ensemble gerade n Teilchen und diese im Volumenelement (1.87) um den Phasenraumpunkt $(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_n,\, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_n)$ herum vorzufinden, ist

$$
\begin{aligned}
& p^{(n)}(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_n,\, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_n)\, d^{3n}\mu(\{\vec{x}\},\, \{\vec{p}\}) = \\
&= \frac{1}{Z_{GK}}\, e^{\frac{\mu n}{k_B T}}\, e^{-\frac{1}{k_B T}\left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V_1^{Wand}(\vec{x}_i)\right)\right]}\, \frac{1}{n!} \prod_{j=1}^{n} \frac{d^3x_j\, d^3p_j}{h^3} \\
&= \frac{1}{n!} \exp\left\{-\frac{V}{\lambda^3(T)}\, e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right\} \times \left\{\prod_{i=1}^{n}\left[e^{\frac{\mu}{k_B T}} \times\right.\right. \\
&\times \left.\left.\Theta_V(\vec{x}_i)\, e^{-\vec{p}_i^{\,2}/(2m\, k_B T)}\right] d^3x_i\, \frac{d^3p_i}{h^3}\right\} . \qquad (9.34)
\end{aligned}
$$

Durch Integration über die Positionen $\vec{x}_1 \dots \vec{x}_n$ und Impulse $\vec{p}_1 \dots \vec{p}_n$ entsteht daraus die *Wahrscheinlichkeit, im klassischen G K-Ensemble n Teilchen anzutreffen*:

$$
\begin{aligned}
p^{(n)} &= \frac{1}{n!} \exp\left\{-\frac{V}{\lambda^3(T)}\, e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right\} \times \left[\frac{V}{\lambda^3(T)}\, e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right]^n \\
&= p^{(n)}(T,\, \mu;\, V) \qquad (9.35\ \mathrm{a})
\end{aligned}
$$

Beachten wir hier den bereits bekannten Mittelwert $N = \langle n \rangle$ dieser Verteilung gemäß Gl. (9.32), so haben wir

$$
p^{(n)} = \frac{1}{n!}\, N^n\, e^{-N} , \qquad N = \langle n \rangle , \qquad (9.36)
$$

also die bekannte *Poisson-Verteilung.* Diese Verteilung würde man in der Wahrscheinlichkeitsrechnung ableiten aus der Forderung, daß sich jedes von k Teilchen (mit $k \gg 1$) statistisch unabhängig von den anderen mit einer Wahrscheinlichkeit $p \ll 1$ in einem Volumen V aufhält, wobei die mittlere Zahl $p \cdot k = N$ vorgegeben ist.

Von Interesse sind schließlich die Schwankungsquadrate (3.71):

$$
(\Delta E)^2 = k_B T^2\, \frac{\partial U(T,\, \mu;\, V)}{\partial T} , \qquad (9.37)
$$

$$(\Delta N)^2 \,=\, k_B T \;\frac{\partial N(T,\,\mu;\,V)}{\partial \mu} \tag{9.38}$$

Für das erstere benötigen wir die innere Energie U, die hier nach S. 98 aus

$$U \,=\, J + T \cdot S + \mu \cdot N \tag{9.39}$$

zu berechnen ist, was in Übereinstimmung mit (9.25) auf

$$U \,=\, \frac{3}{2}\, k_B T \left[\frac{V}{\lambda^3(T)}\; e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right] \,=\, \frac{3}{2}\, N\, k_B T \tag{9.40}$$

führt. Damit erhalten wir die *relativen Schwankungen*

$$\frac{\Delta E}{E} \,=\, \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}\;, \tag{9.41}$$

$$\frac{\Delta N}{N} \,=\, \frac{1}{\sqrt{N}}\;, \tag{9.42}$$

die für $N \to \infty$, in Bestätigung unserer allgemeinen Überlegung, wie $1\,/\,\sqrt{N}$ verschwinden.

9.2 Innere Freiheitsgrade. Rotation und Vibration. Wir vernachlässigen weiterhin die Zweiteilchenwechselwirkung V_2 von Gl. (9.1 b) und äußere Kraftfelder V_1' in (9.1 a), behandeln also die Translationsbewegung noch immer als „ideal", beziehen aber nun, um zu einer realistischeren Behandlung zu kommen, die in (9.1 a) durch $h_i^{(int)}$ repräsentierten inneren Freiheitsgrade der Einzelatome oder -Moleküle mit ein.

Zunächst sei ein *zweiatomiges Molekül* mit Kernmassen M_A, M_B und Kernspins S_A, S_B betrachtet, das klassisch die Form einer Hantel hat. Es kann als Ganzes rotieren; der Kernabstand $|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ kann um seine Gleichgewichtslage vibrieren; schließlich sind Anregungszustände der Elektronenhülle möglich, während die Kerne natürlich stets als im Grundzustand betrachtet werden dürfen, der insgesamt den Entartungsgrad

$$d_{nuc} \,=\, (2\,S_A \,+\, 1) \,\cdot\, (2\,S_B \,+\, 1) \tag{9.43}$$

besitzt. Auch die niedrigste elektronische Anregungsenergie, die von der Größenordnung $10\,eV$ ist, ist noch so hoch, daß nicht nur bei Laborbedingungen, sondern sogar an der Sonnenoberfläche ($T \,\approx\, 6 \cdot 10^3\,K$) die meisten Gasmoleküle noch so gut wie ausschließlich im elektronischen Grundzustand sind: $k_B T \,\approx\, 10\,eV$ entspräche $T \,\approx\, 10^5\,K$. Die kanonische Zustandssumme für das *Elektron-Kern-System allein* ist also durch

$$Z_{el+nuc} \,=\, d_{el} \,\cdot\, (2\,S_A \,+\, 1)\,(2\,S_B \,+\, 1) \tag{9.44}$$

gegeben, wenn d_{el} der Entartungsgrad des elektronischen Grundzustandes und dessen Energie E_{el}^0 zu Null normiert ist.

Die *Rotations- und Vibrationsbewegungen* können in guter Näherung als entkoppelt sowohl von der Kernbewegung als auch voneinander behandelt werden, da typische Anregungsenergien ΔE und damit klassische Perioden $\omega = \Delta E / \hbar$ sich für die 3 Freiheitsgrade größenordnungsmäßig wie

$$\Delta E_{el} : \Delta E_{vib} : \Delta E_{rot} \approx 10 : 10^{-1} : 10^{-3} \tag{9.45}$$

verhalten, so daß die Vibration der Kerne gegeneinander sehr langsam gegenüber der Elektronenbewegung, die Rotation wiederum sehr langsam gegenüber den Schwingungen erfolgt. Der „innere“ Hamiltonoperator $h_i^{(int)}$ des Einzelmoleküls zerfällt daher in guter Näherung gemäß

$$h_i^{(int)} = h_i^{(el+nuc)} + h_i^{(vib)} + h_i^{(rot)} \tag{9.46}$$

in drei miteinander kommutierende Summanden. Nach dem Faktorisierungssatz für das kanonische Ensemble erhalten wir daher in Erweiterung von (9.12) die Zustandssumme

$$Z_K^{cl.}(T; V, N) /_{V_2 = V_1' = 0} = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3 (T)} \right]^N \times$$

$$\times \left[z_{el+nuc} (T) \cdot z_{vib} (T) \cdot z_{rot} (T) \right]^N \tag{9.47 a}$$

$$= \frac{1}{N!} \left[d_{el} \cdot (2 S_A + 1) (2 S_B + 1) \frac{V}{\lambda^3 (T)} \cdot z_{vib} (T) \cdot z_{rot} (T) \right]^N , \tag{9.47 b}$$

wobei Z_{vib}, Z_{rot} die entsprechenden Funktionen für das Einzelmolekül bezeichnen, die wir nun getrennt diskutieren.

a) Vibrationen. Diese werden für das zweiatomige Molekül durch den Hamiltonoperator

$$h^{(vib)} = \frac{1}{2 \mu} p^2 + \frac{1}{2} \mu^2 \omega^2 q^2 \tag{9.48}$$

des eindimensionalen harmonischen Oszillators beschrieben, wenn q die Abweichung des Kernabstandes von seinem Gleichgewichtswert und μ die reduzierte Masse der Kerne ist. Für mehratomige Moleküle erhält man nach Transformation auf geeignete Normalkoordinaten q_k eine Summe von Hamiltonoperatoren des Typs (9.48), wobei jeder Normalschwingung eigene Parameter μ_k, ω_k zukommen. Dabei haben wir die potentielle Energie der Kernbewegung (in der elektronischen Grundzustandskonfiguration) in der Nähe ihres Minimums $q_k = 0$ (alle k) quadratisch angenähert. Wir beschränken uns auf den zweiatomigen Fall.

Die Eigenwerte des Hamiltonoperators (9.48),

$$\varepsilon_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}) , \qquad (n = 0, 1, 2, ...) \tag{9.49}$$

sind aus der Quantenmechanik wohlbekannt. Damit berechnen wir sofort

$$
\begin{aligned}
z_{vib}(T) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}\,(n+\frac{1}{2})} \\
&= e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}\right)} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[e^{-\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}}\right]^n \\
&= \frac{e^{-\frac{1}{2}(\hbar\,\omega\,/\,k_B\,T)}}{1 - e^{-(\hbar\,\omega\,/\,k_B\,T)}} \\
&= \frac{1}{2 \cdot \sinh(\hbar\,\omega\,/\,2\,k_B\,T)} \;. \qquad (9.50)
\end{aligned}
$$

Hierzu gehören eine freie Energie

$$
\begin{aligned}
f_{vib}(T) &= -\,k_B\,T \cdot \ln z_{vib}(T) \\
&= k_B\,T \cdot \ln\left[2\,\sinh\left(\frac{1}{2}\,\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}\right)\right] \qquad (9.51\text{ a}) \\
&= \frac{1}{2}\,\hbar\,\omega + k_B\,T \cdot \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}}\right) \;, \qquad (9.51\text{ b})
\end{aligned}
$$

eine Entropie

$$
s_{vib}(T) = -\,k_B\,\ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}}\right) + \frac{\hbar\,\omega}{T} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}} - 1} \qquad (9.52)
$$

und eine mittlere Energie

$$
\begin{aligned}
u_{vib}(T) &= k_B\,T^2\,\frac{\partial}{\partial T}\,\ln z_{vib}(T) \\
&= \hbar\,\omega\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}} - 1}\right\} \qquad (9.53\text{ a}) \\
&= \frac{1}{2}\,\hbar\,\omega \cdot \coth\left(\frac{1}{2}\,\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}\right) \;. \qquad (9.53\text{ b})
\end{aligned}
$$

Diese Ausdrücke gelten für *eine Normalschwingung*, hier also ein einzelnes zweiatomiges Molekül. Für das Gas insgesamt ergibt sich nach (9.47) ein Faktor $[z_{vib}(T)]^N$ in der kanonischen Zustandssumme, d. h. die Größen (9.51 - 9.53) sind mit der Molekülzahl N malzunehmen:

$$
F_{vib} = N \cdot f_{vib} \;, \qquad S_{vib} = N \cdot s_{vib} \;, \qquad U_{vib} = N \cdot u_{vib} \;. \qquad (9.54)
$$

Diese Beiträge treten additiv zu den in (9.21 / 9.22 / 9.25) berechneten für das „Massenpunktgas“ hinzu.

Im *Grenzfall hoher Temperaturen*, d. h. für

$$T \gg T_{vib} = \frac{\hbar\,\omega}{k_B} \Rightarrow \frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T} = \frac{T_{vib}}{T} \ll 1 \ , \tag{9.55}$$

können obige Ausdrücke durch ihre führenden Terme in der Entwicklung nach der kleinen Größe $\hbar\,\omega \,/\, k_B\,T$ ersetzt werden:

$$F_{vib} \rightarrow N\,k_B\,T \left\{ \ln\left(\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}\right) + O\left[\left(\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}\right)^2\right]\right\} ,$$

$$\rightarrow -N\,k_B\,T \cdot \ln\left(\frac{k_B\,T}{\hbar\,\omega}\right) + O\left(\frac{1}{T}\right) , \tag{9.56}$$

$$S_{vib} \rightarrow N\,k_B \left\{ \ln\left(\frac{k_B\,T}{\hbar\,\omega}\right) + 1 + O\left(\frac{1}{T^2}\right)\right\} , \tag{9.57}$$

$$U_{vib} \rightarrow N\,k_B\,T + O\left(\frac{1}{T}\right) . \tag{9.58}$$

Aus letzterem ergibt sich für den Hochtemperaturgrenzfall ein Beitrag der Molekülvibration zur Wärmekapazität des Gases von

$$C_{vib} = \frac{\partial\,U_{vib}}{\partial\,T} \rightarrow N\,k_B = \nu\,R \tag{9.59}$$

zur Wärmekapazität des Gases. Im *Tieftemperatur-Grenzfall* andererseits,

$$T \ll T_{vib} \rightarrow \frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T} = \frac{T_{vib}}{T} \gg 1 \tag{9.60}$$

erhalten wir

$$S_{vib} \rightarrow N\,k_B \cdot \left(\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}\right) e^{-\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}} \left[1 + O\,(T)\right] \tag{9.61 a}$$

$$\rightarrow 0 \qquad \text{für} \qquad T \rightarrow 0 \tag{9.61 b}$$

in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz, und

$$U_{vib} \rightarrow N\,\hbar\,\omega \left[\frac{1}{2} + e^{-\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}}\right] \tag{9.62 a}$$

$$\rightarrow N\left(\frac{1}{2}\,\hbar\,\omega\right) \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0 \ , \tag{9.62 b}$$

wobei letzteres Resultat, wie zu erwarten, einfach die Summe der Nullpunktsenergien der N Molekülschwingungen darstellt. Bemerkenswert ist, daß beide Größen sich für $T \,/\, T_{vib} < 1$ sehr schnell, nämlich wie $\exp\,(-\,\hbar\,\omega \,/\, k_B\,T)$, ihren Nullpunktswerten annähern, und daß insbesondere der Beitrag zur Wärmekapazität,

$$C_{vib} \rightarrow N\,k_B \left(\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\,\omega}{k_B\,T}} \ , \tag{9.63}$$

ganz verschwindet. Dieses sog. *Einfrieren* der Vibrationsfreiheitsgrade ist, wie aus (9.62 a) klar zu erkennen, eine Folge der endlichen Mindest-Anregungsenergie $\hbar\,\omega$ und damit des diskreten Energiespektrums des Einzeloszillators – also ein echter *Quanteneffekt*, der in der klassisch-mechanischen Behandlung nicht zu verstehen wäre.

b) Rotationen. Hier bewegt sich das Molekül (wegen der Vernachlässigung aller Kopplungen an die anderen Freiheitsgrade) bei festem elektronischem und Vibrationszustand als *starrer Rotator*. Dessen Hamiltonoperator lautet

$$h^{(rot)} \;=\; \frac{1}{2}\left[\frac{L_{1'}^2}{I_1} \;+\; \frac{L_{2'}^2}{I_2} \;+\; \frac{L_{3'}^3}{I_3}\right] \tag{9.64}$$

wobei I_1, I_2, I_3 die drei Hauptträgheitsmomente und $L_{1'}$, $L_{2'}$, $L_{3'}$ die Komponenten des Drehimpulses des Rotators in seinem körperfesten Hauptachsensystem (nicht im Laborsystem) sind. Für den symmetrischen Rotator mit $I_1 \;=\; I_2 \;=\; I$ ist

$$h^{(rot)} \;=\; \frac{1}{2\,I}\,\vec{L}^{\,2} \;+\; \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_3} \;-\; \frac{1}{I}\right) L_{3'}^2 \;. \tag{9.65}$$

Von dem Operator $L_{3'}$ benötigen wir hier nur die plausible Aussage, daß er – ebenso wie L_3 im Laborsystem – die Eigenwerte $\hbar\,K$ mit $|K| \;\leq\; l$ besitzt, wobei l die Eigenwerte

$$\hbar^2\,l\,(l \;+\; 1) \qquad \text{mit} \qquad l \;=\; 0,\, 1,\, 2,\, ... \tag{9.66}$$

$$\text{(jeweils } (2\,l \;+\; 1)\text{-fach entartet)}$$

des Operators $\vec{L}^{\,2}$ abzählt. Für ein Hantelmolekül ist nun $I_3 \;\ll\; I$, d. h. die zum zweiten Term von (9.65) gehörenden Anregungsenergien sind sehr groß gegen die des ersten Terms und daher praktisch als eingefroren zu betrachten, so daß man effektiv nur den 1. Term von (9.65) mit Eigenwerten

$$\varepsilon_l \;=\; \frac{\hbar^2}{2\,I}\,l\,(l \;+\; 1)\;, \qquad\qquad \text{Entartungsgrad } d_l \;=\; 2\,l \;+\; 1 \tag{9.67}$$

übrigbehält. Die *kanonische Zustandssumme für den Rotationsfreiheitsgrad eines Hantelmoleküls* wird daher

$$z_{rot}\,(T) \;=\; \sum_{l\,=\,0}^{\infty}\,(2\,l \;+\; 1)\;e^{-\,\frac{\hbar^2}{2\,I\,\cdot\,k_B\,T}\,l\,(l\,+\,1)} \;. \tag{9.68}$$

Sie ist nicht wie (9.50) für alle Temperaturen geschlossen auswertbar. Man kann jedoch im *Hochtemperatur-Grenzfall* [1)]

$$T \;\gg\; T_{rot} \;=\; \frac{\hbar^2}{2\,I\,k_B} \;\Rightarrow\; \frac{\hbar^2}{2\,I\,k_B\,T} \;=\; \frac{T_{rot}}{T} \;\ll\; 1\;, \tag{9.69}$$

[1)]Natürlich muß T dabei noch in einem Bereich bleiben, wo ($K \;\neq\; 0$) – sowie höhere Vibrations- und elektronische Anregungszustände noch nicht wesentlich bevölkert werden.

wo die Abstände der Eigenwerte (9.67) klein gegen $k_B\,T$ werden, also praktisch ein quasikontinuierliches Spektrum entsteht, die Summe in (9.68) in guter Näherung durch ein Integral ersetzen,

$$\begin{aligned} z_{rot}\,(T) \;&\rightarrow\; \int\limits_0^\infty d\,l\,(2\,l\,+\,1)\;e^{-\left(\frac{T_{rot}}{T}\right)\,l\,(l+1)} \\ &=\; -\left(\frac{T}{T_{rot}}\right)\cdot\int\limits_0^\infty d\,l\,\frac{d}{d\,l}\;e^{-\left(\frac{T_{rot}}{T}\right)\,l\,(l+1)} \\ &=\; \frac{T}{T_{rot}} \;=\; \frac{2\,I}{\hbar^2}\,(k_B\,T)\;. \end{aligned} \tag{9.70}$$

(Dieses Resultat kann als erster Näherungsschritt bei der Anwendung der Eulerschen Summenformel

$$\sum_{l\,=\,0}^{\infty} f\,(l) \;=\; \int\limits_0^\infty f\,(x)\,dx \;+\; \frac{1}{2}\,f\,(0) \;-\; \frac{1}{12}\,f^{'}\,(0)\;+\;.... \tag{9.71}$$

aufgefaßt werden, deren Anwendung auf (9.68) eine systematische Entwicklung nach Potenzen der kleinen Größe $\frac{T_{rot}}{T}$ erzeugen würde). Das ergibt die thermodynamischen Größen

$$\left.\begin{aligned} F_{rot}\,(T;\,N) \;&\rightarrow\; -\,N\,k_B\,T\;\cdot\,\ln\left(\tfrac{k_B\,T}{\hbar^2\,/\,2\,I}\right)\;, \\ S_{rot}\,(T;\,N) \;&\rightarrow\; N\,k_B\,T\left\{\left(\tfrac{k_B\,T}{\hbar^2\,/\,2\,I}\right)\;+\;1\right\}\;, \\ U_{rot}\,(T;\,N) \;&\rightarrow\; N\,k_B\,T\;, \end{aligned}\right\}\; T\;\gg\;T_{rot} \tag{9.72}$$

und die letzte Zeile insbesondere gibt als Rotationsbeitrag zur Wärmekapazität

$$C_{rot}\;\rightarrow\;N\,k_B \qquad\qquad (T\;\gg\;T_{rot})\;. \tag{9.73}$$

Im *Grenzfall tiefer Temperaturen* andererseits,

$$T\;\ll\;T_{rot} \quad\Rightarrow\quad \frac{\hbar^2}{2\,I\,k_B\,T}\;\gg\;1\;, \tag{9.74}$$

enthalten die Terme $l\;>\;0$ in der Reihe (9.68) wachsende Potenzen der exponentiell kleinen Größe $\exp\,[-\,\hbar^2\,/\,2\,I\,k_B\,T]$, so daß man sich auf die niedrigsten Reihenglieder beschränken kann:

$$z_{rot}\,(T)\;\rightarrow\;1\;+\;3\,e^{-\,2\left(\frac{T_{rot}}{T}\right)}\;+\;.... \qquad\qquad (T\;\ll\;T_{rot})\;. \tag{9.75}$$

Dies führt zu den Rotationsbeiträgen

$$\left.\begin{aligned} S_{rot}(T;\,N) \;&\to\; N\,k_B\,\cdot\,6\left(\frac{\hbar^2/2\,I}{k_B\,T}\right)e^{-2\left(\frac{\hbar^2/2\,I}{k_B\,T}\right)} \\ U_{rot}(T;\,N) \;&\to\; N\left(\frac{\hbar^2}{2\,I}\right)\,\cdot\,6\,e^{-2\left(\frac{\hbar^2/2\,I}{k_B\,T}\right)} \\ C_{rot}(T;\,N) \;&\to\; 12\,N\,k_B\left(\frac{\hbar^2/2\,I}{k_B\,T}\right)^2 e^{-2\left(\frac{\hbar^2/2\,I}{k_B\,T}\right)} \end{aligned}\right\}\; T \,\ll\, T_{rot} \tag{9.76}$$

für Entropie, innere Energie und Wärmekapazität C_V des Gases, die wiederum mit dem 3. Hauptsatz im Einklang sind und als Folge davon wieder für $T \to 0$ das Phänomen des Einfrierens zeigen.

Bei dieser Diskussion der Rotationen haben wir bisher stillschweigend vorausgesetzt, daß die Atomkerne verschieden sind oder doch als unterscheidbar behandelt werden können. Das Experiment zeigt jedoch sehr klar, was wir auch von der Quantenmechanik her erwarten: im Falle zweier *identischer Kerne* ($A = B$, insbesondere also $S_A = S_B = S$) gelten zusätzliche Symmetriebedingungen, die für solche „homonuklearen" Moleküle im Effekt zu einer

c) Symmetriekopplung zwischen Rotation und Kernspins führen. Sind die beiden Kerne nämlich Boseteilchen (d. h. ist $S_A = S_B = S$ ganzzahlig), so muß ihr Gesamtzustand symmetrisch gegen Vertauschung $A \leftrightarrow B$ sein; sind sie Fermionen (S halbzahlig), so besteht Antisymmetrie für den Gesamt-Kernzustand. Die Symmetrie der Bahnbewegung ist durch den Rotationszustand bestimmt: als Eigenfunktion von $\vec{L}^{\,2}$ ist dieser in $\vec{R}$-Darstellung (mit $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$) jedenfalls durch eine Linearkombination von Kugelfunktionen $Y_{l\,m}(\hat{R})$ gegeben, wobei l den zu (9.67) gehörenden festen Wert hat, und besitzt daher bei $A \leftrightarrow B$, d. h. $\vec{R} \to -\vec{R}$, die Parität $(-)^l$. Der Spinzustand, der zunächst im Produktraum der $|S,\,M_1\rangle_1 \otimes |S,\,M_2\rangle_2$ mit $-S \le M_{1,2} \le S$ liegt, muß daher je nach Gesamtsymmetrie

– entweder im symmetrischen Teilraum, aufgespannt von den Zuständen

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\Big[|S,\,M_1\rangle_1 \otimes |S,\,M_2\rangle_2 + |S,\,M_2\rangle_1 \otimes |S,\,M_1\rangle_2\Big] \tag{9.77}$$

mit der Dimension

$$d_{nuc}^{(+)} = \frac{1}{2}(2\,S+1)(2\,S+2) = (S+1)(2\,S+1)\;, \tag{9.78}$$

– oder im antisymmetrischen Teilraum, aufgespannt von den Zuständen

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\Big[|S,\,M_1\rangle_1 \otimes |S,\,M_2\rangle_2 - |S,\,M_2\rangle_1 \otimes |S,\,M_1\rangle_2\Big] \tag{9.79}$$

mit der Dimension

$$d_{nuc}^{(-)} = \frac{1}{2}(2\,S+1)(2\,S) = S\,(2\,S+1) \tag{9.80}$$

liegen. Wir können daher die Rotation nicht einfach gemäß (9.68) unabhängig von Kernspin behandeln, sondern müssen auf (9.47 b) zurückgehen und dort

$$(2\,S_A\,+\,1)\,(2\,S_B\,+\,1)\,\cdot\,z_{rot}\,(T)\;\to\;z_{nuc+rot}(T) \tag{9.81}$$

für identische Kerne

ersetzen; wobei $z_{nuc+rot}$ bei ganzzahligem S (Bosekerne) dadurch entsteht, daß die geraden l-Werte mit den geraden Spinzuständen (9.77) kombiniert werden und umgekehrt, bei halbzahligem S (Fermikerne) entsprechend:

$$[z_{nuc+rot}(T)]_{S_A\,=\,S_B\,=\,S\ \text{ganzzahlig}}\;=\;(2\,S\,+\,1)\;\times$$

$$\times\;\sum_{l\,=\,0}^{\infty}\left\{(S\,+\,1)\,\cdot\,\frac{1}{2}[1\,+\,(-)^l]\,+\,S\,\cdot\,\frac{1}{2}[1\,-\,(-)^l]\right\}(2\,l\,+\,1)\;e^{-\frac{T_{rot}}{T}\,l\,(l+1)} \tag{9.82 a}$$

$$[z_{nuc+rot}\,(T)]_{S_A\,=\,S_B\,=\,S\ \text{halbzahlig}}\;=\;(2\,S\,+\,1)\;\times$$

$$\times\;\sum_{l\,=\,0}^{\infty}\left\{(S\,+\,1)\,\cdot\,\frac{1}{2}\,[1\,-\,(-)^l)]\,+\,S\,\cdot\,\frac{1}{2}\,[1\,+\,(-)^l]\right\}(2\,l\,+\,1)\;e^{-\frac{T_{rot}}{T}\,l\,(l+1)} \tag{9.82 b}$$

Damit ergeben sich charakteristische Abweichungen von der Statistik für „heteronukleare“ Moleküle, z. B. wird im Grenzfall hoher Temperaturen

$$[z_{nuc+rot}\,(T)]_{S_A\,=\,S_B\,=\,S}\;\longrightarrow\;\frac{(2\,S\,+\,1)^2}{2}\left(\frac{T}{T_{rot}}\right) \tag{9.83}$$

für halbzahliges *und* ganzzahliges S ,

was sich von unserem früheren Ausdruck $(2\,S_A + 1)\,(2\,S_B + 1)\,z_{rot}$ durch einen Faktor $\frac{1}{2}$ unterscheidet. Bei tiefen Temperaturen ergeben sich darüber hinaus deutliche Unterschiede zwischen „homonuklearen“ Molekülen mit *verschiedenen Isotopen desselben Elements, die unterschiedlichen Kernspin aufweisen*, als Kerngerüst; am besten nachgeprüft sind die beim *Fall des* H_2*-Moleküls* ($S\,=\,\frac{1}{2}$, *Fermikerne) und des* D_2*-Moleküls* ($S\,=\,1$, *Bosekerne)*. Die symmetrischen und antisymmetrischen Spinzustände, (9.77) bzw. (9.79), entsprechen hier den Molekülen mit parallelen Kernspins (*„Orthowasserstoff“*) bzw. antiparallelen Kernspins (*„Parawasserstoff“*). – Die tatsächliche Einstellung der Gleichgewichtsmischung zwischen diesen beiden Spinzuständen gemäß etwa der Zustandssumme (9.82 b) für H_2 erfolgt hier übrigens mit sehr langer Relaxationszeit, da die das „Umklappen“ der Kernspins hervorrufenden Wechselwirkungen sehr schwach sind. Bei schnellen Temperaturänderungen verhält sich H_2 – etwa hinsichtlich seiner spezifischen Wärme – daher eher wie ein *metastabiles Gemisch* zweier verschiedener Molekülsorten mit den Zustandssummen $z_{ortho}\,(T)\;=\;3\,\cdot\sum\limits_{l\ \text{ungerade}}(....)$ und $z_{para}\,(T)\;=\;1\,\cdot\sum\limits_{l\ \text{gerade}}(....)$, mit Summanden wie in (9.68).

Abschließend bemerken wir, daß weder der Vibrationsfaktor $[z_{vib}\,(T)]^N$ gemäß Gl. (9.50) noch der Rotationsfaktor $[z_{rot}(T)]^N$ gemäß Gl. (9.68) in der Gesamt-Zustandssumme des idealen Gases von V abhängen; nach der ersten Gl. (7.18) liefern diese Faktoren daher auch keine Beiträge zur Zustandsgleichung. Die einfache Zustandsgleichung (9.23) für das ideale Gas aus Massenpunkten gilt daher unverändert auch bei Berücksichtigung von innermolekularen Anregungen.

9.3 Reale Gase: Virialentwicklung. Bei höheren Dichten oder geringeren Temperaturen können die Zweiteilchenwechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden. Dies bedeutet, daß in der kanonischen Zustandssumme (9.9) bzw. in jedem Term der großkanonischen Zustandssumme (9.29) nun der Faktor von Gl. (9.7),

$$\begin{aligned} Z_{pot}^{cl.}(T;\, V,\, N) \;&=\; \frac{1}{V^N} \int\limits_V d^3x_1 \int\limits_V d^3x_2 \;\ldots.\; \int\limits_V d^3x_N \\ &\quad\times\; \exp\left\{ -\frac{1}{k_B\, T} \sum_{i<j} V_2\left(|\vec{x}_i \,-\, \vec{x}_j|\right) \right\} , \end{aligned} \tag{9.84}$$

zu berücksichtigen ist. Dies ist für realistische intermolekulare Kräfte nur näherungsweise möglich. Wir betrachten hier ein Näherungsverfahren, das die einfachste Version der sog. Mayer-Ursellschen Clustermethode darstellt und zu einer *Entwicklung nach Potenzen der Dichte* für die thermodynamischen Größen führt, die bei nicht zu hohen Dichten $\rho \,=\, N\,/\,V$, aber einigermaßen unabhängig von der Temperatur brauchbar ist.

Wir nehmen an, daß die Zweiteilchenwechselwirkung $V_2(r_{ij})$ mit $r_{ij} \,=\, |\vec{x}_i \,-\, \vec{x}_j|$ *kurzreichweitig* ist, d. h. für r_{ij} größer als eine gewisse „Reichweite" r_0 rasch auf Null abfällt. (Damit ist der Fall eines Plasmas ausgeschlossen, wo „langreichweitige" Kräfte $\propto 1\,/\,r_{ij}$, nämlich Coulombkräfte herrschen, für die ein derartiges r_0 nicht existiert). Realistische intermolekulare Potentiale werden übrigens für kleine r_{ij} unterhalb eines gewissen Radius r_c meist stark repulsiv, während im Bereich „mittlerer" r_{ij} eine anziehende Wechselwirkung mittlerer Stärke vorherrscht (siehe Skizze).

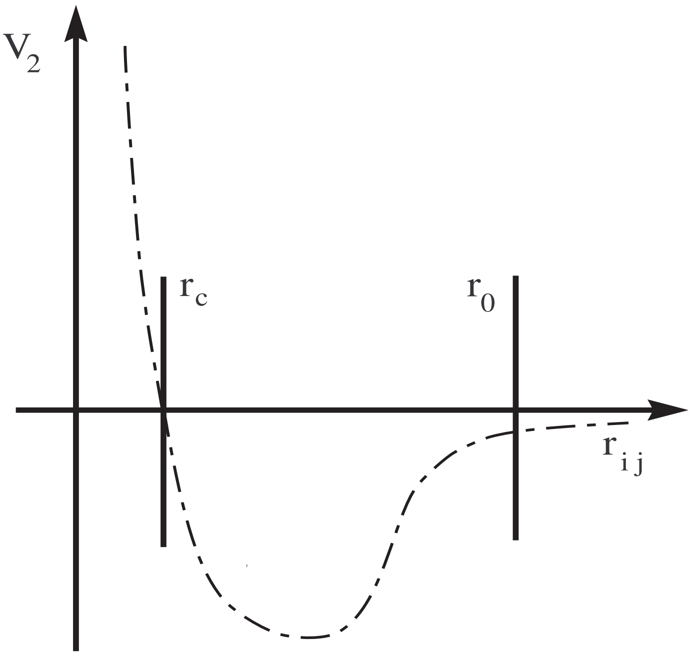
Für ein derartiges Potential geht die Funktion

$$g_{ij} \;=\; g\,(r_{ij}) \;=\; e^{-\frac{1}{k_B\,T} V_2(r_{ij})} \;-\; 1 \;=\; g_{ji} \tag{9.85}$$

für $r_{ij} \,\to\, \infty$ rasch gegen Null und bleibt für $r_{ij} \,\to\, 0$ durch -1 nach unten beschränkt (siehe Skizze). Wir schreiben nun in (9.84)

$$\begin{aligned} e^{-\frac{1}{k_B\,T} \sum\limits_{i<j} V_2(r_{ij})} \;&=\; \prod_{i<j} e^{-\frac{1}{k_B\,T} V_2(r_{ij})} \\ &=\; \prod_{i<j} \left(1 \,+\, g_{ij}\right) , \end{aligned} \tag{9.86}$$

multiplizieren dies aus und erhalten Terme mit steigender Anzahl von g_{ij}-Faktoren. Der wesentliche Schritt des Verfahrens besteht nun darin, diese Produkte zu klassifizieren und zusammenzufassen nach „*m-Teilchen-Clustern*". Dabei umfaßt ein m-Teilchen-Cluster alle g_{ij}-Produkte,



Figur 9.1: Typisches interatomares Potential

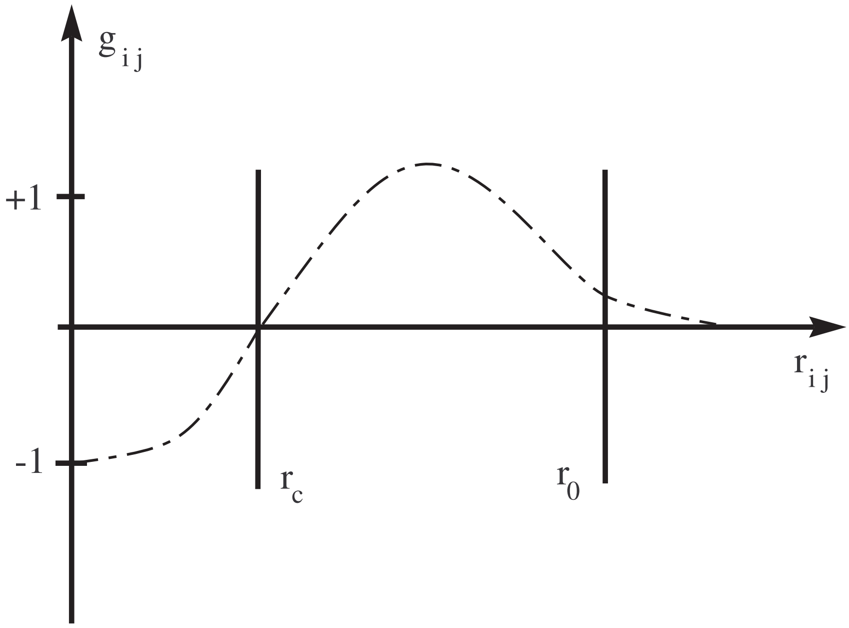
in denen *dieselben* m Einteilchenkoordinaten *sämtlich* durch g_{ij}-Funktionen einfach oder mehrfach miteinander verbunden sind. Wir definieren

$$B_m(T) \;=\; \lim_{V\to\infty}\left\{\frac{1}{m!}\,\frac{1}{V}\int\limits_V d^3x_1 \,....\int\limits_V d^3x_m\,\Phi_{1\,2\,3\,....\,m}\right\} \tag{9.87}$$

mit

$$\begin{aligned}\Phi_{1\,2\,3\,....\,m} \;=\; &\text{Summe aller die Variablen } \vec{x}_1 \,....\, \vec{x}_m \\ &\text{sämtlich miteinander verbindenden } g_{ij} \text{ −Produkte .}\end{aligned} \tag{9.88}$$

Die Klausel „sämtlich“ soll sicherstellen, daß $\Phi_{1\,2\,3\,....\,m}$ keine Terme enthält, die in zwei oder mehr je nur in sich verbundene Produkte (kleinere Cluster) zerfallen. Z. B. zählen Produkte wie $g_{12}\cdot g_{34}$, $g_{13}\cdot g_{24}$ und $g_{14}\cdot g_{23}$ nicht zu $\Phi_{1\,2\,3\,4}$ bzw. B_4, sondern geben Terme proportional zu $[V\cdot B_2(T)]^2$. Die Bedeutung der so definierten Größen liegt darin, daß sie, wie die Bezeichnung andeutet, *im Limes* $V\to\infty$ *unabhängig von* V *werden.* Die Integration über die in den g_{ij}-Funktionen nicht auftretende Schwerpunktskoordinate des Clusters liefert nämlich einen Faktor V, während die verbleibenden Integrationen über Relativkoordinaten, da für jede von diesen definitionsgemäß mindestens ein asymptotisch schnell abfallender g_{ij}-Faktor vorhanden ist, im Limes $V\to\infty$ von der detaillierten Volumenbegrenzung unabhängig werden und nur durch die



Figur 9.2: Qualitativer Verlauf der Funktion $g_{i\,j}$

Form von $g_{i\,j}$ und damit von $V_2\,(r_{i\,j})$ determiniert sind. Es ist klar, daß für diese Beweisführung der „vollständig verbundene" Charakter der Clusterintegrale (9.87) wesentlich ist.

In den niedrigsten Ordnungen $m = 2$ und 3 z. B. erhalten wir (der Limes $V \to \infty$ sei unterdrückt)

$$\begin{aligned} B_2\,(T) &= \frac{1}{2\,!\,V} \int\limits_V d^3x_1 \int\limits_V d^3x_2 \; g_{12}\,(r_{12};\,T) \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r\, g\,(r;\,T) \\ &\underset{\text{Def.}}{=} b_2\,(T)\ , \end{aligned} \tag{9.89}$$

$$\begin{aligned} B_3\,(T) &= \frac{1}{3\,!\,V} \int\limits_V d^3x_1 \int\limits_V d^3x_2 \int\limits_V d^3x_3 \Big[g_{12}\; g_{23} \,+\, g_{23}\; g_{31} \,+ \\ &\quad + g_{31}\; g_{12} \,+\, g_{12}\; g_{23}\; g_{31} \Big] \\ &= \frac{1}{6} \int\!\!\int d^3r\, d^3r^{'} \Big[3\,g\,(r)\; g\,(r^{'}) \,+ \end{aligned}$$

$$+ g(r)\, g(|\vec{r} - \vec{r}'|)\, g(r')\Big]$$

$$\underset{\text{Def.}}{=} \quad 2\,[b_2(T)]^2 + b_3(T)\ . \tag{9.90}$$

Wir betrachten nun zunächst den Beitrag der Terme mit je einem g_{ij}-Faktor in (9.86), $\sum\limits_{i<j} g(r_{ij})$, zur Zustandssumme (9.84). Er besteht aus

$$\binom{N}{2} = \frac{N!}{(N-2)!\,2!}$$

gleichen Termen der Form

$$\frac{1}{V^N} \int\limits_V \int\limits_V d^3x_1\ d^3x_2\ g(r_{12}) \cdot \int\limits_V d^3x_3 \ldots \int\limits_V d^3x_N = V^{-2} \cdot [2!\,V\,B_2(T)]\ ,$$

gibt also insgesamt einen Beitrag

$$\frac{N!}{(N-2)!}\, V^{-1}\, B_2(T)\ , \tag{9.91}$$

also eine Potenz von V weniger als der führende Term 1 in (9.86), der einfach den Beitrag 1 liefert. – Die Terme mit zwei g_{ij}-Faktoren gliedern sich in

$$\binom{N}{3} = \frac{N!}{(N-3)!\,3!}$$

Dreiergruppen von „vollständig verbundenen" Produkten in je 3 Teilchenkoordinaten, wie sie im ersten Term von (9.90) auftreten, und

$$\binom{N}{4} \cdot \frac{1}{2!}\binom{4}{2} = \frac{N!}{(N-4)!\,2!\,(2!)^2}$$

Produkte vom Typ $g_{ij} \cdot g_{kl}$, in denen (i, j) mit (k, l) unverbunden ist. Insgesamt erhalten wir

$$\frac{N!}{(N-3)!\,3!} \cdot V^{-3}\Big[3!\,V\,(B_3 - b_3)\Big] + \frac{N!}{(N-4)!\,2!\,(2!)^2}\, V^{-4}\,[2!\,V\,B_2]^2$$

$$= N!\,V^{-2}\left\{\frac{1}{(N-3)!}\,(B_3 - b_3) + \frac{1}{(N-4)!\,2!}\,B_2^2\right\} \tag{9.92}$$

Die Terme mit drei g_{ij}-Faktoren gliedern sich nach derselben Überlegung in die Typen $V^{-3} \cdot (V\,b_3)$, $V^{-5} \cdot [V\,(B_3 - b_3)] \cdot (V\,B_2)$ und $V^{-6} \cdot (V\,B_2)^3$, von denen der erste mit (9.92) zusammengeht und dort $(B_3 - b_3)$ in B_3 umwandelt, während die beiden anderen die nächstniedere

Potenz V^{-3} des Volumens enthalten. Wir erhalten somit

$$\begin{aligned} Z^{cl.}_{pot.}(T;\, V,\, N) \;&=\; 1 \,+\, \frac{N\,!}{(N\,-\,2)\,!}\, V^{-1}\, B_2\,(T) \,+ \\ &+ N\,!\, V^{-2} \left\{ \frac{1}{(N\,-\,3)\,!}\, B_3\,(T) \,+\, \frac{1}{(N\,-\,4)\,!\,2\,!}\, [B_2\,(T)]^2 \right\} \,+\, O\,(V^{-3}) \\ &=\; 1 \,+\, (N\,-\,1)\, B_2\,(T) \left(\frac{N}{V}\right) \,+\, \frac{(N\,-\,1)\,(N\,-\,2)}{N} \;\times \\ &\times \left[B_3\,(T) \,+\, \frac{N\,-\,3}{2} \Big(B_2\,(T) \Big)^2 \right] \left(\frac{N}{V}\right)^2 \,+\, O\left(\left(\frac{N}{V}\right)^3 \right) \end{aligned} \tag{9.93}$$

Damit erhalten wir den Wechselwirkungsanteil der Zustandssumme (9.9) dargestellt als 1 plus eine Summe von *Korrekturen zunehmender Ordnung in der Teilchenzahldichte* $\rho \,=\, N\,/\,V$. Die *freie Energie* (7.15) wird nach der Entwicklungsformel

$$\ln\,(1 \,+\, x) \;=\; x \,-\, \frac{1}{2}\, x^2 \,+\, O\,(x^3) \tag{9.94}$$

zu

$$\begin{aligned} F\,(T;\, V,\, N) \;&=\; F_{ideal} \,-\, k_B\, T \,\cdot\, \left\{ (N\,-\,1)\, B_2 \left(\frac{N}{V}\right) \,+ \right. \\ &\left. + \left\{ \frac{(N\,-\,1)\,(N\,-\,2)}{N} \left[B_3 \,+\, \frac{N\,-\,3}{2}\, B_2^2 \right] \,-\, \frac{1}{2} \Big[(N\,-\,1)\, B_2 \Big]^2 \right\} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \,+\, \ldots \right\} \\ &=\; -\, N\, k_B\, T \,\cdot\, \left\{ 1 \,+\, \ln\left[\frac{1}{\rho\, \lambda^3\,(T)} \right] \,+\, \left(1 \,-\, \frac{1}{N}\right) B_2\, \rho \,+ \right. \\ &\left. + \left[\left(1 \,-\, \frac{1}{N}\right) \left(1 \,-\, \frac{2}{N}\right) B_3 \,+\, \frac{1}{2} \left(1 \,-\, \frac{1}{N}\right) \underbrace{\frac{(N\,-\,2)(N\,-\,3) \,-\, N\,(N\,-\,1)}{N}}_{-\,4\,(1\,-\,\frac{3}{2\,N})}\, B_2^2 \right] \rho^2 \,+\, \ldots \right\} \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Limes können Terme $1\,/\,N$ gegen 1 vernachlässigt werden, und wir erhalten

$$\begin{aligned} F\,(T;\, V,\, N) \;&=\; -\, N\, k_B\, T \left\{ 1 \,+\, \ln\left[\frac{1}{\rho\, \lambda^3\,(T)} \right] \,+ \right. \\ &\left. + B_2\,(T) \,\cdot\, \rho \,+\, \Big[\underbrace{B_3\,(T) \,-\, 2\,(B_2\,(T))^2}_{b_3} \Big]\, \rho^2 \,+\, \ldots \right\} . \end{aligned} \tag{9.95}$$

Dieser Ausdruck hat explizit die Struktur $N \,\cdot\, f\,(T,\, \rho)$ und ist damit ein einfaches Beispiel für die Extensivitätsaussage von Abschnitt 6.4. Man sieht an diesem Beispiel zugleich, daß die Voraussetzung *kurzreichweitiger* Zweiteilchenkräfte für dieses Resultat wesentlich war, denn für eine wie $1\,/\,r_{ij}$ abnehmende Wechselwirkung verhält sich auch die Funktion g_{ij} asymptotisch wie $1 / r_{ij}$, so daß bereits das Integral (9.89) und damit die gesamte Entwicklung keinen Sinn mehr besitzt.

Uns interessieren hier vor allem die aus (9.95) entstehenden Korrekturen zur Zustandsgl. (9.23) des Gases. Sie folgen aus der ersten Gl. (7.19), die wegen der Struktur von (9.95) hier als

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{N} \rho^2 \frac{\partial F}{\partial \rho} = p(T, \rho) \tag{9.96}$$

geschrieben werden kann:

$$p = \frac{1}{N} \rho^2 (-N k_B T) \left\{ -\frac{1}{\rho} + B_2 + 2(B_3 - 2 B_2^2) \rho + ... \right\}$$

Damit erhalten wir die *Zustandsgleichung des realen Gases* in Form der Entwicklung

$$p(T, \rho) = k_B T \rho \left\{ 1 - b_2(T) \rho - 2 b_3(T) \rho^2 + ... \right\} , \tag{9.97}$$

die aus historischen Gründen als „Virialentwicklung" bezeichnet wird; die Größen b_2, $2\,b_3$ usw. werden „Virialkoeffizienten" genannt.

Um eine grobe Vorstellung vom Temperaturverlauf zumindest der niedrigsten Korrekturen in (9.97) zu bekommen, berechnen wir das Clusterintegral (9.89),

$$b_2(T) = 2\pi \int\limits_0^\infty r^2\, dr \left[e^{-\frac{V_2(r)}{k_B T}} - 1 \right] ,$$

für eine grobe Schematisierung des in der ersten Skizze S. 119 dargestellten intermolekularen Potentials: bei $r = r_c$ sei eine unendlich steile Potentialwand („repulsive core"), bei $r > r_c$ eine rasch abnehmende Anziehung ($V_2 < 0$) vorhanden, die näherungsweise durch Entwicklung der Exponentialfunktion behandelt werden kann. Dann wird

$$b_2(T) \approx 2\pi \int\limits_0^{r_c} r^2\, dr\, (-1) + 2\pi \int\limits_{r_c}^\infty r^2\, dr \left[\frac{-V_2(r)}{k_B T} \right]$$

oder

$$b_2(T) \approx -b + \frac{a}{k_B T} \tag{9.98 a}$$

mit den Konstanten

$$a = 2\pi \int\limits_{r_c}^\infty [-V_2(r)]\, r^2\, dr , \qquad b = \frac{2\pi}{3} r_c^3 . \tag{9.98 b}$$

Damit wird (9.97) ohne b_3-Term zu der *schematischen Zustandsgleichung für geringe Dichten,*

$$p + a \rho^2 \approx k_B T \rho (1 + b \rho) , \tag{9.99}$$

welche die führenden Korrekturen zur idealen Gasgleichung grob qualitativ beschreibt.

Der wichtigste der bei großen Dichten zur Gl. (9.99) hinzutretenden Effekte läßt sich aus dem schematisierten Bild erraten: hier muß der Druck unendlich werden, wenn die Dichte so groß wird, daß die abstoßenden „cores“ der Moleküle sich zu berühren beginnen, d. h. nach (9.98 b), wenn

$$V \approx N \cdot b \quad \Rightarrow \quad \rho \approx \frac{1}{b} \quad \Rightarrow \quad \rho\, b \approx 1 \tag{9.100}$$

wird. In der Entwicklung (9.97) entsteht diese Divergenz dadurch, daß die b_3- und höheren Terme Beiträge des abstoßenden „core“ enthalten, die sich aus Dimensionsgründen wie

$$(b \cdot \rho)^2 \,, \qquad (b \cdot \rho)^3 \,, \qquad (b \cdot \rho)^4 \; ....$$

verhalten. Nehmen wir an, daß diese alle mit ungefähr demselben Koeffizienten 1 auftreten, so enthält die rechte Seite von (9.99) näherungsweise den Faktor

$$1 + b\,\rho + (b\,\rho)^2 + (b\,\rho)^3 + ... = \frac{1}{1 - b\,\rho} \tag{9.101}$$

und aus (9.99) entsteht die bekannte Form

$$(p + a\,\rho^2)\,(\frac{1}{\rho} - b) \approx k_B\,T \tag{9.102}$$

der Zustandsgleichung, die schon 1873 von *van der Waals* auf rein empirischer Grundlage für das Verhalten realer Gase angegeben wurde. Diese Form der Zustandsgleichung leistet insofern mehr als (9.99), als ihre Isothermen mit gewissen Einschränkungen bekanntlich sogar den *Phasenübergang zur Flüssigkeit* (Kondensation) zeigen und zu diskutieren gestatten, worauf wir hier nicht eingehen können. Eine derartige Zustandsgl. – d. h. eine Teilsummation der Clusterentwicklung in allen Ordnungen vom Typ (9.101) – über unser Plausibilitätsargument hinaus zu begründen, erfordert natürlich größere Anstregungen.

Für Untersuchungen dieser Art wird es u. a. notwendig, die *Struktur der Clusterentwicklung in allen Ordnungen* zu übersehen. Die dazu nötigen kombinatorischen Überlegungen sind gradlinige Verallgemeinerungen der zu den Gl. (9.91 / 92 / 93) führenden Argumente [sie werden erleichtert durch die Benutzung einer graphischen Darstellung der Clusterintegrale durch „verbundene Diagramme“, vgl. etwa [4], ch. 14!]. Wir geben sogleich die Ergebnisse an. Ergänzen wir (9.87) durch die Definition $B_1 = 1$, so besteht der allgemeine Term in der Entwicklung von (9.84) aus einem Produkt von n_1 „Einerclustern“ $B_1 \cdot V$ (d. h. unverbundenen Integrationen), n_2 „Zweierclustern“ $2!\,V\,B_2$, n_3 „Dreierclustern“ $3!\,V\,B_3$, usw., d. h. er ist von der Form

$$\prod_m \{V\,m!\; B_m\,(T)\}^{n_m} \,, \tag{9.103}$$

wobei die „*Partition*“ $\{n\}_N = \{n_1, n_2, n_3 \dots\}$ offenbar die Bedingung

$$\sum_m m \cdot n_m = N \tag{9.104}$$

erfüllen muß. Die Multiplizität $g = g\,(N,\, \{n\}_N)$, mit der das Produkt (9.103) in der Summe *aller* Terme auftritt, ist in Verallgemeinerung der zu Gl. (9.92) ausgeführten Abzählungen durch

$$g\,(N,\, \{n\}_N) \;=\; \frac{N\,!}{\prod\limits_m \{n_m! \,\cdot\, (m\,!)^{n_m}\}} \tag{9.105}$$

gegeben. Damit nimmt die kanonische Zustandssumme $Z_K^{cl.}$ für N Teilchen die Form

$$Z_K^{cl.}\,(T;\, V,\, N) \;=\; \left[\frac{z_{int}\,(T)}{\lambda^3\,(T)}\right]^N \cdot \sum_{\{n\}_N} \left\{\prod_m \frac{[V \,\cdot\, B_m\,(T)]^{n_m}}{n_m!}\right\} \tag{9.106}$$

an, wobei wir der Vollständigkeit halber die Zustandssumme $z_{int} = z_{el\,+\,nuc\,+\,rot}$ für die inneren Freiheitsgrade wieder eingeführt haben.

Die Summe ist über alle Partitionen $\{n\}_N$ zu erstrecken, die der Nebenbedingung (9.104) genügen. Von dieser Komplikation kann man sich befreien, indem man zur *großkanonischen Zustandssumme (3.59)* übergeht und dort

$$\left(e^{\frac{\mu}{k_B\,T}}\right)^N \;=\; \left[\left(e^{\frac{\mu}{k_B\,T}}\right)^m\right]^{n_m}$$

beachtet: die Summation $\sum\limits_N \sum\limits_{\{n\}_N}$ ist gleichwertig zur *uneingeschränkten Summation über alle* n_m von 0 bis ∞, d. h. man erhält

$$\begin{aligned}
Z_{G\,K}^{cl.}\,(T,\, \mu;\, V) \;&=\; \prod_m \left\{\sum_{n\,=\,0}^{\infty} \frac{1}{n\,!}\left[V\, B_m\,(T)\left(\frac{e^{\frac{\mu}{k_B\,T}} \,\cdot\, z_{int}\,(T)}{\lambda^3\,(T)}\right)^m\right]^n\right\} \\
&=\; \prod_m \exp\left[V\, B_m\,(T)\, \zeta\,(\mu,\, T)^m\right] \\
&=\; \exp\left\{V \,\cdot\, \sum_{m\,=\,1}^{\infty} B_m\,(T)\, \zeta\,(\mu,\, T)^m\right\}\,.
\end{aligned} \tag{9.107}$$

mit der Hilfsfunktion

$$\zeta\,(\mu,\, T) \;=\; z_{int}\,(T) \,\cdot\, \frac{e^{\mu\,/\,k_B\,T}}{\lambda^3\,(T)}\,. \tag{9.108}$$

Mit dieser „Exponentiation der Summe der verbundenen Cluster“ ist die Extensivität des großkanonischen Potentials (7.27) *in allen Ordnungen* manifest:

$$J\,(T,\, \mu;\, V) \;=\; -\left\{k_B\,T \,\cdot\, \sum_{m\,=\,1}^{\infty} B_m\,(T)\, \zeta^m\,(\mu,\, T)\right\} \,\cdot\, V\,. \tag{9.109}$$

Aus den nach (7.37) bzw. (7.31) folgenden Ausdrücken für Druck und mittlere Teilchenzahl,

$$p\,(T,\, \mu;\, V) \;=\; k_B\,T\, \sum_{m\,=\,1}^{\infty} B_m\,(T)\, [\zeta\,(\mu,\, T)]^m\,, \tag{9.110}$$

$$N(T, \mu; V) = V \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m\, B_m(T)\, [\zeta(\mu, T)]^m \tag{9.111}$$

kann man, falls erwünscht, μ zugunsten von N bzw. $N / V = \rho$ eliminieren, indem man

$$\zeta = \rho\,[c_0 + c_1\,\rho + c_2\,\rho^2 + \ldots .]$$

ansetzt und die Koeffizienten c_k aus (9.111) in der Form

$$\sum_{m=1}^{\infty} m\, B_m(T)\, \rho^{m-1}\,(c_0 + c_1\,\rho + \ldots .)^m = 1$$

durch Koeffizientenvergleich bestimmt. Man erhält

$$\zeta = \rho \left\{ 1 - [2\,B_2(T)] \cdot \rho - [3\,B_3 - 8\,B_2^2]\,\rho^2 - \ldots . \right\} . \tag{9.112}$$

Durch Einsetzen in (9.110) reproduziert man die in (9.97) bereits gefundenen niedrigsten Terme der Virialentwicklung.

10. Fock-Raum-Darstellung für identische Teilchen (Ergänzung zur Quantenmechanik)

Als Vorbereitung für die Diskussion der idealen Quantengase wollen wir zunächst eine zweckmäßige Neuformulierung der Quantenmechanik von Systemen identischer Teilchen kennenlernen, die sog. *Besetzungszahldarstellung* (oft auch „Zweite Quantisierung" genannt, eine irreführende, aber eingebürgerte Bezeichnung). Sie gestattet es

– die Symmetrieforderungen für identische Teilchen „automatisch" zu erfüllen und

– die Teilchenzahl N als dynamische Variable (d. h. selbstadjungierten Operator) in einem entsprechend erweiterten Hilbertraum zu behandeln.

10.1 Symmetrisierte und antisymmetrisierte Produktbasis. Die Identität der Teilchen hat in der Quantenmechanik bekanntlich die Konsequenz, daß

a) reine Zustände $|\Psi\rangle$ des Gesamtsystems nur in dem gegen alle Teilchenvertauschungen (Transpositionen) $T_{\alpha\beta}$ (α, β = Indizes der Teilchen bezüglich einer willkürlich vorgenommenen Durchnumerierung $\alpha = 1, 2, \ldots N$) symmetrischen Teilraum $\mathcal{H}_S^{(N)}$ oder in dem vollständig antisymmetrischen Teilraum $\mathcal{H}_A^{(N)}$ des Produkthilbertraumes

$$\mathcal{H}^{(N)} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \ldots . \otimes \mathcal{H}_N \tag{10.1}$$

liegen können;

b) das Gesamtsystem nur solche Observable besitzen kann, die in den Variablen aller N Teilchen symmetrisch aufgebaut sind. Unter ihnen sind die sog. additiven Ein- und Zweiteilchenoperatoren von der Form

$$F^{(N)} = \sum_{\alpha=1}^{N} f(\alpha) \qquad \text{mit} \quad f^\dagger = f \; , \tag{10.2}$$

$$G^{(N)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} (1 - \delta_{\alpha\beta})\, g(\alpha, \beta) \qquad \begin{array}{l} \text{mit} \quad g^\dagger = g \\ \text{und} \quad g(\beta, \alpha) = g(\alpha, \beta) \end{array} \tag{10.3}$$

die wichtigsten, wobei $f(\alpha)$ nur auf den Hilbertraum $\mathcal{H}_\alpha$ des Teilchens Nr. α, $g(\alpha, \beta) = g(\beta, \alpha)$ nur auf den Zweiteilchenraum $\mathcal{H}_\alpha \otimes \mathcal{H}_\beta$ wirkt. Insbesondere wird der Hamiltonoperator in der Regel den Aufbau

$$H^{(N)} = \sum_{\alpha=1}^{N} \Big[\underbrace{\frac{\vec{p}(\alpha)^2}{2m} + v_1(\alpha)}_{=h(\alpha)} \Big] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} (1 - \delta_{\alpha\beta})\, v_2(\alpha, \beta) \tag{10.4}$$

mit einem Einteilchenpotential v_1 und einer Zweiteilchenwechselwirkung v_2 besitzen.

Für *identische Bosonen*, d. h. Teilchen mit ganzzahligem Spin $s = 0, 1, 2, \ldots$, zeigt bekanntlich die Erfahrung, daß die erste Alternative von *a)* zutrifft, d. h. reine Zustände gegen alle Teilchenvertauschungen symmetrisch sind:

$$T_{\alpha\beta}\,|\Psi\rangle = +\,|\Psi\rangle \qquad \forall \quad (\alpha, \beta) \qquad \text{(Bosonen)} \; . \tag{10.5}$$

Bedingung (10.5) läßt sich dadurch erfüllen, daß man sich zuerst einen *vollständigen, orthonormierten Satz von Einteilchenzuständen* $|\varphi_k\rangle$ $(k = 0, 1, 2, \ldots)$ verschafft, der in jedem Einteilchenraum $\mathcal{H}_\alpha$ gemäß

$$\sum_{k=0}^{\infty} |\varphi_k(\alpha)\rangle\langle\varphi_k(\alpha)| = 1\!\!1_\alpha \qquad (\alpha = 1 \ldots. N) \tag{10.6}$$

eine Basis bildet. Die *symmetrisierten Produktzustände*

$$|\Phi_{i_1 i_2 \ldots i_N}\rangle = C_B \sum_{P \,\varepsilon\, S_N} P \Big\{ |\varphi_{i_1}(1)\rangle \otimes |\varphi_{i_2}(2)\rangle \otimes \ldots. \otimes |\varphi_{i_N}(N)\rangle \Big\} \; , \tag{10.7}$$

in denen P alle $N!$ möglichen Permutationen der Teilchenindizes $(1, 2, \ldots. N)$ durchläuft, bilden bei geeigneter Wahl der Normierungsfaktoren C_B dann eine Orthonormalbasis im vollständig symmetrischen Teilraum $\mathcal{H}_S^{(N)}$; alle möglichen Zustände des N-Bosonen-Systems können durch Entwicklung nach einer solchen Basis dargestellt werden. Für $N = 2$ z. B. hat man

$$|\Phi_{i_1 i_2}\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \Big[|\varphi_{i_1}(1)\rangle \otimes |\varphi_{i_2}(2)\rangle + |\varphi_{i_1}(2)\rangle \otimes |\varphi_{i_2}(1)\rangle \Big] & \text{(10.8 a)} \\ \qquad \text{für } i_1 \neq i_2 \; , & \\ |\varphi_{i_1}(1)\rangle \otimes |\varphi_{i_1}(2)\rangle \qquad \text{für } i_1 = i_2 \; . & \text{(10.8 b)} \end{cases}$$

Die $|\varphi_k\rangle$ wird man zweckmäßig als gemeinsame Eigenzustände eines Maximalsatzes vertauschbarer selbstadjungierter Einteilchenoperatoren f der in (10.2) auftretenden Art wählen. Praktisch wird durchweg einer von ihnen als Einteilchen-Hamiltonoperator h wie in (10.4) gewählt, d. h.

$$h\,|\varphi_k\rangle = \varepsilon_k\,|\varphi_k\rangle \qquad (k = 0,\,1,\,2,\,....) \tag{10.9 a}$$

$$\text{mit} \qquad \varepsilon_0 < \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 ....\,, \tag{10.9 b}$$

so daß $|\varphi_0\rangle$ der energetisch tiefste Einteilchenzustand ist.

Für *identische Fermionen*, d. h. Teilchen mit halbzahligem Spin $s = \frac{1}{2},\, \frac{1}{3},\, \frac{5}{2} \ldots$, trifft dagegen die zweite Alternative von *a)* zu, d. h. reine Zustände sind antisymmetrisch gegen Teilchenvertauschungen (*Pauli-Prinzip*):

$$T_{\alpha\beta}\,|\Psi\rangle = -\,|\Psi\rangle \qquad \forall\ (\alpha,\,\beta) \qquad (\text{Fermionen})\,. \tag{10.10}$$

Diese Bedingung erfüllt man dadurch, daß man die interessierenden Zustände als Linearkombination der *antisymmetrisierten Produktzustände*

$$|\Phi_{k_1\,k_2\,\ldots\,k_N}\rangle = C_F \sum_{P\,\varepsilon\,S_N} (-)^P\, P\Big\{|\varphi_{k_1}(1)\rangle \otimes .... \otimes |\varphi_{k_N}(N)\rangle\Big\} \tag{10.11}$$

darstellt, die bei geeigneter Festsetzung von C_F eine Orthonormalbasis im vollständig antisymmetrischen Teilraum $\mathcal{H}_A^{(N)}$ bilden. Dabei bezeichnet $(-)^P$ die „Parität" der Permutation P, d. h.

$$(-)^P = \left\{\begin{matrix} +1 \\ -1 \end{matrix}\right\}, \ \text{wenn } P \text{ aus einer} \left\{\begin{matrix} \text{geraden} \\ \text{ungeraden} \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Anzahl von Transpositionen besteht}\,. \tag{10.12}$$

Da (10.11) formal identisch ist mit der Definition einer Determinante – mit Zuständen $|\varphi_k\rangle$ statt Zahlen als Elementen –, kann es auch in Form der „*Slaterdeterminante*"

$$|\Phi_{k_1\,k_2\,....\,k_N}\rangle = C_F \cdot \begin{vmatrix} |\varphi_{k_1}(1)\rangle\,|\varphi_{k_1}(2)\rangle\,.....\,|\varphi_{k_1}(N)\rangle \\ |\varphi_{k_2}(1)\rangle\,|\varphi_{k_2}(2)\rangle\,.....\,|\varphi_{k_2}(N)\rangle \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ |\varphi_{k_N}(1)\rangle\,|\varphi_{k_N}(2)\rangle\,.....\,|\varphi_{k_N}(N)\rangle \end{vmatrix} \tag{10.13}$$

geschrieben werden. Diese Form zeigt besonders klar, daß im *Fermionenfall nicht zwei oder mehr Teilchen denselben Einteilchenzustand* besetzen können, denn für $k_i = k_j$ werden zwei Zeilen der Determinante (10.13) identisch, so daß sie identisch verschwindet, d. h. den Nullvektor darstellt. Im Falle $N = 2$ ist also

$$|\Phi_{k_1\,k_2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[|\varphi_{k_1}(1)\rangle \otimes |\varphi_{k_2}(2)\rangle - |\varphi_{k_1}(2)\rangle \otimes |\varphi_{k_2}(1)\rangle\Big] \tag{10.14}$$

das Gegenstück zu (10.8); der Fall (10.8 b) ist unmöglich, d. h. führt auf den Nullvektor.

In beiden Fällen wesentlich ist nun die Beobachtung, daß es zur eindeutigen Charakterisierung sowohl eines Bosonzustandes (10.7) als auch eines Fermionzustandes (10.11) – und zwar eben wegen dessen in allen N Teilchen vollkommen symmetrischem bzw. antisymmetrischem Aufbau – offenbar genügt, für jeden Zustand $|\varphi_k\rangle$ der gewählten Einteilchenbasis die Zahl n_k der Teilchen, die sich darin befinden (*Besetzungszahl*), anzugeben und sich damit auf die willkürlich gewählte Numerierung der Teilchen überhaupt nicht mehr zu beziehen. Dabei können die Besetzungszahlen n_k offenbar die Werte

$$n_k \;=\; 0,\, 1,\, 2,\, 3,\, ... \qquad \text{(Bosonen)} \tag{10.15}$$

$$n_k \;\text{nur}\; = 0 \;\text{oder}\; = 1 \quad \text{(Fermionen)} \tag{10.16}$$

annehmen. Damit schreiben sich sowohl (10.7) als auch (10.11) einheitlich in der Form

$$|\{n\}|\rangle \;=\; |n_0,\, n_1,\, n_2,\, ...\, n_k\, ...\rangle \tag{10.17}$$

(„Besetzungszahldarstellung"), wobei die Nebenbedingung

$$\sum_{k=0}^{\infty} n_k \;=\; N \tag{10.18}$$

bewirkt, daß stets nur eine endliche Anzahl von n_k's von Null verschieden sein kann. (Man kann sich dann in (10.17) darauf beschränken, nur diese nichtverschwindenden n_k anzugeben).

Die Normierungsfaktoren C_B bzw. C_F sind in dieser Schreibweise leicht anzugeben: von den $(N!)^2$ Termen, die bei der Bildung des Normquadrats sowohl von (10.7) als auch von (10.11) entstehen, sind infolge der Orthonormierung der Einteilchenzustände im Bosonenfalle (10.7) genau $N!\, n_0!\, n_1!\, ...\, n_k!\, ...$ Terme gleich 1, die übrigen Null. Also

$$C_B \;=\; C_B\,(\{n\}) \;=\; [N!\; n_0!\; n_1!\; ...\; n_k!\; ...]^{-\frac{1}{2}}\;. \tag{10.19}$$

Wegen (10.18) hat das Produkt nur endlich viele von $0! \;=\; 1$ verschiedene Faktoren. – Im Fermionenfall (10.11) dagegen tragen nur $N!$ von jenen Termen bei, nämlich die, bei denen im rechten und linken Faktor des Skalarprodukts dieselbe Permutation P steht, und diese haben alle das Vorzeichen $|(-)^P|^2 \;=\; 1$. Also

$$C_F \;=\; C_F\,(\{n\}) \;=\; (N!)^{-\frac{1}{2}}\;. \tag{10.20}$$

Zur Illustration vgl. die Normierungsfaktoren in (10.8) und (10.14)! Mit dieser Wahl sind die Zustände (10.17) in beiden Fällen eine Orthonormalbasis, d. h. es gilt

$$\langle\, n_0^{'}\; n_1^{'}\; ...\; n_k^{'}\; ...\; |\, n_0\, n_1\, ...\; n_k\; ...\rangle \;=\; \delta_{n_0^{'} n_0}\, \delta_{n_1^{'} n_1}\; ...\; \delta_{n_k^{'} n_k}\; ... \tag{10.21}$$

und

$$\sum_{\{n\}\,\mathrm{mit}\,\sum n_k = N} |n_0\, n_1\, \ldots\, n_k\, \ldots\rangle\langle n_0\, n_1\, \ldots\, n_k\, \ldots| \;=\; 1\!\!1 \quad \begin{array}{l}\text{in}\quad \mathcal{H}_S^{(N)}\\ \text{bzw.}\ \mathcal{H}_A^{(N)}\end{array} \;. \tag{10.22}$$

Man kann nun auch die Beschränkung auf eine bestimmte Gesamtteilchenzahl N fallen lassen und einen erweiterten Hilbertraum $\mathcal{H}_S$ bzw. $\mathcal{H}_A$ betrachten, indem man zu $\mathcal{H}_{S,A}^{(1)}$, $\mathcal{H}_{S,A}^{(2)}$, ... $\mathcal{H}_{S,A}^{(N)}$ ... noch den eindimensionalen Hilbertraum zur Teilchenzahl Null

$$\mathcal{H}^{(0)} \;=\; \{|0\rangle \mid \langle 0\,|\,0\rangle \;=\; 1,\;\; N \;=\; 0\} \tag{10.23}$$

hinzunimmt, der nur aus dem *physikalischen Vakuumzustand* $|0\rangle$ besteht (nicht zu verwechseln mit dem Nullvektor 0), und alle diese Räume orthogonal aufeinandersetzt: die direkten Summen

$$\mathcal{H}_S \;=\; \mathcal{H}^{(0)} \otimes \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}_S^{(2)} \otimes \ldots. \otimes \mathcal{H}_S^{(N)} \ldots. \tag{10.24}$$

$$\mathcal{H}_A \;=\; \mathcal{H}^{(0)} \otimes \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}_A^{(2)} \otimes \ldots. \otimes \mathcal{H}_A^{(N)} \ldots. \tag{10.25}$$

mit der Festlegung, daß das Skalarprodukt zweier Zustände aus *verschiedenen* Unterräumen verschwinden soll, heißen die *Fock-Räume des Bosonen- bzw. des Fermionensystems.* In diesen Fock-Räumen gilt nun

$$\sum_{\{n\}} |\{n\}\rangle\langle\{n\}| \;=\; 1\!\!1_S \quad \text{bzw.} \quad 1\!\!1_A \tag{10.26}$$

bei Bosonen ohne jede Einschränkung der Besetzungszahlenkonfiguration $\{n\}$, bei Fermionen lediglich noch mit der Einschränkung (10.16), d. h. es bedeutet

$$\sum_{\{n\}} \ldots. \;=\; \begin{cases} \sum\limits_{n_0=0}^{\infty}\;\sum\limits_{n_1=0}^{\infty}\;\sum\limits_{n_2=0}^{\infty}\;\ldots.\;\sum\limits_{n_k=0}^{\infty}\;\ldots.\ \text{in}\ \mathcal{H}_S\;, & (10.27)\\[2ex] \sum\limits_{n_0=0}^{1}\;\sum\limits_{n_1=0}^{1}\;\sum\limits_{n_2=0}^{1}\;\ldots.\;\sum\limits_{n_k=0}^{1}\;\ldots.\ \text{in}\ \mathcal{H}_A\;. & (10.28)\end{cases}$$

10.2 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. – Wir betrachten nun zunächst den *Bosonenfall* und definieren dafür Operatoren $b_k^\dagger$ ($k \;=\; 0,\, 1,\, 2,\, \ldots$) auf dem Fock-Raum $\mathcal{H}_S$, die linear sind und die $|\{n\}\rangle$-Basis des Teilraums $\mathcal{H}_S^{(N)}$ auf diejenige von $\mathcal{H}_S^{(N+1)}$ abbilden gemäß

$$b_k^\dagger\,|n_0\;n_1\;\ldots.\;n_k\;\ldots.\rangle \;=\; \sqrt{n_k\,+\,1}\,\cdot\,|\,n_0\;n_1\;\ldots.\;n_k\,+\,1\;\ldots.\rangle\;. \tag{10.29}$$

Sie wirken offenbar als *„Erzeugungsoperatoren“ für ein Teilchen im Einteilchenzustand* $|\varphi_k\rangle$. Insbesondere gilt nach dieser Definition für den Vakuumzustand:

$$b_k^\dagger\,|\,0\rangle \;=\; |\,0,\,0,\;\ldots.\,n_k \;=\; 1,\,0,\,0\;\ldots.\rangle \;=\; |\varphi_k\rangle\;. \tag{10.30}$$

Für die dazu adjungierten Operatoren b_k finden wir mit (10.26)

$$\begin{aligned}
b_k \,|\, n_0\; n_1 \ldots\ldots n_k \ldots\ldots\rangle &= \sum_{\{n'\}} |\{n'\}\rangle\langle\{n'\} \,|\, b_k \,|\, n_0\; n_1 \ldots\ldots n_k \ldots\ldots\rangle \\
&= \sum_{\{n'\}} |\,\{n'\}\rangle \Big[\langle\, n_0\; n_1 \ldots\ldots n_k \ldots\ldots \,|\, b_k^\dagger \,|\, n_0'\; n_1' \ldots\ldots n_k' \ldots\ldots\rangle\Big]^* \\
&= \sum_{\{n'\}} |\, n_0'\; n_1' \ldots\ldots n_k' \ldots\ldots\rangle \cdot \Big[\delta_{n_0'\, n_0}\; \delta_{n_1'\, n_1} \ldots\ldots \Big(\delta_{n_k',\, n_k - 1} \sqrt{n_k' + 1}\Big) \ldots\ldots \Big] \;,
\end{aligned}$$

also

$$b_k \,|\, n_0\; n_1 \ldots\ldots n_k \ldots\ldots\,\rangle \;=\; \sqrt{n_k}\,|\, n_0\; n_1 \ldots\ldots n_k \;-\; 1 \ldots\ldots\,\rangle \;. \tag{10.31}$$

Diese wirken also jeweils als „*Vernichtungsoperatoren*“ für ein Teilchen im Einteilchenzustand $|\varphi_k\rangle$. Insbesondere gilt

$$b_k \,|\, 0\rangle \;=\; 0 \qquad\qquad \text{für alle } k \;, \tag{10.32}$$

was man als abstrakte Definition des Vakuumzustandes auffassen kann. – Wir betrachten nun die aus (10.31) und (10.29) folgende Beziehung

$$b_k^\dagger\, b_k \,|\, n_0\; n_1 \ldots\ldots n_k \ldots\ldots\,\rangle \;=\; n_k \,\cdot\, |\, n_0\; n_1 \ldots\ldots n_k \ldots\ldots\,\rangle \;. \tag{10.33}$$

Sie zeigt, daß der selbstadjungierte Operator

$$\hat{n}_k \;=\; b_k^\dagger\, b_k \;=\; \hat{n}_k^\dagger \tag{10.34}$$

als *Operator der Besetzungszahl des Einteilchenzustandes* $|\varphi_k\rangle$ anzusprechen ist; seine Eigenwerte sind $n_k \;=\; 0,\, 1,\, 2 \ldots\ldots$ Unsere Basiszustände $|\{n\}\rangle$ bilden das gemeinsame Eigenvektorensystem aller dieser – nach (10.33) offensichtlich vertauschbaren – Operatoren. Daraus folgt, daß

$$\hat{N}_B \;=\; \sum_{k\,=\,0}^{\infty} \hat{n}_k \;=\; \sum_{k\,=\,0}^{\infty} b_k^\dagger\, b_k \;=\; \hat{N}_B^\dagger \tag{10.35}$$

der *Operator der Gesamtteilchenzahl* des Bosonensystems ist; seine Eigenwerte [2] sind $N \;=\; 0,\, 1,\, 2 \ldots$, die zugehörigen Eigenräume sind gerade die Teilräume $\mathcal{H}_S^{(N)}$. – Damit ist nun, wie bei der Einführung des großkanonischen Ensembles schon angekündigt, die *Teilchenzahl tatsächlich zu einer dynamischen Variablen* mit zugehörigem selbstadjungierten Operator (10.35) im Fock-Raum erhoben. Durch Vergleich von (10.33) mit

$$b_k\, b_k^\dagger \,|\, n_0\; n_1 \;\ldots\ldots n_k \ldots\ldots\,\rangle \;=\; (n_k \;+\; 1)\,|\, n_0\; n_1 \;\ldots\ldots n_k \ldots\ldots\,\rangle \tag{10.36}$$

folgt, da unsere Basisvektoren ein vollständiges System bilden, die Vertauschungsrelation $b_k\, b_k^\dagger \;-\; b_k^\dagger\, b_k \;=\; \mathbb{1}$. Für zwei Operatoren – gleich ob vom $b^\dagger$- oder vom b-Typ – zu *verschiedenen* Einteilchenzuständen $l \;\neq\; k$ ist dagegen nach (10.29 / 10.31) die Reihenfolge der Anwendung

[2] Daß diese Eigenwerte in Kap. 3, Gl. (3.53) – im Zusammenhang mit dem großkanonischen Ensemble – mit n bezeichnet wurden, sollte keine Verwirrung stiften.

gleichgültig, d. h. sie kommutieren. Damit haben wir die grundlegenden *Boson-Vertauschungsrelationen*

$$[b_k\ ,\ b_l^\dagger] \,=\, \delta_{k\,l}\,\cdot\,\mathbb{1}\ , \tag{10.37 a}$$

$$[b_k\ ,\ b_l] \,=\, [b_k^\dagger,\, b_l^\dagger] \,=\, 0\ , \tag{10.37 b}$$

die eine abstrakte Fassung der Symmetrieforderung für Bosonensysteme darstellen.

Mit Hilfe der $b_k^\dagger$-Operatoren können wir nun die Basis (10.17) in neuer Weise konstruieren: aus dem Vakuumzustand $|0\rangle$ erhalten wir zunächst nach (10.30) durch Anwendung der $b_k^\dagger$ die Basis $\{|\varphi_k\rangle\}$ im Einteilchenraum, sodann durch Anwendung zweier $b^\dagger$-Operatoren, wobei wir die *Konvention* $k \,\leq\, l$ einhalten wollen, die Zweiteilchenzustände

$$\begin{aligned} b_l^\dagger\, b_k^\dagger\,|0\rangle \,&=\, b_l^\dagger\,|\,0,\,0,\,....\,n_k \,=\, 1,\,0,\,0,\,....\,\rangle \\ &= \begin{cases} |\,0,\,0,\,....\,n_k \,=\, 1,\,....\,n_l \,=\, 1,\,....\rangle & (k \,<\, l) \\ \sqrt{2}\,\cdot\,|\,0,\,0\,....\,n_k \,=\, 2,\,0,\,0,\,....\,\rangle & (k \,=\, l) \end{cases} \\ &= \sqrt{1\,+\,\delta_{k\,l}}\,\cdot\,|\,\Phi_{k\,l}\rangle \qquad (=\, b_l^\dagger\, b_k^\dagger\,|0\rangle\,) \end{aligned} \tag{10.38}$$

von Gl. (10.8), und schließlich allgemein die N-Teilchen-Zustände

$$\begin{aligned} &....\,(b_k^\dagger)^{n_k}\,....\,(b_1^\dagger)^{n_1}\,(b_0^\dagger)^{n_0}\,|0\rangle\Big|_{\sum\, n_i\,=\,N} \\ &=\, [n_0\,!\ n_1\,!\ ....\,n_k\,!\,....]^{\frac{1}{2}}\,\cdot\,|\,n_0\ n_1\ ....\,n_k\,....\,\rangle\Big|_{\sum n_i\,=\,N}\ , \end{aligned} \tag{10.39}$$

ebenfalls mit der *Konvention, daß die nacheinander wirkenden Erzeugungsoperatoren stets in der Reihenfolge aufsteigender Einteilchen-Basisindizes k* anzuwenden sind. Wegen der zweiten Gl. (10.37 b) sind nämlich die insgesamt $\frac{N\,!}{n_0\,!\,n_1\,!\ldots n_k\,!\ldots}$ Zustände mit demselben $b^\dagger$-Operatoren, aber in allen möglichen Reihenfolgen neben der konventionellen, offenbar identisch mit (10.39); dies ist gerade die geforderte Symmetrie gegen Vertauschung der Einteilchenquantenzahlen für Bosonenzustände. Betrachtet man deshalb bei gegebenem N *alle* Zustände der Form

$$b_{k_N}^\dagger\ b_{k_{N-1}}^\dagger\,....\,b_{k_2}^\dagger\ b_{k_1}^\dagger\,|0\rangle \tag{10.40}$$

ohne die Konvention $k_1 \,\leq\, k_2 \,\leq\, ...\,\leq\, k_N$, so bilden diese ein „übervollständiges" System, da jeder Zustand mehrfach vorkommt. Dementsprechend haben ihre Skalarprodukte [3)]

$$\langle 0\,|\,b_{l_1}\ b_{l_2}\ ....\,b_{l_N}\,|\,b_{k_N}^\dagger\ ....\,b_{k_2}^\dagger\ b_{k_1}^\dagger\,|0\rangle$$

[3)] Man berechnet z. B. für $N \,=\, 2$ nach (10.37)

$$\langle b_n^\dagger\ b_m^\dagger\ 0\,|\,b_l^\dagger\ b_k^\dagger\ 0\rangle \,=\, \langle 0\,|\,b_m\ b_n\ b_l^\dagger\ b_k^\dagger\,|\,0\rangle$$

$$= \sum_{P \,\epsilon\, S_N} \delta_{k_1, l_{P(1)}} \, \delta_{k_2, l_{P(2)}} \, \ldots.. \, \delta_{k_N, l_{P(N)}} \; , \tag{10.41 b}$$

wo P wieder alle $N\,!$ Permutationen von $(1,\, 2 \ldots.\, N)$ durchläuft, nicht die Form einer gewöhnlichen Orthonormierungsrelation. Schränkt man dies aber durch die Konventionen $k_1 \leq k_2 \leq \ldots. \leq k_N$, $l_1 \leq l_2 \leq \ldots. \leq l_N$ ein und faßt Gruppen gleicher k_i und l_i zu Potenzen wie in (10.39) zusammen, so stimmt das Resultat mit dem für die Skalarprodukte von Zuständen (10.39),

$$\Big\{ (n_0\,!\; n_1\,! \;\ldots.\; n_k\,!) \cdot \delta_{n_0'\, n_0} \, \delta_{n_1'\, n_1} \ldots. \delta_{n_k'\, n_k} \Big\}_{\sum n_i = N} \; , \tag{10.42}$$

überein. –

Wir wenden uns dem *Fermionenfall* zu und definieren zunächst wieder *Erzeugungsoperatoren* $a_k^\dagger$ analog zu (10.29). Die Definition muß diesmal so gewählt werden, daß durch Nacheinanderanwendung mehrerer $a^\dagger$-Operatoren auf den Vakuumzustand Zustände entstehen, die gegen Austausch je zweier Einteilchen-Quantenzahlsätze k, l antisymmetrisch sind. Dies erreicht man durch die Definition

$$a_k^\dagger \, | \, n_0 \; n_1 \; \ldots. \, n_k \ldots. \rangle \; = \; \eta_k \, \sqrt{n_k + 1} \, | \, n_0 \; n_1 \; \ldots. \, n_k + 1 \ldots. \rangle \tag{10.43}$$

mit den Phasenfaktoren

$$\eta_k \; = \; (-1)^{\left(\sum\limits_{i=0}^{k-1} n_i \right)} \; . \tag{10.44}$$

Wie im Bosonfall zeigt man sofort, daß die Adjungierten a_k dann Vernichtungsoperatoren sind im Sinne von

$$a_k \, | \, n_0 \; n_1 \; \ldots. \, n_k \ldots. \rangle \; = \; \eta_k \, \sqrt{n_k} \, | \, n_0 \; n_1 \; \ldots. \, n_k - 1 \ldots. \rangle \; . \tag{10.45}$$

Insbesondere gilt wieder die Vakuumseigenschaft

$$a_k \, | \, 0 \rangle \; = \; 0 \qquad\qquad \text{für alle} \;\; k \; . \tag{10.46}$$

Wegen $\eta_k^2 = 1$ sind wiederum die Operatoren

$$\hat{n}_k \; = \; a_k^\dagger \; a_k \; = \; \hat{n}_k^\dagger \tag{10.47}$$

Besetzungszahloperatoren für die Einteilchenzustände k im Sinne der Eigenwertgleichungen

$$\hat{n}_k \, | \, n_0 \; n_1 \; \ldots. \, n_k \ldots. \rangle \; = \; n_k \cdot | \, n_0 \; n_1 \; \ldots. \, n_k \ldots. \rangle \; . \tag{10.48}$$

$$\begin{aligned} &= \; \langle 0 \, | \, b_m \, (\delta_{n\,l} \cdot \mathbb{1} + b_l^\dagger \, b_n) \, b_k^\dagger \, | 0 \rangle \\ &= \; \delta_{n\,l} \, \langle 0 \, | \, b_m \, b_k^\dagger \, | 0 \rangle + \langle 0 \, | \, b_m \, b_l^\dagger \, (\delta_{n\,k} \cdot \mathbb{1} + b_k^\dagger \, \overbrace{b_n) \, | 0 \rangle}^{=0} \\ &= \; \delta_{m\,k} \, \delta_{n\,l} \cdot \delta_{m\,l} \, \delta_{n\,k} \; , \qquad\qquad \text{usw.} \end{aligned} \tag{10.41 a}$$

[Wegen der im Fermionfall geltenden Einschränkung (10.16) der Besetzungszahlen, die man auch als

$$n_k^2 = n_k \qquad \text{oder} \qquad n_k\,(1 - n_k) = \qquad \forall\, k \qquad \text{(Fermionen)} \tag{10.49}$$

schreiben kann, besitzen sie hier überdies die Eigenschaft

$$\hat{n}_k^2 = \hat{n}_k \qquad \forall\, k \qquad \text{(Fermionen)} \tag{10.50}$$

und sind daher *Projektoren* – nämlich jeweils auf den Unterraum aller derjenigen Zustände in $\mathcal{H}_A$, in denen der Einteilchenzustand $|\varphi_k\rangle$ besetzt ist.] Ihre Summe

$$\hat{N}_F = \sum_k \hat{n}_k = \sum_k a_k^\dagger\, a_k = \hat{N}_F^\dagger \tag{10.51}$$

ist wieder der *Operator der Gesamtteilchenzahl* im Sinne von

$$\hat{N}_F\,|\,n_0\;n_1\;....\,n_k\,....\,\rangle = \underbrace{\Big(\sum_i n_i\Big)}_{=\,N} \cdot |\,n_0\;n_1\;....\,n_k\,....\,\rangle\ . \tag{10.52}$$

Vergleicht man aber nun (o. B. d. A. mit $k < l$)

$$a_l^\dagger\; a_k^\dagger\,|\,n_0\;n_1\;....\,n_k\,....\,n_l\,....\,\rangle = a_l^\dagger\,(\eta_k\,\sqrt{1 + n_k}\,|\,n_0\;n_1\;....\,n_k + 1\,....\,n_l\,....\,\rangle)$$

mit

$$a_k^\dagger\; a_l^\dagger\,|\,n_0\;n_1\;....\,n_k\,....\,n_l\,....\,\rangle = a_k^\dagger\,(\eta_l\,\sqrt{1 + n_l}\,|\,n_0\;n_1\;....\,n_k\,....\,n_l + 1\,....\,\rangle)\ ,$$

so erhält der erstere Ausdruck gegenüber dem letzteren ein zusätzliches Minuszeichen, weil dort die Anwendung von $a_l^\dagger$ nach (10.43) einen Phasenfaktor $\eta_l^{'}$ ergibt, in dessen Exponenten nach (10.44) der um 1 erhöhte Summand $n_k + 1$ statt n_k eingeht, also $n_l^{'} = -\,\eta_l$ und daher allgemein

$$a_l^\dagger\; a_k^\dagger\,|\{n\}\rangle = -\,a_k^\dagger\; a_l^\dagger\,|\{n\}\rangle \qquad (k \neq l)\ . \tag{10.53}$$

Die obige Definition führt also in der Tat zu der gewünschten *Antisymmetrie der Zustände in den Quantenzahlsätzen je zweier Teilchen.* Für $k = l$ bleibt (10.53) trivialerweise richtig, weil ein Zustand mit $n_k + 2 \geq 2$ der Nullvektor ist, d. h. es gilt

$$a_k^\dagger\; a_l^\dagger + a_l^\dagger\; a_k^\dagger = 0 \tag{10.54 a}$$

und speziell

$$(a_k^\dagger)^2 = 0 \qquad \forall\, k\ . \tag{10.54 b}$$

Dieselbe Überlegung gilt auch für $a_k\; a_l^\dagger$ und $a_l^\dagger\; a_k$ mit $k \neq l$. Um hier den Fall $k = l$ zu erfassen, beachten wir, daß in (10.43) für $n_k = 1$ rechter Hand der Nullvektor steht, so daß auch die Gleichung

$$a_k^\dagger\,|\,n_0\;n_1\;....\,n_k\,....\,\rangle = \eta_k\,\sqrt{1 - n_k}\,\cdot\,|\,n_0\;n_1\;....\,n_k + 1\,....\,\rangle \tag{10.55}$$

richtig ist. Wegen (10.16) bzw. (10.49) ist nun

$$(\eta_k)^2 \sqrt{n_k + 1}\sqrt{1 - n_k} = \sqrt{(1 - n_k)^2 + 2\,n_k\,(1 - n_k)} = (1 - n_k) \;,$$

und der Vergleich von

$$a_k\, a_k^\dagger \,|\, n_0\; n_1\; ....\, n_k\, ...\rangle = (1 - n_k) \cdot |\, n_0\; n_1\; ....\, n_k\, ...\rangle \tag{10.56}$$

mit Gl. (10.48) ergibt

$$a_k\, a_k^\dagger + a_k^\dagger\, a_k = 1\!\!1 \;. \tag{10.57}$$

Die Antisymmetrieforderung für Fermionen führt also zu algebraischen Eigenschaften der $a^\dagger$- und a-Operatoren, die sich in *Antikommutatoren* wie (10.54 / 10.57) statt in Kommutatoren ausdrücken. Mit der Schreibweise

$$\{A,\, B\} = A\,B + B\,A \tag{10.58}$$

für Antikommutatoren können wir die Resultate zusammenfassen in den *Fermion-Antivertauschungsrelationen*

$$\{a_k,\, a_l^\dagger\} = \delta_{k\,l} \cdot 1\!\!1 \;, \tag{10.59 a}$$

$$\{a_k,\, a_l\} = \{a_k^\dagger,\, a_l^\dagger\} = 0 \;, \tag{10.59 b}$$

die eine abstrakte Fassung des Pauliprinzips darstellen.

Der Aufbau des Zustandsraumes kann nun analog zum Bosonenfall vonstatten gehen und führt zu *N-Fermionen-Zuständen*

$$a_{k_N}^\dagger\; a_{k_{N-1}}^\dagger\; ....\; a_{k_2}^\dagger\; a_{k_1}^\dagger\, |0\rangle \;, \tag{10.60}$$

deren Übervollständigkeit wieder durch die Konvention beseitigt werden kann, sich etwa auf die Anordnungen

$$k_1 < k_2 < .... < k_N \tag{10.61}$$

zu beschränken; in diesem Falle ist dann (10.60), da die Faktoren $(n_i\,!)^{1/2}$ von (10.39) hier alle 1 sind, identisch mit dem normierten Zustand

$$|\, n_{k_1} = n_{k_2} = ... = n_{k_N} = 1, \qquad \text{übrige } n_i = 0\rangle \;, \tag{10.62}$$

d. h. mit der normierten Slaterdeterminante (10.13 / 10.20).

10.3 Observable in Besetzungszahldarstellung. – Es stellt sich uns nun die Aufgabe, die additiven Observablen wie (10.2 / 10.3) durch die Operatoren $b^\dagger$, b bzw. $a^\dagger$, a auszudrücken.

Wir beginnen mit dem *Einteilchenoperator* (10.2). Stellt man zunächst mittels (10.6) jeweils $f\,(\alpha)$ in der Basis der $|\varphi_k\,(\alpha)\rangle$ dar und beachtet, daß das Einteilchen-Matrixelement

$$\langle\varphi_k\,(\alpha)\,|\,f\,(\alpha)\,|\,\varphi_l\,(\alpha)\rangle = \langle\varphi_k\,|\,f\,|\,\varphi_l\rangle = f_{k\,l} \tag{10.63}$$

in allen Einteilchenräumen $\mathcal{H}_\alpha$ dasselbe ist, so hat man

$$F^{(N)} = \sum_{k,l} \langle \varphi_k \,|\, f \,|\, \varphi_l \rangle \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^{N} |\, \varphi_k(\alpha) \rangle \langle \varphi_l(\alpha) \,| \right] \tag{10.64}$$

Wir studieren nun die Wirkung der in eckigen Klammern stehenden Operation zunächst auf den allgemeinen Basiszustand (10.7) für *Bosonen.* Sind – bei der vereinbarten willkürlichen Durchnumerierung – $\beta_1, \beta_2 \ldots\ldots \beta_{n_l}$ die Nummern der n_l Teilchen, die in (10.7) den Einteilchenzustand $|\varphi_l\rangle$ besetzen, so erhalten wir

$$\begin{aligned} &\sum_{\alpha=1}^{N} |\, \varphi_k(\alpha) \rangle \langle \varphi_l(\alpha) \,| \Big\{ C_B(\{n\}) \sum_{P \,\varepsilon\, S_N} P \Big[\ldots\ldots \otimes |\, \varphi_l(\beta_1) \rangle \\ &\qquad\qquad \otimes |\, \varphi_l(\beta_2) \rangle \otimes \ldots\ldots \otimes |\, \varphi_l(\beta_{n_l}) \rangle \otimes \ldots\ldots \Big] \Big\} \\ &= C_B(\{n\}) \sum_{P \,\varepsilon\, S_N} P \Big\{ \ldots\ldots |\, \varphi_k(\beta_1) \rangle \otimes |\, \varphi_l(\beta_2) \rangle \ldots\ldots \otimes |\, \varphi_l(\beta_{n_l}) \rangle \ldots\ldots \\ &\qquad + \ldots\ldots |\, \varphi_l(\beta_1) \rangle \otimes |\, \varphi_k(\beta_2) \rangle \ldots\ldots \otimes |\, \varphi_l(\beta_{n_l}) \rangle \ldots\ldots \\ &\qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\qquad + \ldots\ldots |\, \varphi_l(\beta_1) \rangle \otimes |\, \varphi_l(\beta_2) \rangle \ldots\ldots \otimes |\, \varphi_k(\beta_{n_l}) \rangle \ldots\ldots \Big\} \,. \end{aligned} \tag{10.65}$$

Nach der Symmetrisierung durch Summation über alle P geben alle n_l Terme in der geschweiften Klammer denselben Beitrag, nämlich einen Zustand proportional zu $|\ldots n_k + 1 \ldots n_l - 1 \ldots\rangle$ für $k \neq l$ und zum ursprünglichen $|\ldots n_k \ldots\rangle$ für $k = l$. Unter Berücksichtigung der Normierungsfaktoren (10.19) wird also aus (10.65)

$$\begin{aligned} &n_l \cdot \begin{cases} \dfrac{C_B(\ldots n_k \ldots n_l \ldots)}{C_B(\ldots n_k + 1 \ldots n_l - 1 \ldots)} \,|\ldots n_k + 1 \ldots n_l - 1 \ldots\rangle & \text{für } k \neq l \,, \\ |\ldots n_k \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\rangle & \text{für } k = l \,, \end{cases} \\ &= \begin{cases} \sqrt{(n_k + 1)\, n_l} \cdot |\ldots n_k + 1 \ldots n_l - 1 \ldots\rangle & \text{für } k \neq l \,, \\ n_k \cdot |\ldots n_k \ldots\ldots\ldots\ldots\rangle & \text{für } k = l \,. \end{cases} \end{aligned} \tag{10.66}$$

Vergleich mit (10.29 / 10.31) und (10.33) zeigt, daß dies *identisch ist mit der Wirkung des Operators* $b_k^\dagger\, b_l$. Da wir dies für einen beliebigen (Bosonen-)Basiszustand gezeigt haben, schließen wir auf

$$\sum_{\alpha=1}^{N} |\varphi_k(\alpha) \rangle \langle \varphi_l(\alpha) \,| = b_k^\dagger\, b_l \Big|_{\mathcal{H}_S^{(N)}} \qquad \text{(Bosonen)} \,. \tag{10.67}$$

Die Schreibweise meint eine Restriktion des auf dem ganzen Fock-Raum definierten Operators $b_k^\dagger\, b_l$ auf den N-Teilchen-Unterraum $\mathcal{H}_S^{(N)}$.

Für Fermionen wenden wir entsprechend die eckige Klammer von (10.64) auf den Basiszustand (10.11) an. Da in letzterem der Einteilchenzustand $|\varphi_l\rangle$ höchstens von einem Teilchen, etwa dem Teilchen Nr. β, besetzt sein kann, erhalten wir

$$\sum_{\alpha=1}^{N} |\varphi_k(\alpha)\rangle\langle\varphi_l(\alpha)| \left\{ C_F(N) \sum_{P\,\varepsilon\,S_N} (-)^P\, P\,[\,....\otimes |\varphi_l(\beta)\rangle \otimes ....\,] \right\}$$

$$= n_l \cdot C_F(N) \sum_{P\,\varepsilon\,S_N} (-)^P\, P\,[\,....\otimes |\varphi_k(\beta)\rangle \otimes ....\,] \tag{10.68}$$

Für $k = l$ hat sich bis auf den Vorfaktor $n_l = n_k$ am Ausgangszustand nichts geändert. Für $k \neq l$ kann es sein, daß der Einteilchenzustand $|\varphi_k\rangle$ im Ausgangszustand ebenfalls bereits besetzt war. Dann steht rechter Hand in (10.68) der Nullvektor, was wir durch einen Faktor $(1 - n_k)$ berücksichtigen. Ist dies nicht der Fall, dann steht in (10.68) rechts im wesentlichen der Zustand $|\,...\,n_k + 1\,...\,n_l - 1\,...\,\rangle$ bis auf den Umstand, daß der $|\varphi_k(\beta)\rangle$-Faktor noch nicht an der „richtigen" Stelle – nämlich an der Stelle von $|\varphi_l\rangle$ statt an der von $|\varphi_k\rangle$ – eingebaut ist. Um ihn an die richtige Stelle zu versetzen, muß man ihn an den zwischen den Indizes k und l liegenden besetzten Zuständen vorbeitauschen. Dazu sind offenbar

$$\sum_{i=0}^{l-1} n_i - \sum_{j=0}^{k-1} n_j$$

Transpositionen notwendig, die nach (10.44) für den antisymmetrisierten Gesamtzustand einen Vorfaktor $\eta_l \cdot \eta_k$ erzeugen. Insgesamt wird also aus (10.68)

$$\begin{aligned} (1 - n_k)\, n_l\, \eta_k\, \eta_l \cdot |\,....\,n_k + 1\,....\,n_l - 1\,...\,\rangle \qquad & \text{für } k \neq l\,, \\ n_k \cdot |\,.......\,n_k\,.......................\,\rangle \qquad & \text{für } k = l\,. \end{aligned} \tag{10.69}$$

Wegen $(1 - n_k)\, n_l = \sqrt{(1 - n_k)\, n_l}$ für Fermionen ist dies nach (10.45) und (10.55) identisch mit der Wirkung des Operators $a_k^\dagger\, a_l$:

$$\sum_{\alpha=1}^{N} |\varphi_k(\alpha)\rangle\langle\varphi_l(\alpha)| = a_k^\dagger\, a_l \Big|_{\mathcal{H}_S^{(N)}} \qquad \text{(Fermionen)} \tag{10.70}$$

Anhand von (10.64 / 10.67 / 10.70) erkennen wir nun den Einteilchenoperator $F^{(N)}$ als Restriktion des *allgemeinen Einteilchenoperators im Fock-Raum*,

$$F = \sum_{k,l=0}^{\infty} \langle\varphi_k\,|\,f\,|\,\varphi_l\rangle\, b_k^\dagger\, b_l \qquad \text{(Bosonen)} \tag{10.71 a}$$

bzw.

$$F = \sum_{k,l=0}^{\infty} \langle \varphi_k \,|\, f \,|\, \varphi_l \rangle \, a_k^\dagger \, a_l \qquad \text{(Fermionen)} \tag{10.71 b}$$

auf den N-Teilchen-Unterraum $\mathcal{H}_S^{(N)}$ bzw. $\mathcal{H}_A^{(N)}$. Der Gesamtteilchenzahloperator (10.35) bzw. (10.51) ist offenbar ein Spezialfall hiervon mit

$$\langle \varphi_k \,|\, \hat{n} \,|\, \varphi_l \rangle = \delta_{k\,l} \;, \quad \text{d. h.} \;\; \hat{n} = \mathbb{1}^{(1)} \;. \tag{10.72}$$

Andere wichtige Beispiele sind etwa Gesamtimpuls und Gesamtdrehimpuls des Systems, für Bosonen nämlich

$$\vec{P} = \sum_{k,l} \langle \varphi_k \,|\, \vec{p} \,|\, \varphi_l \rangle \, b_k^\dagger \, b_l \;, \tag{10.73}$$

$$\vec{J} = \sum_{k,l} \langle \varphi_k \,|\, \vec{l} + \vec{s} \,|\, \varphi_l \rangle \, b_k^\dagger \, b_l \;, \tag{10.74}$$

oder ein Einteilchen-Hamiltonoperator (für Fermionen etwa)

$$H_0 = \sum_{k,l} \langle \varphi_k \,|\, \underbrace{\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\,m} + v_1}_{h} \,|\, \varphi_l \rangle \, a_k^\dagger \, a_l \;, \tag{10.75}$$

der ein *System nichtwechselwirkender Teilchen* im äußeren Einteilchenpotential v_1 beschreibt. Er wird am einfachsten, wenn man als Einteilchenbasis, auf die sich die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $a_k^\dagger$, a_l beziehen, die Eigenbasis (10.9) von h wählt, dann wird

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k \, a_k^\dagger \, a_k = \sum_k \varepsilon_k \, \hat{n}_k \;. \tag{10.76}$$

Die letztere Form gilt für Bosonen wie Fermionen.

Um für den *Zweiteilchenoperator (10.3)* die entsprechende Übersetzung zu finden, stellen wir zunächst g als

$$g\,(\alpha,\,\beta) = \sum_{k,l} \sum_{m,n} \langle \underbrace{\varphi_k\,(1) \otimes \varphi_l\,(2) \,|\, g\,(1,\,2) \,|\, \varphi_m\,(1) \otimes \varphi_n\,(2)}_{g_{k\,l,\;m\,n}} \rangle \, \times$$

$$\times \, \Big(|\varphi_l\,(\beta)\rangle\langle\varphi_n\,(\beta)| \Big) \Big(|\varphi_k\,(\alpha)\rangle\langle\varphi_m\,(\alpha)| \Big) \tag{10.77}$$

dar und nehmen vorübergehend an, daß das in (10.3) durch den Faktor $(1 - \delta_{\alpha\,\beta})$ ausgeschlossene $g\,(\alpha,\,\beta)$ zumindest formal existiert [4], so daß der Term mit 1 und der mit $-\,\delta_{\alpha\,\beta}$ sich separat behandeln lassen. Im letzteren ist

$$\delta_{\alpha\,\beta} \, \langle \varphi_n\,(\beta) \,|\, \varphi_k\,(\alpha) \rangle = \delta_{\alpha\,\beta} \; \delta_{n\,k} \;. \tag{10.78}$$

[4] Dies ist z. B. nicht der Fall beim Coulomb-Potential $v_c\,(\alpha,\,\beta) = (q^2 \,/\, 4\,\pi\,\varepsilon_0) \cdot |\vec{x}_\alpha - \vec{x}_\beta|^{-1}$ zwischen geladenen Teilchen der Ladung q. Hier betrachten wir etwa hilfsweise das „regularisierte" Potential $(q^2 \,/\, 4\,\pi\,\varepsilon_0) \cdot (|\vec{x}_\alpha - \vec{x}_\beta| + a)^{-1}$ und nehmen im Gesamtresultat, in dem die $v_c\,(\alpha,\,\alpha)$ ja herausfallen, den Grenzwert $a \to 0$.

Wir können nun auf den Operator

$$\sum_{\alpha,\beta=1}^{N} (1 - \delta_{\alpha\beta}) \Big(|\varphi_l(\beta)\rangle\langle\varphi_n(\beta)| \Big) \Big(|\varphi_k(\alpha)\rangle\langle\varphi_m(\alpha)| \Big)$$

$$= \Big(\sum_{\beta=1}^{N} |\varphi_l(\beta)\rangle\langle\varphi_n(\beta)| \Big) \Big(\sum_{\alpha=1}^{N} |\varphi_k(\alpha)\rangle\langle\varphi_m(\alpha)| \Big) - \delta_{nk} \Big(\sum_{\alpha=1}^{N} |\varphi_l(\alpha)\rangle\langle\varphi_m(\alpha)| \Big)$$

die Übersetzungsvorschriften (10.67) für Bosonen und (10.78) für Fermionen anwenden und finden etwa im ersteren Falle

$$\begin{aligned} & (b_l^\dagger\, b_n)\,(b_k^\dagger\, b_m) - \delta_{nk}\,(b_l^\dagger\, b_m) \\ = \;& b_l^\dagger\,(b_n\, b_k^\dagger - \delta_{nk} \cdot \mathbb{1})\, b_m \\ = \;& b_l^\dagger\,(b_k^\dagger\, b_n)\, b_m = b_k^\dagger\, b_l^\dagger\, b_n\, b_m\ ; \end{aligned} \tag{10.79 a}$$

im Fermionenfall wird die letzte Zeile ersetzt durch

$$a_l^\dagger\,(-\,a_k^\dagger\, a_n)\, a_m = a_k^\dagger\, a_l^\dagger\, a_n\, a_m\ . \tag{10.79 b}$$

Dabei wurden die Vertauschungs- bzw. Antivertauschungsrelationen (10.37) bzw. (10.59) benutzt. Wir erkennen damit das $G^{(N)}$ von (10.3) als den auf $\mathcal{H}_S^{(N)}$ bzw. $\mathcal{H}_A^{(N)}$ restringierten *allgemeinen Zweiteilchenoperator im Fock-Raum*,

$$G = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle\varphi_k(1)\ \varphi_l(2)\,|\, g(1,2)\,|\,\varphi_m(1)\ \varphi_n(2)\rangle\, b_k^\dagger\, b_l^\dagger\, b_n\, b_m \qquad \text{(Bosonen)} \tag{10.80 a}$$

bzw.

$$G = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle\varphi_k(1)\ \varphi_l(2)\,|\, g(1,2)\,|\,\varphi_m(1)\ \varphi_n(2)\rangle\, a_k^\dagger\, a_l^\dagger\, a_n\, a_m \qquad \text{(Fermionen)} \tag{10.80 a}$$

Beachte in beiden Fällen die Indexstellung der Vernichtungsoperatoren! Damit kann man nun etwa den Hamiltonoperator (10.4) in den Fock-Raum Operator

$$H = H_0 + V_2 \tag{10.81 a}$$

mit H_0 gemäß (10.75) und der *Zweiteilchenwechselwirkung*

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle\varphi_k(1)\ \varphi_l(2)\ |\, v_2(1,2)\,|\,\varphi_m(1)\ \varphi_n(2)\rangle\, a_k^\dagger\, a_l^\dagger\, a_n\, a_m \tag{10.81 b}$$

(hier für Fermionen) übersetzen. Ein anderes, für endliches N wichtiges Beispiel ist die kinetische Energie des Schwerpunktes, d. h. der Gesamttranslation des Systems, die nach Gl. (10.73) für Bosonen

$$T_{CM} \;=\; \frac{1}{2\,N\,m}\,\vec{P}^{\,2} \;=\; \frac{1}{2\,N\,m} \;\times$$

$$\times \;\sum_{k,l}\,\sum_{r,s}\langle\varphi_k\,|\,\vec{p}\,|\,\varphi_l\rangle\;\cdot\;\langle\varphi_r\,|\,\vec{p}\,|\,\varphi_s\rangle\; b_k^\dagger\;\underbrace{b_l\;b_r^\dagger}_{=\delta_{lr}\,\cdot\,\mathbb{1}\,+\,b_r^\dagger\,b_l}\;b_s$$

$$= \;\frac{1}{N}\left\{\sum_{k,\,s}\langle\varphi_k\,|\,\frac{1}{2\,m}\,\vec{p}^{\,2}\,|\,\varphi_s\rangle\;b_k^\dagger\;b_s\;+\right.$$

$$\left.+\,\frac{1}{2}\sum_{k\,l\,r\,s}\langle\varphi_k\,(1)\;\varphi_r\,(2)\,|\,\frac{1}{m}\,\vec{p}\,(1)\;\cdot\;\vec{p}\,(2)\,|\,\varphi_l\,(1)\;\varphi_s\,(2)\rangle\;b_k^\dagger\;b_r^\dagger\;b_s\;b_l\right\} \qquad (10.82)$$

lautet, also Ein- *und* Zweiteilchenanteile enthält. Der Faktor $1\,/\,N$ kann, da (10.82) nur auf Teilräumen mit $N\;\geq\;1$ interessiert, auch durch den dort existierenden Operator $\hat{N}^{-1}$ ersetzt werden. Für Fermionen gilt (10.82) mit a's statt b's.

Die Gln. (10.71), (10.80) sind unschwer auf Drei- und Mehrteilchenoperatoren zu verallgemeinern. Die zeigen, daß die Operatoren $a_{k_1}^\dagger\;a_{k_2}^\dagger\,...\,a_{k_n}^\dagger\;a_{l_n}\;a_{l_{n-1}}\;a_{l_1}$ (Fermifall) einen Satz von „*Basisoperatoren*“ darstellen, nach denen der allgemeine additive n-Teilchen-Operator entwickelt werden kann. – Im übrigen *erhalten alle hier betrachteten Operatoren die Gesamtteilchenzahl*, da sie gleich viele Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren enthalten; formal drückt sich dies in der Vertauschbarkeit

$$[\hat{N}_B,\,b_k^\dagger\;b_l] \;=\; [\hat{N}_F,\,a_k^\dagger\;a_l] \;=\; 0 \qquad \forall\;(k,\,l) \qquad (10.83)$$

aus.

10.4 Reduzierte Dichtematrizen eines Zustandes. – Die meisten in der Statistischen Mechanik interessierenden Meßgrößen lassen sich als Erwartungswerte von Einteilchenoperatoren (10.71) oder Zweiteilchenoperatoren (10.80) schreiben. Aus den Gleichungen

$$\langle F\rangle \;=\; Tr\,(W\,F)$$

$$=\; \sum_{k,l}\langle\varphi_k\,|\,f\,|\,\varphi_l\rangle\,Tr\,(W\,b_k^\dagger\;b_l)\;, \qquad (10.84)$$

$$\langle G\rangle \;=\; Tr\,(W\,G)$$

$$=\; \frac{1}{2}\sum_{k\,l\,m\,n}\langle\varphi_k\;\cdot\;\varphi_l\,|\,g\,|\,\varphi_m\;\cdot\;\varphi_n\rangle\,Tr\,(W\,b_k^\dagger\;b_l^\dagger\;b_n\;b_m) \qquad (10.85)$$

sieht man, daß es daher für die meisten Zwecke genügt, von einem Zustand W des Vielteilchensystems lediglich den Satz von Matrixelementen

$$\rho_1\,(l;\,k) \;=\; Tr\,(W\,b_k^\dagger\;b_l)\;, \tag{10.86}$$

$$\rho_2\,(m,\,n;\,k,\,l) \;=\; Tr\,(W\,b_k^\dagger\;b_l^\dagger\;b_n\;b_m)\;, \tag{10.87}$$

die sog. *reduzierte Einteilchen- und Zweiteilchen-Dichtematrix des Zustandes*, zu kennen. Für Fermionen gelten durchweg dieselben Gleichungen mit a's statt b's. Bei sehr tiefen Temperaturen , wo das Ensemble sich überwiegend im Grundzustand $W \;=\; |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$ aufhält, spielen insbesondere die *reduzierten Grundzustands-Dichtematrizen*

$$\rho_1^{(0)}\,(l;\,k) \;=\; \langle\Psi_0\,|\,b_k^\dagger\;b_l\,|\,\Psi_0\rangle\;, \tag{10.88}$$

$$\rho_2^{(0)}\,(m,\,n;\,k,\,l) \;=\; \langle\Psi_0\,|\,b_k^\dagger\;b_l^\dagger\,b_n\;b_m\,|\,\Psi_0\rangle \tag{10.89}$$

eine ausgezeichnete Rolle. Mit diesen Größen und den Matrixnotationen $f_{k\,l}$ von (10.63) und $g_{k\,l,m\,n}$ von (10.77) nehmen die Erwartungswerte (10.84 / 10.85) die Form

$$Tr\,(W\,F) \;=\; \sum_{k,\,l} f_{k\,l}\;\rho_1\,(l;\,k) \;=\; tr\,(f\;\cdot\;\rho_1)\;, \tag{10.90}$$

$$Tr\,(W\,G) \;=\; \frac{1}{2}\sum_{k\,l,\,m\,n} g_{k\,l,\,m\,n}\,\rho_2\,(m,\,n;\,k,\,l) \;=\; \frac{1}{2}\,tr\,(g\;\cdot\;\rho_2) \tag{10.91}$$

an. Die *Normierung* der reduzierten Dichtematrizen ist gegeben durch

$$\begin{aligned} tr\,\rho_1 \;&=\; \sum_k \rho_1\,(k;\,k) \;=\; \sum_k Tr\,(W\,b_k^\dagger\;b_k) \;=\; Tr\,(W\,\hat{N}) \\ &=\; \langle\hat{N}\rangle\;, \end{aligned} \tag{10.92}$$

$$\begin{aligned} tr\,\rho_2 \;&=\; \sum_{k\,l} \rho_2\,(k,\,l;\,k,\,l) \;=\; \sum_{k,\,l} Tr\,(W\,b_k^\dagger\;b_l^\dagger\;b_l\;b_k) \\ &=\; Tr\Big\{W\;\cdot\;\sum_{k,\,l}\Big[(b_l^\dagger\;b_l)\,(b_k^\dagger\;b_k)\;-\;\delta_{k\,l}\,(b_k^\dagger\;b_k)\Big]\Big\} \\ &=\; Tr\,\{W\;\cdot\;[\hat{N}^2\;-\;\hat{N}]\} \\ &=\; \langle\hat{N}\,(\hat{N}\;-\;\mathbb{1})\rangle\;, \end{aligned} \tag{10.93}$$

wobei in der letzten Rechnung die Umformung von Gl. (10.79) rückwärts angewandt wurde. Beide Formeln gelten, wie jene Umformung, sowohl im Bose- als auch im Fermifall. Hat der

Zustand W *scharfe Teilchenzahl* N, dann ist offenbar

$$tr\,\rho_1 \,=\, N\ , \qquad\qquad tr\,\rho_2 \,=\, N\,(N\,-\,1) \\ (W \text{ ganz in } \mathcal{H}_S^{(N)} \text{ bzw. } \mathcal{H}_A^{(N)})\ . \tag{10.94}$$

Insbesondere sehen wir, daß das Diagonalelement

$$\rho_1\,(k;\,k) \,=\, Tr\left(W\cdot\left\{\begin{matrix} b_k^\dagger\ b_k \\ a_k^\dagger\ a_k\end{matrix}\right\}\right) \,=\, \langle \hat{n}_k\rangle \tag{10.95}$$

die *mittlere Besetzungszahl des Einteilchenzustandes* $|\varphi_k\rangle$ im Vielteilchenzustand W angibt.

Die reduzierten Dichtematrizen enthalten offensichtlich viel weniger Information – und sind daher rechnerisch viel einfacher zu handhaben – als der volle Zustand W; in ihnen ist über alle Freiheitsgrade außer denen eines Teilchens bzw. zweier Teilchen hinweggemittelt, und zwar in einer die Ununterscheidbarkeit der Teilchen, d. h. die Symmetrie- bzw. Antisymmetrieforderung, exakt berücksichtigenden Weise. Insofern sind sie die quantenmechanischen Gegenstücke zu den reduzierten Ein- und Zweiteilchen-Verteilungsfunktionen (1.101 / 1.102) der klassischen Theorie.

Wir wollen die Matrizen ρ_1 und ρ_2 für die symmetrisierten bzw. antisymmetrisierten Produktzustände (10.17) – im Hinblick auf (10.76) also für die *H_0-Eigenzustände eines Systems nichtwechselwirkender Teilchen* – berechnen. Für *Fermionen* etwa gilt nach (10.45)

$$\begin{aligned} \rho_1^{\{n\}}\,(l;\,k) \,&=\, \langle\, n_0\ n_1\ \ldots.\, n_k \ldots.\, n_l \ldots.\,|\, a_k^\dagger\ a_l\,|\, n_0\ n_1\ \ldots.\, n_k \ldots.\, n_l \ldots.\,\rangle \\ &=\, \langle\, a_k\,(n_0\ n_1\ \ldots.\, n_k \ldots.\,)\,|\, a_l\,(n_0\ n_1\ \ldots.\, n_l \ldots.\,)\rangle \\ &=\, \eta_k\ \eta_l\ \sqrt{n_k}\ \sqrt{n_l}\ \delta_{k\,l} \\ &=\, n_k\ \delta_{l\,k} \end{aligned} \tag{10.96}$$

wegen $(\eta_k)^2 \,=\, 1$, d. h. für jeden derartigen Zustand ist ρ_1 einfach eine Diagonalmatrix mit den Besetzungszahlen als Eigenwerten. Mit $\sum n_k \,=\, N$ ist die erste Gl. (10.94) erfüllt. Weiter gilt

$$\rho_2^{\{n\}}\,(m,\,n;\,k,\,l) \,=\, \langle\, a_l\ a_k\,(n_0\ n_1 \ldots.)\,|\, a_n\ a_m\,(\,n_0\ n_1\ \ldots)\rangle$$

$$=\, \eta_m\ \eta_k\ \sqrt{n_m}\ \sqrt{n_k}\,\langle a_l\,(n_0 \ldots.\, n_k\,-\,1 \ldots.\,)\,|\, a_n\,(n_0 \ldots.\, n_m\,-\,1 \ldots.\,)\rangle$$

Sei zunächst $n\,>\,m$, dann ist dies (mit $\eta_n' \,=\, -\,\eta_n$)

$$\eta_m\ \eta_n'\ \eta_k\ \sqrt{n_m}\ \sqrt{n_n}\ \sqrt{n_k}\,\langle\, a_l\,(n_0 \ldots.\, n_k\,-\,1 \ldots.\,)\,|\, n_0 \ldots.\, n_m\,-\,1 \ldots.\, n_n\,-\,1 \ldots.\,\rangle$$

Das verbleibende Skalarprodukt ist $\neq 0$ nur, wenn entweder $k = m$ ist, dann muß auch $l = n$ sein und man erhält $\eta_l' \sqrt{n_l} \cdot 1$ mit $\eta_l' = -\eta_l$, oder wenn $k = n$ ist, dann ist auch $l = m$ und das Resultat $\eta_l \cdot \sqrt{n_l} \cdot 1$. Insgesamt ist also

$$\rho_2^{\{n\}}(m, n; k, l) = -\eta_m \eta_n \eta_k \sqrt{n_m n_n n_k n_l} \times$$

$$\times [\delta_{km} \delta_{ln} (-\eta_l) + \delta_{kn} \delta_{lm} \eta_l]$$

$$= n_k n_l (\delta_{mk} \delta_{nl} - \delta_{nk} \delta_{ml}) \qquad \text{(Fermionen)} \tag{10.97 a}$$

$$= \rho_1^{\{n\}}(m; k) \cdot \rho_1^{\{n\}}(n; l) - \rho_1^{\{n\}}(m; l) \cdot \rho_1^{\{n\}}(n; k) \tag{10.97 b}$$

Für $n < m$ braucht man wegen der Antivertauschbarkeit der a-Operatoren nur die Vertauschungen $k \leftrightarrow l$ und $m \leftrightarrow n$ vorzunehmen und findet dasselbe Resultat; für $m = n$ verschwindet (10.97 a) und bleibt damit gültig ($(a_n)^2 = 0$). Man nennt den 1. Term von (10.97) den *direkten*, den 2. den *Austauschterm* von ρ_2. Beide faktorisieren in je ein Produkt zweier ρ_1-Matrizen, und diese *Faktorisierung* der höheren reduzierten Dichtematrizen in ρ_1-Faktoren ist charakteristisch für „*unkorrelierte*", d. h. wechselwirkungsfreie Zustände. Wegen (10.49) ist

$$\rho_2^{\{n\}}(k, l; k, l) = n_k n_l - \delta_{kl} n_k , \tag{10.98}$$

und durch Summation über k und l prüft man mit $\sum n_k = N$ die zweite Gl. (10.94) nach.

Für *Bosonen* bleibt, wie man mit (10.31) sofort sieht, (10.96) für ρ_1 gültig. Für ρ_2 gilt hier

$$\rho_2^{\{n\}}(m, n; k, l) = \sqrt{n_m n_k} \langle b_l (n_0 \ldots . n_k - 1 \ldots) \,|\, b_n (n_0 \ldots . n_m - 1 \ldots .) \rangle$$

Sei zunächst $n \neq m$, dann ist das verbleibende Skalarprodukt $\neq 0$, und zwar gleich $\sqrt{n_n n_l}$, nur wenn entweder $k = m$ *und* $l = n$ oder $k = n$ *und* $l = m$ ist. Ist $m = n$, so ist es $\neq 0$ nur, wenn auch $k = l$ *und* zudem $k = m$ ist, und hat nach (10.31) den Wert $\sqrt{(n_k - 1)(n_m - 1)} = (n_k - 1)$.

$$\rho_2^{\{n\}}(m, n; k, l) = (1 - \delta_{nm}) \left\{ \sqrt{n_m n_n n_k n_l} (\delta_{mk} \delta_{nl} + \delta_{nl} \delta_{nk}) \right\}$$

$$+ \delta_{mn} \left\{ \delta_{mk} \delta_{lk} \sqrt{n_m (n_m - 1) n_k (n_k - 1)} \right\}$$

$$= n_k n_l (\delta_{mk} \delta_{nl} + \delta_{ml} \delta_{nk}) - \delta_{mn} \delta_{kl} \delta_{mk} \times$$

$$\times (2 n_k^2 - n_k (n_k - 1))$$

$$= n_k n_l (\delta_{mk} \delta_{nl} + \delta_{ml} \delta_{nk}) - \delta_{mn} \delta_{kl} \delta_{mk} n_k (n_k + 1) \tag{10.99 a}$$

$$= \rho_1^{\{n\}}(m;\, k) \cdot \rho_1^{\{n\}}(n,\, l) + \rho_1^{\{n\}}(m;\, l)\, \rho_1^{\{n\}}(n;\, k) -$$

$$- \delta_{mn}\, \delta_{kl} \left[\rho_1^{\{n\}^2}(m;\, k) + \rho_1^{\{n\}}(m;\, k) \right] \qquad \text{(Bosonen)} . \qquad (10.99\text{ b})$$

Hier haben wir wieder direkten und Austauschterm, beide in ρ_1-Matrizen faktorisierend und diesmal mit gleichem Vorzeichen; der Zusatzterm für $m = n$ und $k = l$ wird, wie man leicht nachprüft, benötigt, um die zweite Gl. von (10.94) zu erfüllen. – Mit diesen Gln. erhalten wir für die Erwartungswerte (10.90)

$$\langle \{n\} \,|\, F \,|\, \{n\} \rangle = \sum_k n_k\, f_{kk} \qquad \text{(Bosonen und Fermionen)} \qquad (10.100)$$

und für die Erwartungswerte (10.91)

$$\langle \{n\} \,|\, G \,|\, \{n\} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k,l} n_k\, n_l\, (g_{kl,kl} - g_{kl,lk}) \qquad \text{(Fermionen)} , \qquad (10.101)$$

$$\langle \{n\} \,|\, G \,|\, \{n\} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \Big\{ n_k\, n_l\, (g_{kl,kl} + g_{kl,lk})$$

$$- \delta_{kl}\, n_k\, (n_k + 1)\, g_{kk,kk} \Big\} \qquad \text{(Bosonen)} . \qquad (10.102)$$

Der Zusatzterm in der letzten Zeile trägt nur bei, wenn das vollständig diagonale Zweiteilchenmatrixelement $g_{kk,kk} \neq 0$ ist. Physikalisch spielt er die (in (10.101) vom Minuszeichen mitübernommene) Rolle des Faktors $(1 - \delta_{\alpha\beta})$ in (10.3), d. h. er sorgt für den Ausschluß von Selbstwechselwirkungen. Man sieht das z. B. sehr klar für den nach (10.9 b) energetisch tiefsten derartigen Zustand

$$|\, n_0 = N ,\, n_1 = n_2 = ... = 0 \rangle , \qquad \text{d. h. } n_k = N\, \delta_{k,0} , \qquad (10.103)$$

wo alle Teilchen den Einteilchenzustand $|\varphi_0\rangle$ besetzen: hier wird als Folge des Zusatzterms

$$\langle N,\, 0,\, 0,\, ...\,|\, G \,|\, N,\, 0,\, 0,\, ...\, \rangle = \frac{1}{2} N\, (N - 1)\, g_{00,00} , \qquad (10.104)$$

was auch anschaulich einleuchtet, da $\frac{1}{2} N\,(N - 1)$ die Anzahl der Paare $(\alpha,\, \beta)$ mit $\alpha \neq \beta$ bei N Teilchen ist.

Für Fermionen ist (10.103) natürlich nicht möglich; der energetisch tiefste unkorrelierte Zustand $|\Phi_0\rangle$ ist hier die Slaterdeterminante, in der die N Einteilchenzustände $|\varphi_0\rangle \,....\, |\varphi_{N-1}\rangle$ besetzt, die übrigen unbesetzt sind:

$$n_k = \begin{cases} 1 \quad (k = 0 \,....\, N - 1) & \text{(unkorrelierter} \\ 0 \qquad (k \geq N) & \text{Fermion – Grundzustand)} \end{cases} \qquad (10.105)$$

Für ihn gilt nach (10.100) und (10.101)

$$\langle \Phi_0 \,|\, F \,|\Phi_0\rangle \;=\; \sum_{k=0}^{N=1} f_{k\,k} \;, \tag{10.106}$$

$$\langle \Phi_0 \,|\, G \,|\, \Phi_0\rangle \;=\; \frac{1}{2} \sum_{k,\,l=0}^{N-1} \left(g_{k\,l,\,k\,l} \;-\; g_{k\,l,\,l\,k}\right) \;. \tag{10.107}$$

Es versteht sich von selbst, daß man die einfachen Resultate (10.96) - (10.107) nur dann erhält, wenn man die reduzierten Dichtematrizen bezüglich *derselben* Einteilchenbasis $\{|\varphi_k\rangle\}$ betrachtet, die man auch beim Aufbau der Zustände $|\{n\}\rangle$ zugrunde gelegt hat. Sind beide Basen verschieden, so müssen die Methoden des folgenden Abschnitts angewandt werden.

10.5 Basistransformationen und Feldoperatoren. – Wir untersuchen nun die Wirkung unitärer Transformationen

$$U \;=\; e^{-\,i\,F} \;, \qquad\qquad U^\dagger\, U \;=\; U\, U^\dagger \;=\; \mathbb{1} \tag{10.108}$$

im Fock-Raum, wo $F \;=\; F^\dagger$ ein selbstadjungierter allgemeiner Einteilchenoperator (10.71) ist. Nach der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel ist

$$U \begin{Bmatrix} b_k \\ a_k \end{Bmatrix} U^\dagger \;=\; \begin{Bmatrix} b_k \\ a_k \end{Bmatrix} \;-\; i \left[F,\, \begin{Bmatrix} b_k \\ a_k \end{Bmatrix}\right] \;+\; \frac{i^2}{2\,!} \left[F,\, \left[F,\, \begin{Bmatrix} b_k \\ a_k \end{Bmatrix}\right]\right] \;+\; .... \tag{10.109}$$

Wir berechnen für den Bosonfall

$$[F,\, b_k] \;=\; \sum_{r\,s} \langle \varphi_r \,|\, f \,|\, \varphi_s\rangle \, [b_r^\dagger \; b_s,\, b_k]$$

durch Anwendung der Kommutatoridentität

$$[A\,B,\, C] \;=\; A \,\cdot\, [B,\, C] \;+\; [A,\, C] \,\cdot\, B \tag{10.110}$$

als

$$\begin{aligned} [F,\, b_k] \;\;&=\;\; \sum_{r\,s} \langle \varphi_r \,|\, f \,|\, \varphi_s\rangle \left\{ b_r^\dagger \, \underbrace{[b_s,\, b_k]}_{0} \;+\; \underbrace{[b_r^\dagger,\, b_k]}_{-\delta_{r\,k}} \; b_s \right\} \\ &=\;\; -\sum_{s} \langle \varphi_r \,|\, f \,|\, \varphi_s\rangle \, b_s \end{aligned} \tag{10.111}$$

und für den Fermionfall analog

$$[F,\, a_k] \;=\; \sum_{r\,s} \langle \varphi_r \,|\, f \,|\, \varphi_s\rangle \, [a_r^\dagger \; a_s,\, a_k]$$

mittels der Kommutator-Antikommutator-Identität

$$[A\,B,\, C] \;=\; A \,\cdot\, \{B,\, C\} \;-\; \{A,\, C\} \,\cdot\, B \tag{10.112}$$

als

$$[F,\, a_k] \;=\; \sum_{r\,s} \langle \varphi_r \,|\, f \,|\, \varphi_s \rangle \Big\{ a_r^\dagger \underbrace{\{a_s,\, a_k\}}_{0} - \underbrace{\{a_r^\dagger,\, a_k\}}_{\delta_{r\,k}} a_s \Big\}$$

$$= \; - \sum_{s} \langle \varphi_k \,|\, f \,|\, \varphi_s \rangle \, a_s \; . \tag{10.113}$$

In beiden Fällen führt die Kommutierung mit F also nur zu einer linearen Transformation der Vernichtungsoperatoren untereinander. Die höheren Kommutatoren sind damit leicht anzugeben:

$$[F,\, [F, \left\{ \begin{array}{c} b_k \\ a_k \end{array} \right\}]] \;=\; - \sum_{s} \langle \varphi_k \,|\, f \,|\, \varphi_s \rangle \, [F, \left\{ \begin{array}{c} b_s \\ a_s \end{array} \right\}]$$

$$= \; + \sum_{s\,r} \langle \varphi_k \,|\, f \,|\, \varphi_s \rangle \langle \varphi_s \,|\, f \,|\, \varphi_r \rangle \left\{ \begin{array}{c} b_r \\ a_r \end{array} \right\}$$

$$= \; + \sum_{s} \langle \varphi_k \,|\, f^2 \,|\, \varphi_s \rangle \left\{ \begin{array}{c} b_s \\ a_s \end{array} \right\} \; , \tag{10.114}$$

usw. Damit entsteht aus (10.109)

$$\left\{ \begin{array}{c} b_k \\ a_k \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{c} d_k \\ c_k \end{array} \right\} \;=\; e^{-\,i\,F} \left\{ \begin{array}{c} b_k \\ a_k \end{array} \right\} e^{i\,F}$$

$$= \sum_{s} \langle \varphi_k \,|\, \sum_{n\,=\,0}^{\infty} \frac{(-\,i)^n}{n\,!} (-\,f)^n \,|\, \varphi_s \rangle \cdot \left\{ \begin{array}{c} b_s \\ a_s \end{array} \right\}$$

$$= \sum_{s} \langle \varphi_k \,|\, e^{i\,f} \,|\, \varphi_s \rangle \cdot \left\{ \begin{array}{c} b_s \\ a_s \end{array} \right\} \tag{10.115 a}$$

$$= \sum_{s} \langle \chi_k \,|\, \varphi_s \rangle \cdot \left\{ \begin{array}{c} b_s \\ a_s \end{array} \right\} \tag{10.115 b}$$

mit den transformierten Einteilchenzuständen

$$|\chi_k\rangle \;=\; e^{-\,i\,f}\, |\varphi_k\rangle \qquad\qquad (k \;=\; 0,\, 1,\, 2,\, ...) \; . \tag{10.116}$$

Für die adjungierten Operatoren folgt

$$\left\{ \begin{array}{c} b_k^\dagger \\ a_k^\dagger \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{c} d_k^\dagger \\ c_k^\dagger \end{array} \right\} = \sum_{s} \left\{ \begin{array}{c} b_s^\dagger \\ a_s^\dagger \end{array} \right\} \cdot \langle \varphi_s \,|\, \chi_k \rangle \; . \tag{10.117}$$

Dies ist eine unitäre Transformation der $b^\dagger$ bzw. $a^\dagger$ untereinander mit der unitären Matrix

$$\langle \varphi_s \,|\, \chi_k \rangle \;=\; \langle \varphi_s \,|\, e^{-\,i\,f} \,|\, \varphi_k \rangle \; , \tag{10.118}$$

die bekanntlich in $\mathcal{H}^{(1)}$ den Übergang von $\{|\varphi_k\rangle\}$ zu der ebenfalls orthonormalen Basis $\{|\chi_k\rangle\}$ vermittelt. Die $d_k^\dagger$ bzw. $c_k^\dagger$ und die d_k bzw. c_k sind nichts weiter als die *Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren bezüglich dieser neuen Einteilchenbasis*, wie man aus den Beziehungen

$$d_k^\dagger\,|0\rangle \;=\; \sum_s \underbrace{b_s^\dagger\,|0\rangle}\langle\varphi_s\,|\,\chi_k\rangle \;=\; |\chi_k\rangle \tag{10.119 a}$$

$$c_k^\dagger\,|0\rangle \;=\; \sum_s \overbrace{a_s^\dagger\,|0\rangle}^{|\varphi_s\rangle}\langle\varphi_s\,|\,\chi_k\rangle \;=\; |\,\chi_k\rangle \tag{10.119 b}$$

direkt sieht. Der allgemeine selbstadjungierte Einteilchenoperator F im Fock-Raum ist also zugleich der *Generator der allgemeinen unitären Transformation der Einteilchenbasis*, $U = e^{-iF}$.

Ein besonders wichtiger Spezialfall von Gln. (10.115 / 10.117) entsteht, wenn man für die $|\chi_k\rangle$ die (uneigentlichen) Eigenzustände $|\vec{x}\rangle$ des Teilchenortes bzw. für Teilchen mit Spin s die Zustände $|\vec{x},\,m_s\rangle$ ($m_s = -s\ldots+s$) wählt. Die dann entstehenden Operatoren

$$\psi\,(\vec{x},\,m_s) \;=\; \sum_k \langle\vec{x},\,m_s\,|\,\varphi_k\rangle\cdot\left\{\begin{array}{ll} b_k & \text{(Bosonen)}\\ a_k & \text{(Fermionen)}\end{array}\right. \tag{10.120 a}$$

$$\psi^\dagger\,(\vec{x},\,m_s) \;=\; \sum_k \left\{\begin{array}{ll} b_k^\dagger & \text{(Bosonen)}\\ a_k^\dagger & \text{(Fermionen)}\end{array}\right\}\cdot\langle\varphi_k\,|\,\vec{x},\,m_s\rangle \tag{10.120 b}$$

heißen die *Feldoperatoren am Ort* $\vec{x}$ (mit Spinstellung m_s) für das System identischer Bosonen bzw. Fermionen. Da eine unitäre Transformation die Vertauschungsrelationen erhält, sind ihre Kommutatoren bzw. Antikommutatoren die genauen Analoga von (10.37) bzw. (10.59):

$$[\psi\,(\vec{x}\,',\,m_s'),\,\psi^\dagger\,(\vec{x},\,m_s)] \;=\; \delta^3\,(\vec{x}\,'\,-\,\vec{x})\,\delta_{m_s'\,m_s}\cdot\mathbb{1}\,, \tag{10.121}$$

$$\text{alle anderen Kommutatoren} = 0 \quad \textit{(Bosonen)},$$

$$\left\{\psi\,(\vec{x}\,',\,m_s'),\,\psi^\dagger\,(\vec{x},\,m_s)\right\} \;=\; \delta^3\,(\vec{x}'\,-\,\vec{x})\,\delta_{m_s'\,m_s}\cdot\mathbb{1}\,, \tag{10.122}$$

$$\text{alle anderen Antikommutatoren} = 0 \quad \textit{(Fermionen)}.$$

Lassen wir im folgenden der Einfachheit halber die Spinindizes weg, so können wir in Analogie zu (10.34) und (10.47)

$$\hat{\rho}\,(\vec{x}) \;=\; \psi^\dagger\,(\vec{x})\;\psi\,(\vec{x}) \tag{10.123}$$

als *Operator der Teilchenzahldichte am Ort* $\vec{x}$ interpretieren; analog zu (10.35) und (10.51) ist dann

$$\int d^3x\,\hat{\rho}\,(\vec{x}) \;=\; \int d^3x\,\psi^\dagger\,(\vec{x})\;\psi\,(\vec{x}) \;=\; \hat{N} \tag{10.124}$$

wieder der Operator der Gesamtteilchenzahl. Für Teilchen der Masse m und Ladung q wird man dementsprechend

$$\hat{\rho}_m\,(\vec{x}) \;=\; m\,\psi^\dagger\,(\vec{x})\;\psi\,(\vec{x})\;, \qquad \hat{\rho}_q\,(\vec{x}) \;=\; q\,\psi^\dagger\,(\vec{x})\;\psi\,(\vec{x}) \tag{10.125}$$

als *Operatoren der Massen- bzw. Ladungsdichte* identifizieren. Der Fock-Raum-Hamiltonoperator (10.81) schreibt sich, wenn man speziell ein *lokales Ein- und Zweiteilchenpotential*

$$\langle \vec{x}_1^{\,\prime} \,|\, v_1 \,|\, \vec{x}_1 \rangle \;=\; \delta^3\,(\vec{x}_1^{\,\prime} \,-\, \vec{x}_1)\, u\,(\vec{x}_1) \;, \tag{10.126}$$

$$\langle \vec{x}_1^{\,\prime}\, \vec{x}_2^{\,\prime} \,|\, v_2 \,|\, \vec{x}_1\, \vec{x}_2 \rangle \;=\; \delta^3\,(\vec{x}_1^{\,\prime} \,-\, \vec{x}_1)\, \delta^3\,(\vec{x}_2^{\,\prime} \,-\, \vec{x}_2)\, v\,(|\vec{x}_1 \,-\, \vec{x}_2|) \tag{10.127}$$

betrachtet und wiederum der Einfachheit halber Spinindizes unterdrückt, als $H \;=\; H_0 \,+\, V_2$ mit

$$H_0 \;=\; \int d^3x\, \psi^\dagger\,(\vec{x}) \left[-\,\frac{\hbar^2}{2\,m}\,\nabla^2 \,+\, u\,(\vec{x})\right] \psi\,(\vec{x}) \tag{10.128 a}$$

$$=\; \int d^3x \left\{ \frac{\hbar^2}{2\,m} \left[\vec{\nabla}\, \psi^\dagger\,(\vec{x})\right] \cdot \left[\vec{\nabla}\, \psi\,(\vec{x})\right] \,+\, u\,(\vec{x})\; \hat{\rho}\,(\vec{x}) \right\} \;, \tag{10.128 b}$$

wobei die 2. Form durch eine partielle Integration im kinetischen Term erhalten wurde, und

$$V_2 \;=\; \int\!\!\int d^3x_1\; d^3x_2\;\, v\,(|\vec{x}_1 \,-\, \vec{x}_2|)\, \psi^\dagger\,(\vec{x}_1)\;\, \psi^\dagger\,(\vec{x}_2) \;\times\;\, \psi\,(\vec{x}_2)\;\, \psi\,(\vec{x}_1) \tag{10.129}$$

Die Gln. (10.128 / 10.129) stellen nun, wenn man für einen Augenblick den Operatorcharakter der $\psi^\dagger$ und ψ vergißt und sich $\psi^\dagger\; \psi$ durch $\psi^*\; \psi \;=\; |\psi|^2$ ersetzt denkt, gerade das *Energieintegral einer klassischen Feldtheorie* mit der $(2\,s \,+\, 1)$-komponentigen klassischen Feldamplitude $\psi\,(\vec{x})$ – etwa einer Dichteschwankung, Feldstärke oder lokalen elastischen Deformation – dar. Man kann daher den gesamten Formalismus der Besetzungsdarstellung alternativ zu unserem bisherigen Vorgehen auch dadurch erhalten, daß man *dem System identischer Teilchen (mit allen möglichen Teilchenzahlen) zunächst formal eine klassische Feldtheorie* mit der Feldamplitude $\psi\,(\vec{x})$ und dem Energieausdruck (10.128 / 10.129) zuordnet und sodann diese klassische Feldtheorie durch Uminterpretation von ψ, ψ^* als zueinander adjungierte Operatoren ψ, $\psi^\dagger$ und Postulierung der Vertauschungsrelationen (10.121) oder der Antikommutatorrelationen (10.122) – je nachdem, ob $2\,s \,+\, 1$ ungerade oder gerade ist – „quantisiert“. Die Fock-Raum-Darstellung der Quantenmechanik identischer Teilchen ist also einer „*Feldquantisierung*“ äquivalent.

Dieses Vorgehen wird offenbar dort besonders interessant, wo man eine Quantentheorie für Systeme aufstellen will, für die kein klassisches Teilchenbild, wohl aber eine klassische Feldtheorie existiert, wie insbesondere für das elektromagnetische Feld.

10.6 Quantisierung des Strahlungsfeldes. Das klassische elektromagnetische Feld *im Vakuum* – d. h. insbesondere ohne Kopplung an Ladungen und Ströme – wird durch die Feldstärkevektoren $\vec{\mathcal{E}} \;=\; \vec{\mathcal{E}}\,(\vec{x},\, t)$, $\vec{\mathcal{B}} \;=\; \vec{\mathcal{B}}\,(\vec{x},\, t)$ an allen Raumpunkten $\vec{x}$ des vom Feld erfüllten Volumens V beschrieben. Eine kompaktere, wenn auch nichteindeutige Charakterisierung vermitteln das skalare und Vektorpotential

$$\Phi \;=\; \Phi\,(\vec{x},\, t) \;, \qquad\qquad \vec{A} \;=\; \vec{A}\,(\vec{x},\, t) \;, \tag{10.130}$$

aus denen man die meßbaren Feldstärken gemäß

$$\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla}\,\Phi - \frac{\partial\,\vec{A}}{\partial\,t}\,, \qquad \vec{\mathcal{B}} = \vec{\nabla}\times\vec{A} \tag{10.131}$$

zurückgewinnen kann. Die Nichteindeutigkeit erwächst bekanntlich aus der Eichfreiheit in den Potentialen (10.130) und wird durch Wahl einer speziellen Eichbedingung beseitigt. Wir benutzen ausschließlich die bekannte *Coulomb-Eichung*

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{A}\,(\vec{x},\,t) \equiv 0\;. \tag{10.132}$$

Für das wechselwirkungsfreie, d. h. *nicht an Quellen gekoppelte Feld* kann die Eichung überdies noch weiter spezialisiert und vereinfacht werden durch

$$\Phi\,(\vec{x},\,t) \equiv 0\;. \tag{10.133}$$

Die elektrische Feldstärke ist dann nach (10.131) einfach $\vec{\mathcal{E}} = -\,\partial\,\vec{A}\,/\,\partial\,t$. Die Beschreibung des Strahlungsfeldes geschieht dann durch ein einziges Vektorfeld $\vec{A}$ oder genauer – da von dessen 3 Komponenten auf Grund der Nebenbedingung (10.132) nur zwei unabhängig sind – durch *zwei unabhängige Feldkomponenten an jedem Raumpunkt* $\vec{x}$ als Funktionen von t. Diese Komponentenwerte kann man als die „generalisierten Koordinaten“ des Feldes betrachten; das Strahlungsfeld ist – wie jedes klassische Feldsystem – ein *System mit überzählbar unendlich vielen Freiheitsgraden*, hier abgezählt durch den kontinuierlichen „Index“ $\vec{x}$.

Die Zeitentwicklung des Feldes wird durch die Maxwellschen Gleichungen beschrieben. Aus ihnen folgt für das Vektorpotential in der Eichung (10.132 / 10.133) bekanntlich die *Wellengleichung*

$$\vec{A} \equiv \left[\vec{\nabla}^{\,2} - \frac{1}{c^2}\,\frac{\partial^2}{\partial\,t^2}\right]\vec{A} = 0 \tag{10.134}$$

mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit $c = (\varepsilon_0\,\mu_0)^{-\frac{1}{2}}$. Ihre allgemeine Lösung ist eine Überlagerung ebener Wellen mit dem *Dispersionsgesetz elektromagnetischer Wellen* im Vakuum,

$$\omega = \omega\,(k) = c\cdot k \qquad\qquad (k = |\vec{k}|)\;. \tag{10.135}$$

Wir schreiben sie sogleich in der reellen Form

$$\begin{aligned}\vec{A}\,(\vec{x},\,t) &= \int \frac{d^3k}{(2\,\pi)^{3/2}}\left\{\left[\frac{\hbar\,c}{2\,\omega}\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\right]^{\frac{1}{2}}\vec{A}\,(\vec{k})\right\}e^{i\,[\vec{k}\cdot\vec{x}\,-\,\omega\,(k)\cdot t]} + c.\,c.\Big\}\\ &= \int \frac{d^3k}{(2\,\pi)^{3/2}}\left[\frac{\hbar}{2\,k}\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\right]^{\frac{1}{2}}\left\{\vec{A}\,(\vec{k})\,e^{-\,i\,\omega\,(k)\,t} + \vec{A}^*\,(-\vec{k})\,e^{i\,\omega\,(k)\,t}\right\}e^{i\,\vec{k}\cdot\vec{x}}\;.\end{aligned} \tag{10.136}$$

Die Abspaltung des Faktors $[....]^{1/2}$ aus der Fourieramplitude ist hier zunächst Konvention; sie ist so gewählt, daß bei der späteren Quantisierung sich Vertauschungsrelationen der Form (10.37) ohne weitere Zusatzfaktoren ergeben. – Die Bedingung (10.132) erfordert

$$\vec{k}\cdot\vec{A}\,(\vec{k}) = 0 \qquad \forall\;\vec{k} \tag{10.137}$$

d. h. die einzelnen das $\vec{A}$-Feld aufbauenden ebenen Wellen müssen sämtlich senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung $\hat{k}$ polarisiert sein: *„transversales“ Vektorfeld.* Wir können diese Bedingung dadurch erfüllen, daß wir für jedes $\vec{k}$ zwei zu $\hat{k}$ und zueinander senkrechte Einheitsvektoren $\vec{e}_1\,(\hat{k})$ und $\vec{e}_2\,(\hat{k})$ wählen, die zusammen mit $\vec{e}_3\,(\hat{k}) = \hat{k}$ selbst ein rechtshändig orientiertes cartesisches System bilden:

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}\ , \quad \vec{e}_i \times \vec{e}_j = \vec{e}_k \quad (i,\, j,\, k \quad \text{zykl.}) \qquad \forall\ \vec{k}\ . \tag{10.138}$$

Dann hat nach (10.137) $\vec{A}\,(\vec{k})$ nur Komponenten in Richtung von $\vec{e}_1\,(\hat{k})$ und $\vec{e}_2\,(\hat{k})$. Statt dieser beiden Komponenten, die die beiden möglichen unabhängigen Linearpolarisationen der Welle beschreiben, können wir auch die komplexen Kombinationen

$$\vec{e}_+\,(\hat{k}) = -\frac{1}{\sqrt{2}}\,[\vec{e}_1\,(\hat{k}) + i\,\vec{e}_2\,(\hat{k})]\ , \tag{10.139 a}$$

$$\vec{e}_-\,(\hat{k}) = +\frac{1}{\sqrt{2}}\,[\vec{e}_1\,(\hat{k}) - i\,\vec{e}_2\,(\hat{k})] = -\,\vec{e}_+\,(\hat{k})^* \tag{10.139 b}$$

zusammen mit $\vec{e}_0 \equiv \vec{e}_3$ („sphärische Basis“) verwenden, die den *beiden möglichen Zirkularpolarisationen transversal zu* $\hat{k}$ entsprechen. Setzen wir nun

$$\vec{A}\,(\vec{k}) = \sum_{\lambda=\pm} b_\lambda\,(\vec{k})\,\vec{e}_\lambda\,(\hat{k}) \qquad \forall\ \vec{k}\ , \tag{10.140}$$

so ist (10.137) und damit (10.132) automatisch erfüllt. Wir meinen künftig mit $\sum\limits_\lambda$ immer nur die Summe über die beiden „physikalischen“, d. h. transversalen Werte $\lambda = \pm$. Der Satz aller Fourierkoeffizienten

$$\{b_\lambda\,(\vec{k})\,|\,\lambda = +\ \text{oder}\ -,\quad \text{alle}\ \vec{k}\} \tag{10.141}$$

vermittelt eine vollständige und von Nebenbedingungen freie Aufzählung der Freiheitsgrade des freien elektromagnetischen Feldes. Da (10.139) und die zweite Bedingung (10.138) die Eigenschaften

$$\vec{e}_\lambda\,(-\,\vec{k}) = -\,\vec{e}_{-\lambda}\,(\hat{k})\ , \qquad (\vec{e}_\lambda\,(-\,\hat{k}))^* = \vec{e}_\lambda\,(\hat{k}) \tag{10.142}$$

zur Folge haben, erhalten wir die Darstellung

$$\vec{A}\,(\vec{x},\,t) = \sum_{\lambda=\pm} \int \frac{d^3k}{(2\,\pi)^{3/2}} \left[\frac{\hbar}{2\,k}\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[b_\lambda\,(\vec{k})\,e^{-\,i\,\omega\,(k)\,t} + b_\lambda^*\,(-\,\vec{k})\,e^{+\,i\,\omega\,(k)\,t}\right]$$
$$\times\ \vec{e}_\lambda\,(\hat{k})\,e^{i\,\vec{k}\cdot\vec{x}}\ . \tag{10.143}$$

Ihre beiden zueinander komplex konjugierten Bestandteile werden als „positiver Frequenzanteil“ $\vec{A}^{(+)}$ (Term mit $e^{-\,i\,\omega\,t}$) und „negativer Frequenzanteil“ $\vec{A}^{(-)} = (\vec{A}^{(+)})^*$ bezeichnet.

Von den aus $\vec{A}(\vec{x}, t)$ berechenbaren Meßgrößen interessieren neben den in $\vec{A}$ linearen Feldstärken (10.131) die in $\vec{A}$ bilinearen Bildungen der *Gesamtenergie*

$$\begin{aligned} H &= \int d^3x \, \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}}^2 (\vec{x}, t) + \frac{1}{\mu_0} \vec{\mathcal{B}}^2 (\vec{x}, t) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \int d^3x \left\{ \frac{1}{c} \left(- \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)^2 + c \left(\vec{\nabla} \times \vec{A} \right)^2 \right\} \end{aligned} \tag{10.144}$$

und des *Gesamtimpulses* (Integral des Poynting-Vektors)

$$\vec{P} = \int d^3x \left\{ \varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} (\vec{x}, t) \times \vec{\mathcal{B}} (\vec{x}, t) \right\} . \tag{10.145}$$

Benützt man die aus der zweiten Gl. (10.138) folgenden Relationen

$$i \vec{k} \times \vec{e}_\lambda = k \lambda \vec{e}_\lambda \qquad (\lambda = +, 0, -) \tag{10.146}$$

und die bekannte Darstellung der δ-Funktion

$$(2\pi)^{-3} \int d^3x \, e^{i (\vec{k}' + \vec{k}) \cdot \vec{x}} = \delta^3 (\vec{k}' + \vec{k}) , \tag{10.147}$$

so nehmen diese die folgende Form an:

$$H = \frac{1}{2} \sum_\lambda \int d^3k \, \hbar \omega (k) \left\{ b_\lambda^* (\vec{k}) \, b_\lambda (\vec{k}) + b_\lambda (\vec{k}) \, b_\lambda^* (\vec{k}) \right\} , \tag{10.148}$$

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \sum_\lambda \int d^3k \; \hbar \vec{k} \left\{ b_\lambda^* (\vec{k}) \, b_\lambda (\vec{k}) + b_\lambda (\vec{k}) \, b_\lambda^* (\vec{k}) \right\} . \tag{10.149}$$

Die beiden Terme in geschweiften Klammern geben natürlich klassisch denselben Beitrag; wir belassen sie vorläufig in dieser Form. Beide Größen setzen sich *additiv aus den Beiträgen der unabhängigen „Normalschwingungen“* (Fourierkomponenten) mit Indizes $\vec{k}$, λ zusammen: zur Energie trägt jeder „mode“ $\hbar \omega (k)$, zum Impuls $\hbar \vec{k}$ bei. Jedoch besitzen diese klassischen Normalschwingungen noch keinerlei Teilcheninterpretation.

Die *Quantisierung* des freien Strahlungsfeldes können wir nun – ausgehend vom Vergleich der Darstellung (10.143) der Feldfunktion $\vec{A}$ mit den Feldoperatoren (10.120) – so vornehmen, daß wir die *Fourieramplituden* $b_\lambda (\vec{k})$ *als Vernichtungsoperatoren und ihre Komplex-konjugierten* b_λ^* *als zugehörige Erzeugungsoperatoren* $b_\lambda^\dagger (\vec{k})$ auffassen und für sie in Analogie zu (10.37) die *Vertauschungsrelationen*

$$\left[b_{\lambda'} (\vec{k}') \, , \, b_\lambda^\dagger (\vec{k}) \right] = \delta_{\lambda' \lambda} \, \delta^3 (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \mathbb{1} , \tag{10.150 a}$$

$$\left[b_{\lambda'} (\vec{k}') \, , \, b_\lambda (\vec{k}) \right] = \left[b_{\lambda'}^\dagger (\vec{k}') \, , \, b_\lambda^\dagger (\vec{k}) \right] = 0 \tag{10.150 b}$$

postulieren. Das Vektorpotential (10.143) erhält damit Operatorcharakter; es ist der grundlegende *Feldoperator* des *Strahlungsfeldes*, und zwar derjenige im *Heisenberg-Bild*, da es zeitabhängig ist. Das Analogon zum im Schrödinger-Bild definierten Feldoperator (10.120) ist der Operator bei $t = 0$:

$$\begin{aligned}\vec{A}(\vec{x}) &= \vec{A}_H(\vec{x}, t = 0) = \sum_\lambda \int \frac{d^3}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{\hbar}{2k}\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\right)^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \varepsilon_\lambda(\hat{k}) \left[b_\lambda(\vec{k}) + b_\lambda^\dagger(-\vec{k})\right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} . \end{aligned} \tag{10.151}$$

Der Unterschied zu (10.120) liegt darin, daß hier der Feldoperator offensichtlich *hermitisch*, d. h. eher zu der Kombination $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi + \psi^\dagger)$ analog ist:

$$\vec{A}_H^\dagger(\vec{x}, t) = \vec{A}_H(\vec{x}, t) \qquad \forall\ (\vec{x}, t) . \tag{10.152}$$

Diese Eigenschaft ist notwendig, weil aus ihm nach (10.131) durch einfache Differentiationen nach t bzw. $\vec{x}$ direkt die *Heisenberg-Operatoren der Feldstärken*,

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{E}}_H(\vec{x}, t) &= -\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{x}, t) = \sum_\lambda \int \frac{d^3k}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{\hbar c \cdot k}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times i\left[b_\lambda(\vec{k})\, e^{-i\omega(k)t} - b_\lambda^\dagger(-\vec{k})\, e^{i\omega(k)t}\right] \vec{e}_\lambda(\hat{k})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} , \end{aligned} \tag{10.153}$$

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{B}}_H(\vec{x}, t) &= \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{x}, t) = \sum_\lambda \int \frac{d^3k}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{\hbar c \cdot k}{2}\mu_0\right)^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \lambda\left[b_\lambda(\vec{k})\, e^{-i\omega(k)t} + b_\lambda^\dagger(-\vec{k})\, e^{i\omega(k)t}\right] \vec{e}_\lambda(\hat{k})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} , \end{aligned} \tag{10.154}$$

folgen, die als Operatoren meßbarer Größen selbstadjungiert sein müssen:

$$\vec{\mathcal{E}}^\dagger = \vec{\mathcal{E}} , \qquad \vec{\mathcal{B}}^\dagger = \vec{\mathcal{B}} . \tag{10.155}$$

Bei den bilinearen Größen (10.148 / 10.149) entsteht zunächst eine geringfügige Komplikation: je nachdem, welche der klassisch nicht unterscheidbaren Reihenfolgen der Fourieramplituden b^* und b man als Ausgangspunkt der Übersetzung in Operatoren wählt, erhält man verschiedene und in der Regel divergente, d. h. mathematisch undefinierte Ausdrücke für diese Meßgrößen. Während die Operatoren im jeweils ersten Term,

$$\hat{n}_\lambda(\vec{k}) = b_\lambda^\dagger(\vec{k})\, b_\lambda(\vec{k}) = \hat{n}_\lambda^\dagger(\vec{k}) \tag{10.156}$$

analog zu (10.34) die *Operatoren der Besetzungszahl, d. h. der Anzahl der Strahlungsquanten, im Modus* $(\vec{k}, \lambda)$ darstellen und damit das nach unten beschränkte diskrete Spektrum 0, 1, 2 .... aufweisen, geben nach (10.150 a) die Operatoren im 2. Term,

$$\frac{1}{2}\int d^3k\ \hbar\,\omega(k)\ b_\lambda(\vec{k})\ b_\lambda^\dagger(\vec{k}) = \frac{1}{2}\int d^3k\ \hbar\,\omega(k)\,\hat{n}_\lambda(\vec{k}) + \frac{1}{2}\int d^3k\ \hbar\,\omega(k)\ \delta^3(\vec{k} - \vec{k})\ \mathbb{1} ,$$

neben einer Verdopplung des „vernünftigen" 1. Terms einen Zusatzterm mit einer divergenten Konstanten. Das Auftreten der sinnlosen δ-Funktion $d^3\,(0)$ kann man noch relativ einfach vermeiden, indem man – was insbesondere für die statistische Mechanik des Strahlungsfeldes zweckmäßig ist – das Feld als nicht über den gesamten unendlichen Raum ausgedehnt, sondern auf ein *endliches, aber großes kubisches Volumen* $V = L^3$ *eingeschränkt* betrachtet und auf den Randflächen z. B. periodische Randbedingungen fordert; die klassischen Normalschwingungen erhalten dann ein diskretes Wellenzahlspektrum

$$\vec{k} = \vec{k}_n = \tfrac{2\pi}{L} \times \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \;,\; n = \{n_1,\, n_2,\, n_3\} \tag{10.157}$$

$$n_1,\, n_2,\, n_3 = 0\;,\;\; \pm\,1\;,\; \pm\,2,\, ...\;,$$

die Fourierintegrale in (10.151 / 10.153 / 10.154) und in (10.148 / 10.149) werden durch Summen über die diskreten $\vec{k}_n$ ersetzt, und statt (10.150) hat man die dimensionslose Vertauschungsrelation

$$\left[\tilde{b}_{\lambda'}\,(\vec{k}_{n'})\;,\;\tilde{b}^\dagger_\lambda\,(\vec{k}_n)\right] = \delta_{\lambda'\,\lambda}\;\delta_{n'\,n}\;\mathbb{1} \tag{10.158}$$

$$\text{mit}\;\;\tilde{b}_\lambda\,(\vec{k}_n) = \sqrt{\tfrac{(2\,\pi)^3}{V}}\cdot b_\lambda\,(\vec{k}_n)\;.$$

Dann erhält jener Zusatzterm statt der undefinierten δ-Funktion ein diskretes Kronecker-Delta $\delta_{n\,n} = 1$, aber die verbleibende Summe $\sum\limits_n \frac{1}{2}\,\hbar\,\omega_n$ mit den zu (10.157) gehörenden Energien

$$\varepsilon_n = \hbar\,\omega\,(|\vec{k}_n|) = \hbar\,c\,\frac{2\,\pi}{L}\,\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}\;, \tag{10.159}$$

die man wegen der Isomorphie des Formalismus zu dem eines Systems unabhängiger quantenmechanischer Oszillatoren als „Summe der Nullpunktsenergien" bezeichnen kann, ist noch immer divergent. Die Lösung des Problems besteht offensichtlich darin, daß die von der klassischen Theorie her nicht festgelegte Operatorreihenfolge hier – anders als beim einzelnen quantenmechanischen Oszillator – immer nur im Sinne des 1., nie in dem des 2. Terms, d. h. immer mit den *b- rechts von den* $b^\dagger$*-Operatoren*, gewählt werden darf. Die Vorschrift, Produkte von Feldoperatoren am gleichen Raum-Zeit-Punkt $(\vec{x},\, t)$, wie sie in (10.144) und (10.145) auftreten, so in die Quantenmechanik zu übersetzen, daß alle Vernichtungsoperatoren rechts von allen Erzeugungsoperatoren zu stehen kommen, bezeichnet man als *Normalordnung : .... :* dieser Operatorprodukte; diese Normalordnungsvorschrift muß hier zum *Bestandteil des Quantisierungsprozesses* erhoben werden. Die damit entstehenden Ausdrücke

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2}\int d^3x\,\left\{\varepsilon_0\;:\,\vec{\mathcal{E}}^2\,:\,+\frac{1}{\mu_0}\;:\,\vec{\mathcal{B}}^2\,:\right\} \\ &= \sum_\lambda \int d^3k\;\hbar\,\omega\,(k)\,\cdot\,\hat{n}_\lambda\,(\vec{k})\;, \end{aligned} \tag{10.160}$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \int d^3x \, : \vec{\mathcal{E}} \times \vec{\mathcal{B}} :$$

$$= \sum_\lambda \int d^3k \, \hbar \vec{k} \cdot \hat{n}_\lambda(\vec{k}) \tag{10.161}$$

machen in ihrer Analogie zu (10.76) vollends die *Teilcheninterpretation* deutlich, die das elektromagnetische Feld durch den Quantisierungsprozeß aufgeprägt erhalten hat: das quantisierte Feldsystem erscheint nun als Kollektion nichtwechselwirkender *Strahlungsteilchen oder Photonen* mit Quantenzahlen $(\vec{k}, \lambda)$ $(\lambda = \pm)$, deren jedes zur Gesamtenergie seine *Ein-Photon-Energie* $\varepsilon = \varepsilon(k) = \hbar\,\omega(k) = \hbar\, c\, k$ und zum Gesamtimpuls des Feldes seinen *Impuls* $\vec{p} = \hbar\,\vec{k}$ additiv beiträgt. Der Aufbau des Fock-Raumes des Strahlungsfeldes erfolgt nun nach dem uns geläufigen Muster: aus dem *Photonen-Vakuum*, das durch

$$b_\lambda(\vec{k})\,|0\rangle = 0 \qquad \forall \ (\vec{k}, \lambda) \tag{10.162}$$

definiert ist, werden analog zu (10.30) Ein-Photon-Zustände

$$|\vec{k}, \lambda\rangle = b^\dagger_\lambda(\vec{k})\,|0\rangle \tag{10.163}$$

und sodann analog zu (10.39) normierte *N-Photonen-Zustände*

$$|\{n\}\rangle = \prod_i \frac{1}{\sqrt{n_i\,!}} \left[b^\dagger_{\lambda_i}(\vec{k}_i)\right]^{n_i} |0\rangle \tag{10.164}$$

$$\text{mit } \sum_i n_i = N \tag{10.165}$$

aufgebaut, die gemäß der Beziehung

$$\hat{n}_\lambda(\vec{k})\,|\{n\}\rangle = n_\lambda(\vec{k})\,|\{n\}\rangle\ , \tag{10.166}$$

gemeinsame Eigenvektoren aller Besetzungszahloperatoren mit Eigenwerten $n_\lambda(\vec{k}) = 0, 1, 2, \ldots$ darstellen, letztere sind $\neq 0$ nur dann, wenn $(\vec{k}, \lambda)$ einer der in (10.164) „besetzten" Zustände $(\vec{k}_i, \lambda_i)$ ist, und dann gleich n_i. Die Besetzungszahloperatoren bilden einen Maximalsatz vertauschbarer Observabler für das Feldsystem.

Einige *Bemerkungen* zum Abschluß:

a) Daß wir Boson-Kommutatoren (10.150) und nicht Fermion-Antikommutatoren postuliert haben, war zunächst nur durch die rein heuristische Beobachtung motiviert, daß wir ein Vektorfeld mit der Komponentenzahl $2\,s + 1 = 3$, also formal $s = 1$, zu quantisieren hatten. Um dies zu rechtfertigen, müßte man genauer zeigen, daß *Photonen im quantenmechanischen Sinne Spin-1-Teilchen* sind. Dazu wird man vom *Operator des Gesamtdrehimpulses* des Feldes ausgehen, der im Hinblick auf (10.145) als

$$\vec{J} = \int d^3x \left\{\vec{x} \times \left(\varepsilon_0\, \vec{\mathcal{E}}(\vec{x}, t) \times \vec{\mathcal{B}}(\vec{x}, t)\right)\right\} \tag{10.167}$$

zu definieren ist, und für den Ein-Photonen-Zustand (10.163) die Wirkung der Komponente $\vec{J} \cdot \hat{k}$, der sog. Helizität, betrachten, aus der ein evtl. Bahndrehimpulsanteil, der ja senkrecht zu $\vec{k}$ wäre, herausfällt. Dann kann man in der Tat

$$(\vec{J} \cdot \vec{k}) \, | \vec{k}, \lambda \rangle = (\hbar \, \lambda) \cdot | \vec{k}, \lambda \rangle \qquad (\lambda = \pm 1) \tag{10.168}$$

beweisen und damit $\lambda \hbar = \pm \hbar$ *als Komponente des Photonenspins in Impulsrichtung (der Helizität)* identifizieren. Damit muß das Photon $s = 1$ haben. Daß die in der Quantenmechanik sonst noch mögliche Komponente $\lambda = 0$ hier „ausfällt" – d. h. im vorliegenden Falle das Feld rein transversal wird – stellt sich in einer relativistischen Theorie als ein allgemeiner Zug von Feldsystemen mit masselosen Quanten (d. h. $\varepsilon = c \, |\vec{p}|$) heraus.

b) Die Feldstärken (10.153 / 10.154) sind – im Gegensatz zum Energie- und Impulsausdruck – *linear* in den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Wegen

$$\left[\hat{n}_{\lambda'} \, (\vec{k}') \, , \; b_\lambda \, (\vec{k}) \right] = - \, \delta_{\lambda' \lambda} \, \delta^3 \, (\vec{k}' - \vec{k}) \, b_\lambda \, (\vec{k}) \tag{10.169 a}$$

$$\left[\hat{n}_{\lambda'} \, (\vec{k}') \, , \; b^\dagger_\lambda \, (\vec{k}) \right] = + \, \delta_{\lambda' \lambda} \, \delta^3 \, (\vec{k}' - \vec{k}) \, b^\dagger_\lambda \, (\vec{k}) \tag{10.169 b}$$

sind sie also mit den Besetzungszahloperatoren nicht vertauschbar. Ein *Zustand (10.164) mit scharfer Photonenzahl kann daher keine scharfen Werte der Feldstärken besitzen* (und natürlich auch umgekehrt), sondern nur Erwartungswerte $\langle \{n\} \, | \, \vec{E} \, (\vec{x}, t) \, | \, \{n\} \rangle$, $\langle \{n\} \, | \, \vec{B} \, (\vec{x}, t) \, | \, \{n\} \rangle$, die mit nichtverschwindenden Schwankungen behaftet sind. Dies ist der präzise Inhalt der Redeweise von der „Komplementarität des Wellen- und Teilchenbildes" für das Strahlungsfeld. Eigenzustände der Feldstärkenoperatoren (die wir hier nicht besprechen) sind daher besonders geeignet für die Diskussion des klassischen Limes.

c) Da uns in dieser Vorlesung nur das *freie* Strahlungsfeld interessiert, wollen wir das Problem der quantenmechanischen Behandlung das gekoppelten *Gesamtsystems von geladenen Teilchen und Strahlungsfeld* nur erwähnen. Ausgangspunkt ist der bekannte Hamiltonoperator für N Teilchen mit Ladungen q_α im elektromagnetischen Feld $(\Phi, \vec{A})$,

$$\tilde{H} = \sum_{\alpha = 1}^{N} \left\{ \frac{1}{2 \, m} \left[\vec{p}_\alpha - q_\alpha \, \vec{A} \, (\vec{x}_\alpha, t) \right]^2 + q_\alpha \, \Phi \, (\vec{x}_\alpha, t) \right\} \; , \tag{10.170}$$

in dem die Felder $\vec{A}$ und Φ nun durch die entsprechenden Feldoperatoren zu ersetzen sind; dazu kommt der Hamiltonoperator H_{EM} des freien Strahlungsfeldes gemäß (10.160). Die Coulomb- oder Strahlungseichung (10.132) kann beibehalten werden, während (10.133) nicht mehr möglich ist. Es existiert aber auch hier noch eine Eichung, in der $\Phi \, (\vec{x}_\alpha, t)$ besonders einfach, nämlich eine Vielfaches des Einheitsoperators im Hilbertraum $\mathcal{H}_{em}$ des Strahlungsfeldes, d. h. *im wesentlichen ein klassisches Feld* ist, und zwar kann es so gewählt werden, daß im wesentlichen die nichtretardierte Coulombwechselwirkung

$$\sum_\alpha q_\alpha \, \Phi \, (\vec{x}_\alpha) \longrightarrow \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{q_\alpha \, q_\beta}{4 \, \pi \, \varepsilon_0} \, \frac{1}{|\vec{x}_\alpha - \vec{x}_\beta|} \right\} \cdot \mathbb{1}_{em} = H_c \tag{10.171}$$

auftritt. Der Hamiltonoperator $H = \tilde{H} + H_{em}$ besteht dann aus dem reinen Teilchenanteil $\sum\limits_{\alpha} (\vec{p}_\alpha^{\,2} / 2\, m) + H_c$, der vom Typ (10.4) ist, dem reinen Feldanteil H_{em} und einem Kopplungsterm

$$H_{int} = \sum_{\alpha = 1}^{N} \left\{ - \frac{q_\alpha}{m} \vec{A}\,(\vec{x}_\alpha) \cdot \vec{p}_\alpha + \frac{q_\alpha^2}{2\, m} \vec{A}^{\,2}\,(\vec{x}_\alpha) \right\} . \tag{10.172}$$

Die Behandlung dieses Kopplungsterms mittels der goldenen Regel der zeitabhängigen Störungsrechnung führt dann zur quantitativen Beschreibung der Lichtemission bzw. -Absorption durch Atome, Moleküle oder Atomkerne.

11. Ideale Quantengase. Fermistatistik.

11.1 Fermiverteilung und Boseverteilung. Systeme wie die Leitungselektronen eines Metalls oder die Photonen in einem Hohlraumstrahler lassen sich zwar in guter Näherung als wechselwirkungsfrei, d. h. als ideale Gase betrachten, verhalten sich aber schon bei Zimmertemperatur in einer Weise, die nur quantenmechanisch verstanden werden kann („ideale Quantengase"). Der Hamiltonoperator ist hier – bei entsprechender Wahl der Einteilchenbasis – durch den Einteilchenoperator (10.76),

$$H_0 \;=\; \sum_k \varepsilon_k \, \hat{n}_k \quad , \quad \hat{n}_k \;=\; \left\{ \begin{array}{ll} b_k^\dagger \, b_k & \text{(Bosonen)} \\ a_k^\dagger \, a_k & \text{(Fermionen)} \end{array} \right. \tag{11.1}$$

gegeben. Der Unterschied zwischen Bose- und Fermifall liegt in den unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften der Zustände, die sich in der unterschiedlichen Algebra der Operatoren b und a spiegeln. Die *Eigenzustände* sind die unkorrelierten Zustände (10.17)

$$H_0 \,|\, \{n\} \rangle \;=\; E_{\{n\}} \cdot |\, \{n\} \rangle \quad , \quad \{n\} \;=\; \{ n_0, \, n_1, \, n_2, \, \dots n_k \dots \} \tag{11.2}$$

mit den Eigenwerten

$$E_{\{n\}} \;=\; \sum_k n_k \, \varepsilon_k \; ; \tag{11.3}$$

sie sind zugleich Eigenzustände des Gesamtteilchenzahloperators $\hat{N}$ mit den Eigenwerten

$$N \;=\; \sum_k n_k \; . \tag{11.4}$$

Für die möglichen Besetzungszahlen n_k gilt beim Bosonensystem Gl. (10.15), bei Fermionen Gl. (10.16).

Für die statistische Behandlung ist das *großkanonische Ensemble* besonders geeignet, für das wir mit der Einführung der Fock-Räume und Teilchenzahloperatoren nun die begriffliche Grundlage geliefert haben. Der Gleichgewichtszustand ist

$$\begin{aligned} W_{G\,K} \;&=\; \frac{1}{Z_{G\,K}\,(T,\,\mu)} \; e^{-\frac{1}{k_B\,T}\,[H_0 \,-\, \mu\,\hat{N}]} \\ &=\; \sum_{\{n\}} \left\{ \frac{1}{Z_{G\,k}\,(T,\,\mu)} \; e^{-\frac{1}{k_B\,T}\,[E_{\{n\}} \,-\, \mu\,N]} \right\} \cdot \,|\, \{n\} \rangle \langle \{n\} \,| \; . \end{aligned} \tag{11.5}$$

mit der großkanonischen Zustandssumme

$$Z_{GK} = Tr\left\{e^{-\frac{1}{k_B T}[H_0 - \mu \hat{N}]}\right\} \tag{11.6 a}$$

$$= \sum_{\{n\}} e^{-\frac{1}{k_B T}[E_{\{n\}} - \mu N]}$$

$$= \sum_{\{n\}} e^{-\frac{1}{k_B T}\sum_k n_k(\varepsilon_k - \mu)} \,. \tag{11.6 b}$$

Sie ist deshalb besonders einfach zu berechnen, weil die Summation über die Besetzungskonfigurationen $\{n\}$ im Gegensatz zum kanonischen Ensemble nicht durch eine Nebenbedingung $\sum n_k = N$ eingeschränkt ist und deshalb nach (10.27) bzw. (10.28) durch unabhängige Summation über alle möglichen Werte aller Einzelbesetzungszahlen ausgeführt werden kann:

$$Z_{GK} = \sum_{n_0}\left(e^{-\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}}\right)^{n_0} \cdot \sum_{n_1}\left(e^{-\frac{\varepsilon_1 - \mu}{k_B T}}\right)^{n_1} \cdot$$

$$\ldots\ldots\ldots \cdot \sum_{n_k}\left(e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}\right)^{n_k} \cdot \ldots\ldots\ldots \tag{11.7}$$

Im Bosefall läuft jede einzelne n_k-Summation von 0 bis ∞ und ergibt somit eine geometrische Reihe mit dem Quotienten $\exp[-(\varepsilon_k - \mu)/k_B T]$, die sich geschlossen aufsummieren läßt; im Fermifall hat jede n_k-Summe nur die Terme $n_k = 0$ und $n_k = 1$:

$$Z_{GK}(T, \mu) = \begin{cases} \prod_{k=0}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}} & \text{(Bose)}, \quad (11.8\,\text{a}) \\ \prod_{k=0}^{\infty}\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}\right) & \text{(Fermi)}. \quad (11.8\,\text{b}) \end{cases}$$

Die aus (11.5) abzulesenden Besetzungswahrscheinlichkeiten für die *Mikrozustände des Gesamtsystems*

$$p_{\{n\}} = \frac{1}{Z_{GK}(T, \mu)} \prod_{k=0}^{\infty} e^{-n_k \frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}$$

$$= \prod_{k=0}^{\infty} w_k(n_k) \tag{11.9}$$

faktorisieren deshalb vollständig in Einzelwahrscheinlichkeiten für das Auftreten einzelner Einteilchenzustände:

$$w_k(n_k) = \left(e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}\right)^{n_k} \times \begin{cases} 1 - e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}} & \text{(Bose)} \quad (11.10\,\text{a}) \\ \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}} & \text{(Fermi)}, \quad (11.10\,\text{b}) \end{cases}$$

d. h. die Einteilchenzustände verhalten sich, wie bei einem nichtwechselwirkenden System zu erwarten, als statistisch unkorrelierte Normalmodi des Systems. Für jeden Modus ist die Gesamtwahrscheinlichkeit seines Auftretens mit *irgendeiner* Besetzung auf 1 normiert: die bei (11.8) angewandte Überlegung gibt für Bose- und Fermifall sofort

$$\sum_n w_k(n) = 1 \qquad \forall\ k\ . \tag{11.11}$$

Die *mittlere Teilchenzahl im Einteilchenzustand k*,

$$\begin{aligned}
\langle \hat{n}_k \rangle &= Tr\,(\hat{n}_k\ W_{GK}) = \sum_{\{n\}} n_k\ p_{\{n\}} \\
&= \underbrace{\left[\sum_{n_0} w_0\,(n_0)\right]}_{1} \cdot \underbrace{\left[\sum_{n_1} w_1\,(n_1)\right]}_{1} \cdot .... \cdot \left[\sum_{n_k} n_k\ w_k\,(n_k)\right] \cdot .... \\
&= \sum_{n_k} n_k\ w_k\,(n_k)
\end{aligned} \tag{11.12}$$

läßt sich aus (11.10) berechnen, indem man schreibt

$$\begin{aligned}
\langle \hat{n}_k \rangle &= \left(1 \mp e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}\right)^{\pm 1} \sum_{n_k} n_k \left(e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}\right)^{n_k} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left\{\sum_{n_k} \left(e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}\right)^{n_k}\right\} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left\{1 \mp e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}\right)^{\mp 1}\right\} \\
&= \mp (1 \mp e^{-\cdots})^{-1} (\mp e^{-\cdots})
\end{aligned} \tag{11.113}$$

Das ergibt die für die gesamte Statistik der idealen Quantengase zentralen Formeln für die *mittleren Teilchenzahlen in den Einteilchenzuständen k im Gleichgewicht*,

$$\langle \hat{n}_k \rangle = \begin{cases} \dfrac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}} - 1} \quad \text{(Bose)}\ , & (11.14\,\text{a}) \\[2ex] \dfrac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}} + 1} \quad \text{(Fermi)}\ , & (11.14\,\text{b}) \end{cases}$$

die auch kurz (wenngleich ungenau) als „Boseverteilung“ bzw. „Fermiverteilung“ bezeichnet werden.

Die Gleichgewichtsthermodynamik der idealen Quantengase läßt sich nach der Tabelle S. 98 aus dem *großkanonischen Potential*

$$J\,(T,\,\mu;\,V) = -\,k_B T\ \ln\ Z_{GK} = \pm\,k_B T \cdot \sum_k \ln\left[1 \mp e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}\right] \tag{11.15}$$

ableiten, wobei hier und im folgenden stets das obere Vorzeichen für den Bose-, das untere für den Fermifall gilt. So erhalten wir für die Entropie

$$\begin{aligned} S(T,\,\mu;\,V) \;&=\; -\,\partial J(T,\,\mu;\,V)\,/\,\partial T \\ &=\; k_B \cdot \sum_k \left\{ \frac{(\varepsilon_k\,-\,\mu)\,/\,k_B\,T}{e^{\frac{\varepsilon_k\,-\,\mu}{k_B\,T}}\,\mp\,1} \,\mp\, \ln\left[1\,\mp\,e^{-\frac{\varepsilon_k\,-\,\mu}{k_B\,T}}\right]\right\} \end{aligned} \tag{11.16 a}$$

Benützt man die nach $\varepsilon_k\,-\,\mu$ aufgelöste Form von (11.14),

$$\frac{\varepsilon_k\,-\,\mu}{k_B\,T} \;=\; \ln\left(1\,\pm\,\langle\hat{n}_k\rangle\right)\,-\,\ln\langle\hat{n}_k\rangle\;, \tag{11.17}$$

so kann man dies auch in der Form

$$S(T,\,\mu;\,V) \;=\; -\,k_B \sum_k \left\{\langle\hat{n}_k\rangle\,\cdot\,\ln\langle\hat{n}_k\rangle\,\mp\,(1\,\pm\,\langle\hat{n}_k\rangle)\,\ln(1\,\pm\,\langle\hat{n}_k\rangle)\right\} \tag{11.16 b}$$

schreiben, wobei $\langle\hat{n}_k\rangle\;=\;\langle\hat{n}_k\rangle\,(T,\,\mu)$ zu beachten ist. Die Größen

$$\begin{aligned} N\;=\;\langle\hat{N}\rangle \;&=\; -\,\frac{\partial J}{\partial\mu} \;=\; \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k\,-\,\mu}{k_B\,T}}\,\mp\,1} \\ &=\; \sum_k \langle\hat{n}_k\rangle_{T,\,\mu}\;, \end{aligned} \tag{11.18}$$

$$\begin{aligned} U\;=\;\langle H_0\rangle \;&=\; J\,+\,T\,S\,-\,\mu\,N \;=\; \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\frac{\varepsilon_k\,-\,\mu}{k_B\,T}}\,\mp\,1} \\ &=\; \sum_k \varepsilon_k\,\langle\hat{n}_k\rangle_{T,\,\mu} \end{aligned} \tag{11.19}$$

erhalten in den $\langle\hat{n}_k\rangle$ eine besonders plausible Form. – Der Druck des Quantengases kann nach (7.37) aus

$$p(T,\,\mu;\,V)\,\cdot\,V \;=\; \mp\,k_B\,T\sum_k \ln\left[1\,\mp\,e^{-\frac{\varepsilon_k\,-\,\mu}{k_B\,T}}\right] \tag{11.20}$$

entnommen werden; diese Gl. vermittelt zusammen mit (11.18) eine Parameterdarstellung der *thermischen Zustandsgleichung* mit μ als Parameter. Um deren explizite Form $p\;=\;p\,(T,\,V,\,N)$ aufzufinden, hat man Gl. (11.18) in der Form

$$\mu\;=\;\mu\,(T,\,\langle N\rangle\,,\,V)$$

aufzulösen und dies in (11.20) einzusetzen.

Da die mittleren Teilchenzahlen (11.14) alle positiv sein müssen (quantenmechanisch sind sie Erwartungswerte positiver Operatoren $b_k^\dagger\,b_k$ bzw. $a_k^\dagger\,a_k$), schließen wir allgemein, daß bei einem mit $\varepsilon_0\;=\;0$ beginnenden und positiven Spektrum von Einteilchenenergien gelten muß

$$\mu\ \text{ stets }\ \leq\,0 \qquad \text{(Bose)} \tag{11.21 a}$$

$$\mu\,\leq\,0\ \text{ oder }\ >\,0 \qquad \text{(Fermi)} \tag{11.21 b}$$

Vom klassischen idealen Gas, wo für das chemische Potential Gl. (9.25) gilt, wissen wir, daß dort $\mu / k_B T$ negativ und betragsmäßig so groß wird, daß $\exp(\mu / k_B T) \ll 1$ gilt. Wir vermuten daher, daß der Grenzfall

$$\frac{\mu}{k_B T} < -1 \qquad \text{mit} \qquad e^{\frac{\mu}{k_B T}} = e^{-\frac{|\mu|}{k_B T}} \ll 1 \tag{11.22}$$

den *klassischen Grenzfall* darstellen wird. In der Tat kann in diesem Grenzfall in den Nennern von (11.14) der Term ± 1 vernachlässigt, in (11.15) der Logarithmus in der kleinen Größe $\exp[(\mu - \varepsilon_k) / k_B T]$ entwickelt werden, d. h. man erhält

$$N(T, \mu; V) \longrightarrow e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left[\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}}\right] = e^{\frac{\mu}{k_B T}} z_1(T) \ , \tag{11.23}$$

$$p \cdot V = -J \longrightarrow k_B T \, e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left[\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}}\right] = N k_B T \ , \tag{11.24}$$

wobei z_1 offenbar eine (kanonische) Einteilchen-Zustandssumme darstellt. Insbesondere ergibt sich also im Grenzfall (11.22) – und zwar sogar unabhängig vom detaillierten Einteilchenspektrum und *sowohl für den Bose- als auch für den Fermifall* – die Zustandsgleichung des idealen Gases.

Die detaillierte Auswertung der thermodynamischen Größen ist natürlich nur möglich, wenn das Spektrum der Einteilchenenergien ε_k genauer spezifiziert wird. Man wird es nach Möglichkeit so wählen, daß die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zumindest in gemittelter Form durch ein geeignetes Einteilchenpotential („mittleres Feld“ oder „selbstkonsistentes Potential“) berücksichtigt werden, doch ist dies in der Regel nur numerisch möglich. Wir betrachten hier nur die einfachste Näherung der völlig *kräftefreien Teilchen* mit $\hat{h} = \vec{p}^{\,2} / 2\,m$, d. h. den Quantenzahlen

$$k \longrightarrow \{\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) \ , \ m_s = -s \dots + s\} \tag{11.25 a}$$

(für Spin s) und den Einteilchenenergien

$$\varepsilon_k \longrightarrow \varepsilon(|\vec{k}|) = \frac{\hbar^2 \, |\vec{k}|^2}{2\,m} \ . \tag{11.25 b}$$

Dies ist z. B. für das Elektronengas in Metallen ($s = \frac{1}{2}$) eine brauchbare erste Näherung. Bei Einschluß des Gases in ein kubisches Volumen $V = L^3$ und Anwendung periodischer Randbedingungen sind die möglichen $\vec{k}$-Werte

$$\vec{k} = \vec{k}_n = \frac{2\,\pi}{L} \cdot \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \ , \qquad n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \tag{11.26 a}$$

Sie liegen im $\vec{k}$-Raum in den Abständen $\Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z = 2\,\pi / L$. Dann ist zu setzen

$$\sum_k \longrightarrow \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \sum_{m_s = -s}^{+s} \ . \tag{11.26 b}$$

Bei makroskopisch großem Volumen V liegen die $\vec{k}$-Werte *quasikontinuierlich*, und man kann (11.26 b) gemäß

$$\sum_{n_x\, n_y\, n_z} \sum_{m_s} = \left(\frac{L}{2\,\pi}\right)^3 \sum_{m_s} \sum_{n_x\, n_y\, n_z} \Delta\, k_x\, \Delta\, k_y\, \Delta\, k_z \longrightarrow \frac{V}{(2\,\pi)^3} \sum_{m_s} \int d^3k \tag{11.27}$$

durch eine Integration über den $\vec{k}$-Raum ersetzen. Im Bose-Fall ist dabei freilich eine Komplikation zu beachten: Im Grenzfall $\mu\,(= -|\mu|) \to 0$ sind sowohl der Logarithmus in (11.15) als auch die Nenner in (11.18 / 11.19) bei $\varepsilon = 0$ singulär. Der *vom energetisch tiefsten Einteilchenzustand $k = 0$ mit $\varepsilon_0 = 0$ herrührende Term in allen diesen Summen muß deshalb im Bose-Fall gesondert betrachtet* werden. Das übrige Einteilchenspektrum, das für das große V ja quasikontinuierlich an $\varepsilon = 0$ anschließt, kann dann mit der Vorschrift (11.27) behandelt werden. Für Summen über Funktionen der Einteilchenenergien ε_k, wie sie in den thermodynamischen Größen dann überall auftreten, gilt bei Verwendung der Variablen $\varepsilon = \varepsilon\,(|\vec{k}|)$ von (11.25 b)

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sum\limits_{k=1}^{\infty} f\,(\varepsilon_k) & \text{(Bose)} \\ \\ \sum\limits_{k=0}^{\infty} f\,(\varepsilon_k) & \text{(Fermi)} \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{V}{(2\,\pi)^3} \sum_{m_s} \int d^2\,\hat{k} \int\limits_0^{\infty} k^2\, dk\ f\,(\varepsilon\,(k))$$

$$= \frac{V}{(2\,\pi)^3}\,(2\,s\,+\,1)\,4\,\pi \left(\frac{2\,m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \int\limits_0^{\infty} d\,\varepsilon\ \sqrt{\varepsilon}\ f\,(\varepsilon)$$

$$= \int\limits_0^{\infty} d\,\varepsilon\,[(2\,s\,+\,1)\,d_0\,(\varepsilon)]\,f\,(\varepsilon)\ . \tag{11.28}$$

Der Entartungsfaktor

$$(2\,s\,+\,1)\,d_0\,(\varepsilon) = (2\,s\,+\,1)\left[\frac{V}{4\,\pi^2}\left(\frac{2\,m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}\right], \tag{11.29}$$

der die Zahl der Einteilchenzustände mit Energien zwischen ε und $\varepsilon + d\,\varepsilon$, d. h. die Dichte der Einteilchenzustände in der Energieskala angibt, heißt die *Zustandsdichte* des freien Quantengases. – Damit erhält nun das großkanonische Potential (11.15) die konkrete Form

$$\begin{aligned} J\,(T,\,\mu;\,V) \;\;=\;\; & \pm\,k_B\,T\,(2\,s\,+\,1) \int\limits_0^{\infty} d\,\varepsilon\ d_0\,(\varepsilon)\ \ln\left[1 \mp e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B\,T}}\right] \\ & \left[+\,k_B\,T\,(2\,s\,+\,1)\,\ln\,(1\,-\,e^{\frac{\mu}{k_B\,T}})\ \text{im Bosefall}\right]. \end{aligned} \tag{11.30}$$

Durch eine partielle Integration unter Benutzung von

$$d_0\,(\varepsilon) = \frac{d}{d\,\varepsilon}\left[\frac{2}{3}\,\varepsilon\,\cdot\,d_0\,(\varepsilon)\right], \tag{11.31}$$

$$\pm\, k_B T\, \frac{d}{d\varepsilon}\, \ln\left(1 \mp e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}}\right) \;=\; \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \mp 1} \;=\; \langle \hat{n}_k \rangle \tag{11.32}$$

erhalten wir die Form

$$\begin{aligned} J\,(T,\,\mu;\,V) \;&=\; (2\,s\,+\,1)\left\{-\int\limits_0^\infty d\varepsilon\;d_0\,(\varepsilon)\,\frac{\frac{2}{3}\,\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \mp 1}\right. \\ &\qquad\left.\left[+\,k_B T\;\ln\,(1\,-\,e^{\frac{\mu}{k_B T}})\;\;\text{im Bosefall}\right]\right\}\,, \end{aligned} \tag{11.33}$$

aus der die gesamte Thermodynamik der idealen Quantengase (bei völlig kräftefreiem Einteilchenspektrum) abgeleitet werden kann. Insbesondere ergibt sich für die Entropie nach (11.16 a) (wieder mit obiger partieller Integration) und für innere Energie und Teilchenzahl nach (11.19) und (11.18)

$$\begin{aligned} S \;&=\; k_B\,(2\,s\,+\,1)\left\{\int\limits_0^\infty d\varepsilon\;d_0\,(\varepsilon)\,\frac{\left(\frac{5}{3}\,\varepsilon\,-\,\mu\right)\,/\,k_B T}{e^{\frac{\varepsilon-k}{k_B T}} \mp 1}\right. \\ &\qquad\left.\left[-\,\frac{\mu\,/\,k_B T}{e^{-(\mu\,/\,k_B T)}\,-\,1}\,-\,\ln\left(1\,-\,e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right)\;\text{im Bosefall}\right]\right\}\,, \end{aligned} \tag{11.34}$$

$$U \;=\; (2\,s\,+\,1)\int\limits_0^\infty d\varepsilon\;d_0\,(\varepsilon)\,\frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \mp 1}\;, \tag{11.35}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle \;&=\; (2\,s\,+\,1)\left\{\int\limits_0^\infty d\varepsilon\;d_0\,(\varepsilon)\,\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \mp 1}\;,\right. \\ &\qquad\left.\left[+\,\frac{1}{e^{-(\mu\,/\,k_B T)}\,-\,1}\;\;\text{im Bosefall}\right]\right\}\,. \end{aligned} \tag{11.36}$$

Die auftretenden Integrale (wobei das in J vorkommende offenbar bis auf einen Faktor $-\frac{2}{3}$ dasselbe ist wie das für U) sind nur in Grenzfällen geschlossen auswertbar.

Zu diesen Grenzfällen gehört der klassische Limes (11.22) mit

$$z \;=\; z\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \;\ll\; 1\;\;,\;\; z \;=\; e^{\frac{\mu}{k_B T}}\;. \tag{11.37}$$

In diesem Grenzfall sind die ($\varepsilon\;=\;0$)–Zusatzterme für den Bosefall in (11.33 - 11.36) vernachlässigbar, und die Verteilungen (11.14) werden zu

$$\langle \hat{n}_k \rangle \;\longrightarrow\; z\,e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \qquad \text{(Bose } \textit{und} \text{ Fermi)}\;. \tag{11.38}$$

In den Ausdrücken für $\langle\hat{N}\rangle$ und J tritt die Einteilchensumme

$$\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}} \longrightarrow (2s+1) \int_0^\infty d\varepsilon\, d_0(\varepsilon)\, e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

$$\begin{aligned} &= (2s+1) \left(\frac{m\, k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \\ &= (2s+1) \frac{V}{\lambda^3(T)} \end{aligned} \tag{11.39}$$

auf, die uns bereits in (9.6) beim klassischen idealen Gas begegnete. In diesem Grenzfall nimmt daher das großkanonische Potential sowohl für die Bose- als auch für die Fermistatistik dieselbe klassische Form

$$J(T,\mu;V) \longrightarrow -k_B T\,(2s+1)\, e^{\frac{\mu}{k_B T}} \frac{V}{\lambda^3(T)} \tag{11.40}$$

an, die bei Berücksichtigung des Spinentartungsfaktors mit (9.31) übereinstimmt. *Im klassischen Grenzfall verschwinden damit die Unterschiede zwischen Bose- und Fermistatistik, und beide gehen in die Maxwell-Boltzmann-Statistik* des klassischen idealen Gases über. Gl. (11.23) in der Form

$$z = e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{1}{2s+1} \frac{\lambda^3(T)}{V/N} \tag{11.41}$$

zeigt, was Bedingung (11.22) eigentlich bedeutet: der klassische Grenzfall wird für

$$\lambda(T)^3 = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi\, m\, k_B T}}\right)^3 \ll \frac{V}{N} \qquad \text{(klass. Limes)} \tag{11.42}$$

erreicht, insbesondere also für sehr hohe Temperaturen.

11.2 Das „entartete" ideale Fermigas. – Der zu (11.22) extrem entgegengesetzte Grenzfall

$$\frac{\mu}{k_B T} > 1 \qquad \text{mit} \qquad \frac{1}{z} = e^{-\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1 \tag{11.43}$$

ist nach Gl. (11.21) nur beim Fermigas möglich. Er hat erhebliche praktische Bedeutung, da die angenähert freien *Elektronen in Metallen und Halbleitern* sich nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch weit darüber hinaus in diesem als „Entartung" bezeichneten Grenzfall befinden. Wie zu erwarten, ist er extrem nichtklassisch, d. h. er wird weitgehend von Quanteneffekten bestimmt.

Um eine Vorstellung zu erhalten, wo (11.43) zutrifft, kann man von Gl. (11.9 b) für die

Teilchenzahl in der Form

$$\begin{aligned}\langle\hat{N}\rangle &= (2\,s\,+\,1)\,\frac{V}{\lambda^3\,(T)}\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\cdot\,(k_B\,T)^{3/2}\int\limits_0^\infty d\varepsilon\,\frac{\sqrt{\varepsilon}}{\frac{1}{z}\,e^{\frac{\varepsilon}{k_B\,T}}\,+\,1} \\ &= (2\,s\,+\,1)\,\frac{V}{\lambda^3\,(T)}\,\cdot\,f_{3/2}\,(z) \end{aligned} \tag{11.44}$$

mit der Funktion

$$f_{3/2}\,(z) \;=\; \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty dx\,\frac{x^2}{\frac{1}{z}\,e^{x^2}\,+\,1} \qquad \left(x\,=\,\sqrt{\frac{\varepsilon}{k_B\,T}}\right) \tag{11.45 a}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty dx\;x^2\,\left(z\,e^{-\,x^2}\right)\,\frac{1}{1\,+\,(z\,e^{-\,x^2})} \tag{11.45 b}$$

ausgehen und die Reihenentwicklung

$$\begin{aligned}f_{3/2}\,(z) &= \sum_{n\,=\,0}^{\infty}\left[\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty dx\;x^2\,\left(e^{-\,x^2}\right)^{n\,+\,1}\right](-)^n\;z^{n\,+\,1} \\ &= \sum_{n\,=\,1}^{\infty}\frac{(-)^{n\,+\,1}}{n^{3/2}}\,z^n \;=\; \frac{\langle\hat{N}\rangle\,\lambda\,(T)^3}{(2\,s\,+\,1)\,V}\end{aligned} \tag{11.45 c}$$

umkehren; man erhält eine Reihe

$$\begin{aligned} z\,\equiv\,e^{\frac{\mu}{k_B\,T}} &= \left(\frac{\langle\hat{N}\rangle\,\lambda^3\,(T)}{(2\,s\,+\,1)\,V}\right)\,+\,\frac{1}{2^{3/2}}\left(\frac{\langle\hat{N}\rangle\,\lambda^3\,(T)}{(2\,s\,+\,1)\,V}\right)^2 \\ &\quad +\left(\frac{1}{2^2}\,-\,\frac{1}{3^{3/2}}\right)\left(\frac{\langle\hat{N}\rangle\,\lambda^3\,(T)}{(2\,s\,+\,1)\,V}\right)^3\,+\,\ldots. \end{aligned} \tag{11.46}$$

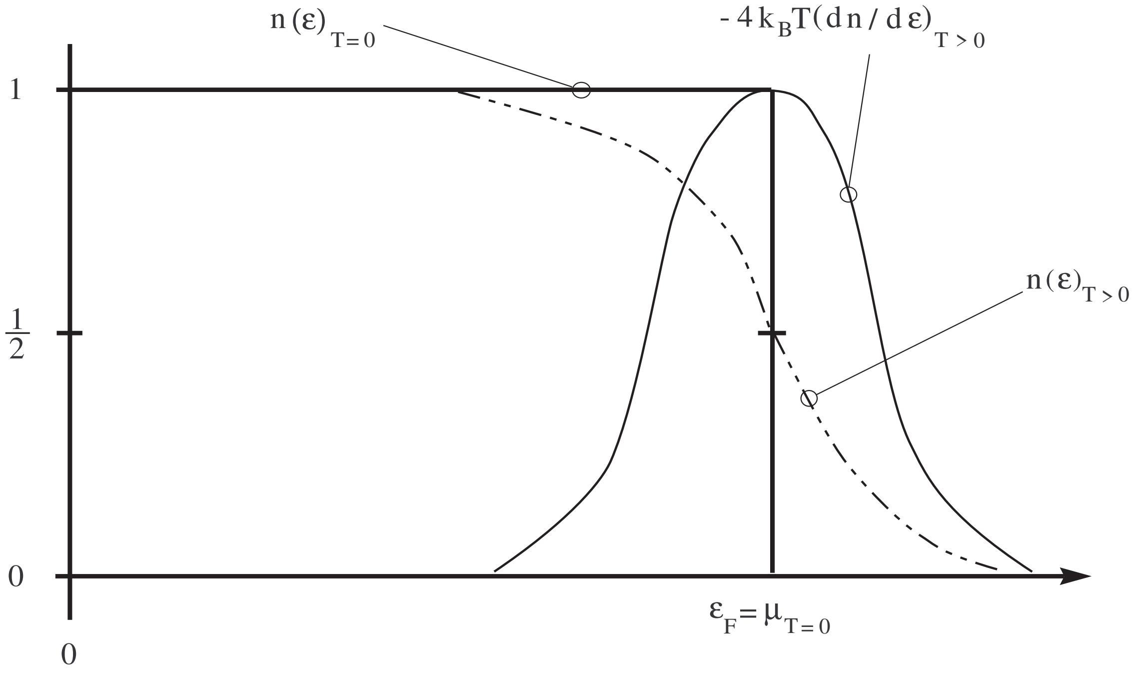
mit lauter positiven Koeffizienten. Für hohe Temperaturen ($\lambda^3\,\propto\,T^{-3/2}\,\to\,0$) geht $z\,\to\,0$, d. h. μ muß negativ und betragsmäßig groß werden. Für $T\,\to\,0$ dagegen geht $\lambda^3\,\to\,\infty$ und damit $z\,\to\,+\infty$; hier *muß also* $\mu\,>\,0$, obwohl nicht notwendig groß sein. Dies ist der *Entartungsfall (11.43), der somit insbesondere bei tiefen Temperaturen* erreicht werden wird.

Die Auswertung der thermodynamischen Größen für den Entartungsfall geht von der Beobachtung aus, daß die mittlere Teilchenzahl (1.14 b) im Einteilchenzustand, die „Fermifunktion"

$$\langle\hat{n}_{\vec{k},\,m_s}\rangle \;=\; \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon\,-\,\mu}{k_B\,T}}\,+\,1} \;=\; n\,(\varepsilon)\;, \qquad \varepsilon\,=\,\varepsilon\,(|\vec{k}|) \tag{11.47}$$

für $T\,\to\,0$ bei $\mu\,>\,0$ die Stufenform

$$n\,(\varepsilon)\;\longrightarrow\;\left\{\begin{array}{ll}1 & (\varepsilon\,<\,\mu)\\ 0 & (\varepsilon\,>\,\mu)\end{array}\right\}\;=\;\Theta\,(\mu\,-\,\varepsilon) \qquad (T\,\to\,0) \tag{11.48}$$



Figur 11.1: Fermiverteilung bei $T\,=\,0$ und $T\,>\,0$

annimmt (siehe obige Skizze). Es sind dann also alle Einteilchenzustände $|\vec{k},\,m_s\rangle$ mit Impulsbeträgen innerhalb der „Fermikugel" $\varepsilon\,(|\vec{k}|)\;\leq\;\mu_{T\,=\,0}$ mit je einem Teilchen besetzt, die mit größeren Impulsbeträgen leer. Dies bedeutet nichts anderes, als daß bei $T\,=\,0$ der Zustand des Gesamtsystems zu einer einzigen Slaterdeterminante

$$|\Phi_0\rangle\;=\;|\;\underbrace{1,\,1,\,1\,.....\,1}_{\varepsilon\,(\vec{k})\,\leq\,\mu}\;,\;\underbrace{0,\,0,\,0\,.....\,0\,.....}_{\varepsilon\,(\vec{k})\,>\,\mu}\;\rangle\;, \tag{11.49}$$

d. h. zu einem *reinen Zustand* wird. Die Energie $\varepsilon_F\,=\,\mu_{T\,=\,0}$ des obersten bei $T\,=\,0$ besetzten Einteilchenzustandes (tatsächlich ist es wegen der $\vec{k}$- und m_s-Entartung ein ganzer Eigenraum von $h\,=\,\vec{p}^{\,2}\,/\,2\,m$) heißt Fermienergie oder *Fermikante.*

Bei $T\,>\,0$ (aber noch $k_B\,T\;\ll\;\mu$ wegen (11.43)) wird $n\,(\varepsilon)$ ein wenig um die Fermikante herum „ausgeschmiert", d. h. es werden Teilchen aus Zuständen direkt unterhalb von $\varepsilon\,=\,\mu$ abgezogen und in Zustände direkt oberhalb von $\varepsilon\,=\,\mu$ verlagert, wie es die Skizze zeigt, wobei stets $n\,(\varepsilon\,=\,\mu)\,=\,\frac{1}{2}$ bleibt. Weiter unterhalb und oberhalb von $\varepsilon\,=\,\mu$ bleibt die „Kastenform" des $(T\,=\,0)$-Falles noch weitgehend erhalten. Die Funktion

$$\varphi\,(\varepsilon)\;=\;-\,k_B\,T\,\frac{d\,n}{d\,\varepsilon}\;=\;\frac{e^{\frac{\varepsilon\,-\,\mu}{k_B\,T}}}{\left[1\,+\,e^{\frac{\varepsilon\,-\,\mu}{k_B\,T}}\right]^2}\;, \tag{11.50}$$

die bei $T = 0$ die Form einer δ-Funktion bei $\varepsilon = \varepsilon_F$ hatte, bleibt deshalb im Falle (11.43) noch immer sehr scharf bei $\varepsilon = \mu$ konzentriert (Kurve .... in der Skizze). Dieses Verhalten nützt man aus, indem man in den thermodynamischen Funktionen von Gl. (11.33 - 11.36),

$$\left.\begin{array}{r} U(T,\mu;V) \\ \\ \langle N\rangle(T,\mu;V) \\ \\ S(T,\mu;V) \end{array}\right\} = V\left[\frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\cdot\int_0^\infty d\varepsilon\; n(\varepsilon)\left\{\begin{array}{c} \varepsilon^{3/2} \\ \\ \varepsilon^{1/2} \\ \\ \frac{1}{T}\left(\frac{5}{2}\varepsilon^{3/2} - \mu\,\varepsilon^{1/2}\right) \end{array}\right. \tag{11.51}$$

und

$$p(T,\mu;V)\cdot V = -J = \frac{2}{3}U(T,\mu;V)\;, \tag{11.52}$$

partielle Integrationen vornimmt:

$$\left.\begin{array}{r} U(T,\mu;V) \\ \\ \langle N\rangle(T,\mu;V) \end{array}\right\} = V\left[\frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\frac{1}{k_B T}\int_0^\infty d\varepsilon\;\varphi(\varepsilon)\cdot\left\{\begin{array}{l} \frac{2}{5}\varepsilon^{5/2} \\ \\ \frac{2}{3}\varepsilon^{3/2} \end{array}\right. \tag{11.53}$$

$$S(T,\mu;V) = \frac{1}{T}\left[\frac{5}{3}U(T,\mu;V) - \mu\langle N\rangle(T,\mu;V)\right]\;. \tag{11.54}$$

Wegen des scharfen Maximums von $\varphi(\varepsilon)$ bei $\varepsilon = \mu$ kann nun der jeweilige Restintegrand um $\varepsilon = \mu$ herum entwickelt werden; außerdem kann man die untere Integrationsgrenze $\varepsilon = 0$ durch $\varepsilon = -\infty$ ersetzen, da bei $\varepsilon = 0$ $\varphi(\varepsilon)$ im Falle (11.43) bereits sehr klein geworden ist. (Der Fehler hierbei ist von der Ordnung $e^{-\mu/k_B T}$ in einer Reihenentwicklung nach *Potenzen* von $k_B T/\mu$). Mit

$$\begin{aligned} \varepsilon^{n/2} &= \mu^{n/2}\left\{1 + \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)\cdot\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right)\right\}^{\frac{n}{2}} \\ &= \mu^{n/2}\left\{1 + \frac{n}{2}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)x + \frac{n(n-2)}{8}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 x^2 + \ldots\right\} \end{aligned} \tag{11.55}$$

für $n = 5$ und 3 und mit $x = (\varepsilon - \mu)/k_B T$ erhält man

$$\left.\begin{array}{r} U(T,\mu;V) \\ \\ \langle N\rangle(T,\mu;V) \end{array}\right\} = V\left[\frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\cdot\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,\frac{e^x}{(1+e^x)^2}\;\times$$

$$\times\left\{\begin{array}{l} \frac{2}{5}\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5}{2}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)x + \frac{15}{8}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 x^2 + \ldots\right] \\ \\ \frac{2}{3}\mu^{3/2}\left[1 + \frac{3}{2}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)x + \frac{3}{8}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 x^2 + \ldots\right] \end{array}\right. \tag{11.56}$$

Die hier auftretenden Integrale

$$I_n = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{x^n}{(1 + e^x)\,(1 + e^{-x})} \tag{11.57}$$

sind dimensionslose, bekannte Zahlen, und zwar ist

$$\left.\begin{aligned} I_n &= 0 \ \text{für ungerade } n \ , \\ I_0 &= 1 \ , \\ I_2 &= \tfrac{\pi^2}{3} \ , \ I_4 = \tfrac{7}{15}\,\pi^4 \ , \ ..... \ ^{1)} \end{aligned}\right\} \tag{11.58}$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} U\,(T,\,\mu;\,V) \;&=\; V \left[\frac{2\,s\,+\,1}{4\,\pi^2}\left(\frac{2\,m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \cdot \frac{2}{5}\,\mu^{\frac{5}{2}} \,\cdot \\ &\cdot \left\{1 \,+\, \frac{5}{8}\,\pi^2\,(k_B\,T\,/\,\mu)^2 \,+\, ...\right\} \,, \end{aligned} \tag{11.59}$$

$$\begin{aligned} N\,(T,\,\mu;\,V) \;&=\; V \left[\frac{2\,s\,+\,1}{4\,\pi^2}\left(\frac{2\,m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \cdot \frac{2}{3}\,\mu^{\frac{3}{2}} \,\cdot \\ &\cdot \left\{1 \,+\, \frac{\pi^2}{8}\,(k_B\,T\,/\,\mu)^2 \,+\, ...\right\} \end{aligned} \tag{11.60}$$

Für die Entropie ist die Kombination (11.54) zu bilden; dabei zeigt sich, daß die führenden Terme in den Reihenentwicklungen sich wegheben und

$$S\,(T,\,\mu;\,V) \,=\, V \,\cdot\, k_B\,\frac{2\,s\,+\,1}{12}\left(\frac{2\,m}{\hbar^2}\,\mu\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{k_B\,T}{\mu}\right) \,+\, 0\,(T^3) \tag{11.61}$$

entsteht, was für $T \to 0$ im Einklang mit dem 3. Hauptsatz – und im Gegensatz zum klassischen Gas! – verschwindet. Schließlich gibt (11.52)

$$\begin{aligned} -\,J\,(T,\,\mu;\,V) \;&=\; p \,\cdot\, V \,=\, V \left\{\left[\frac{2\,s\,+\,1}{4\,\pi^2}\left(\frac{2\,m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \frac{4}{15}\,\mu^{\frac{5}{2}} \;\times \right. \\ &\left. \times \;\left[1 \,+\, \frac{5}{8}\,\pi^2\left(\frac{k_B\,T}{\mu}\right)^2 \,+\, ...\right]\right\} \,. \end{aligned} \tag{11.62}$$

---

[1] Allgemein ist $I_n \,=\, 2\,n\,!\,(1 \,-\, 2^{1\,-\,n})\;\zeta\,(n)$ für n gerade, wo $\zeta\,(n) \,=\, \sum\limits_{k\,=\,1}^{\infty} k^{-\,n}$ die Riemannsche Zetafunktion bezeichnet.

Um die thermodynamischen Größen als Funktionen von T, N, V und damit insbesondere die Zustandsgleichung zu erhalten, muß man (11.60) in der Form $\mu = \mu(T, V/N)$ auflösen und dies wiederum als Entwicklung um $T = 0$ herum darstellen. Im 1. Schritt erhalten wir aus (11.61) für $T = 0$ die *Fermienergie* $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$:

$$\varepsilon_F = \mu\left(T = 0, \frac{V}{N}\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{6\pi^2}{2s+1}\frac{\langle N\rangle}{V}\right]^{\frac{2}{3}} = \varepsilon_F(\rho) \tag{11.63}$$

mit $\rho = N/V$; sie verhält sich also wie $\rho^{2/3}$ und invers proportional zur Teilchenmasse. Die Inversion von (11.60) geschieht nun durch Einsetzen des Ansatzes

$$\mu(T, \rho) = \varepsilon_F\left\{1 + c_2\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 + c_4\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^4 + ...\right\} \tag{11.64}$$

in die gemäß

$$\frac{\mu}{\varepsilon_F}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\left(\frac{\mu}{\varepsilon_F}\right)^{-2} + ...\right]^{\frac{2}{3}} = 1 \tag{11.65}$$

umgeschriebene Gl. (11.60) und Koeffizientenvergleich; man findet

$$\mu(T, \rho) = \varepsilon_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 + ...\right] \tag{11.66}$$

und damit aus

$$U(T, N, V) = \frac{3}{5}N\varepsilon_F\left[1 + \frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 + ...\right]. \tag{11.67}$$

Für $T = 0$ erhält man – anders als beim klassischen Maxwell-Boltzmann-Gas – den nichtverschwindenden Wert

$$U(T = 0) = \frac{3}{5}N\varepsilon_F\,. \tag{11.68}$$

Für T positiv, aber noch $k_B T \ll \varepsilon_F$ steigt die innere Energie, von (11.68) ausgehend, quadratisch mit T an. Darin spiegelt sich der in der Skizze gezeigte „Abbau" der scharfen Fermikante, der zwar in der ε-Skala symmetrisch um $\mu \approx \varepsilon_F$ herum erfolgt, aber trotzdem insgesamt zu Energiegewinn führt, weil die Zustandsdichte $d_0(\varepsilon)$ bei $\varepsilon > \mu$ größer als bei $\varepsilon < \mu$ ist. In der *Wärmekapazität* (8.5) führt dies offenbar zu einem in T linearen Verhalten bei tiefen Temperaturen:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B\left[\frac{\pi^2}{2}\frac{k_B T}{\varepsilon_F} + 0(T^3)\right]. \tag{11.69}$$

Dieser lineare Beitrag zur spezifischen Wärme wird bei Elektronen in Festkörpern für tiefste Temperaturen – wo der ansonsten dominierende Beitrag der Gitterschwingungen schneller als linear verschwindet – tatsächlich meßbar. – Die Entropie des Fermigases wird nach (11.61)

$$S(T, V, N) = N k_B\left[\frac{\pi^2}{2}\frac{k_B T}{\varepsilon_F} + 0(T^3)\right], \tag{11.70}$$

wie man auch aus (11.69) und dem 2. Hauptsatz gemäß

$$S(T) = \underbrace{S(0)}_{0} + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_V}{T}\, dT \tag{11.71}$$

berechnen würde. Ihr Verschwinden für $T \to 0$ spiegelt natürlich nur die Herausbildung des reinen Zustandes (11.49).

Aus (11.62) – oder einfacher aus (11.52) – lesen wir schließlich die *Zustandsgleichung des entarteten Fermigases* ab:

$$p(T, \rho) = \frac{2}{5}\rho \cdot \varepsilon_F(\rho) \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left[\frac{k_B T}{\varepsilon_F(\rho)} \right]^2 + ... \right\} \tag{11.72}$$

Selbst bei $T = 0$ hat also das Fermigas einen „*Nullpunktsdruck*“

$$p(0, \rho) = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \rho^{\frac{5}{3}} , \tag{11.73}$$

und zwar natürlich aus demselben Grunde wie bei (11.68): das Pauliprinzip erlaubt den Elektronen nicht, sich alle im Zustand mit $\varepsilon = 0$ und daher $|\vec{k}| = 0$ anzusammeln; die Teilchen müssen Zustände mit höheren Impulsen besetzen, und die Teilchenimpulse wirken als Druck auf die das Gas einschließenden Wände.

Die *Fermienergie* (11.63) ergibt sich für freie Elektronen in Festkörpern bei typischen Dichten von $\rho \approx 1$ Elektronen / Atomvolumen als von der Größenordnung

$$\varepsilon_F \approx 1\, eV \quad \Longrightarrow \quad T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \approx 10^4\, K . \tag{11.74}$$

Bei Zimmertemperatur – und noch weit darüber – ist also das Elektronengas in Festkörpern praktisch „vollkommen entartet“, d. h. Bedingung (11.43) ist sehr gut erfüllt. Wir können diese Bedingung in der Form (mit $s = \frac{1}{2}$)

$$\begin{aligned} k_B T \lesssim \varepsilon_F \quad &\Longrightarrow \quad \left(\frac{2m\, k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \lesssim 3\pi^2 \rho \\ &\Longrightarrow \quad \frac{1}{\lambda^3(T)} \cdot \underbrace{\frac{8}{3\sqrt{\pi}}}_{\approx 1} \lesssim \rho \end{aligned}$$

nunmehr auch schreiben als

$$\rho \gtrsim \frac{1}{\lambda(T)^3} , \tag{11.75}$$

womit sie als *bezüglich der Dichte* zu (11.42) entgegengesetzter, d. h. extrem *nichtklassischer Grenzfall* erkennbar wird.

Die in T quadratischen Korrekturen in Gln. (11.67) und (11.72) spiegeln die Tatsache wieder, daß bei kleinen T die thermische Energie $k_B\,T$ nur ausreicht, Teilchen aus einem Energieintervall $\approx\ k_B\,T$ unterhalb von ε_F in höhere Zustände bei $\varepsilon\ >\ \varepsilon_F$ anzuregen. Die weiter unten im „Fermisee" sitzenden Teilchen könnten mit dieser Anregungsenergie nur in solche Einteilchenzustände springen, die bereits besetzt und daher durch das Pauliprinzip verboten sind. Sie können deshalb bei $k_B\,T\ \ll\ \varepsilon_F$ zu Änderungen in den thermodynamischen Eigenschaften nichts beitragen.

11.3 Glühemission aus Metalloberfächen. – Stehen mehrere Fermigase, z. B. die Elektronen zweier aneinander grenzender Metall- oder Halbleiterschichten, miteinander in einem Teilchenaustausch erlaubenden Kontakt, so ist nach Gl. (5.20) die Bedingung für thermodynamisches Gleichgewicht

$$T_1\ =\ T_2\ =\ T \qquad , \qquad \mu_1\ =\ \mu_2\ =\ \mu \tag{11.76}$$

d. h. es muß überall dieselbe Temperatur T und dasselbe chemische Potential μ herrschen.

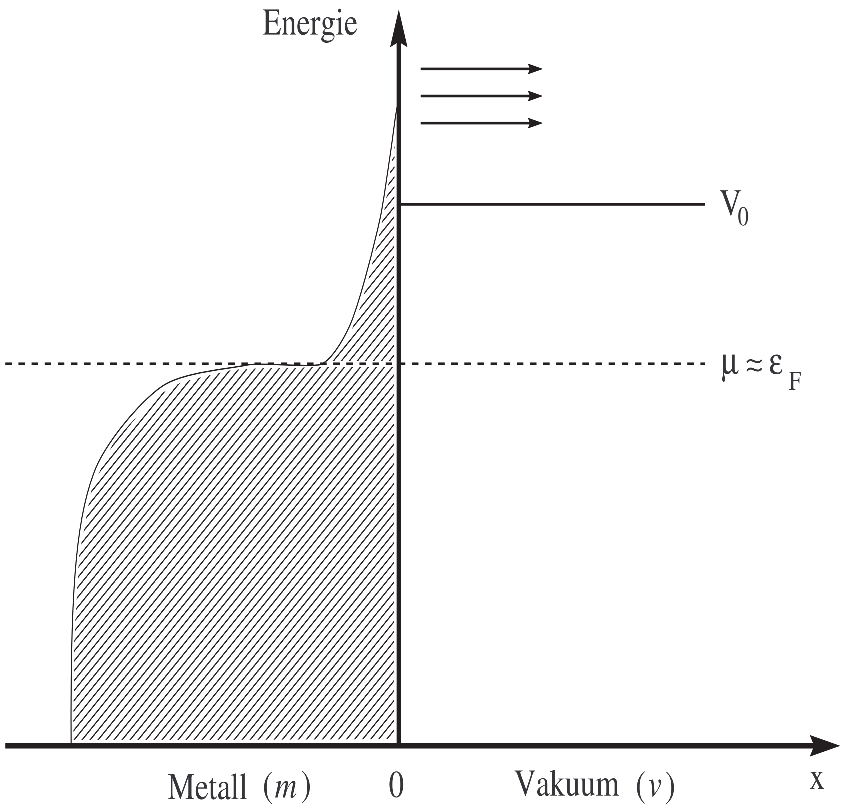
Als einfachstes Beispiel betrachten wir das der Glühemission von Elektronen aus Metalloberflächen zugrunde liegende Gleichgewicht zwischen freien Elektronen in einem Metallstück (Halbraum $x\ <\ 0$) und dem Vakuum (Halbraum $x\ >\ 0$). Das Wandpotential – d. h. die Höhe der Potentialstufe, die Elektronen am Grunde des metallischen Fermisees überwinden müssen, um in den Außenraum zu gelangen – sei V_0. Damit die Elektronen überhaupt im Metall bleiben, muß V_0 deutlich oberhalb des gemeinsamen chemischen Potentials μ liegen (das für übliche Glühtemperaturen noch weitgehend identisch mit dem ε_F des Metall ist). Also

$$V_0\ -\ \mu\ >\ 0 \qquad \text{mit} \qquad e^{\frac{V_0\,-\,\mu}{k_B\,T}}\ \gg\ 1\ . \tag{11.77}$$

Auf Grund der endlichen Glühtemperatur findet eine schwache „Verschmierung" der Fermikante statt (in der Skizze weit übertrieben dargestellt), so daß die *mittlere Teilchenzahl pro Niveau (11.47) einen sehr schwachen Ausläufer im Gebiet* $\varepsilon\ >\ V_0$ *hat.* Diese Elektronen können dann, sofern sie Impulse $p_x\ >\ 0$ haben, in den Außenraum entweichen; es wird angenommen, daß sie dem Metall ständig nachgeliefert werden, so daß es neutral bleibt und keine Anziehungskraft auf die emittierten Elektronen ausübt.

Die emittierte Stromdichte j_x in dem Außenraum wird getragen von den Elektronen mit Geschwindigkeitskomponente $v_x\ =\ p_x\,/\,m\ >\ 0$ bei Einteilchenenergien $\vec{p}^{\,2}\,/\,2\,m\ +\ V_0\ \geq\ V_0$, und ist daher nach (11.27)

$$\begin{aligned} j_x\ &=\ \frac{1}{V}\,\frac{V}{h^3}\sum_{m_s}\int\limits_{(p_x>0)} d^3p\ e\,\frac{p_x}{m}\,\langle\hat{n}_{\vec{p},\,m_s}\rangle \\ &=\ \frac{2\,e}{m\,h^3}\int\limits_0^\infty dp_x\ p_x\int\limits_0^\infty dp_y\int\limits_0^\infty dp_z\ \frac{1}{e^{\frac{(\vec{p}^{\,2}\,/\,2\,m)\,+\,V_0\,-\,\mu}{k_B\,T}}\ +\ 1}\ . \end{aligned} \tag{11.78}$$



Figur 11.2: Potentiale an Metall-Vakuum-Grenzfläche

Wegen (11.77) ist aber in guter Näherung

$$\frac{1}{e^{\frac{(\vec{p}^{\,2}/2m)+(V_0-\mu)}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{V_0-\mu}{k_B T}} \; e^{-\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m\,k_B T}} \;, \tag{11.79}$$

d. h. die Teilchenzahlverteilung hat in jenem schwachen Ausläufer praktisch die klassische Boltzmann-Form. Damit wird

$$\begin{aligned} j_x &= \frac{2\,e}{m\,h^3}\, e^{-\frac{V_0-\mu}{k_B T}} \underbrace{\int_0^\infty dp_x\; p_x\; e^{-\frac{p_x^2}{2m\,k_B T}}}_{m\,k_B T} \; \underbrace{\left\{\int_0^\infty dp_y\; e^{-\frac{p_y^2}{2m\,k_B T}}\right\}^2}_{2\pi\,m\,k_B T} \\ &= \frac{4\,\pi\,m\,e}{h^3}\,(k_B T)^2\; e^{-\frac{V_0-\mu}{k_B T}} \;, \end{aligned} \tag{11.80}$$

in Übereinstimmung mit der nach Richardson benannten, zunächst empirisch aufgestellten Formel.

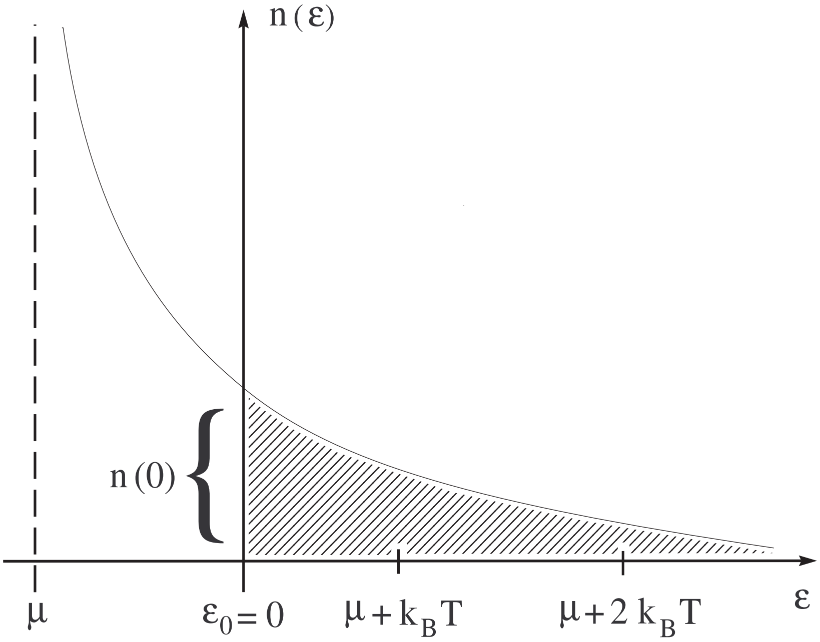
12. Ideale Quantengase: Bose-Einstein-Statistik

12.1 Entartetes Bosegas. Einstein-Kondensation. Wir betonten bereits im Zusammenhang mit den Gln. (11.33 - 11.36) die Notwendigkeit, in der mittleren Teilchenzahlverteilung des idealen Bosegases,

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}, m_s} \rangle \;=\; \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1} \;=\; n_B(\varepsilon) \qquad , \qquad \varepsilon \;=\; \varepsilon(|\vec{k}|) \tag{12.1}$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{z}\, e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} \qquad , \qquad z \;=\; e^{\frac{\mu}{k_B T}} \tag{12.2}$$

den Einteilchengrundzustand $\varepsilon \;=\; \varepsilon(0) \;=\; 0$ gesondert zu behandeln, weil für ihn im Falle



Figur 12.1: Boseverteilung

$z \;\rightarrow\; 1$, d. h. $\mu \;\rightarrow\; 0$ (nach (11.21 a) ist hier ja stets $\mu \;\leq\; 0$) die mittlere Teilchenzahl über alle Grenzen anwächst (vgl. Skizze). Darin spiegelt sich die Möglichkeit, daß – anders als beim Fermigas – eine *makroskopische* Zahl von Teilchen sich im Einteilchen-Grundzustand ansammeln kann.

Wir schreiben die Gesamtteilchenzahl (11.36) analog zu den Gln. (11.44 / 11.45) in der

Form

$$\langle \hat{N} \rangle \;=\; \langle N_0 \rangle \;+\; (2\,s\;+\;1)\,\frac{V}{\lambda^3\,(T)}\,g_{\frac{3}{2}}\,(z) \tag{12.3}$$

mit

$$\langle N_0 \rangle \;=\; \frac{1}{e^{-\,\mu\,/\,k_B\,T}\;-\;1} \;=\; \frac{z}{1\;-\;z} \tag{12.4}$$

und der Funktion

$$g_{\frac{3}{2}}\,(z) \;=\; \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty dx\,\frac{x^2}{\frac{1}{2}\,e^{x^2}\;-\;1} \qquad \left(x\;=\;\sqrt{\frac{\varepsilon}{k_B\,T}}\right) \tag{12.5 a}$$

$$=\; \sum_{n\,=\,1}^{\infty}\frac{z^n}{n^{3\,/\,2}} \qquad \left(=\;z\,\frac{d}{dz}\,g_{\frac{5}{2}}\,(z)\right)\;. \tag{12.5 b}$$

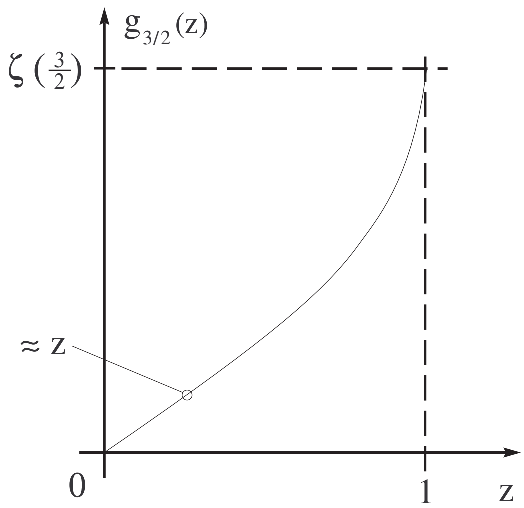
Beide Funktionen sind nach (11.21 a) im Bereich

$$0\;\leq\;z\;\leq\;1 \tag{12.6}$$

definiert. Dabei zeigt $g_{3\,/\,2}\,(z)$ das in der Skizze angedeutete qualitative Verhalten: es wächst von $g_{3\,/\,2}\,(0)\;=\;0$ monoton – und mit zugleich monoton wachsender Steigung – bis zum Maximalwert

$$g_{3\,/\,2}(1)\;=\;\sum_{n\,=\,1}^{\infty}\frac{1}{n^{3\,/\,2}}\;=\;\zeta\,(\frac{3}{2})\;\approx\;2.612 \tag{12.7}$$

bei $z\;=\;1$ an. Das führt zu der merkwürdigen Folgerung, daß der die Teilchenzahl in den



Figur 12.2: Die Funktion $g_{3\,/\,2}\,(z)$

Einteilchenniveaus mit $\varepsilon\;>\;0$ beschreibende 2. Term in (12.3) eine obere Grenze besitzt: auch wenn $\mu < 0$ seinem Maximalwert 0 und damit z von Gl. (12.2) seinem Maximalwert 1 sehr nahe kommt, können diese Niveaus insgesamt höchstens

$$N_1 = \left[\frac{2\,s + 1}{\lambda\,(T)^3}\, g_{3\,/\,2}\,(1)\right] \cdot V \tag{12.8}$$

Teilchen aufnehmen. Steigt daher bei gegebener Temperatur T die Teilchenzahldichte $\rho = N\,/\,V$ über den kritischen Wert

$$\rho_c\,(T) = \frac{2\,s + 1}{\lambda\,(T)^3}\,\zeta\,(\frac{3}{2}) \approx 2.612 \cdot (2\,s + 1) \cdot \Big(\frac{2\,\pi\,m\,k_B\,T}{h^2}\Big)^{\frac{3}{2}} \tag{12.9}$$

oder sinkt andererseits bei gegebener Dichte ρ die Temperatur unter die durch $\rho_c\,(T_c) = \rho$ bestimmte *kritische Temperatur* T_c mit

$$k_B\,T_c\,(\rho) = \frac{2\,\pi\,\hbar^2}{m}\,\Big[\frac{\rho}{(2\,s + 1)\,\zeta\,(\frac{3}{2})}\Big]^{\frac{3}{2}} = \text{const.} \cdot \rho^{\frac{3}{2}}\ , \tag{12.10}$$

so muß die über (12.8) hinausgehende Teilchenzahl in den $\langle N_0\rangle$-Term von (12.3) gehen, d. h. es muß die *makroskopische Teilchenzahl*

$$N_{\text{cond.}} = N - N_1\,\Big\{1 - \Big[\frac{2\,s + 1}{\rho \cdot \lambda\,(T)^3}\Big]\,\zeta\,(\frac{3}{2})\Big\} = N \cdot \begin{cases} \Big[1 - \Big(\frac{T}{T_C}\Big)^{\frac{3}{2}}\Big] \\ \\ \Big[1 - \frac{\rho_c}{\rho}\Big] \end{cases} \tag{12.11}$$

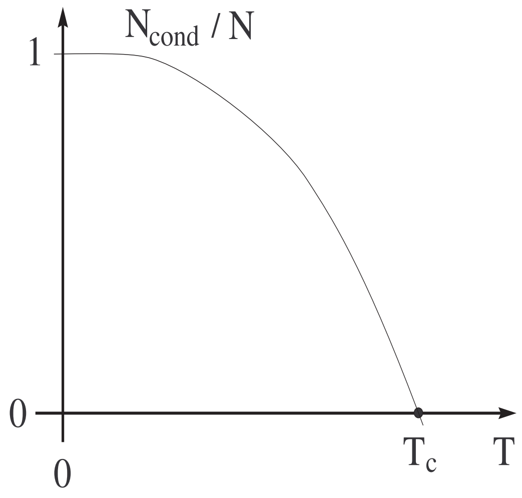
in den Einteilchen-Grundzustand $\varepsilon_0 = 0$ (hier also $\vec{p} = 0$) „kondensieren". Dieser als *Einstein-Kondensation* bezeichnete Vorgang hat den Charakter eines *Phasenübergangs*; es tritt dabei in einem durch die Bedingung $N > N_1$ oder

$$\rho \cdot \lambda\,(T)^3 > (2\,s + 1)\,\zeta\,(\frac{3}{2}) \tag{12.12}$$

charakterisierten Gebiet des thermodynamischen Zustandsraumes eine neue makroskopische Größe $N_{\text{cond}} > 0$ auf, die außerhalb dieses Gebiets nicht vorhanden war und den sog. *Ordnungsparameter* des Phasenübergangs darstellt. Der Verlauf von (12.11) mit T geht qualitativ aus der Skizze hervor. [Im Hinblick auf (12.4) bedeutet ein makroskopisches $\langle N_0\rangle = N_{\text{cond}}$, daß dann bei großem, aber noch endlichem N bzw. V

$$\begin{gathered} e^{\frac{|\mu|}{k_B\,T}} - 1 \ll 1\ ,\ z \approx 1\ ,\ \frac{|\mu|}{k_B\,T} \ll 1\ , \\ \langle N_0\rangle = N_{\text{cond}} \approx \frac{k_B\,T}{|\mu|} \end{gathered} \tag{12.13}$$

wird].



Figur 12.3: Kondensat-Teilchenzahl bei der Einstein-Kondensation

Für $T \to 0$ geht nach (12.11) $N_{\rm cond} \to N$, d. h. alle Teilchen gehen in den ($\vec{p} = 0$)-Zustand. Es bildet sich dann wieder ein einziger reiner Zustand, und zwar in der Notation von Gl. (10.39)

$$|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\,(b_0^\dagger)^N\,|0\rangle\;, \tag{12.14}$$

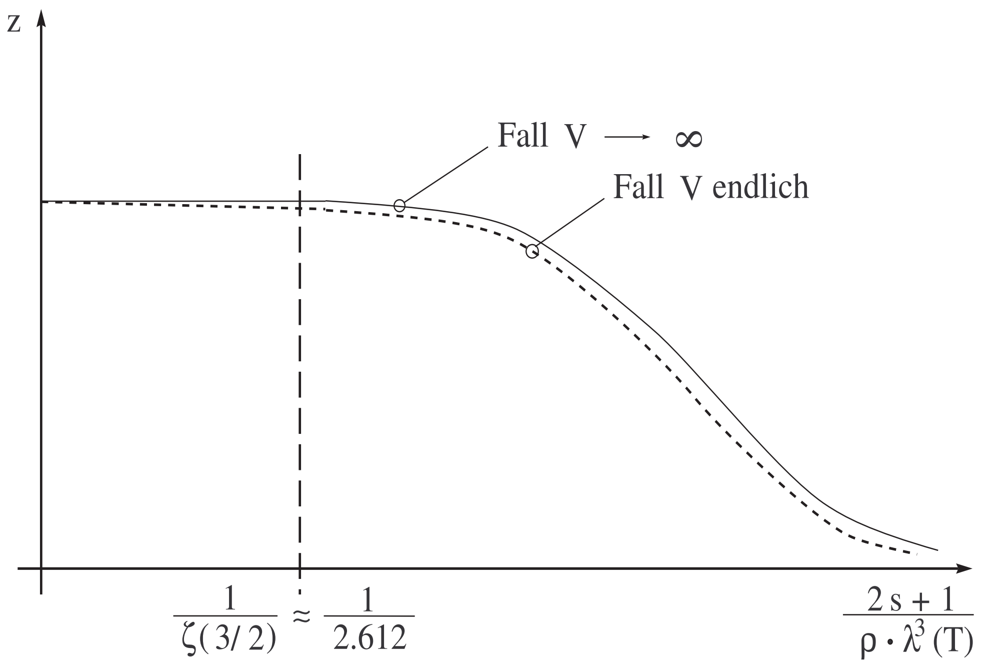
so daß wir wiederum erwarten, daß die Entropie des Systems für $T \to 0$ verschwinden sollte.

Um die Thermodynamik des Bosegases im „Kondensationsgebiet" (12.12) wie im „normalen" Gebiet $\rho\,\lambda^3 < (2\,s + 1)\,\zeta\,(3\,/\,2)$ zu diskutieren, muß man zunächst (12.3 / 12.4 / 12.5) nach μ bzw. z auflösen, was nur numerisch oder graphisch möglich ist. Das Resultat für endliches, aber großes V ist durch die gestrichelte, das Resultat im thermodynamischen Limes ($V \to \infty$) durch die ausgezogene Kurve in der Skizze dargestellt; wichtig ist insbesondere, daß *für das gesamte Kondensationsgebiet im thermodynamischen Limes* $z \equiv 1$ wird.

$$z = \begin{cases} 1 \;\;\text{für}\;\; \frac{\rho\,\lambda\,(T)^3}{2\,s+1} > \zeta\,(3\,/\,2) \qquad (\text{Kondensations} - \text{Gebiet})\;, \\ \\ \text{Nullstelle}\;z\,(T,\,\rho)\;\text{von}\;g_{3\,/\,2}\,(z) = \frac{\rho\,\lambda^3}{2\,s+1} \\ \text{für}\;\frac{\rho\,\lambda^3}{2\,s+1} < \zeta\,(3\,/\,2) \qquad (\text{normales Gebiet}) \end{cases} \tag{12.15}$$

Von den thermodynamischen Größen wird die *innere Energie* (11.35), die keinen Kondensatbeitrag enthält, am einfachsten:

$$U = (2\,s + 1)\int_0^\infty d\,\varepsilon\,\frac{\varepsilon\,\cdot\,d_0\,(\varepsilon)}{\frac{1}{z}\,e^{\frac{\varepsilon}{k_B\,T}} - 1}$$



Figur 12.4: Verlauf von z im Kondensat- und im Normalgebiet

$$= \frac{3}{2} k_B T \left[\frac{V}{\lambda(T)^3}\right] (2s + 1)\, g_{5/2}(z) \tag{12.16}$$

mit der zu (12.5) analogen Funktion

$$g_{5/2}(z) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^4}{\frac{1}{z} e^{x^2} - 1} \qquad \left(x = \sqrt{\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right) \tag{12.17 a}$$

$$= \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}} . \tag{12.17 b}$$

Mit dem zu (12.7) analogen Zahlenwert

$$g_{5/2}(1) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{5/2}} = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1.341 \tag{12.18}$$

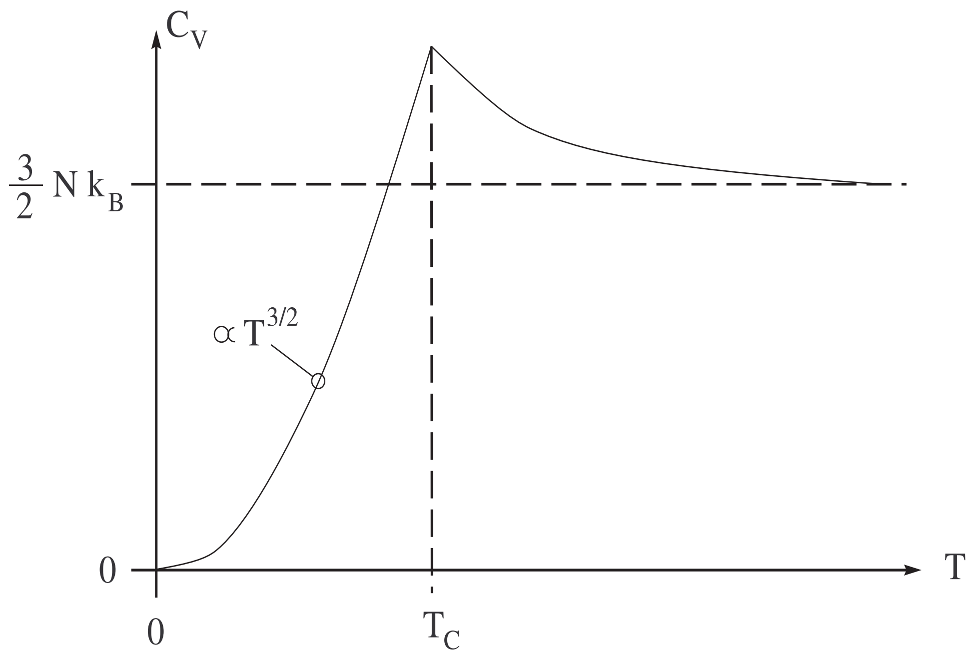
erhalten wir also nach

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left[\frac{2s+1}{\rho \cdot \lambda(T)^3}\right] \times \begin{cases} \zeta(5/2) \text{ für } \frac{\rho\lambda^3}{2s+1} > \zeta(\frac{3}{2}) & (12.19\,\text{a}) \\ \quad \text{(Kondensationsgebiet)} & \\ g_{5/2}(z(T,\rho)) \text{ für } \frac{\rho\lambda^3}{2s+1} < \zeta(\frac{3}{2}) & (12.19\,\text{b}) \\ \quad \text{(normales Gebiet)} & \end{cases}$$

Daraus ergibt sich durch Ableitung nach T die *Wärmekapaztät*

$$C_V \;=\; \frac{15}{4}\, N\, k_B \,\times \begin{cases} \frac{\zeta\,(5\,/\,2)}{\zeta\,(3\,/\,2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3\,/\,2} & \text{(Kondensatgebiet)} \qquad (12.20\,\text{a}) \\[2ex] \frac{1}{\zeta\,(3\,/\,2)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3\,/\,2} g_{5\,/\,2}\,(z\,(T,\;\rho)) \;-\; \frac{3}{5}\,\frac{g_{3\,/\,2}\,(z\,(T,\rho))}{g_{1\,/,2}\,(z\,(T,\rho))}\;. & (12.20\,\text{b}) \\ \qquad\qquad \text{(normales Gebiet)} & \end{cases}$$

Dabei wurde zusätzlich zu $g_{5\,/\,2}$ und $g_{3\,/\,2}$ die Funktion $g_{1\,/\,2}\,(z) \;=\; z\,(d\,/\,dz)\, g_{3\,/\,2}\,(z) \;=\; \sum_{n\,=\,1}^{\infty} (z^n\,/\,\sqrt{n})$ verwendet. Im Kondensatgebiet (12.12) – d. h. insbesondere für $T \;<\; T_c$ – verläuft also U wie $T^{5\,/\,2}$ und daher C_V wie $T^{3\,/\,2}$. Insbesondere *verschwindet* C_V *für* $T \;\to\; 0$ – *anders als beim idealen Fermigas – wie* $T^{3\,/\,2}$. Im Gebiet $T \;>\; T_c$ sind die hier zuständigen Beziehungen (12.19 b / 12.20 b) wieder numerisch auflösbar. Man erhält das in der Skizze dargestellte



Figur 12.5: Spezifische Wärme bei der Einstein-Kondensation

qualitative Verhalten; C_V hat bei $T \;=\; T_c$ eine „Spitze“ und geht für $T \;\gg\; T_c$, wie nach dem bei (11.40) Gesagten zu erwarten, in den konstanten Wert $\frac{3}{2}\, N\, k_B$ des klassischen idealen Gases über. Letzteres ist leicht nachzurechnen, denn es bedeutet nach (12.10)

$$T \;\gg\; T_c \;\Longrightarrow\; \frac{\rho\, \lambda\, (T)^3}{2\, s \;+\; 1} \;\ll\; \zeta\,(3\,/\,2)\;, \qquad (12.21\;\text{a})$$

so daß nach (12.15) und der Figur zu $g_{3/2}(z)$, S. 175, die z-Bestimmung auf

$$z(T,\,\rho)\;\to\;\frac{\lambda^3(T)\,\rho}{2s+1}\;=\;\zeta\,(\frac{3}{2})\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \tag{12.21 b}$$

d. h. auf den schon bekannten Maxwell-Boltzmann-Fall (11.41) führt: Dann geht aber in (12.20 b)

$$\frac{1}{\zeta\,(3/2)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} g_{5/2}(z)\;-\;\frac{3}{5}\,\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}\;\to\;1\;-\;\frac{3}{5}\;=\;\frac{2}{5}\;,$$

und damit $C_V\;\to\;\frac{3}{2}\,N\,k_B$.

Für die Größen (11.33 / 11.34) hat man die dort auftretenden Kondensatterme zunächst bei großem, aber endlichem V zu betrachten, wo (12.13) gilt. Dann erhält man

$$-\,J\;=\;p\cdot V\;=\;\frac{2}{3}U\;-\;(2\,s\,+\,1)\,k_B\,T\;\ln\,\frac{|\mu|}{k_B\,T}\;, \tag{12.22}$$

$$S\;=\;k_B\left[\frac{5}{3}\,\frac{U}{k_B\,T}\;-\;\underbrace{\left(\frac{\mu}{k_B\,T}\right)}_{\ln\,z}\langle\hat{N}\rangle\;+\;(2\,s\,+\,1)\left(1\;-\;\ln\,\frac{|\mu|}{k_B\,T}\right)\right] \tag{12.23}$$

Im thermodynamischen Limes ist aber U nach (12.19) extensiv, während die Kondensat-Zusatzterme nur logarithmisch mit N anwachsen. Wir dürfen letztere deshalb vernachlässigen und erhalten zunächst

$$S\;=\;N\,k_B\left[\frac{5}{3}\left(\frac{U}{N\,k_B\,T}\right]\;-\;\ln\,z\right] \tag{12.24 a}$$

$$=\;N\,k_B\cdot\begin{cases}\frac{5}{2}\,\frac{\zeta\,(5/2)}{\zeta\,(3/2)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} & \text{(Kondensatgebiet)} \qquad (12.24\,\text{b})\\[2ex] \left[\frac{5}{2}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{g_{5/2}\,(z\,(T,\rho))}{\zeta\,(3/2)}\;-\;\ln\,z\,(T,\,\rho)\right] & \qquad (12.24\,\text{c})\\ & \text{(normales Gebiet)}\end{cases}$$

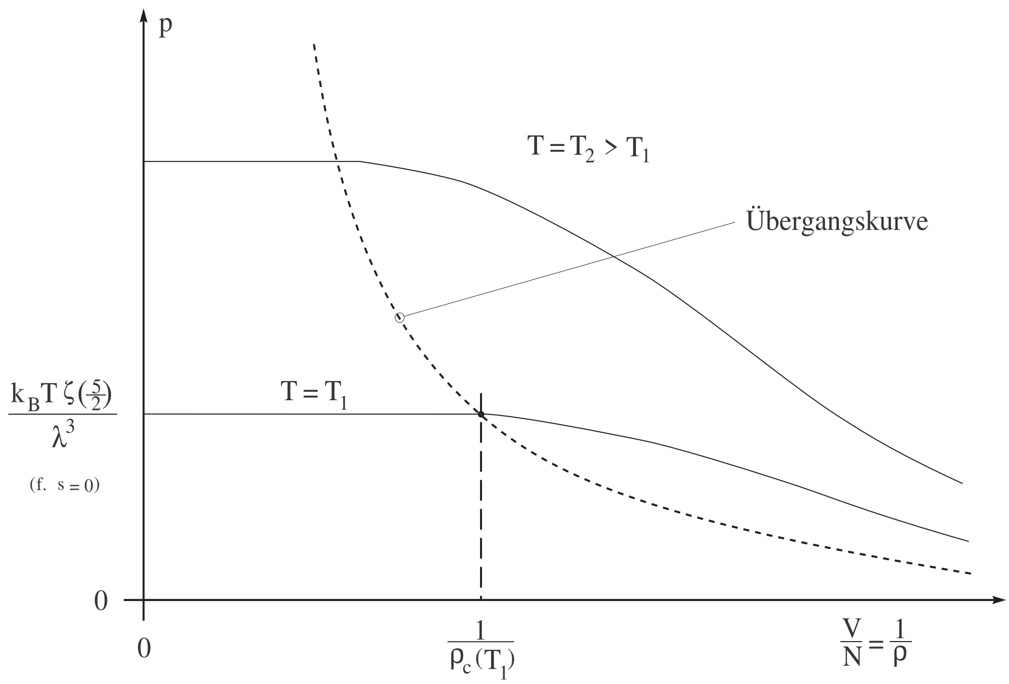
Dies verschwindet unserer Erwartung gemäß – und im Einklang mit dem 3. Hauptsatz – für $T\;\to\;0$ wie $T^{3/2}$, während es für den Hochtemperatur-, d. h. klassischen Grenzfall (12.21 a/b) in die Sackur-Tetrode-Formel (9.23) übergeht, wenn man bedenkt, daß bei letzterer der spinlose Fall $s\;=\;0$ zugrunde gelegt worden war. Weiter hat man, wie bei allen idealen (klassischen und Quanten-) Gasen,

$$-\,J\;=\;p\cdot V\;=\;\frac{2}{3}U \tag{12.25}$$

und damit im vorliegenden Fall die *Zustandsgleichung*

$$p\,(T,\,\rho)\;=\;(2\,s\,+\,1)\,k_B\,T\,\frac{1}{\lambda\,(T)^3}\;\times\;\begin{cases}\zeta\,(5/2) & \text{(Kond.)}\\[2ex] g_{5/2}\,(z\,(T,\,\rho) & \text{(norm.)}\end{cases} \tag{12.26}$$

Im Kondensatbereich, d. h. bei $\rho > \rho_c$, wird p unabhängig von ρ und damit V, da bei Erhöhung der Dichte über ρ_c hinaus die überschüssigen Teilchen alle in den Grundzustand mit $\vec{p} = 0$ kondensiert werden und daher zum Druck nicht beitragen.



Figur 12.6: $p - V$-Diagramm des idealen Bosegases

Die *Isothermen im p - V-Diagramm* (12.27) (siehe Skizze) verlaufen demgemäß bei $\rho > \rho_c$ horizontal; bei $\rho < \rho_c$ geht das durch (12.26) beschriebene Verhalten im Limes $\rho \ll \rho_c$, der wieder dem klassischen Limes (12.21 b) entspricht, schließlich in das ($k_B T \cdot \rho = k_B T \cdot \frac{N}{V}$)-Verhalten des klassischen idealen Gases über. Die Übergangspunkte $p = p(T, \rho_c(T)) = p(T_c(\rho), \rho)$ liegen auf einer *„Übergangslinie“* $p \propto \rho^{5/3} \propto V^{-5/3}$, die im $p - V$-Diagramm die beiden Phasen, „kondensierte“ und „normale“, voneinander trennt.

Das einzige System, das sich bei tiefen Temperaturen annähernd als ideales Bose-Gas verhielt, war lange das ^4He. Seinen sog. λ-*Übergang* bei $T = 2.18\,K$ kann man als allerdings durch Wechselwirkungen bereits stark modifizierte Einstein-Kondensation auffassen. In jüngster Zeit ist die Einstein-Kondensation in wesentlich reinerer Form bei kalten Gasen aus *Rb*- und anderen schweren Atomen nachgewiesen worden.

12.2 Photonen als Bosegas mit unbeschränkter Teilchenzahländerung. Das quellenfreie Strahlungsfeld in einem Hohlraumstrahler kann nach der in Abschnitt 10.6 diskutierten

Feldquantisierung als ein System unabhängiger Bosonen mit Masse 0 und Dispersionsgesetz

$$\varepsilon\,(|\vec{p}|) \;=\; c\,|\vec{p}| \;=\; \hbar\, c\,|\vec{k}| \;=\; \hbar\,\omega\,(k) \tag{12.28}$$

und mit dem Spin $s\;=\;1$ betrachtet werden. Es weist jedoch – abgesehen vom „ultrarelativistischen“ Dispersionsgesetz (12.28) im Gegensatz zu (12.25 b) für massive nichtrelativistische Teilchen – zwei Besonderheiten auf:

a) Die Spinmultiplizität des Photons ist nicht, wie bisher gewohnt, $2\,s\,+\,1\;=\;3$, sondern nur 2, da kraft der Transversalität des $\vec{A}$-Feldes die bezüglich des Impulses longitudinale Photonenpolarisation nicht existiert.

b) Photonen besitzen im Gegensatz zu Elektronen oder Atomkernen *keine Erhaltung der Teilchenzahl*; sie können – unter Respektierung von Energie- und Impulssatz – grundsätzlich in beliebiger Zahl erzeugt und vernichtet werden (Der Wechselwirkungsterm (10.172) mit geladener Materie enthält Terme mit ungleicher Anzahl von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Photonen!). Wir können deshalb die Gesamtphotonenzahl N weder als exakten Systemparameter im Hamiltonoperator noch als unabhängig vom Energieerwartungswert $U\;=\;\langle H\rangle$ festlegbaren Mittelwert $\langle\hat{N}\rangle$ behandeln; N stellt sich im Gleichgewicht (in Abhängigkeit von U und damit von T) von selbst ein. Deshalb müssen wir hier eine andere Variante unserer Gleichgewichtsgesamtheiten von Abschnitt (3.3) benutzen: einerseits müssen wir wegen der variablen Teilchenzahl – wie beim $G\,K$-Ensemble – im Fock-Raum $\mathcal{H}_S$ und nicht in einem Unterraum $\mathcal{H}_S^{(N)}$ rechnen, andererseits können wir $\langle\hat{N}\rangle$ nicht unabhängig vorschreiben und damit – wie beim kanonischen Ensemble – als Nebenbedingung für das Gleichgewicht nur $\langle H\rangle\;=\;U$ vorgeben. Der sich ergebende statistische Operator ist also $Z^{-1}\,e^{-\,\beta\,H}$, aber nun nicht auf $\mathcal{H}_S^{(N)}$, sondern auf $\mathcal{H}_S$ wirkend. Dies ist aber formal genau der *großkanonische Gleichgewichtszustand* (3.54 a), lediglich *mit* $\alpha\;=\;0$ *und daher* $\mu\;=\;0$:

$$W_{Phot.}\,(T) \;=\; W_{G\,K}\,(T,\,\mu\;=\;0) \;=\; \frac{1}{Z_{Phot.}\,(T)}\;e^{-\,\frac{1}{k_B\,T}\,H} \tag{12.29}$$

Der Hamiltonoperator ist (10.160) mit den Eigenzuständen (10.164 - 10.166) zu den Eigenwerten

$$E_{\{n\}} \;=\; \sum_i\, n_i\;\hbar\,\omega\,(k_i)\;. \tag{12.30}$$

Zustandssumme, Boseverteilung usw. können aus Abschnitt 11.1 mit der Abänderung $\mu\;\to\;0$ übernommen werden:

$$Z_{Phot.}\,(T) \;=\; \prod_{i\,=\,0}^{\infty}\,\frac{1}{1\;-\;e^{-\,(\varepsilon_i\,/\,k_B\,T)}}\;, \tag{12.31}$$

$$\langle\hat{n}_i\rangle \;=\; \frac{1}{e^{(\varepsilon_i\,/\,k_B\,T)}\;-\;1}\;. \tag{12.32}$$

Wegen des andersartigen Dispersionsgesetzes (12.28) ergibt sich hier jedoch eine andere Zustandsdichte der Einteilchenzustände. Wir charakterisieren die Ein-Photon-Zustände durch

$$i\;\to\;\{\vec{k},\,\lambda\,|\,\lambda\;=\;\pm\,1\} \tag{12.33}$$

und nehmen analog zu (12.26 a) zunächst diskretisierte Photonimpulses (10.157) mit zugehörigen Energien (10.159) an. Für große Volumina V wird dann analog zu (11.27)

$$\sum_{n_x\, n_y\, n_z} \sum_{\lambda} \rightarrow 2\, \frac{V}{(2\,\pi)^3} \int d^3 k \tag{12.34}$$

und für Summen über Funktionen der ε_i gilt analog zu (11.28)

$$\begin{aligned} \sum_i f(\varepsilon_i) \quad &\rightarrow \quad 2\, \frac{V}{(2\,\pi)^3} \int d^3\, k\ f(\varepsilon(k) \,=\, \hbar\, c\, k) \\ &= \quad 2\, \frac{V}{(2\,\pi)^3}\, 4\,\pi\, \frac{1}{(\hbar\, c)^3} \int\limits_0^\infty d\,\varepsilon\ \varepsilon^2\, f(\varepsilon) \\ &= \quad \int\limits_0^\infty d\,\varepsilon\ d_{Phot.}(\varepsilon)\, f(\varepsilon) \end{aligned} \tag{12.35}$$

mit der *Photonen-Zustandsdichte*

$$d_{Phot.}(\varepsilon) \;=\; \frac{V}{\pi^2\,(\hbar\, c)^3}\, \varepsilon^2\ . \qquad\qquad (\varepsilon \,=\, \hbar\,\omega) \tag{12.36}$$

Damit haben wir statt (12.32) konkreter

$$\langle \hat{n}_{\vec{k},\lambda} \rangle \;=\; \frac{1}{e^{(\hbar\,\omega(k)\,/\,k_B\,T)} \,-\, 1}\ . \tag{12.37}$$

Eine besondere Behandlung von $\varepsilon \,=\, 0$ ist unnötig, da Photonen verschwindender Energie zu keiner physikalischen Größe beitragen.

Die Thermodynamik des „Photonengases“ kann nun nach den Gln. (11.15 - 11.20) mit Gl. ((12.35) berechnet werden: zunächst ist wegen $\mu \,=\, 0$

$$\begin{aligned} J \,=\, F \,=\, -\,p\,\cdot\,V \quad &= \quad k_B\,T \int\limits_0^\infty d\,\varepsilon\ d_{Phot.}(\varepsilon)\ \ln\left[1 \,-\, e^{-\frac{\varepsilon}{k_B\,T}}\right] \\ &= \quad (k_B\,T)^4\, \frac{V}{\pi^2\,(\hbar\,c)^3} \int\limits_0^\infty dx\ x^2\ \ln(1 \,-\, e^{-\,x}) \qquad\qquad (x \,=\, \frac{\varepsilon}{k_B\,T}) \\ &= \quad \frac{1}{3}\, \frac{(k_B\,T)^4\, V}{\pi^2\,(\hbar\,c)^3} \left\{-\int\limits_0^\infty dx\, \frac{x^3}{e^x \,-\, 1}\right\} \qquad\qquad \text{(partielle Integration!)} \end{aligned}$$

Das verbleibende Integral ist eine reine Zahl

$$I_n \quad = \quad \int\limits_0^\infty dx\, \frac{x^{n\,-\,1}}{e^x \,-\, 1} \;=\; \sum_{k\,=\,0}^{\infty} \int\limits_0^\infty dx\, x^{n\,-\,1}\ e^{-\,(k\,+\,1)\,x}$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^n} \cdot \int_0^{\infty} dy\; y^{n-1}\, e^{-y} \qquad (y = (k+1)\,x = lx)$$

$$= \zeta(n)\,\Gamma(n) = (n-1)!\;\zeta(n)\;, \tag{12.38}$$

und zwar ist hier $n = 4$, also

$$I_4 = 3!\;\zeta(4) = 6 \cdot \underbrace{\frac{\pi^4}{90}}_{\approx 1.082} = \frac{\pi^4}{15}\;. \tag{12.39}$$

Damit wird

$$J(T;\,V) = F(T;\,V) = -\frac{\pi^2}{45\,(\hbar\,c)^3}\,(k_B\,T)^4\,V\;, \tag{12.40}$$

was manifest extensiv ist, und insbesondere ergibt sich der *Strahlungsdruck* als

$$p_{Phot.}(T) = \frac{\pi^2}{45\,(\hbar\,c)^3}\,(k_B\,T)^4\;. \tag{12.41}$$

Die *Entropie* $-\partial J\,/\,\partial T$ des Photonengases ist

$$S_{Phot.}(T,\,V) = k_B \cdot \frac{4\,\pi^2}{45\,(\hbar\,c)^3}\,(k_B\,T)^3\;; \tag{12.42}$$

sie verschwindet für $T \to 0$ im Einklang mit dem 3. Hauptsatz. Die innere Energie (11.19) wird

$$U(T;\,V) = \int_0^{\infty} d\varepsilon\; d_{Phot.}(\varepsilon) \cdot \frac{\varepsilon}{e^{(\varepsilon\,/\,k_B\,T)} - 1} \tag{12.43}$$

$$= \frac{V}{\pi^2\,(\hbar\,c)^3}\,(k_B\,T)^4\,I_4$$

$$= \frac{\pi^2}{15\,(\hbar\,c)^3}\,(k_B\,T)^4\,V \tag{12.44 a}$$

$$= \sigma \cdot T^4\,V \text{ mit } \sigma = \frac{\pi^2\,k_B^4}{15\,(\hbar\,c)^3}\left(\approx 7.564 \cdot 10^{-16}\,\frac{J}{m^3\,K^4}\right) \tag{12.44 b}$$

Das ist das bekannte *Stefan-Boltzmannsche T^4-Gesetz* für die Gesamtenergie des schwarzen Strahlers. Vom Experiment her bezieht es sich eigentlich auf die abgestrahlte Intensität, d. h. Energiestromdichte $j_E(T)$, die der strahlungserfüllte Hohlraum durch eine sehr kleine Öffnung an die Außenwelt abgibt:

$$j_E(T) = \frac{1}{4}\,c \cdot \frac{U}{V} = \left(\frac{1}{4}\,c \cdot \sigma\right) \cdot T^4 \tag{12.45}$$

Aus (12.44) folgt die *Wärmekapazität*

$$C_V \;=\; 4\,\sigma\,T^3\,V \tag{12.46}$$

des Strahlungsfeldes; sie wächst für $T \;\to\; \infty$ unbeschränkt, weil dort unbeschränkt neue, immer höherenergetische Photonen erzeugt werden können.

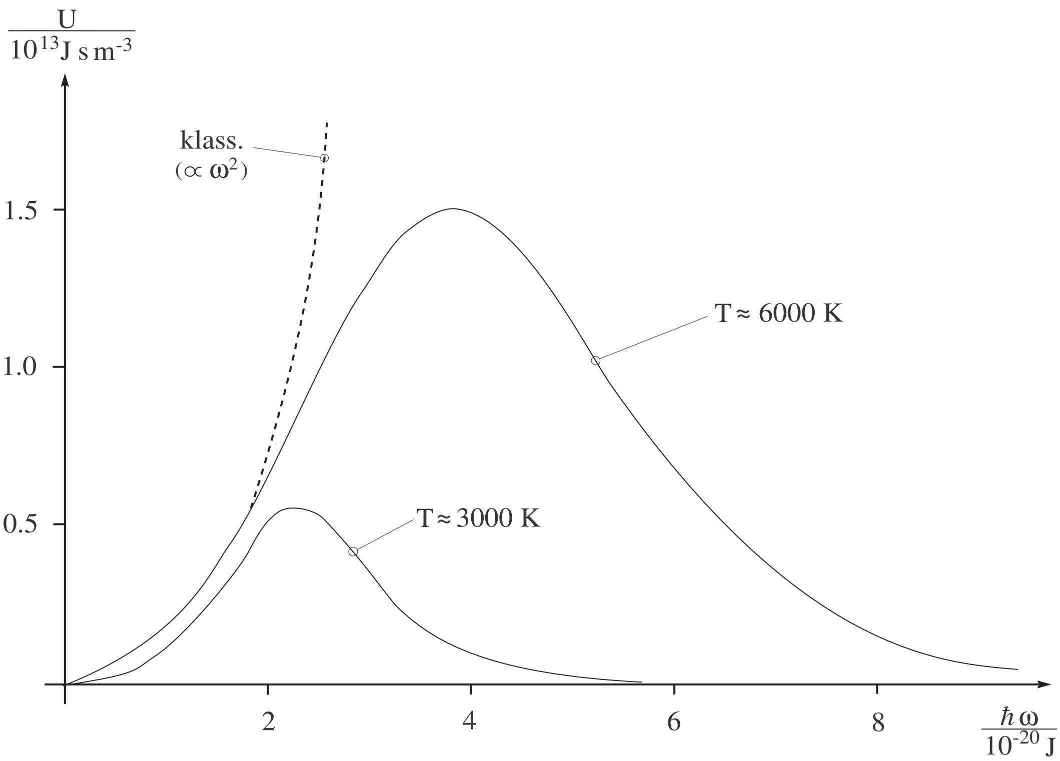
Andererseits kann man (12.43) mit $\varepsilon \;=\; \hbar\,\omega$ in der Form

$$U\,(T;\,V) \;=\; \int_0^\infty d\,\omega\;\,u\,(T,\,V;\,\omega) \tag{12.47}$$

schreiben, wobei das Resultat für die *spektrale Energiedichte* $u\,(\omega)$ des Photonengases,

$$u\,(T,\,V;\,\omega) \;=\; \frac{\hbar\,V}{\pi^2\,c^3}\;\frac{\omega^3}{e^{(\hbar\,\omega\,/\,k_B\,T)}\;-\;1}\;, \tag{12.48}$$

das berühmte *Plancksche Strahlungsgesetz* darstellt, dessen Aufstellung (1900) den historischen Beginn der Quantentheorie markiert.



Figur 12.7: Spektrale Energiedichte des Photonengases

Die Skizze zeigt diese Verteilung *qualitativ* für zwei verschiedene Temperaturen; eingezeichnet ist auch (gestrichelt) das klassische Resultat (Rayleighsches Gesetz), das proportional zu ω^2 bei beliebig hohen Frequenzen bleibt und daher eine divergente Gesamtenergie ergäbe.

Aus dem Planckschen Gesetz (12.48) folgen bekanntlich alle weiteren *Gesetze der Hohlraumstrahlung*, so (12.44) bzw. (12.35) durch Integration. Auch das *Wiensche Verschiebungsgesetz* für das Maximum der spektralen Energieverteilung folgt unschwer: es liegt nach (12.48) bei $\hbar\,\omega_{max}$ mit $\partial\,u\,/\,\partial\,\omega\;=\;0$ oder

$$\left(\frac{\hbar\,\omega_{max}}{k_B\,T}\right)\left[1\;-\;e^{-\,(\hbar\,\omega_{max}\,/\,k_B\,T)}\right]\;=\;3\;,$$

d. h. bei

$$\hbar\,\omega_{max}\;\approx\;2.82\,k_B\,T\;, \tag{12.49}$$

wächst also linear mit der Temperatur.

Vergleich von (12.40 / 12.41) mit (12.44) zeigt im übrigen, daß für Photonen

$$U\;=\;3\,p\,V \tag{12.50}$$

gilt, im Gegensatz zur Beziehung (12.25) für die „massiven“ Bosegase. Man kann nach (11.18) auch die *mittlere Gesamtphotonenzahl* im thermischen Gleichgewicht,

$$\begin{aligned}
\langle\hat{N}\rangle\;&=\;N\,(T;\,V)\;=\;\int\limits_0^\infty d\,\varepsilon\,\frac{d_{Phot.}\,(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon\,/\,k_B\,T)}\;-\;1}\\
&=\;\frac{V}{\pi^2\,(\hbar\,c)^3}\,(k_B\,T)^3\int\limits_0^\infty dx\,\frac{x^2}{e^x\;-\;1}\qquad\qquad(x\;=\;\frac{\varepsilon}{k_B\,T})\\
&=\;\frac{V}{\pi^2\,(\hbar\,c)^3}\,(k_B\,T)^3\,I_3\;=\;\frac{2\,\zeta\,(3)}{\pi^2}\left(\frac{k_B\,T}{\hbar\,c}\right)^3 V
\end{aligned} \tag{12.51}$$

berechnen, wobei

$$\zeta\,(3)\;\approx\;1.202 \tag{12.52}$$

auftritt. (Dies ist übrigens ein Beispiel für die Berechnung eines nicht von außen festgelegten und daher nicht in den Nebenbedingungen auftretenden Mittelwerts einer Observablen). Die innere Energie in der Form

$$U\;=\;3\,\cdot\,[\,\underbrace{\zeta\,(4)\,/\,\zeta\,(3)}_{\approx\,0.90}\,]\;\cdot\;N\,(T,\,V)\,k_B\,T \tag{12.53}$$

sieht dann der des massiven idealen Gases formal ähnlich; der wesentliche Unterschied liegt jedoch darin, daß *N hier keine vorgegebene Konstante* ist, sondern sich aus der Temperatur, und zwar als mit T^3 anwachsend ergibt.

12.3 Phononen im Festkörper als Bosegas. – Der Hamiltonoperator der Gitteratome bzw. -Ionen in einem idealen kristallinen Festkörper hat die Form

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2\,m_i} + V\,(x_1,\, x_2,\, ...\, x_{3\,N})\ , \tag{12.54}$$

wobei wir die cartesischen Orts- und Impulskomponenten von 1 bis $3\,N$ durchgezählt haben. Das von den Ionen und Elektronen im Festkörper selbstkonsistent erzeugte Potential $V\,(x_1\,....\,x_{3\,N})$ ist hier – im Gegensatz zum Gas – so beschaffen, daß es die Atome an *Ruhelagen* $x_i^{(0)}$ gebunden hält, die ein *regelmäßiges Kristallgitter* bilden. Für diese hat V ein Minimum, d. h.

$$\{\partial V\,(\{x\})\,/\,\partial\, x_k\}_{\{x_i\}\,=\,\{x_i^{(0)}\}} = 0 \qquad\qquad (k = 1\,....\,3\,N) \tag{12.55}$$

Im festen Zustand – unterhalb der Schmelztemperatur – können die Gitterbausteine lediglich *kleine Schwingungen* um diese Gleichgewichtslagen ausführen. Diese behandeln wir in *harmonischer Näherung*, d. h. wir entwickeln V um $\{x_i^{(0)}\}$ bis zu quadratischen Termen in den Auslenkungen

$$q_i = x_i - x_i^{(0)} \qquad\qquad (i = 1\,....\,3\,N)\ , \tag{12.56}$$

wobei die linearen Terme nach (12.55) verschwinden, und erhalten in der Normierung $V\,(\{x_i^{(0)}\}) = 0$ der potentiellen Energie

$$H \approx \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2\,m_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\,j} D_{i\,j}\; q_i\; q_j\ , \tag{12.57}$$

d. h. den Hamiltonoperator eines *Systems gekoppelter harmonischer Oszillatoren* mit der symmetrischen Kraftkonstanten-Matrix

$$D_{i\,j} = \Big[\partial^2\, V\,/\,\partial\, q_i\;\partial\, q_j\Big]_{q_k\,=\,0} = D_{j\,i}\ . \tag{12.58}$$

Es ist $-\,D_{i\,j}\; q_i$ die rücktreibende Kraft auf die Koordinate q_i, die durch eine Auslenkung q_j hervorgerufen wird. Da die Ruhelage $\{q_k = 0\}$ ein Minimum von V darstellt, ist $D_{i\,j}$ eine positiv-definite Matrix.

Ein derartiges System läßt sich – klassisch wie quantenmechanisch – stets durch eine *Transformation auf entkoppelte Normalschwingungen* lösen: die klassischen Bewegungsgleichungen

$$m_i\;\ddot{q}_i = -\frac{\partial\, V}{\partial\, q_i} \approx -\sum_{k=1}^{3N} D_{i\,k}\; q_k \tag{12.59}$$

sind in der harmonischen Näherung linear und können mit dem harmonischen Schwingungsansatz

$$q_k\,(t) = a_k\, e^{-\,i\,\omega\, t} \tag{12.60}$$

gelöst werden; dies führt auf das lineare homogene Gleichungssystem

$$\sum_{k=1}^{3N} \left[\left(\frac{1}{\sqrt{m_i}} \, D_{ik} \, \frac{1}{\sqrt{m_k}} \right) - \delta_{ik} \, \omega^2 \right] a_k = 0 \tag{12.61}$$

zur Bestimmung der $3\,N$ Eigenfrequenzen

$$\omega = \omega_\alpha \qquad (\alpha = 1, 2, \dots .3\,N) \; . \tag{12.62}$$

Aus den zugehörigen Eigenvektoren $a_k^{(\alpha)}$, $\alpha = 1 \dots .3\,N$, kann man die orthogonale Matrix A mit Elementen

$$A_{i\alpha} = a_i^{(\alpha)} \quad , \quad A^T A = A \, A^T = \mathbb{1} \tag{12.63}$$

bilden und damit die „*Normalkoordinaten*“ Q_α und zugehörigen konjugierten Impulse P_α gemäß

$$q_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{\alpha=1}^{3N} A_{i\alpha} \, Q_\alpha \; , \tag{12.64 a}$$

$$p_j = \sqrt{m_j} \sum_{\alpha=1}^{3N} A_{j\alpha} \, P_\alpha \tag{12.64 b}$$

definieren; in ihnen nimmt dann (12.57) die Form

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N} \left[P_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 \, Q_\alpha^2 \right] \tag{12.65}$$

eines Systems *unabhängiger* harmonischer Oszillatoren, aber diesmal mit lauter *verschiedenen Frequenzen* ω_α an. Diese Transformation überträgt sich ohne Änderung in die Quantenmechanik. Durch Anwendung der bekannten Quantentheorie des harmonischen Oszillators erhalten wir damit

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \hbar \, \omega_\alpha \left[b_\alpha^\dagger \, b_\alpha + \frac{1}{2} \cdot \mathbb{1} \right] \tag{12.66}$$

mit den bekannten Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Oszillatorquanten der Normalschwingung α. Diese Oszillatorquanten der verschiedenen Normalschwingungen des Gitters werden bekanntlich *Phononen* genannt. Vergleich der zugehörigen Vertauschungsrelationen

$$\left[b_\alpha, \, b_\beta^\dagger \right] = \delta_{\alpha\beta} \cdot \mathbb{1} \; , \qquad \left[b_\alpha, \, b_\beta \right] = 0 \tag{12.67}$$

mit den Gln. (10.37) zeigt, daß das Phononensystem – wie jedes System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren – nach Quantisierung *einem System nichtwechselwirkender Bosonen mathematisch äquivalent* ist; Phononen bilden ein ideales Bosegas. Man beachte, daß die Anregung eines Phonons, d. h. einer Normalschwingung, nicht eine Vibration eines einzelnen Gitterbausteins um seine Ruhelage bedeutet, sondern eine in bestimmter Weise koordinierte Anregung des *Gesamtgitters* nach Art einer stehenden Welle.

Das Spektrum der Eigenfrequenzen wäre aus (12.61), d. h. durch Lösung der Säkulargleichung

$$D(\omega^2) \equiv \det \left[\frac{D_{ik}}{\sqrt{m_i\, m_k}} - \delta_{ik}\, \omega^2 \right] = 0 \;, \tag{12.68}$$

zu bestimmen. (Diese $3\,N$-dimensionale Determinante läßt sich, wie in Lehrbüchern der Festkörpertheorie gezeigt wird, tatsächlich durch Ausnutzung der Translationsinvarianz des idealen Kristallgitters auf eine wesentlich kleinere $3\,Z$-dimensionale reduzieren, wo Z die Anzahl der Gitterbausteine in einer Elementarzelle des Gitters ist). Es hängt von den detaillierten Kraftkonstanten D_{ij} und Massen m_i in komplizierter Weise ab und ist daher für alle Kristalle verschieden. Als einfache Näherung, die qualitativ für alle Kristalle gilt und sich für die Zwecke der Thermodynamik bewährt hat, machen wir daher die *Debyesche Kontinuumsnäherung*: bei nicht zu hohen Temperaturen werden hauptsächlich Normalschwingungen niedriger Frequenzen ω_α thermisch angeregt sein. Diese haben aber den Charakter von (gemessen an der Gitterkonstanten) sehr langwelligen stehenden Wellen, makroskopisch gesehen also von Schallwellen (akustische Phononen). Für solche Normalschwingungen sind die Details der Gitterstruktur unwesentlich, und wir können eine Kontinuumstheorie des Kristalls als *homogen-isotropes elastisches Medium* benutzen. An die Stelle der einzelnen Auslenkungskomponenten q_i von (12.56) tritt dann ein *Verschiebungsvektorfeld*

$$\{q_i\} \longrightarrow \vec{q} = \vec{q}\,(\vec{x},\, t) \tag{12.69}$$

und an die Stelle der Massenverteilung $\{m_i\}$ eine homogene *Massendichte* ρ_m. In der Näherung der linearen Elastizitätstheorie, die der harmonischen Näherung des mikroskopischen Bildes entspricht, gilt dann für das Verschiebungsfeld eine akustische Wellengleichung

$$\rho_m \frac{\partial^2}{\partial t^2}\, \vec{q}\,(\vec{x},\, t) = G \cdot \vec{\nabla}^2 \vec{q} + \left(\frac{3}{2} K + G\right) \vec{\nabla}\,(\vec{\nabla} \cdot \vec{q}) \;, \tag{12.70}$$

in der die beiden Elastizitätskonstanten eines homogen-isotropen elastischen Körpers, der Kompressionsmodul $K = 1 / \kappa_s$ (vgl. (8.30)!) und der Scherungs- oder Schubmodul G, auftreten. Durch Einsetzen des Wellenansatzes

$$\vec{q}\,(\vec{x},\, t) = \vec{a} \cdot e^{i\,(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega\,(k)\cdot t)} \tag{12.71}$$

erhält man das Dispersionsgesetz

$$(\rho_m\, \omega^2 - G\, k^2)\, \vec{a} - \left(\frac{3}{2} K + G\right) \left(\vec{k} \cdot \vec{a}\right) \vec{k} = 0 \;. \tag{12.72}$$

Der Polarisationsvektor $\vec{a}$ kann zunächst wie beim Photon in den beiden zu $\hat{k}$ senkrechten Richtungen ($\vec{a} \cdot \vec{k} = 0$), aber – im Gegensatz zum Photon – auch in longitudinaler Richtung ($\hat{a} = \hat{k}$) stehen, entsprechend der transversalen und longitudinalen Schallwellen. Für diese beiden Fälle gibt (12.72)

$$\omega\,(k) = \begin{cases} c_t \cdot k \quad \text{mit} \quad c_t = \sqrt{\frac{G}{\rho_m}} & \text{(transversale Wellen)} \qquad (12.73\,\text{a}) \\[2ex] c_l \cdot k \quad \text{mit} \quad c_l = \sqrt{\frac{\frac{3}{2}K + 2\,G}{\rho_m}} & \text{(longitud. Wellen)} \qquad (12.73\,\text{b}) \end{cases}$$

mit den *Schallgeschwindigkeiten* c_t, c_l, d. h. ein *lineares Dispersionsgesetz* wie beim Photon, aber mit der zusätzlichen Möglichkeit der longitudinalen Polarisation, die wir durch den Wert $\lambda = 0$ eines Polarisationsindex λ kennzeichnen. Die Normalmodi, d. h. die „Einteilchenzustände" der Phononen, sind also in dieser Kontinuumsnäherung durch die „Quantenzahlen"

$$\alpha \to \{\vec{k},\, \lambda \,|\, \lambda = \pm 1,\, 0\} \tag{12.74}$$

mit den zugehörigen Ein-Phonon-Energien

$$\varepsilon_\alpha \to \varepsilon_{k,\lambda} = \hbar\,\omega_\lambda(k) = \hbar\, k\,[\delta_{\lambda\,0}\, c_l + (1 - \delta_{\lambda\,0})\, c_t] \tag{12.75}$$

charakterisiert. Für die Summation von Funktionen der $\varepsilon_{k,\lambda}$ kann man zunächst die Rechnung von (12.35 / 12.36) wiederholen mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned} \sum_\alpha f(\hbar\,\omega_\alpha) &\longrightarrow \frac{V}{(2\,\pi)^3} \sum_\lambda d^3k\; f(\varepsilon_{k,\lambda}) \\ &= \int d\varepsilon\; d_{Phon.}(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\;, \end{aligned} \tag{12.76}$$

wobei $d_{Phon.}$ formal wie in (12.36), jedoch mit der Ersetzung

$$\frac{2}{c^3} \to \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) = \frac{3}{\overline{c}^{\,3}} \tag{12.77}$$

gebildet wird. Es tritt jedoch eine wesentlicher Unterschied auf: zwar können, wie beim Strahlungsfeld, beliebig viele Phononen erzeugt werden, aber die Anzahl der Einteilchenzustände, die sie besetzen können, ist nicht wie beim Strahlungsfeld echt unendlich, sondern auf dem mikroskopischen Niveau zu $3\,N$ festgelegt. Die ε- bzw. Frequenzintegration in (12.76) muß deshalb bei einer oberen Grenze $\hbar\,\omega_D$ abgeschnitten werden derart, daß

$$\int_0^{\hbar\,\omega_D} d\varepsilon\; d_{Phon.}(\varepsilon) = \frac{3\,V}{2\,\pi^2\,(\hbar\,\overline{c})^3} \int_0^{\hbar\,\omega_D} \varepsilon^2\, d\varepsilon = 3\,N \tag{12.78}$$

wird. Das ergibt die *Debyesche Grenzfrequenz*

$$\omega_D = \overline{c} \cdot (6\,\pi^2\,\rho)^{\frac{1}{3}}\;,\;\; \rho = \frac{N}{V}\;, \tag{12.79}$$

die wir in die Debyesche *Phononen-Zustandsdichte*

$$d_{Phon.}(\varepsilon = \hbar\,\omega) = \frac{3\,V}{2\,\pi^2\,(\hbar\,\overline{c})^3}\, \varepsilon^2 \cdot \Theta(\hbar\,\omega_D - \varepsilon) \tag{12.80}$$

mit einbauen können. In anderer Interpretation besagt (12.80), daß bei Benutzung eines Kontinuumsbildes nur die Betrachtung solcher Wellen sinnvoll ist, deren Wellenlänge nicht kleiner als die Gitterkonstante $\rho^{-1/3}$ ist.

Anhand der Gln. (11.30) bis (11.36) läßt sich nun die *Gleichgewichtsthermodynamik des Phononengases* sofort hinschreiben, wenn man dort wiederum die Bose-Kondensatterme wegläßt, $(2\,s\,+\,1)\,d_0$ durch $d_{Phon.}$ gemäß (12.80) ersetzt und wieder $\mu\,=\,0$ setzt, weil Phononen keine erhaltene Teilchenzahl besitzen. Man findet

$$\begin{aligned} F\,(T;\,V) \;&=\; J\,(T;\,V)\;=\;k_B\,T\int\limits_0^{\hbar\,\omega_D} d\,\varepsilon\;d_{Phon.}\,(\varepsilon)\,\ln\left[1\,-\,e^{-\frac{\varepsilon}{k_B\,T}}\right] \\ &=\; N\,\cdot\,\frac{3\,(k_B\,T)^4}{2\,\pi^2\,\rho\,(\hbar\,\overline{c})^3}\,\cdot\,L\left(\frac{\hbar\,\omega_D}{k_B\,T}\right) \\ &=\; N\,\cdot\,9\,k_B\,T\left(\frac{k_B\,T}{\hbar\,\omega_D}\right)^3\,\cdot\,L\left(\frac{\hbar\,\omega_D}{k_B\,T}\right) \qquad (12.81\text{ a}) \\ &=\; N\,\cdot\,9\,k_B\,T\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\,\cdot\,L\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \qquad (12.81\text{ b}) \end{aligned}$$

mit dem Integral

$$\begin{aligned} L\,(x)\;&=\;\int\limits_0^x dt\;t^2\,\ln\,(1\,-\,e^{-\,t}) \qquad (12.82\text{ a}) \\ &=\;\frac{1}{3}\left[x^3\,\ln\,(1\,-\,e^{-\,x})\,-\,I\,(x)\right]\;, \qquad (12.82\text{ b}) \end{aligned}$$

$$I\,(x)\;=\;\int\limits_0^x dt\,\frac{t^3}{e^t\,-\,1} \qquad (12.82\text{ c})$$

und der Definition einer *Debyetemperatur* Θ_D durch

$$k_B\,\Theta_D\;=\;\hbar\,\omega_D\;=\;(\hbar\,\overline{c})\,(6\,\pi^2\,\rho)^{1\,/\,3}\;. \qquad (12.83)$$

Für die Entropie benutzt man nicht (11.34), da dort partielle Integration mit an der oberen Integrationsgrenze verschwindendem Randterm vorausgesetzt wurde, sondern geht auf (11.16a) zurück oder einfach auf die Vorschrift $-\,\partial\,F\,/\,\partial\,T$:

$$\begin{aligned} S\,(T;\,V)\;&=\;k_B\,\cdot\int\limits_0^{\hbar\,\omega_D} d\,\varepsilon\left[-\,\ln\left(1\,-\,e^{-\frac{\varepsilon}{k_B\,T}}\right)\,+\,\frac{(\hbar\,\omega\,/\,k_B\,T)}{e^{(\hbar\,\omega\,/\,k_B\,T)}\,-\,1}\right]d_{Phon.}\,(\varepsilon) \\ &=\;N\,\cdot\,9\,k_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\left[-\,L\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\,+\,I\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\right] \\ &=\;N\,\cdot\,3\,k_B\left[-\,\ln\left(1\,-\,e^{-\frac{\Theta_D}{T}}\right)\,+\,4\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\,\cdot\,I\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\right] \qquad (12.84) \end{aligned}$$

Dies verschwindet für $T \to 0$ in Einklang mit dem 3. Hauptsatz; die Extensivität ist in (12.81/ 12.84) manifest. Aus der inneren Energie

$$U(T, V) = F + TS = N \cdot 9 k_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \cdot I\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \tag{12.85}$$

folgt die *Wärmekapazität* bei konstantem Volumen,

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 9 N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \cdot \int\limits_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx . \tag{12.86}$$

Die auftretenden Integrale müssen i. a. wieder numerisch ausgewertet werden. In den Grenzfällen hoher und tiefer Temperaturen findet man unter Benutzung von

$$I(x) = \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{8} + \frac{x^5}{60} + ... (x \ll 1) \tag{12.87 a}$$

$$I(x) = \frac{\pi^4}{15} + 0\left(\frac{e^{-x}}{x}\right) \qquad (x \gg 1) \tag{12.87 b}$$

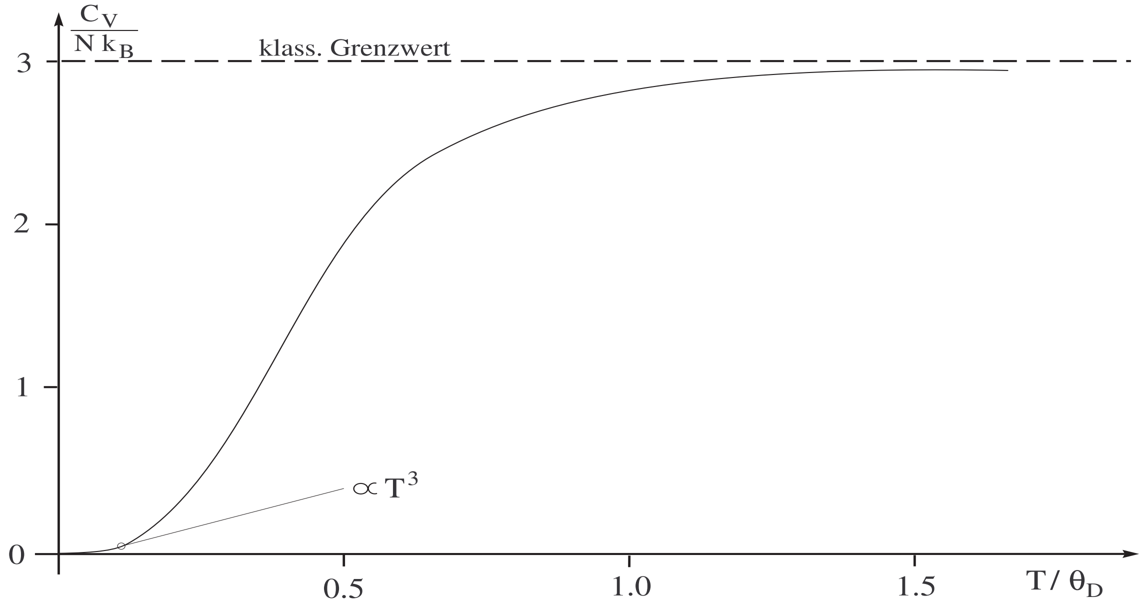
die vereinfachten Formeln

$$\left.\begin{aligned} U &= 3 N k_B T \cdot \left[1 + \tfrac{1}{20}\left(\tfrac{\Theta_D}{T}\right)^2 + ...\right] && (12.88) \\ C_V &= 3 N k_B \cdot \left[1 - \tfrac{1}{20}\left(\tfrac{\Theta_D}{T}\right)^2 + ...\right] && (12.89) \end{aligned}\right\} T \gg \Theta_D$$

die dem klassischen Limes für ein Oszillatorensystem entsprechen und den Gleichverteilungssatz illustrieren (vgl. auch Gln. (9.59), (9.60)!) sowie

$$\left.\begin{aligned} U &\to N \cdot \tfrac{3}{5}\pi^4 k_B T \left(\tfrac{T}{\Theta_D}\right)^3 , && (12.90) \\ C_V &\to N \cdot \tfrac{12}{5}\pi^4 k_B \left(\tfrac{T}{\Theta_D}\right)^3 . && (12.91) \end{aligned}\right\} T \ll \Theta_D$$

Die letztere Formel insbesondere enthält das berühmte *Debyesche T^3-Gesetz* für das Verhalten der spezifischen Wärme von Festkörpern bei sehr tiefen Temperaturen. Das in der Skizze qualitativ dargestellte Verhalten ist – einschließlich des T^3-Gesetzes bei tiefsten T – ex-



Figur 12.8: Spezifische Wärme des Phononengases im Debye-Modell

perimentell bei vielen Kristallen sehr gut bestätigt. Die richtige Erklärung des vom klassischen Grenzwert so deutlich abweichenden Verhaltens der spezifischen Wärmen von Festkörpern – historisch zuerst durch Einstein in einem vereinfachten Modell mit nur einer Oszillatorfrequenz, das noch ein zu rasches (exponentielles) Verschwinden bei $T \to 0$ ergab, später durch Debye in dem hier besprochenen verfeinerten Modell – bildete einen der ersten wichtigen Prüfsteine der Quantentheorie.