

Vorwort

Der vierte Band dieser Einführung in die Theoretische Physik behandelt die statistische Fundierung der Thermodynamik. Die Zielsetzung aus der Sicht der statistischen Beschreibung wird in einem relativ kurzen, anfänglichen Kapitel umrissen. Die zu dem Verständnis der klassischen Wärmelehre von makroskopischen Systemen im Gleichgewicht notwendigen Grundbegriffe und Relationen bilden die eigentliche Einführung in den Themenkreis und die Grundlage für die weitere Diskussion. Die Grundbegriffe sind die Kernpunkte der Hauptsätze der Thermodynamik. Der aus dieser Sicht eher etwas unspezifische Begriff der Entropie, der Kern des zweiten Hauptsatzes, wird anhand einer ausführlichen Analyse des zyklischen Carnotprozesses auf eine festere Basis gestellt.

Die Werkzeuge der statistischen Beschreibung und das Bindeglied zwischen der Mikrowelt (Teilchen wie zum Beispiel Elektronen, Atome und Moleküle) und der Makrowelt (Gase, Flüssigkeiten und Festkörper) sind Mittelungsverfahren. Zur praktischen Umsetzung beruft man sich im klassischen als auch Quantenfall auf die entsprechende Variante des Liouville-Theorems. Anhand der Betrachtung von klassischen Verteilungen ausgehend von der Binomialverteilung oder der Wigner-Moyal-Verteilung im Quantenfall wird die Begriffsbildung gefestigt.

Wichtig für die Erarbeitung der statistischen Interpretation der Thermodynamik ist die Definition des Begriffes 'Ensemble' (auch statistische Gesamtheit genannt). Ein Ensemble ist ein Teilsystem, das nicht vollständig isoliert, sondern schwach an die Außenwelt gekoppelt ist, sodass Fluktuationen von Größen, zum Beispiel der Energie oder der Teilchenzahl des Systems, auftreten. Jedes klassische Ensemble wird durch eine (statistische) Verteilungsfunktion, deren Normierung die Zustandssumme des Ensembles ergibt, beschrieben. Mit der Zustandssumme können Mittelwerte und Fluktuationen berechnet werden. Im Fall von Quantensystemen benutzt man anstelle der Verteilungsfunktion einen statistischen Dichteoperator, aus dem die Zustandssumme durch Summation über die Erwartungswerte aller relevanten Zustände des Systems (Spurbildung) berechnet werden kann. Eine Verteilungsfunktion, die für die Diskussion von einfachen Problemen oft benutzt wird, ist die Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Sie charakterisiert im Mittel die

Eigenschaften eines Teilchens in einem Ensemble von nichtwechselwirkenden, klassischen Teilchen mit der Temperatur T .

Die Umsetzung der statistischen Fundierung in Aussagen zu der Thermodynamik beinhaltet die Stichwörter *Entropie*, *thermodynamische Potentiale* und *thermodynamische Relationen*. Über die Bedeutung des Entropiebegriffs ist viel geschrieben worden. Eine nüchterne Charakterisierung lautet: Die Entropie ist ein Maß für die Ordnung (beziehungsweise Unordnung) in einem System. Dieses Maß kann mithilfe der Informationstheorie präzise gefasst und ausgebaut werden. Potentiale und Relationen kommen ins Spiel, da die Thermodynamik (entgegen der Bezeichnung) eine Theorie von Gleichgewichtszuständen von Systemen mit einer sehr großen Zahl von Konstituenten ist und die Dynamik von Prozessen nur bedingt beschreiben kann. Die thermodynamischen Potentiale sind Größen mit der Dimension einer Energie, die in unterschiedlichen chemischen oder physikalischen Prozessen Erhaltungsgrößen sind. Sie können durch Legendre-Transformationen ineinander übergeführt werden. Diese Vielfalt in der Wahl der Variablen zur Charakterisierung von Prozessen schlägt sich auch in der Vielfalt der Verknüpfungen der Variablen nieder. Man kann zum Beispiel die Volumenänderung mit dem Druck bei konstanter Temperatur oder bei konstanter Entropie diskutieren und deren Verhältnis durch Wärmekapazitäten ausdrücken (Details in Abschnitt 5.5).

Nach dem Abschluss der theoretischen Grundlagen steht eine Auswahl von Anwendungen an. Diese werden in den letzten Kapiteln, beginnend mit einer Betrachtung der drei idealen Gase (klassisches Gas, Fermigas und Bosegas) vorgestellt. Obschon diese Gase nur bedingt in der Natur realisiert sind, ist deren Studium von besonderem Interesse, da auf der einen Seite der gesamte Bereich von Temperaturwerten angesprochen wird, auf der anderen Seite exotische Formen der Materie wie das Bose-Einstein-Kondensat diskutiert werden können. Einfache Anwendungen der Quantenmechanik zur Formulierung von ersten Festkörpermodellen und zur Diskussion der Hohlraumstrahlung kommen im Anschluss an die Untersuchung der idealen Gase zur Sprache.

Die Annäherung an die Realität wird durch Berücksichtigung der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen den Teilchen in einem System erreicht. Der übliche Ansatz für die Wechselwirkung in Vielteilchensystemen ist eine paarweise Wechselwirkung, die über die Wechselwirkung eines Partners eines Paares mit den Partnern aller anderen Paare die gegenseitige Beeinflussung aller Teilchen in einem System ergibt. Die Behandlung dieses Themenkreises beginnt mit der Sortierung der möglichen Verteilungs- und Korrelationsfunktionen für klassische Systeme. Die Tatsache, dass die Gleichung zur Bestimmung einer N -Teilchen-Funktion die $(N-1)$ - und $(N+1)$ -Teilchen-Funktionen enthält, zeigt die Schwierigkeit des Vielteilchenproblems auf. Die Lösung eines N -Teilchen-Problems ist an die Lösung der Probleme mit allen vorhandenen Teilchenzahlen gekoppelt.

Der Zugang zu solchen Problemen im Fall von klassischen Systemen ist auf der einen Seite eine direkte Zerschneidung der Gleichungsketten oder eine sanftere Zerschneidung gemäß der Anzahl der explizit miteinander wechselwirkenden Teilchen (Clustern). Eine derartige Entwicklung ist sinnvoll, wenn die Teilchendichte gering genug (in Gasen) oder die Wechselwirkung kurzreichweitig (in Flüssigkeiten) ist. Die Form der Zustandssumme, deren Berechnung das Ziel ist, erlaubt eine Beschränkung auf einen bestimmten Typus von Clustern, nämlich solche, die in direkter Weise miteinander wechselwirken. Die resultierende Entwicklung nach 'verbundenen' Clustern ist die Basis für die letztlich experimentell interessierende Entwicklung nach Potenzen der Dichte, der Virialentwicklung.

Im Quantenfall wird die Diskussion durch die Nichtvertauschbarkeit von Impuls- und Ortsoperatoren erschwert. Der Standardzugang zu der Auswertung der Zustandssummen ist hier die Störungstheorie, eine Entwicklung in der Stärke der Wechselwirkung. Zur Sortierung der Störungsreihe für die Zustandssumme stützt man sich auf die thermische Variante des Wick'schen Theorems, das eine Auswertung gemäß der Anzahl der Wechselwirkungen ermöglicht und auf eine anschließende Darstellung der Beiträge zu der Störungsreihe durch Diagramme (zum Beispiel Hugenholtz- oder Feynman-Diagramme) führt.

Eine Alternative zur Diskussion von quantenmechanischen Vielteilchenproblemen ist die Dichtefunktionaltheorie, die für nichthermische Systeme ($T = 0$) eine weite Anwendung gefunden hat. Grundlagen für eine temperaturabhängige Dichtefunktionaltheorie werden im letzten Kapitel in knapper Übersichtsform vorgestellt. Auch wenn deren Umsetzung und die Zahl der Anwendungen bisher noch relativ beschränkt ist, kann man Ansätze für einen weiteren Ausbau erkennen.

Die Ausführungen zu den oben genannten Themen werden durch einen umfangreicheren Anhang ergänzt. Dieser enthält die folgenden Teile:

- Das Thema 'Phasenübergänge' wird im Hauptteil des Buches nur kurz angesprochen. Eine Ergänzung mit einer Literaturliste soll eine weitergehende Beschäftigung mit diesem Thema anregen.
- Zur konzisen Fassung von quantenmechanischen Vielteilchenproblemen benutzt man einen Operatorformalismus, der unter der Bezeichnung 'Zweitquantisierung' bekannt ist. Dieser Formalismus wird im Detail erläutert und begründet.
- Schon bei der Diskussion von Problemen der 'höheren Mechanik' trifft man auf den Begriff des Funktionals, der, zusammen mit der Ableitung von Funktionalen, noch einmal rekapituliert wird.
- Die Beschäftigung mit den einfachsten Quantengasen erfordert den Einsatz von höheren Funktionen, die auf der Riemann'schen Zetafunktion aufbauen. Da die Zetafunktion nicht nur in der Anwendung, sondern auch aus dem Blickwinkel der zugrunde liegenden Mathematik ein interessantes Objekt ist, wird ihr ebenfalls ein Kapitel des Anhangs gewidmet.

- In den ersten drei Bänden dieser Reihe war der Anhang mit einer Erläuterung der mathematischen Details und einer kommentierten Aufgabensammlung so umfangreich, dass er in Form einer CD ausgelagert wurde. In diesem Band tritt an die Stelle der expliziten Erläuterung der Hinweis auf Originalliteratur und damit die Aufforderung zur individuellen Auseinandersetzung mit den verschiedenen Themen.
- Einige mehrfach zitierte Literaturstellen werden in abgekürzter Form angegeben:
 - M. Abramovitz und I. Stegun: *Handbook of Mathematical Functions*. Die Seitenangaben beziehen sich auf die ausführliche Ausgabe der Dover Publications, New York (1974). Es existieren alternative Ausgaben. Dieses Handbuch wird wie folgt zitiert: Abramovitz/Stegun, S. xx.
 - Auf die ersten Bände dieser Lehrbuchreihe *Theoretische Physik*
 - Band 1: *Theoretische Mechanik* (2. Auflage: 2008)
 - Band 2: *Elektrodynamik und Spezielle Relativitätstheorie* (2005)
 - Band 3: *Quantenmechanik 1* (2007),
 die im Springer Verlag, Heidelberg, erschienen sind, wird wie folgt verwiesen: Band X, S. xx oder Band X, Abschn. x.x.
 - Abschn. 9.2 enthält eine knappe Zusammenfassung der Dichtefunktionaltheorie bei der Temperatur $T = 0$ als Einleitung zu der Theorie bei $T > 0$. Interessenten, die die Entwicklung dieses Zweiges der Dichtefunktionaltheorie und deren Anwendungen weiterverfolgen möchten, steht eine Fülle von Referenzen zur Verfügung. Die entsprechenden Bücher und weitere Literaturstellen findet man in:
 - R.M. Dreizler und E.K.U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer Verlag, Berlin, 1990) – zitiert als Dreizler/Gross.
 - E. Engel und R.M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course* (Springer Verlag, Berlin, 2011) – zitiert als Engel/Dreizler. Anhang B und C dieses Buches basieren auf entsprechenden Abschnitten in Engel/Dreizler.

Theoretische Physik 4

Statistische Mechanik und Thermodynamik

Dreizler, R.M.; Lüdde, C.S.

2016, XII, 378 S. 133 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-12745-8