

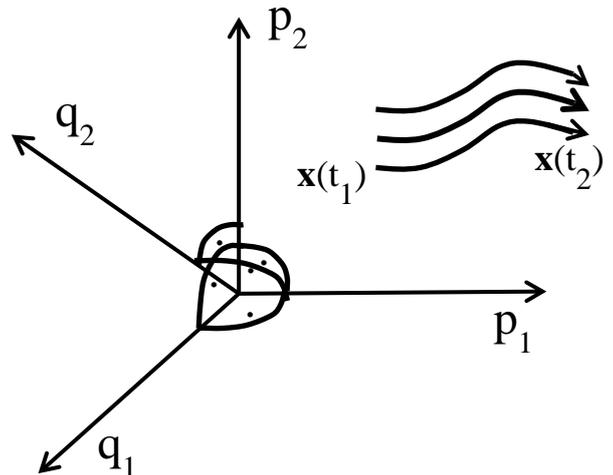
## 4. Statistische Mechanik

### 4.1 Gibbs-Ensemble, klassische Liouville-Gleichung und fundamentales Postulat der klassischen statistischen Mechanik

In der klassischen Physik ist der Zustand eines Systems von  $N$  **Teilchen** beschrieben durch  $3N$  Koordinaten  $q_1, \dots, q_{3N}$  und  $3N$  Impulse  $p_1, \dots, p_{3N}$ , d.h. durch einen Punkt  $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv (p_1, \dots, p_{3N}, q_1, \dots, q_{3N})$  im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum. Die Hamilton-Funktion  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  beschreibt die Zeitentwicklung

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

Da die Phasenraumgeschwindigkeiten  $\dot{\mathbf{x}} = (\dot{\mathbf{p}}, \dot{\mathbf{q}})$  eindeutig durch die Punkte  $\mathbf{x} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$  bestimmt sind, kreuzen sich die resultierenden Trajektorien  $\mathbf{x}(t)$  nie.



Wenn die Hamilton-Funktion  $H$  zeitunabhängig ist, ist die Energie eine Erhaltungsgröße

$$H(\mathbf{x}) = E = \text{const} \quad ,$$

d.h. die Bewegung erfolgt auf einer  $(6N-1)$ -dimensionalen Hyperfläche. Es kann weitere Erhaltungssätze geben, z.B. für den Gesamtimpuls  $\mathbf{P}_{\text{tot}} = \text{const}$  oder Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{L}_{\text{tot}} = \text{const}$ , was zu weiteren Einschränkungen im Phasenraum führt. Hier betrachten wir Systeme, die weder translations- noch rotationsinvariant sind. Dann sind nur die Energie und Teilchenzahl erhalten.

“**Statistisches Ensemble**”: Wir betrachten nun ein Ensemble identischer Systeme. I.a. kennen wir die  $6N$  Anfangsbedingungen jeder einzelnen Realisierung nicht und daher auch nicht die folgende deterministische Zeitentwicklung. Meist interessiert uns nur die “Gibbs-Verteilung”, die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum,  $\rho(\mathbf{x}, t)$ . Hier bezeichnet  $\rho(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}$  die Wahrscheinlichkeit, dass eine Realisierung des Ensembles zur Zeit  $t$  Impulse im Bereich  $[p_i, p_i + dp_i]$  und Koordinaten im Bereich  $[q_i, q_i + dq_i]$  mit  $i = 1, 2, \dots, 3N$  hat. Weiterhin gilt  $d\mathbf{x} \equiv C_N d^{3N}p d^{3N}q$ . Dabei ist die Konstante  $C_N$  so gewählt, dass  $d\mathbf{x}$  und  $\rho$  beide dimensionslos sind (siehe später).

- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist normiert und erlaubt es, Momente zu berechnen,

$$\text{Norm} \quad \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}, t) = 1$$

$$\text{Mittelwert einer physikalischen Größe} \quad \bar{O} = \int d\mathbf{x} O(\mathbf{x}, t) \rho(\mathbf{x}, t) \quad , \text{ usw.}$$

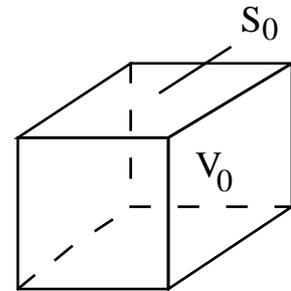
- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho(\mathbf{x},t)$  entwickelt sich in der Zeit im Phasenraum wie eine strömende Flüssigkeit,

$$\frac{d}{dt} \rho(\mathbf{x},t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t) + \dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla \rho(\mathbf{x},t) = 0 .$$

Zum Beweis betrachten wir ein Teilvolumen  $V_0$  des Phasenraums mit Oberfläche  $S_0$ . Die Wahrscheinlichkeit, das System in  $V_0$  zu finden,

$$\rho(V_0,t) = \int_{V_0} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x},t)$$

ändert sich in der Zeit  $\frac{d}{dt} \rho(V_0,t) = \int_{V_0} d\mathbf{x} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t)$ , weil es einen Fluss von Wahrscheinlichkeit durch die Oberfläche  $S_0$  gibt



$$\frac{d}{dt} \rho(V_0,t) = - \int_{S_0} d\mathbf{S} \cdot \dot{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x},t) = - \int_{V_0} d\mathbf{x} \nabla \cdot [\dot{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x},t)] .$$

Die letzte Form mit  $\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}, \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right)$  folgt von dem Gauß'schen Satz in  $6N$

Dimensionen. Da  $V_0$  beliebig gewählt werden kann, folgt zunächst  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t) + \nabla \cdot [\dot{\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x},t)] = 0$ .

Wenn, wie hier angenommen, die Zeitentwicklung durch die Hamilton-Gleichungen bestimmt ist,

gilt  $\nabla \cdot \dot{\mathbf{x}} = \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = 0$ . Damit folgt  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x},t) + \dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla \rho(\mathbf{x},t) = 0$ .

Es verschwindet also die totale Ableitung,  $\frac{d}{dt} \rho(\mathbf{x},t) = 0$ , d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\mathbf{x},t)$  ändert sich nicht in Punkten, die sich mit den Trajektorien  $\mathbf{x}(t)$  bewegen.

Der Operator

$$\dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla A = \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j} A - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} A \right) \equiv \{H, A\} \equiv i \hat{L} A$$

definiert die **Poisson-Klammer**  $\{H, A\}$  und den klassischen Liouville-Operator  $\hat{L}$ . Damit gilt für die Zeitentwicklung der Gibbs-Verteilung die „klassische **Liouville-Gleichung**“

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \hat{L} \rho = -i \{H, \rho\} .$$

Die klassische Liouville-Gleichung wird oft als sehr fundamental angesehen. Sie beschreibt aber eine zeitungkehrinvariante Entwicklung und ist daher nicht befriedigend für die meisten klassischen Probleme, wo Relaxation zu einer Gleichgewichtslösung und Dissipation eine wesentliche Rolle spielen. (Da der Liouville-Operator  $\hat{L}$  hermitesch ist, hat er reelle Eigenwerte und be-

schreibt daher nur Oszillationen aber keine Relaxation). Daher bleibt die Frage, wie Relaxation und Dissipation zustande kommen, offen. Eine Erklärung bietet die Kopplung an ein unendlich großes Bad, die wir in Kap. 3.7 diskutiert haben.

### Stationäre Lösung der Liouville-Gleichung:

Eine Gibbs-Verteilung, die nur über die Energie von  $\mathbf{x}$  abhängt, ist stationär  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(H(\mathbf{x})) = 0$ .

Dies ist durch Einsetzen in die Liouville-Gleichung zu beweisen.

### Phasenraumvolumen

Im Folgenden bezeichnen wir das  $6N$ -dimensionale Volumen im Phasenraum von Zuständen mit Energie  $H(\mathbf{x}) \leq E$  mit  $\Omega(E)$  und die Oberfläche von  $\Omega(E)$  mit  $\Sigma(E)$

$$\Omega(E) = \int d\mathbf{x} \theta(E - H(\mathbf{x})) \quad ; \quad \Sigma(E) \equiv \frac{d\Omega}{dE} = \int d\mathbf{x} \delta(E - H(\mathbf{x})).$$

Das bedeutet  $\Sigma(E) dE$  ist die Zahl der Zustände mit Energie  $E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE$ .

### Fundamentales Postulat der klassischen statistischen Mechanik:

Für ein abgeschlossenes System mit erhaltener Energie  $E$ , das als **mikrokanonisches Ensemble** bezeichnet werden, gilt im Gleichgewicht: Für gegebene Energie  $E$  sind alle Zustände mit  $H(\mathbf{x}) = E$  (genauer gesagt mit Energie im Fenster  $E \leq H \leq E + dE$ ) gleich wahrscheinlich. D. h.

$$\rho^{\text{eq}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\Sigma(E)} \delta(E - H(\mathbf{x})) = \begin{cases} 1/[\Sigma(E)dE] & \text{für } E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der Phasenraummittelwert einer physikalischen Größe  $O(\mathbf{x})$  ist dann gegeben durch

$$\bar{O}_E = \frac{1}{\Sigma(E)} \int d\mathbf{x} \delta(E - H(\mathbf{x})) O(\mathbf{x}).$$

### Ergoden-Hypothese

Nach genügend langer Zeit kommt das System jedem Punkt im Phasenraum, der mit den Erhaltungssätzen verträglich ist (hier nur die Energie), beliebig nahe. Der Zeitmittelwert

$$\bar{O}_{\text{zm}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt O(\mathbf{x}(t)) \text{ ist gleich dem Phasenraummittelwert, } \bar{O}_{\text{zm}} = \bar{O}_E.$$

Die Mittelung kann also auf zwei Arten erfolgen: entweder werden viele Messungen an den verschiedenen Realisierungen eines Ensembles durchgeführt, oder wir können an einem System wiederholt Messungen zu verschiedenen Zeiten durchführen.

## 4.2 Dichtematrix, quantenmechanische Liouville-Gleichung und fundamentales Postulat

Wir wiederholen einige Konzepte der Quantenmechanik, u.a. um die Notation einzuführen:

### Reine Zustände

- Ein quantenmechanisches System ist beschrieben durch den Hamilton-Operator  $\hat{H}$ , „reine“ Zustände durch Zustandsvektoren (Wellenfunktionen)  $|\psi\rangle$ .
- Die Zustände sind Elemente eines Hilbert-Raumes. Das ist ein linearer Vektorraum, in dem ein Skalarprodukt definiert ist.
- Es gilt das Superpositionsprinzip: Wenn  $|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  mögliche Zustände sind, dann gilt dies auch für die Linearkombination  $|\psi\rangle = a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle$  mit komplexen Koeffizienten  $a$  und  $b$ .
- Die Zeitentwicklung folgt aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$ , d.h. für zeitunabhängige Hamilton-Operatoren gilt im Schrödinger-Bild

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-i\hat{H}t/\hbar) |\psi(0)\rangle .$$

- Für stationäre Zustände/Eigenzustände des Hamilton-Operators gilt  $|\psi_n(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle$  mit  $\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$ .
- Im Heisenberg-Bild sind die Operatoren zeitabhängig. Der Zusammenhang der Operatoren in beiden Bildern ist gegeben durch  $\hat{O}_H(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O}_S e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ . Für nicht explizit zeitabhängige Operatoren  $\hat{O}$  gilt die Heisenberg-Bewegungsgleichung

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

- Die Zustände sind in der Regel normiert  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ . Dies wird im Folgenden angenommen.
- Die Phase ist beliebig, d.h.  $|\psi\rangle$  ist äquivalent zu  $e^{i\alpha} |\psi\rangle$ . Relative Phasen spielen eine Rolle.
- Die Zustandsvektoren können in eine orthogonale, normierte, vollständige Basis (z.B. die Eigenzustände des Hamilton-Operators) entwickelt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad \langle n|n'\rangle = \delta_{n,n'}, \quad \sum_n |n\rangle \langle n| = 1 .$$

- Physikalische Observablen sind beschrieben durch Operatoren. Der Mittelwert vieler Messungen einer Observablen, wenn das System im Zustand  $|\psi\rangle$  ist, liefert den Erwartungswert

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_{n,n'} c_n c_{n'}^* \langle n | \hat{O} | n' \rangle .$$

- Im Allgemeinen gilt eine quantenmechanische Unschärfe  $\langle \psi | \hat{O}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle^2 \neq_{i.A.} 0$ . Die Messwerte sind scharf, wenn  $|\psi\rangle$  Eigenzustand von  $\hat{O}$  ist.
- Projektionsoperatoren projizieren auf einen ausgewählten Zustand, z.B.  $|\psi\rangle$ , d.h.  $P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi|$ , oder auf einen Unterraum  $P_{\{|\psi_i\rangle\}} = \sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ . Sie erfüllen  $P^2 = P$ .
- Mit Hilfe von Projektoren können wir Erwartungswerte als Spur in beliebiger Basis schreiben

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{O} | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \text{tr} [ P_{|\psi\rangle} \hat{O} ] = \sum_{n,n'} (P_{|\psi\rangle})_{n,n'} \hat{O}_{n',n} .$$

### Statistische Zustände, Gemisch

Zur quantenmechanischen Unschärfe kann noch eine statistische Unsicherheit kommen: Oft kennen wir, z.B. bei einem Ensemble identischer Quantensysteme, nur die (klassische) Wahrscheinlichkeiten  $W_v$  (mit  $0 \leq W_v \leq 1$ ,  $\sum_v W_v = 1$ ), dass ein System im einem der Zustände  $|v\rangle$  ist. Eine solche Situation bezeichnet man mit **Gemisch**. (Beachte den Unterschied zu einer Superposition von Zuständen.) Der gemittelte Messwert einer Observablen ergibt sich dann als Kombination von quantenmechanischen Erwartungswerten und einer statistischen Mittelung. Wir bezeichnen den statistischen Mittelwert durch einen Querstrich, den quantenmechanischen Erwartungswert durch spitze Klammern. Zusammen liefern sie den **quantenstatistischen** Mittel- bzw. Erwartungswert

$$\overline{\langle \hat{O} \rangle} = \sum_v W_v \langle v | \hat{O} | v \rangle .$$

Hier haben wir angenommen dass die Zustände  $|v\rangle$  normiert sind, sie brauchen aber nicht orthogonal zu sein. Das Ergebnis lässt sich kompakt umschreiben mit Hilfe der **Dichtematrix**  $\hat{\rho}$ ,

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_v W_v |v\rangle\langle v| .}$$

Damit gilt nämlich

$$\begin{aligned} \overline{\langle \hat{O} \rangle} &= \sum_v W_v \langle v | \hat{O} | v \rangle = \sum_n \sum_v W_v \langle v | \hat{O} | n \rangle \langle n | v \rangle = \sum_n \sum_v \langle n | v \rangle W_v \langle v | \hat{O} | n \rangle \\ &= \text{tr} [\hat{\rho} \hat{O}] \end{aligned}$$

In der oben geschriebenen Form ist  $\hat{\rho}$  diagonal. Im Allgemeinen, in einer vorgegebenen Basis  $|n\rangle$  ist die Dichtematrix  $\hat{\rho}$  aber nicht-diagonal. So gilt für  $|v\rangle = \sum_n c_{v,n} |n\rangle$

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \dots \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \rho_{n,n'} = \langle n | \hat{\rho} | n' \rangle = \sum_v \langle n | v \rangle W_v \langle v | n' \rangle = \sum_v W_v c_{v,n} c_{v,n'}^*$$

Die Dichtematrix hat folgende Eigenschaften

- Die Dichtematrix  $\hat{\rho}$  ist normiert,  $\text{tr } \hat{\rho} = 1$ .
- Sie ist hermitesch,  $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$ .
- Sie ist positiv definit, d.h. für alle Zustände gilt  $\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0$ .
- Dichtematrizen beschreiben auch **reine Zustände**. Z. B. gilt im Zustand  $|\psi\rangle$  (d.h.  $W=1$  für genau einen Zustand) dass  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| = P_{|\psi\rangle}$ . Für reine Zustände ist  $\hat{\rho}$  ein Projektionsoperator mit  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$  und  $\text{tr } \hat{\rho}^2 = 1$ . Dagegen gilt für ein Gemisch  $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ .

Natürlich können wir  $\hat{\rho}$  immer diagonalisieren. (Dann hat sie die Form wie oben geschrieben, aber die Zustände  $|v\rangle$  bilden eine orthonormierte Basis.) Oft stellen aber andere Zustände die natürliche Basis dar, und  $\hat{\rho}$  ist nicht-diagonal. Unter Umständen stellt man jedoch auf Grund physikalischer Argumente fest, dass  $\hat{\rho}$  diagonal ist. Zum Beispiel werden wir unten feststellen, dass im stationären Zustand die Dichtematrix in der Basis der Eigenzustände des Hamilton-Operators diagonal ist. Auch reduziert sich  $\hat{\rho}$  auf eine diagonale Form  $\hat{\rho}_{n,n'} = W_n \delta_{n,n'}$ , wenn die Nichtdiagonalelemente  $\hat{\rho}_{n,n'} = |\hat{\rho}_{n,n'}| e^{i\alpha_n - i\alpha_{n'}}$  aufgrund stochastisch verteilter Phasen (Phasenfaktoren  $e^{i\alpha_n}$  der Koeffizienten  $c_{v,n}$ ) im Mittel verschwinden,

$$\overline{\hat{\rho}_{n,n'}} \propto \overline{e^{i\alpha_n - i\alpha_{n'}}} = \delta_{n,n'}.$$

Aufgrund von fluktuierenden Feldern, die an das System ankoppeln, kommt es in der Praxis für lange Zeiten zu solchen „Dephasierungseffekten“.

Vorausgesetzt, dass sich die klassischen Wahrscheinlichkeiten  $W_v$  nicht zeitlich ändern, folgt die Zeitentwicklung der Dichtematrix aus der Schrödinger-Gleichung. Mit  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |v\rangle = \hat{H} |v\rangle$  und  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle v| = \langle v| \hat{H}$  gilt  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \sum_v W_v [\hat{H} |v\rangle\langle v| - |v\rangle\langle v| \hat{H}]$ . Dies liefert die **quantenmechanische Liouville-Gleichung** (oder auch **von Neumann-Gleichung**)

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

Wenn der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  zeitunabhängig ist, wird die Liouville-Gleichung gelöst durch

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

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix ist beschrieben durch die Vorwärts- und Rückwärtszeitentwicklungsoperatoren  $e^{\pm i\hat{H}t/\hbar}$ . Bei zeitabhängigem Hamilton-Operator ist natürlich der entsprechende Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(t,0)$  zu verwenden.

Erwartungswerte von Operatoren  $\hat{O}$  können im Schrödinger- oder im Heisenberg-Bild dargestellt werden

$$\langle \hat{O}(t) \rangle = \text{tr} [\hat{\rho}(t) \hat{O}_S] = \text{tr} [\hat{\rho}(0) \hat{O}_H(t)] .$$

Beachte: die Heisenberg-Bewegungsgleichung für Operatoren und die Liouville-Gleichung für die Dichtematrix haben ähnliche Form aber verschiedenes Vorzeichen. Die quantenmechanische Version der Liouville-Gleichung hat eine große Bedeutung in vielen aktuellen Forschungsprojekten. Die klassische und quantenmechanische Liouville-Gleichungen haben eine ähnliche Form, wenn wir die Poisson-Klammer durch den Kommutator ersetzen

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

### Stationäre Lösung der Liouville-Gleichung:

Wenn  $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$  nur eine Funktion des (zeitunabhängigen) Hamilton-Operators ist, vertauscht sie mit ihm und ist daher stationär,  $\partial \hat{\rho}(\hat{H}) / \partial t = 0$ . Umgekehrt kann eine stationäre Lösung nur von Erhaltungsgrößen abhängen. (Wenn Entartungen vorliegen, gibt es Erhaltungsgrößen  $\hat{I}$ , die mit  $\hat{H}$  vertauschen. Dann kann die stationäre Lösung auch von diesen abhängen  $\hat{\rho}^{\text{stat}} = \hat{\rho}(\hat{H}, \hat{I})$ .)

Im Gleichgewicht ist die Dichtematrix stationär,  $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$ . D.h.  $\hat{\rho}$  und  $\hat{H}$  haben eine gemeinsame Basis und  $\hat{\rho}$  ist diagonal in der Basis der Energieeigenzustände.

### Fundamentales Postulat in der Quantenmechanik

Für ein **mikrokanonisches** Ensemble, d.h. abgeschlossene Systeme im Gleichgewicht mit erhaltener Energie ist die Dichtematrix diagonal in der Basis  $|n\rangle$ , die den Hamilton-Operator diagonalisiert,  $\rho_{n,n'} \propto \delta_{n,n'}$ , und alle Zustände mit Energie  $E_n$  im Bereich zwischen  $E$  und  $E + dE$  sind gleich wahrscheinlich. D.h.

$$\rho_{n,n} = W_n = \begin{cases} \text{const} & \text{für } E \leq E_n \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

### Bemerkung zur Schreibweise

Im Folgenden werden wir oft nur  $\langle O \rangle$  schreiben. Der Zusammenhang sollte deutlich machen, welche Mittelung gemeint ist, und ob  $O$  ein klassischer (nur statistische Mittelung  $\langle O \rangle = \overline{O}$ ) oder quantenmechanischer Operator ist (d.h.  $\langle O \rangle = \langle \hat{O} \rangle$ ).

### Dichte der Zustände im Phasenraum

Die Quantenmechanik erlaubt es uns nun auch, die Dichte der Zustände im Phasenraum zu bestimmen. Für ein Boltzmann-Gas (Bose- und Fermi-Gase werden später diskutiert) gilt

$$\text{tr} \hat{O} = \sum_n \langle n | \hat{O} | n \rangle \xrightarrow{\substack{\text{klassischer} \\ \text{Grenzfall}}} \int d\mathbf{x} O(\mathbf{x}) = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N}\mathbf{q} O(\mathbf{x})$$

Abzählen der Zustände des Systems in der Quantenmechanik

Dichte der klassischen Zustände im Phasenraum

$$\left[ (2\pi\hbar)^{3N} N! \right]^{-1} .$$

Begründung: Zum Abzählen der Zustände stellen wir uns vor, dass die  $N$  Teilchen in einem Kasten mit Kantenlängen  $L_x, L_y, L_z$  mit periodischen Randbedingungen eingeschlossen sind. Dann sind die Zustände (ebene Wellen oder Bloch-Zustände  $\propto \exp(i\mathbf{p}_x \mathbf{x}/\hbar) \dots$ ) charakterisiert durch die Impulse  $\mathbf{p}_i = \left( \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_{i,x}, \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_{i,y}, \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_{i,z} \right)$  mit  $i = 1, \dots, N$ , wobei  $n_{i,x}, n_{i,y}$  und  $n_{i,z}$  ganze

Zahlen sind. Für große  $L_x, \dots$  können wir die Summe über die Impulse als Integral ausdrücken

$$\sum_n \dots \rightarrow \frac{1}{N!} \sum_{\{n_{i,x}, n_{i,y}, n_{i,z}\}} \dots \rightarrow \frac{(L_x L_y L_z)^N}{N!} \int \frac{d^{3N}\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \dots \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N}\mathbf{q} \dots = \int d\mathbf{x} \dots$$

Die Division durch  $N!$ , d.h. die Zahl der Permutationen, ist nur dann durchzuführen, wenn die Teilchen ununterscheidbar sind.

### 4.3 Die Entropie

Mit Hilfe der Verteilungsfunktion  $\rho(\mathbf{x})$  oder Dichtematrix  $\hat{\rho}$  können wir Erwartungswerte von Energie, Dichte usw. bestimmen. Aber wir brauchen noch eine Definition der Entropie. Ihre geforderten Eigenschaften sind: (a)  $S$  ist extensiv, (b)  $S$  ist maximal im thermischen Gleichgewicht. Beide sind erfüllt durch

$$S = -k \overline{\langle \ln \hat{\rho} \rangle} = -k \text{tr} [\hat{\rho} \ln \hat{\rho}] \quad \text{quantenmechanisch}$$

$$S = -k \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) \quad \text{klassisch .}$$

Beweis:

a)  $S$  ist extensiv: D.h. für zwei unabhängige Teilsysteme A und B muss gelten  $S_{A+B} = S_A + S_B$  .

Für die unabhängigen Teilsysteme erfüllt die Gibbs-Verteilungsfunktion, bzw. Dichtematrix die Relation  $\rho(\mathbf{x}_A, \mathbf{x}_B) = \rho(\mathbf{x}_A) \rho(\mathbf{x}_B)$ . Mit  $\int d\mathbf{x}_A \rho(\mathbf{x}_A) = 1, \dots$  folgt dann

$$S_{A+B} = -k \int d\mathbf{x}_A \int d\mathbf{x}_B \rho(\mathbf{x}_A) \rho(\mathbf{x}_B) \{ \ln[\rho(\mathbf{x}_A)] + \ln[\rho(\mathbf{x}_B)] \} = S_A + S_B .$$

b) Wir betrachten ein mikrokanonisches (abgeschlossenes) Ensemble mit  $E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE$ . Im Folgenden wird gezeigt, dass  $S$  - wie oben definiert - maximal ist, wenn die Gibbs-Verteilung - konsistent mit dem fundamentalen Postulat - gegeben ist durch  $\rho(\mathbf{x}) = 1/[\Sigma(E) dE]$ .

Wir suchen das Maximum von  $S$  unter der Nebenbedingung, dass  $\rho(\mathbf{x})$  normiert ist. D.h. wir suchen das Maximum von  $S + \alpha \left[ \int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) - 1 \right]$  mit dem Lagrange-Multiplikator  $\alpha$ ,

$$\begin{aligned} 0 &= \delta \left\{ -k \int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \ln \rho(\mathbf{x}) + \alpha \left[ \int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) - 1 \right] \right\} \\ &= \int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE} d\mathbf{x} \delta \rho(\mathbf{x}) \left[ -k \ln \rho(\mathbf{x}) - k + \alpha \right]. \end{aligned}$$

Damit dieser Ausdruck für jedes  $\delta \rho(\mathbf{x})$  verschwindet, muss gelten  $[...] = 0$ , also  $\rho(\mathbf{x}) = \exp(\alpha/k - 1)$ . Dies bedeutet, dass  $\rho(\mathbf{x})$  konstant und unabhängig von  $\mathbf{x}$  ist, vorausgesetzt, dass die Energie im Fenster  $E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE$  liegt. Durch die Normierungsbedingung können wir nun  $\alpha$  bestimmen, bzw. wir sehen direkt dass gilt

$$\rho(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1/[\Sigma(E) dE] & \text{für } E \leq H(\mathbf{x}) \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Wir können also erst das fundamentale Postulat fordern und sehen dann, dass die Entropie-Definition konsistent damit ist. Oder wir können die Definition für die Entropie fordern und finden dann, dass die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht die postulierte Form hat.

Damit ist die Entropie eines klassischen mikrokanonischen Ensembles durch einen der folgenden Ausdrücke gegeben

$$S(E, V, N) = \begin{cases} k \ln[\Sigma(E) dE] \\ k \ln[\Sigma(E)] \\ k \ln[\Omega(E)] \end{cases}$$

Alle drei Ausdrücke sind gleichwertig; denn es gilt  $\Omega(E), \Sigma(E) \propto E^{aN}$ , wobei  $a$  von der Ordnung 1 ist (siehe die folgenden Beispiele). Aus den Relationen folgt, dass die Entropie proportional zur Teilchenzahl ist,  $S = k \ln [..] \propto N$ . Die drei Ausdrücke unterscheiden sich nur um einen endlichen Beitrag, z.B.  $\ln(dE)$ , und sind daher für  $N \rightarrow \infty$  äquivalent.

Die analoge Überlegung für die Entropie eines **quantenmechanischen** Systems liefert

$$S = k \ln N(E), \text{ wobei } N(E) \text{ die Zahl der Zustände mit Energie } E \text{ ist.}$$

#### 4.4 Thermodynamik des mikrokanonischen Ensembles

Mit den gegebenen Definitionen können wir nun die thermodynamischen Eigenschaften eines mikrokanonischen Systems mit Hamilton-Funktion bzw. Operator  $H$  herleiten. Das Volumen  $V$ , die Teilchenzahl  $N$  und die Energie  $E$  seien gegeben. Wir bestimmen nacheinander:

1. Das Phasenraumvolumen  $\Omega(E)$  der Zustände mit  $H \leq E$ , bzw. die Oberfläche  $\Sigma(E)$ .
2. Daraus folgt  $S(E, V, N) = k \ln \Omega(E)$ .
3. Durch Invertieren finden wir  $E(S, V, N) = U$  (innere Energie).
4. Die weiteren Größen folgen aus  $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N}$ ;  $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N}$ ;  $\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V}$ .

Am **Beispiel des idealen Gases** können diese Schritte leicht explizit durchgeführt werden.

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \int dx \theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) = \frac{V^N}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\Gamma(3N/2+1)} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} E\right)^{3N/2}\end{aligned}$$

Das Integral reduziert sich auf das Volumen  $V_{3N} = \pi^{3N/2} R^{3N} / \Gamma(3N/2+1)$  einer  $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius  $R = \sqrt{2mE}$ . Dabei ist  $\Gamma(x)$  die Gamma-Funktion, für ganzzahlige Argumente gilt  $\Gamma(n+1) = n!$  und für große  $n$  gilt die Stirling-Formel  $n! \approx \sqrt{2\pi n} (n/e)^n$ . D.h.  $\Gamma(3N/2+1) \approx (3\pi N)^{1/2} [3N/(2e)]^{3N/2}$ . Damit folgt die Entropie

$$S(E) = k \ln \Omega(E) = N k \ln \left[ \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2} e^{5/2} \frac{V}{N} \right].$$

Terme, die nicht proportional zu  $N$  wachsen, wurden vernachlässigt. Das Ergebnis für  $S(E)$  haben wir in Kap. 1.9 zur Diskussion des sogenannten Gibbs'schen Paradoxons verwendet. Wir erhalten daraus auch die weiteren thermodynamischen Größen, wie wir sie vom idealen Gas kennen,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} = \frac{3}{2} k \frac{N}{E} \quad \rightarrow \quad U \equiv E = \frac{3}{2} N kT$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} = k \frac{N}{V} \quad \rightarrow \quad PV = N kT$$

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} = -k \ln \left[ \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \quad \rightarrow \quad \mu = -kT \ln \left[ \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N} \right].$$

## 4.5 Gleichverteilungssatz

Wir bestimmen nun für ein klassisches, mikrokanonisches Ensemble den Mittelwert  $\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle$ , wobei  $x_i = p_i$  oder  $x_i = q_i$  sein kann. Es gilt

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \int_{E \leq H(\mathbf{x}) \leq E+dE} d\mathbf{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = \frac{1}{\Sigma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} .$$

Das Integral kann umgeschrieben werden

$$\int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i H(\mathbf{x}) - E] - \delta_{ij} \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} [H(\mathbf{x}) - E] .$$

Der erste Beitrag verschwindet, da der Integrand auf der Oberfläche verschwindet.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle &= -\frac{\delta_{ij}}{\Sigma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} [H(\mathbf{x}) - E] = \frac{\delta_{ij}}{\Sigma(E)} \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d\mathbf{x} 1 = \delta_{ij} \frac{\Omega(E)}{\Sigma(E)} \\ &= \delta_{ij} \frac{\Omega(E)}{\partial \Omega(E) / \partial E} = \delta_{ij} \left[ \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) \right]^{-1} = \delta_{ij} \frac{k}{\partial S / \partial E} = \delta_{ij} kT . \end{aligned}$$

Dies liefert das **Virial Theorem** in zwei Formen,

$$\begin{aligned} \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle &= \langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle = kT \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i \Rightarrow \left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \right\rangle = -3N kT . \end{aligned}$$

Für  $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\{q_i\})$  gilt  $\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \rangle = \frac{1}{2} kT$ . Wenn weiterhin das Potential harmonisch ist,

z.B.  $U(\{q_i\}) = \sum_i \frac{1}{2} m_i \Omega_i^2 q_i^2$ , gilt auch  $\langle \frac{m_i}{2} \Omega_i^2 q_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$ . Dies kann verallgemeinert werden

auf quadratische Wechselwirkungen, die diagonalisiert werden können. Es gilt, dass jeder **quadratische** Freiheitsgrad in der Hamilton-Funktion im Mittel die Energie  $kT/2$  hat. Wenn  $H$  quadratisch ist in  $p$  und  $q$  (oder in  $P$  und  $Q$ , die durch kanonische Transformation aus  $p$  und  $q$  hervorgehen) mit  $f$  Freiheitsgraden pro Teilchen, gilt also

$$\langle H \rangle = \frac{f}{2} N kT \quad \text{und damit} \quad C_V = \frac{f}{2} N k .$$

Für ein ein-atomiges Gas mit nur kinetischer Energie gilt also  $f=3$ , bei einem mehr-atomigen Gas kommen je nach Symmetrie 2-3 Freiheitsgrade der Rotation sowie Schwingungsfreiheitsgrade

hinzu. Dies gilt allerdings nur bei genügend hohen Temperaturen, bei denen die entsprechenden Freiheitsgrade klassisch behandelt werden können. Bei tiefen Temperaturen müssen wir die Energiequantisierung, z.B. der Schwingungsfreiheitsgrade, berücksichtigen. Bei sehr tiefen Temperaturen „frieren diese Freiheitsgrade aus“ (s.u.). Erst wenn wir dies berücksichtigen finden wir, dass der 3. Hauptsatz erfüllt ist, der besagt, dass  $C_V \rightarrow 0$  geht für  $T \rightarrow 0$ .

## 4.6 Das kanonische Ensemble

Wir betrachten ein System in Kontakt mit einem Wärmereservoir (**kanonisches Ensemble**). In der Praxis liegt diese Situation häufig vor. Dann ist die Energie  $E$  nicht fest, da ein Energieaustausch möglich ist. Aber der Mittelwert sei vorgegeben  $\langle H \rangle = U$ .

Wir bestimmen  $\rho$  so, dass die Entropie  $S = -k \int d\mathbf{x} \rho \ln \rho$  maximal ist unter 2 Nebenbedingungen:  $\int d\mathbf{x} \rho = 1$  und  $\langle H \rangle = \int d\mathbf{x} H(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) = U$ . Dazu führen wir 2 Lagrange-Multiplikatoren,  $\alpha$  und  $\beta$ , ein und suchen das Extremum von  $S + \alpha [\int d\mathbf{x} \rho - 1] - k\beta [\int d\mathbf{x} H \rho - U]$ . D.h.

$$0 = \delta \left\{ \int d\mathbf{x} [-k \rho \ln \rho + \alpha \rho - k\beta H \rho] \right\} = \int d\mathbf{x} \delta \rho [-k \ln \rho - k + \alpha - k \beta H].$$

Dies muss für alle  $\delta \rho$  gelten, d.h.

$$- \ln \rho - 1 + \frac{\alpha}{k} - \beta H = 0 \quad \text{bzw.} \quad \rho(\mathbf{x}) = \exp\left[\frac{\alpha}{k} - 1 - \beta H(\mathbf{x})\right].$$

Anstelle von  $\alpha$  führen wir die kanonische **Zustandssumme** (partition function)  $Z$  ein, für die gilt  $\exp\left[\frac{\alpha}{k} - 1\right] = \frac{1}{Z}$ . Dann gilt

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta H(\mathbf{x})], \quad Z = \int d\mathbf{x} \exp[-\beta H(\mathbf{x})].$$

Die zweite Gleichung folgt aus der Normierungsbedingung. Aus der obigen Extremalbedingung folgt auch direkt eine Relation für den Mittelwert der Energie,

$$U = \langle H \rangle = \int d\mathbf{x} \rho H = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\alpha}{k} - 1 \right) - \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{x} \rho \ln \rho = -\frac{1}{\beta} \ln Z + \frac{1}{\beta k} S.$$

Der Vergleich mit der thermodynamischen Relation  $U = F + T S$  liefert

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Aus der Zustandssumme können wir also direkt die freie Energie  $F(T,V,N)$  erhalten. Und daraus können wir dann alle weiteren thermodynamischen Größen herleiten.

Die obige Herleitung war für ein klassisches System formuliert. Analog gilt für die Gleichgewichtsdichtematrix eines Quantensystems

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H}) = \frac{1}{Z} \sum_n \exp(-\beta E_n) |n\rangle \langle n|, \quad \beta = 1/kT$$

$$Z = \text{tr} \exp(-\beta \hat{H}) = \sum_n \exp(-\beta E_n)$$

$$F = -kT \ln Z.$$

Die Summe in  $Z$  läuft über alle (i.a. komplizierten Vielteilchen-)Zustände  $|n\rangle$  mit Energien  $E_n$ .

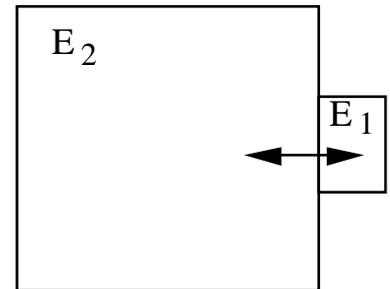
### Noch eine Herleitung

Wegen der Bedeutung des Beschriebenen zeigen wir noch eine zweite Herleitung. Wir betrachten zwei miteinander wechselwirkende Teilsysteme, wobei System 2 viel größer als System 1 ist. Es wird Energie ausgetauscht, aber die Gesamtenergie  $E$  ist erhalten

$$H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = H_1(\mathbf{x}_1) + H_2(\mathbf{x}_2) + h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

$$E = E_1 + E_2 + \varepsilon, \quad \varepsilon \ll E_1 \ll E.$$

Die Kopplung der beiden Teilsysteme ist beschrieben durch  $h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ . Die zugehörige Energie  $\varepsilon$  sei sehr klein und wird vernachlässigt. Das Gesamtsystem ist abgeschlossen und mikrokanonisch, d.h.



$$\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \begin{cases} 1 / [\Sigma(E) dE] & \text{für } E \leq H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \leq E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilsystem 1 bei  $\mathbf{x}_1$  zu finden, erhält man durch Ausintegrieren des Variablen des Teilsystems 2

$$\rho_1(\mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}_2 \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \int_{E-H_1(\mathbf{x}_1) \leq H_2(\mathbf{x}_2) \leq E-H_1(\mathbf{x}_1)+dE} d\mathbf{x}_2 \frac{1}{\Sigma(E) dE} = \frac{\Sigma_2(E-H_1(\mathbf{x}_1))}{\Sigma(E)}$$

$$\Rightarrow k \ln \rho_1(\mathbf{x}_1) = k \ln \Sigma_2(E-H_1(\mathbf{x}_1)) + \text{const} = S_2(E-H_1(\mathbf{x}_1)) + \text{const}.$$

Wir entwickeln nun in  $H_1(\mathbf{x}) \ll E$

$$k \ln \rho_1(\mathbf{x}_1) \approx \text{const}' - H_1(\mathbf{x}_1) \frac{\partial S_2(E)}{\partial E} = \text{const}' - \frac{1}{T} H_1(\mathbf{x}_1).$$

Wir erhalten also wieder die Form der kanonischen Verteilungsfunktion,  $\rho_1(\mathbf{x}_1) \propto e^{-H_1(\mathbf{x}_1)/kT}$ , wobei, wie die Herleitung demonstriert, die Temperatur  $T$  definiert ist als Eigenschaft des großen Systems 2, das die Rolle eines „Bades“ oder „Reservoirs“ einnimmt.

### Energiefluktuationen

Der Mittelwert der Energie  $\langle H \rangle = U$  ist fest. Von Bedeutung sind aber auch die Fluktuationen in der Energie  $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle$ . Diese und höhere Momente können wir durch Ableiten von  $U$  nach  $\beta$  erhalten können. Als Beispiel betrachten wir den klassischen Fall, wo gilt

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{x} H(\mathbf{x}) e^{-\beta H(\mathbf{x})} = \int d\mathbf{x} H(\mathbf{x}) e^{\beta[F(T,V,N) - H(\mathbf{x})]}$$

und 
$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \int d\mathbf{x} H(\mathbf{x}) [F - H(\mathbf{x}) + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}] e^{\beta[F - H(\mathbf{x})]} .$$

Da  $\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = -T \frac{\partial F}{\partial T} = TS$  und  $U = F + TS$ , gilt

$$-\frac{\partial U}{\partial \beta} = \int d\mathbf{x} [H(\mathbf{x})^2 - H(\mathbf{x}) U] e^{\beta[F - H(\mathbf{x})]} = \langle H^2 \rangle - U^2 = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle .$$

Andererseits gilt  $-\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V$ . Damit folgt

$$\boxed{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = kT^2 C_V .}$$

Die Fluktuationen der Energie sind durch eine Response-Funktion, die Wärmekapazität, ausgedrückt. Da die Wärmekapazität  $C_V \propto N$  und  $\langle H \rangle \propto N$  extensiv sind, können wir abschätzen

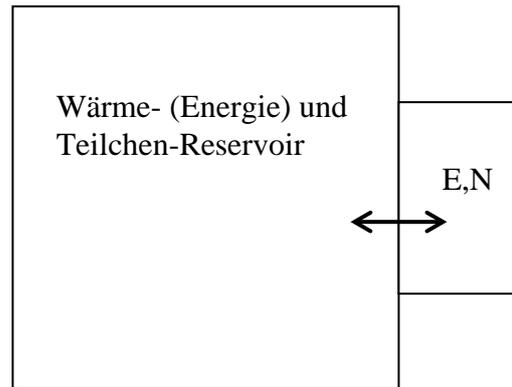
$$\frac{\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 .$$

D.h. die relativen Fluktuationen und der Unterschied zwischen mikrokanonischem und kanonischem Ensemble verschwinden im thermodynamischen Grenzfall  $N \rightarrow \infty$ .

## 4.7 Das großkanonische Ensemble

Wir erlauben nun sowohl Energie- als auch Teilchenaustausch (ebenfalls häufig in der Praxis) und fixieren nur die Mittelwerte  $\langle H \rangle = U$  und  $\langle N \rangle = N_0$ . Nun summieren wir auch über die Teilchenzahl  $N$ . D.h. die Entropie ist

$$S = -k \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho(\mathbf{x}, N) \ln \rho(\mathbf{x}, N),$$



wobei für ununterscheidbare Teilchen gilt  $\int d\mathbf{x}^{6N} \dots = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N} \mathbf{q} \dots$ . Da die Teilchenzahl nun nicht fest ist, deuten wir diese in diesem Paragraphen explizit als Superskript an.

Wir fixieren die Norm  $\sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho(\mathbf{x}, N) = 1,$

die mittlere Energie  $\langle H \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} H(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}, N) = U$

und die mittlere Teilchenzahl  $\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} N \rho(\mathbf{x}, N) = N_0.$

Nach Einführen von 3 Lagrange-Multiplikatoren für die 3 Nebenbedingungen suchen wir also ein Extremum von

$$S + \alpha \left[ \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho - 1 \right] - k\beta \left[ \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho H - U \right] + k\beta\mu \left[ \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho N - N_0 \right].$$

Dies erfordert  $-\ln \rho - 1 + \alpha/k - \beta(H - \mu N) = 0.$

Wir führen anstelle von  $\alpha$  die **großkanonische Zustandssumme**  $Z_G = \exp\left(1 - \frac{\alpha}{k}\right)$  ein. Dann gilt

$$\rho(\mathbf{x}, N) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta[H(\mathbf{x}) - \mu N]}.$$

Die Normierungsbedingung liefert

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} e^{-\beta[H(\mathbf{x}) - \mu N]}.$$

Mit Hilfe der oben angegebenen Relation können wir den Mittelwert der Energie schreiben als

$$U = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho H = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\alpha}{k} - 1 \right) + \mu \langle N \rangle - \frac{1}{\beta} \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{x}^{6N} \rho \ln \rho = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G + \mu \langle N \rangle + \frac{1}{\beta k} S .$$

Der Vergleich mit der Definition des großkanonischen Potentials  $\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$  liefert

$$\boxed{\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G(T, V, \mu)} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{kT} .$$

Aus  $\Omega(T, V, \mu)$  folgt dann wieder die gesamte Thermodynamik. Weiterhin kann  $\mu$  so gewählt werden, dass die mittlere Teilchenzahl den geforderten Wert  $\langle N \rangle = N_0$  hat.

Analog gilt in der Quantenmechanik

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{\rho} &= \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \\ Z_G &= \text{tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n^{(N)}} e^{-\beta(E_n^{(N)} - \mu N)} \\ \Omega(T, V, \mu) &= -kT \ln Z_G \end{aligned}}$$

Die Spur,  $\text{tr} \dots = \sum_N \sum_{n^{(N)}} \dots$ , enthält jetzt auch eine Summe über  $N$ , und  $n^{(N)}$  und  $E_n^{(N)}$  bezeichnen die Quantenzahlen und Eigenenergien des  $N$ -Teilchensystems.

Wir führen noch die **Fugazität**  $z = e^{\beta\mu}$  ein. Dann gilt der folgende Zusammenhang zwischen großkanonischer und kanonischer Zustandssumme

$$Z_G(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) .$$

### Fluktuationen der Teilchenzahl

Der Mittelwert der Teilchenzahl  $\langle N \rangle = \frac{1}{Z_G(T, V, z)} \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z_N(T, V) = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G(T, V, z)$  ist fest. Wir können die Fluktuationen  $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$  durch weiteres Ableiten berechnen

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G(T, V, z) = -z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} \frac{\Omega(T, V, z)}{kT} \\ &= -kT \left( \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T, V} = kT \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V} = kT \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T . \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die thermodynamische Relation (s. Kap. 1)  $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T$  verwendet, wobei  $\kappa_T$  die isotherme Kompressibilität ist. Da  $N^2/V \propto N$  ist, sehen wir, dass die relativen Fluktuationen in der Teilchenzahl im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$  verschwinden ebenso wie die relativen Fluktuationen in der Energie. Wir schließen also

**Das mikrokanonische, kanonische und großkanonische Ensemble sind für große  $N$  äquivalent.**

Aber es gibt Unterschiede für „mesoskopische“ (zwischen mikroskopisch und makroskopisch) Systeme, bei denen  $N$  nicht sehr groß ist!

#### 4.8 $T \rightarrow 0$ und der dritte Hauptsatz

Die quantenmechanische Formulierung des Problems erlaubt es uns, den Grenzübergang  $T \rightarrow 0$  zu verstehen. Wir betrachten ein System mit Hamilton-Operator  $\hat{H}$  und i.A. komplizierten Eigenzuständen und -werten,  $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$ ,  $n=0,1,2, \dots$ . Wir erlauben, dass der Grundzustand  $G$ -fach entartet ist. Die Energie der angeregten Zustände sei um einen Betrag von mindestens  $\Delta E$  größer.

Für ein kanonisches Ensemble, mit  $\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/kT}$ , tragen für  $T \rightarrow 0$  nur die Matrixelemente der Dichtematrix im Grundzustand bei, und zwar mit  $\langle 0 | \hat{\rho} | 0 \rangle = O(1/G)$ . Dagegen verschwinden die Matrixelemente  $\langle n | \hat{\rho} | n \rangle = 0$  für alle Zustände, deren Energien um einen endlichen Betrag  $\Delta E$  höher liegen als die des Grundzustandes. Damit erhalten wir für die Entropie

$$S(T,V,N) = -k \operatorname{tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \xrightarrow{T \rightarrow 0} k \ln G .$$

Ohne Entartung ist  $G = 1$  und die Entropie verschwindet bei  $T \rightarrow 0$ . Bei endlicher Entartung  $G \ll N$  gilt immer noch  $S/N = (k \ln G) / N \rightarrow 0$ . Dies ist die Aussage des 3. Hauptsatzes.

Wir sehen weiterhin, was  $T \rightarrow 0$  bedeutet. Wenn  $\Delta E$  die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand bezeichnet, erhalten wir das Tieftemperatur-Ergebnis für  $kT \ll \Delta E$ . Dies bedeutet u.U. dass die Temperatur sehr klein sein muss. Wir sehen nun auch, dass bei den oben beschriebenen Gasen, wo wir über alle Impulse integrieren und beliebig kleine Werte des Impulses und damit der Energie zulassen, für die Entropie und Wärmekapazität bei  $T \rightarrow 0$  endliche Werte erhalten konnten. Wir verstehen nun auch, dass Freiheitsgrade „ausfrieren“, d.h. ihr Beitrag zu den thermodynamischen Größen exponentiell  $\propto \exp(-\Delta E/kT)$  unterdrückt ist, wenn die Temperatur kleiner als die minimale Anregungsenergie wird,  $kT < \Delta E$ .

