4.4 Thermodynamik

[Münster 23. 2. 2-5]

Auf Seite 54 wurden Begriffe wie Wick-Drehung ($T \to Te^{-i\varepsilon}$) und Zeitgeordneter Propagator ($\langle 0 | \hat{T}\{\hat{x}_H(t)\,\hat{x}_H(0)\} | 0 \rangle$) eingeführt. Diese finden wichtige Anwendungen in der statistischen Physik.

Definitionen:

* Inverse Temperatur: $\beta := \frac{1}{kT}$; $k =$ Boltzmann-Konstante.
* Zustandssumme: $Z := \mathrm{Sp}\{\exp(-\beta \hat{H})\}$.

Pfadintegraldarstellung: Evaluiere Spur in der Ortsdarstellung (vgl. Aufgabe 7.3):

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \langle x | \exp(-\beta \hat{H}) | x \rangle \; .$$

Vergleiche mit

$$K(y,t;x,0) = \langle y | \exp\left(-\frac{it\hat{H}}{\hbar}\right) | x \rangle = \int_{x(0)=x}^{x(t)=y} \mathcal{D}x(t) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left[\frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x) \right] \right\}$$

$$\leadsto \quad Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, K(x, -i\beta\hbar; x, 0) \; .$$

Substitution: $t' = -i\tau$; $\tau = it'$ = „imaginäre Zeit"

$$i\,dt' = d\tau$$

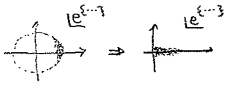
$$\dot{x}^2 = \left(\frac{dx}{dt'}\right)^2 = -\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2$$

$$\mathcal{L}_E := -\mathcal{L}_M(t' = -i\tau) = \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 + V(x)$$

„euklidische Lagrange-Dichte"

$$\Rightarrow \quad \boxed{Z = \int_{x(\beta\hbar)=x(0)} \mathcal{D}x(\tau) \exp\left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left[\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 + V(x) \right] \right\}}$$

Bemerkungen:



* Das Integrand ist reell und positiv $\Rightarrow$ keine destruktive Interferenz (keine Kürzungen) $\Rightarrow$ das Pfadintegral kann sogar numerisch durchgeführt werden.
* Starke Oszillationen ($\left|\frac{dx}{d\tau}\right|$ groß) und Bereiche mit viel Potentialenergie ($V(x)$ groß) sind exponentiell unterdrückt.
* Im Allgemeinen ist das „euklidische Pfadintegral" mathematisch besser definiert als das ursprüngliche. Für $V = 0$: „Wiener-Maß". (Auch die Integrationen über k_i (Seite 45) wären normale konvergente Integrale.)
* Ganz glatt ist alles trotzdem nicht:

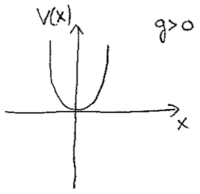
$$\exp\left(-\frac{m(x_{j+1}-x_j)^2}{\hbar\varepsilon}\right) \Rightarrow |x_{j+1}-x_j| \sim \sqrt{\frac{\hbar\varepsilon}{m}} \Rightarrow \frac{|x_{j+1}-x_j|}{\varepsilon} \sim \sqrt{\frac{\hbar}{m\varepsilon}}$$

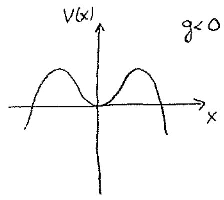
$\Rightarrow$ „typische Pfade" nicht differenzierbar.

— · —

Beispiel: Anharmonischer Oszillator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 + g\,\frac{m^2\omega^3}{4\hbar}\,\hat{x}^4$$





Das Ziel: Bestimme Z zur Ordnung $O(g)$ in der Störungsreihe.

Ordnung $O(g^0)$

Aufgabe 7.3: $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} dx\, K(x,t;x,0) = \frac{1}{2i\sin\left(\frac{\omega t}{2}\right)} = \frac{1}{e^{i\omega t/2} - e^{-i\omega t/2}}$

Mit $t = -i\beta\hbar$: $\displaystyle Z_0 := Z(g=0) = \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} \in \mathbb{R}$.

Check: $\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}$ ok!

Ordnung $O(g^1)$

$$Z = \int_{x(\beta\hbar)=x(0)} \mathcal{D}x(\tau)\, \exp\Big\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar} d\tau \Big[\underbrace{\frac{m}{2}\Big(\frac{dx}{d\tau}\Big)^2 + \frac{m\omega^2}{2}x^2}_{=:\,S_0} + \underbrace{\frac{g m^2\omega^3}{4\hbar}x^4}_{=:\,L_I}\Big]\Big\}$$

$$= \int_{R.b.} \mathcal{D}x\; e^{-\frac{S_0}{\hbar}} \Big(1 - \frac{1}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar} d\tau\, L_I + O(g^2)\Big)$$

„Randbedingungen", d.h. $x(\beta\hbar) = x(0)$ $\longrightarrow$ R.b.

$$= Z_0 \cdot \Big\{ 1 - \frac{g m^2\omega^3}{4\hbar^2}\int_0^{\beta\hbar} d\tau \cdot \frac{\int_{R.b.} \mathcal{D}x\; x^4(\tau)\, e^{-\frac{S_0}{\hbar}}}{\int_{R.b.} \mathcal{D}x\, e^{-\frac{S_0}{\hbar}}} + O(g^2) \Big\}.$$

Die freie Wirkung S_0 ist quadratisch in $x(\tau)$

$\Rightarrow$ es geht um ein allgemeines Gaußches Integral.

Blatt 7: $\displaystyle\int \prod_i dx_i\, \exp\left(-\frac{1}{2}x_i A_{ij} x_j + b_i x_i\right) = \frac{(2\pi)^{N/2}}{\sqrt{\det A}}\exp\left(\frac{1}{2} b_i (A^{-1})_{ij} b_j\right)$

(Einstein-Konvention)

$$\Rightarrow \int \prod_i dx_i\, x_k x_\ell x_m x_n \exp\left(-\frac{1}{2}x_i A_{ij}x_j\right) = \frac{d}{db_k}\frac{d}{db_\ell}\frac{d}{db_m}\frac{d}{db_n}\int\prod_i dx_i\,\exp\left(-\frac{1}{2}x_i A_{ij}x_j + b_i x_i\right)\Big|_{\vec{b}=\vec{0}}$$

$$\Rightarrow \frac{\int\prod_i dx_i\, x_k x_\ell x_m x_n \exp\left(-\frac{1}{2}x_i A_{ij}x_j\right)}{\int\prod_i dx_i\,\exp\left(-\frac{1}{2}x_i A_{ij}x_j\right)} = \frac{d}{db_k}\frac{d}{db_\ell}\frac{d}{db_m}\frac{d}{db_n}\exp\left(\frac{1}{2}b_i(A^{-1})_{ij}b_j\right)\Big|_{\vec{b}=\vec{0}}$$

$$\overset{A^{-1}\text{ symmetrisch}}{=} \frac{d}{db_k}\frac{d}{db_\ell}\frac{d}{db_m}\, b_i (A^{-1})_{in}\exp\left(\frac{1}{2}b_i(A^{-1})_{ij}b_j\right)\Big|_{\vec{b}=\vec{0}}$$

$$= \frac{d}{db_k}\frac{d}{db_\ell}\Big\{(A^{-1})_{mn} + b_i(A^{-1})_{in}\, b_j (A^{-1})_{jm}\Big\}\exp\left(\frac{1}{2}b_i(A^{-1})_{ij}b_j\right)\Big|_{\vec{b}=\vec{0}}$$

$$= \frac{d}{db_k}\Big\{(A^{-1})_{mn}\, b_i (A^{-1})_{i\ell} + (A^{-1})_{\ell n}\, b_j (A^{-1})_{jm} + b_i (A^{-1})_{in}(A^{-1})_{\ell m}\Big\}$$

$$= (A^{-1})_{mn}(A^{-1})_{k\ell} + (A^{-1})_{\ell n}(A^{-1})_{km} + (A^{-1})_{kn}(A^{-1})_{\ell m}$$

„Wick-Theorem"

$\underbrace{x_k x_\ell}\,\underbrace{x_m x_n}$ $\qquad$ $x_k x_\ell x_m x_n$ $\qquad$ $x_k x_\ell x_m x_n$

Bestimmung der Inverse (Skizze):

$$\frac{S_0}{\hbar} = \frac{1}{2}\cdot\frac{m}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar} d\tau \left[\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 + \omega^2 x^2\right] \underset{\text{partielle Integration mit Periodizität}}{=} \frac{1}{2}\cdot\frac{m}{\hbar}\int_0^{\beta\hbar} d\tau\, x(\tau)\left[-\frac{d^2}{d\tau^2}+\omega^2\right]x(\tau).$$

$\Rightarrow$ „$A(\tau,\tau')$" $= \frac{m}{\hbar}\,\delta_p(\tau-\tau')\left[-\frac{d^2}{d\tau'^2}+\omega^2\right]$; δ_p = Dirac-δ aber periodisch mod $\beta\hbar$.

„$AA^{-1} = \mathbb{1}$" entpricht $\frac{m}{\hbar}\left(-\frac{d^2}{d\tau^2}+\omega^2\right)A^{-1}(\tau,\tau'') = \delta_p(\tau-\tau'')$ $(*)$

Fourier-Analyse: $A^{-1}(\tau,\tau'') = \sum_n c_n\, e^{\frac{i2\pi n(\tau-\tau'')}{\beta\hbar}}$; $c_n = \frac{1}{\beta\hbar}\int_0^{\beta\hbar} d\tau\, A^{-1}(\tau,0)\, e^{-\frac{i2\pi n\tau}{\beta\hbar}}$.

Integriere über beide Seiten: $\int_0^{\beta\hbar} d\tau\,(*)\,e^{-\frac{i2\pi n\tau}{\beta\hbar}}$

$$\Rightarrow \frac{m}{\hbar}\cdot\left(\left(\frac{2\pi n}{\beta\hbar}\right)^2+\omega^2\right)\cdot c_n\cdot\beta\hbar = 1$$

$$\Rightarrow A^{-1}(\tau,\tau'') = \frac{1}{m\beta}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{e^{\frac{i2\pi n(\tau-\tau'')}{\beta\hbar}}}{\left(\frac{2\pi n}{\beta\hbar}\right)^2+\omega^2}.$$

Einsatz beim Wick-Theorem:

$$Z = Z_0\left\{1 - \frac{g m^2\omega^3}{4\hbar^2}\int_0^{\beta\hbar} d\tau\; 3\,A^{-1}(\tau,\tau)\,A^{-1}(\tau,\tau) + O(g^2)\right\}$$

$$= Z_0\left\{1 - \frac{3g}{4}\cdot\frac{\omega^3}{\beta\hbar}\left[\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{1}{\left(\frac{2\pi n}{\beta\hbar}\right)^2+\omega^2}\right]^2 + O(g^2)\right\}.$$

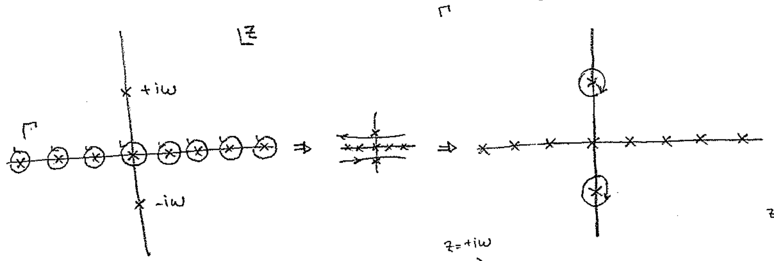
Summierung:

Die Funktion $\frac{1}{e^{i\beta\hbar z}-1}$ hat Pole bei $z = \frac{2\pi n}{\beta\hbar}$.

Residuum: $\frac{1}{e^{i\beta\hbar\left(\frac{2\pi n}{\beta\hbar}+\delta z\right)}-1} = \frac{1}{e^{i\beta\hbar\delta z}-1} \approx \frac{1}{i\beta\hbar\,\delta z}$.

Residuensatz: $$\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{1}{\left(\frac{2\pi n}{\beta\hbar}\right)^2+\omega^2} = i\beta\hbar\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{1}{i\beta\hbar}\cdot\frac{1}{\left(\frac{2\pi n}{\beta\hbar}\right)^2+\omega^2}$$

$$= i\beta\hbar\int_\Gamma\frac{dz}{2\pi i}\cdot\frac{1}{e^{i\beta\hbar z}-1}\cdot\frac{1}{z^2+\omega^2}$$



$$= i\beta\hbar\left[-\overset{z=+i\omega}{\frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega}-1}\cdot\frac{1}{2i\omega}} - \overset{z=-i\omega}{\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\cdot\frac{1}{-2i\omega}}\right]$$

$$= \frac{\beta\hbar}{2\omega}\left[\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right]$$

$$= \frac{\beta\hbar}{2\omega}\,\frac{1+e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}.$$

Energiespektrum aus der Zustandssumme:

Wir erwarten:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left[E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + O(g^2) \right]}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n^{(0)}} \left\{ 1 - \beta E_n^{(1)} + O(g^2) \right\} \quad ; \quad E_n^{(0)} = \hbar\omega \left(n + \tfrac{1}{2}\right)$$

Bisheriges Ergebnis:

$$Z = Z_0 \left\{ 1 - \frac{3g}{16} \cdot \beta\hbar\omega \cdot \left(\frac{1+e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^2 + O(g^2) \right\}$$

$$= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \left\{ \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} - \frac{3g}{16} \cdot \beta\hbar\omega \cdot \frac{(1+e^{-\beta\hbar\omega})^2}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^3} + O(g^2) \right\} .$$

Reihenentwicklungen:

$$\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \qquad \Big| \, \omega \frac{d}{d\omega}$$

$$-\beta\hbar\omega \cdot \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2} = -\beta\hbar\omega \sum_{n=1}^{\infty} n \, e^{-\beta\hbar\omega n} \qquad \Big| \, \omega \frac{d}{d\omega}$$

$$(-\beta\hbar\omega)^2 \left[\frac{2(e^{-\beta\hbar\omega})^2}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^3} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2} \right] = (-\beta\hbar\omega)^2 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\beta\hbar\omega n}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{2(e^{-\beta\hbar\omega})^2}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^3} = \sum_{n=2}^{\infty} (-n+n^2) \, e^{-\beta\hbar\omega n}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{(1+e^{-\beta\hbar\omega})^2}{(1-e^{\beta\hbar\omega})^3} = \frac{1+2e^{-\beta\hbar\omega} + (e^{-\beta\hbar\omega})^2}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^3} = \frac{1}{2} \left[(e^{\beta\hbar\omega})^2 + 2e^{\beta\hbar\omega} + 1 \right] \sum_{n=2}^{\infty} (-n+n^2) \, e^{-\beta\hbar\omega n}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \underbrace{\sum_{n=2}^{\infty} (-n+n^2) \, e^{-\beta\hbar\omega(n-2)}}_{n=2+n'} + \underbrace{2\sum_{n=2}^{\infty} (-n+n^2) \, e^{-\beta\hbar\omega(n-1)}}_{n=1+n'} + \underbrace{\sum_{n=2}^{\infty} (-n+n^2) \, e^{-\beta\hbar\omega n}}_{n=n'} \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n'} \left\{ -\cancel{2} - \cancel{n'} + \cancel{4} + \cancel{4n'} + n'^2 - \cancel{2} - \cancel{2n'} + 2 + 4n' + 2n'^2 - \cancel{n'} + n'^2 \right\}$$

$$= \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n'} \left\{ 1 + 2n' + 2n'^2 \right\} .$$

Vergleich mit Erwartung $\Rightarrow$

$$E_n^{(1)} = \frac{3g}{16} \hbar\omega \left(1 + 2n + 2n^2 \right)$$

$$= \frac{3g}{8} \hbar\omega \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right)$$

Genau wie in QM I!

Fazit: Es ist möglich, das Energiespektrum ganz ohne Operatoren bzw. Differenzialgleichungen herzuleiten — aus konvergenten reellen („Euklidischen") Summen und Integralen!
