

Dabei ist  $\mathbf{P} = \langle \vec{J} \rangle / I$  die (nichtnormierte) Dipolisation.

Die Entropieänderung (82) bzw. (80) kann als Grundlage einer irreversiblen Thermodynamik der magnetischen Dipolrelaxation<sup>33</sup> bzw. der Multipolrelaxation<sup>32, 34</sup> verwendet werden.

<sup>33</sup> J. MEIXNER, Z. Phys. **164**, 145 [1961].

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. FICK, möchte ich für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit, seine vielfältigen Anregungen und seine fördernde Kritik meinen herzlichen Dank aussprechen. Auch Herrn Dr. F. ENGELMANN (Frascati) möchte ich für einen Diskussionsbeitrag bestens danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei gedankt für finanzielle Unterstützung.

<sup>34</sup> H. SCHWEGLER, Z. Phys. **189**, 163 [1966].

## Zur Berechnung von spezifischer Wärme und Entropie in der Quantenstatistik

F. WAGNER \* und H. KOPPE \*\*

Institut für Theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1553—1556 [1965]; eingegangen am 1. September 1965)

Applying the variational principle of BOGOLIUBOV to calculate the free energy of a quantum system one does not get, automatically, physical meaningful results for entropy and specific heat. By using the temperature in the ansatz for the statistical operator as a variational parameter it is proved, that at any rate, the approximation expression for free energy has the properties of a thermodynamic function, that means, it leads to positive values for specific heat and entropy, and to a GIBBS-HELMHOLTZ equation for entropy and free energy.

Von BOGOLIUBOV<sup>1</sup> ist ein Variationsverfahren zur näherungsweisen Berechnung der thermodynamischen Funktionen eines quantenmechanischen Systems angegeben worden, welches man am einfachsten folgendermaßen erhält: Die Freie Energie  $F$  eines Systems mit der HAMILTON-Funktion  $H$  ist mit  $\beta = 1/(k T)$  definiert durch

$$F = -\frac{1}{\beta} \log \text{Spur } e^{-\beta H} \quad (1)$$

und genügt der folgenden Ungleichung

$$F \leqq \text{Spur } H W + \frac{1}{\beta} \text{Spur } W \log W, \quad (2)$$

wobei  $W$  ein beliebiger positiver Operator mit  $\text{Spur } W = 1$  sein kann. Tatsächlich wird das Minimum von (2) für

$$W = e^{-\beta H} / (\text{Spur } e^{-\beta H}) \quad (3)$$

angenommen und hat den in (1) angegebenen Wert. Da die Auswertung von (1) sehr schwierig sein kann, kann man daran denken, (2) analog zum Ritzschen Verfahren zu verwenden, indem man die rechte Seite für irgendeinen Operator  $W_0(\alpha)$ , der

noch von einigen verfügbaren Parametern  $\alpha$  abhängt, auswertet, und dann das Minimum bezüglich der  $\alpha$  bestimmt. Dazu muß naturgemäß  $W$  so gewählt sein, daß sich die Spuren in (2) einigermaßen bequem ausrechnen lassen; wozu insbesondere notwendig ist, den Logarithmus von  $W$  zu berechnen. Es war nun der entscheidende Gedanke von BOGOLIUBOV, an Stelle von  $W$  gleich  $\log W$  vorzugeben, indem man mit einer „Vergleichs-HAMILTON-Funktion“  $H_0$  setzt:

$$W_0 = e^{-\beta H_0} / (\text{Spur } e^{-\beta H_0}). \quad (4)$$

Das sieht zunächst so aus, als ob man nur den HAMILTON-Operator ändern würde. Man kann in (4) aber auch  $\beta$  ändern, indem man eine „Vergleichstemperatur“  $\beta'$  einführt. Das ist an sich trivial, denn da  $H_0$  ganz beliebig ist, kann man es durch  $\beta'/\beta H_0$  ersetzen.

Es ist aber zu erwarten, daß einer derartigen „Variation der Temperatur“ eine grundsätzliche Bedeutung zukommt (die etwa der des Virialsatzes in der Mechanik entspricht), was im folgenden näher ausgeführt wird.

\* Jetzige Adresse: Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München.

<sup>1</sup> N. N. BOGOLIUBOV, Nuovo Cim. **7**, 794 [1958].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

### § 1. Unzulänglichkeit der üblichen Definition von Entropie und spezifischer Wärme aus der Ungleichung

Die rechte Seite der Ungleichung (2)

$$F \leq \tilde{F} = \text{Spur } H W_0 + \frac{1}{\beta} \text{Spur } W_0 \log W_0 \quad (5)$$

ist in zwei Summanden zerlegt. Physikalisch wird man den ersten Term, der dem Energieerwartungswert bezüglich des statistischen Operators  $W_0$  entspricht, als Näherungsausdruck für die innere Energie des Systems interpretieren, den zweiten Term als Näherung für die Entropie zufolge der Zerlegung der freien Energie in innere Energie und Entropie

$$\tilde{F} = \tilde{U} - T S_0 \quad (6)$$

$$\text{mit } \tilde{U} = \text{Spur } H W_0, \quad (6 \text{ a})$$

$$S_0 = -k \text{Spur } W_0 \log W_0. \quad (6 \text{ b})$$

Bei einem solchen Vorgehen wird man auf Schwierigkeiten stoßen. Denn bei gegebener Temperatur sind die exakten thermodynamischen Funktionen  $U$  und  $S$  durch die Beziehung

$$dU(S)/dS = T \quad (7)$$

miteinander verknüpft. Diese Beziehung wird bei beliebigem  $H_0$  in (4) im allgemeinen von  $\tilde{U}$  und  $S_0$  nicht erfüllt<sup>2</sup>. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß Ungleichungen nicht ohne weiteres differenziert werden dürfen. Die üblichen Definitionen sind jedenfalls unzureichend. Denn betrachten wir etwa

$$S = -d\tilde{F}/dT, \quad (8 \text{ a})$$

$$C = -T \cdot d^2\tilde{F}/dT^2 \quad (8 \text{ b})$$

als die entsprechenden Näherungsausdrücke, so führt dieses Vorgehen in manchen Fällen auf krasse Widersprüche, wie etwa negative spezifische Wärme und negative Entropie (siehe Abb. 1). Es besteht überdies kein Zusammenhang mit der folgenden Auffassung

$$S = S_0, \quad (9 \text{ a})$$

$$C = d\tilde{U}/dT \quad (9 \text{ b})$$

$$\text{bzw. } C = T \cdot dS_0/dT. \quad (9 \text{ c})$$

<sup>2</sup> Formal gebildete Größen, wie  $\tilde{U}$  und  $\tilde{F}$ , die aber nicht ohne weiteres als thermodynamische Größen angesehen werden können, wollen wir durch eine Schlange  $\sim$  kennzeichnen.

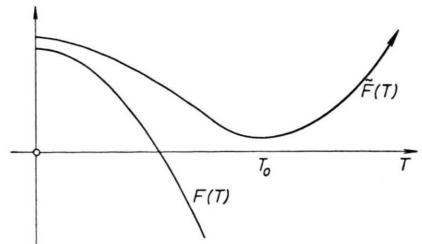


Abb. 1.  $F(T)$  ist wegen der negativen 1. und 2. Ableitung stets fallend und nach unten konvex und hat für  $T=0$  ein Maximum. Die obere Schranke  $F$  muß nur oberhalb von  $F$  verlaufen, kann z. B. den eingezeichneten Verlauf haben. Oberhalb der Temperatur  $T_0$  werden spezifische Wärme und Entropie negativ. (Beispiel:

$$H = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} q^4 \quad \text{und} \quad W_0 = \exp\{-\beta H_0\} \cdot (\text{Spur } e^{-\beta H_0})^{-1} \\ \text{mit} \quad H_0 = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} q^2.$$

Daß die Definition (9) genauso wenig tragfähig sein kann, erkennt man daran, daß  $S$  von  $H$  unabhängig ist, wenn man von der Forderung absieht, daß  $F$  durch  $\tilde{F}$  möglichst gut approximiert werden soll. Überdies liefern (9 c) und (9 b) im allgemeinen verschiedene Resultate, so daß die spezifische Wärme selbst innerhalb der Beziehungen (9) nicht eindeutig definiert werden kann. Im folgenden wollen wir zeigen, daß durch Berücksichtigung einer Beziehung der Art (7) für die Näherungsausdrücke  $\tilde{U}$  und  $S_0$  die beiden Definitionen (8) und (9) konsistent werden, und daß die aus (8) oder (9) berechneten Größen den Charakter thermodynamischer Funktionen erhalten.

### § 2. Einführung einer variablen Temperatur $T'$

Über den Zustandsoperator  $W_0$  können wir frei verfügen, insbesondere braucht die Temperatur in  $W_0$  nicht mit der des Wärmebades übereinzustimmen. Dieselbe Freiheit können wir zur Ableitung einer Beziehung (7) benutzen. Dazu geben wir  $T$  in  $W_0(T)$  die Bedeutung eines frei variablen Parameters  $T'$ . Es gilt dann:

$$\tilde{F}(T, T') = \tilde{U}(T') - T S_0(T') \geq F(T). \quad (10)$$

Durch Variation nach  $T'$  ist es möglich,  $\tilde{U}$  und  $S_0$  als thermodynamische Funktionen aufzufassen. Denn wählt man  $T'(T)$  so, daß für alle  $T$

$$\frac{\partial}{\partial T'} \tilde{F}(T, T') = 0 \quad (11)$$

erfüllt ist, so erhält man durch Einsetzen von (10) in (11)

$$d\tilde{U}/dT' = T \cdot dS_0(T')/dT'$$

oder durch Elimination von  $T'$  mit Hilfe von  $S_0$

$$d\tilde{U}/dS_0 = T. \quad (12)$$

Daß die Beziehung notwendig und hinreichend für eine thermodynamisch sinnvolle Interpretation der Ausdrücke  $\tilde{F}$ ,  $\tilde{U}$  und  $S_0$  ist, soll im nächsten Paragraphen bewiesen werden.

An dieser Stelle wollen wir noch darauf hinweisen, daß (11) eine formale Ähnlichkeit mit einer in der physikalischen Chemie gebräuchlichen Ungleichung hat<sup>3</sup>:

$$F \leq U(T') - T S(T'). \quad (13)$$

Im Gegensatz zu (10) sind hier  $U$  und  $S$  die zu  $F$  gehörigen thermodynamischen Funktionen. Den Unterschied wollen wir in Abb. 2 veranschaulichen. Die rechte Seite von (13) ist als Funktion von  $T$  eine Gerade, die  $F(T)$  im Punkte  $T = T'$  berührt (durch-

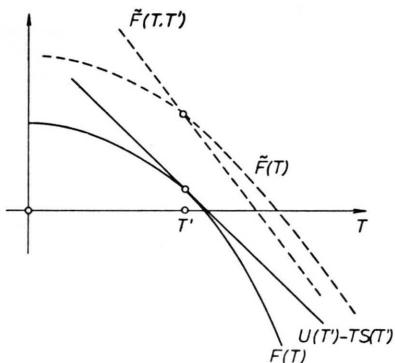


Abb. 2.  $F(T)$  und die rechte Seite von (13) (durchgezogene Kurven), sowie  $\tilde{F}(T)$  und  $\tilde{F}(T, T')$  (gestrichelte Kurven) als Funktionen der Temperatur.

gezogene Kurven), da dort Funktionswert und 1. Ableitung übereinstimmen. Dagegen ist dies bei  $\tilde{F}(T', T)$  nicht der Fall. Diese Funktion wird  $\tilde{F}(T)$  in  $T'$  im allgemeinen nur schneiden. Während  $U(T') - T S(T')$  stets oberhalb von  $F(T)$  verläuft, und nur für  $T = T'$  das Gleichheitszeichen in (13) gilt, kann  $\tilde{F}(T', T)$  auch unterhalb von  $F(T)$  verlaufen (gestrichelte Kurven).

### § 3. Konsistenz der aus $\tilde{F}$ abgeleiteten thermodynamischen Größen

Zum Beweis der im vorhergehenden Paragraphen aufgestellten Behauptung machen wir folgende Voraussetzungen:

<sup>3</sup> H. KOPPE, Variationsmethoden in der Quantenstatistik in: Werner Heisenberg und die Physik unserer Zeit, Verlag Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1961, S. 182.

1.  $W_0$  sei eine Funktion der Temperatur  $T$  und eventuell weiterer Parameter  $\alpha_i$ . Ersetzt man  $T$  durch den Parameter  $T'$ , dann sollen  $\alpha_i(T)$  und  $T'(T)$  so bestimmt werden, daß  $\tilde{F}(\alpha_i, T, T')$  ein lokales Minimum bezüglich  $\alpha_i$  und  $T'$  für alle  $T$  annimmt.

$$\partial \tilde{F} / \partial \alpha_i = 0, \quad \partial \tilde{F} / \partial T' = 0, \quad (14)$$

$$\delta^2 \tilde{F} \geqq 0. \quad (15)$$

2. Für die Entropie  $S$  und die spezifische Wärme  $C$  definieren wir Näherungsausdrücke nach (9)

$$S = -d\tilde{F}/dT, \quad (16)$$

$$C = -T \cdot d\tilde{F}/dT^2. \quad (17)$$

Unter diesen Voraussetzungen sprechen wir die Behauptung in folgender Form aus:

1. Die Definitionen (8) sind mit (9) identisch; eine spezifische Wärme kann eindeutig definiert werden durch:

$$S = -d\tilde{F}/dT = S_0(\alpha_i, T'), \quad (18)$$

$$C = -T \cdot dS_0/dT = d\tilde{U}/dT. \quad (19)$$

2. Für  $\tilde{F}$  und  $\tilde{U}$  gilt eine GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

$$\tilde{F} = \tilde{U}(\alpha_i(T), T'(T)) + T \cdot d\tilde{F}/dT. \quad (20)$$

3.  $C$  und  $S$  können nur Werte  $\geqq 0$  annehmen.

Zum Beweis der Behauptungen 1. und 2. zeigen wir zunächst die Richtigkeit von (18). Die Parameter  $\alpha_i$  und  $T'$  treten nur in  $W_0$  auf. Für  $\tilde{F}$  ergibt sich also

$$\tilde{F} = \tilde{U}(\alpha_i, T') - T S_0(\alpha_i, T'). \quad (21)$$

Nach (16) gilt für  $S$

$$S = -\frac{d\tilde{F}}{dT} = \sum_i \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \alpha_i} \frac{d\alpha_i}{dT} - \frac{\partial \tilde{F}}{\partial T'} \frac{dT'}{dT}.$$

Wegen (14) verschwinden die beiden letzten Terme, und wir erhalten

$$S = -d\tilde{F}/dT = S_0(\alpha_i, T'). \quad (22)$$

Setzt man (22) in (21) ein, so erhält man (20). Differentiation von (22) und (20) nach  $T$  ergibt die beiden Gleichungen

$$d\tilde{U}/dT = -T \cdot d^2 \tilde{F}/dT^2 = C$$

$$\text{und} \quad T \cdot dS/dT = T \cdot dS_0/dT = C,$$

womit die Aussage (19) bewiesen ist.

Wir wollen nun Behauptung 3. zeigen. Da

$$S_0 = -k \operatorname{Spur} W_0 \log W_0$$

auf Grund der Bedingungen  $W_0 \geq 0$  und  $\operatorname{Spur} W_0 = 1$  notwendig positiv ist, muß auch  $S \geq 0$  gelten.

$$C = T \cdot dS_0/dT. \quad (23)$$

Die Bedingungsgleichungen (14) für  $\alpha_i$  und  $T'$  lau-

ten explizit

$$\partial \tilde{U} / \partial T' = T \cdot \partial S_0 / \partial T', \quad (24)$$

$$\partial \tilde{U} / \partial \alpha_i = T \cdot \partial S_0 / \partial \alpha_i. \quad (25)$$

(24) und (25) stellen Identitäten in  $T$  dar, und wir können beide Gleichungen nach  $T$  differenzieren:

$$\sum_i \left( \frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial \alpha_i \partial T'} - T \frac{\partial^2 S_0}{\partial \alpha_i \partial T'} \right) \frac{d\alpha_i}{dT} + \left( \frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial T'^2} - T \frac{\partial^2 S_0}{\partial T'^2} \right) \frac{dT'}{dT} = \frac{\partial S_0}{\partial T'}, \quad (26)$$

$$\sum_k \left( \frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial \alpha_i \partial \alpha_k} - T \frac{\partial^2 S_0}{\partial \alpha_i \partial \alpha_k} \right) \frac{d\alpha_k}{dT} + \left( \frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial T' \partial \alpha_i} - T \frac{\partial^2 S_0}{\partial T' \partial \alpha_i} \right) \frac{dT'}{dT} = \frac{\partial S_0}{\partial \alpha_i}. \quad (27)$$

(26) multiplizieren wir mit  $dT'/dT$ , (27) mit  $d\alpha_i/dT$ . Summiert man in (27) über  $i$  und addiert die erste Gleichung hinzu, so erhält man

$$\begin{aligned} \sum_{i,k} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i \partial \alpha_k} (\tilde{U} - T S_0) \frac{d\alpha_i}{dT} \frac{d\alpha_k}{dT} + 2 \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i \partial T'} (\tilde{U} - T S_0) \frac{d\alpha_i}{dT} \frac{dT'}{dT} \\ + \frac{\partial^2}{\partial T'^2} (\tilde{U} - T S_0) \left( \frac{dT'}{dT} \right)^2 = \sum_i \frac{\partial S_0}{\partial \alpha_i} \frac{d\alpha_i}{dT} + \frac{\partial S_0}{\partial T'} \frac{dT'}{dT}. \end{aligned}$$

Nach (23) ist die rechte Seite  $C/T$ . Die linke Seite ist eine quadratische Form in  $d\alpha_i/dT$  und  $dT'/dT$ . Die Koeffizienten bestehen aus der Matrix der zweiten Ableitungen von  $\tilde{U}$ . Diese ergeben nach (15) aber eine positiv-semidefinite quadratische Form. Folglich kann  $C$  auf keinen Fall negative Werte annehmen.

#### § 4. Schlußbemerkungen

Bei der praktischen Berechnung sollte man auf jeden Fall die Variation nach  $T'$  durchführen, damit man sicher ist, daß sich die obere Schranke bezüglich der Temperatur wie eine Freie Energie verhält.

Eine Parallele zu unserem Variationsverfahren stellt das RITZ-Verfahren bei COULOMB-Wechselwirkung dar<sup>4</sup>. Für den Erwartungswert der potentiellen Energie  $V$  und der kinetischen Energie  $K$  gilt für jeden Eigenzustand  $\psi$  der Virialsatz:

$$2\langle K \rangle_\psi = -\langle V \rangle_\psi. \quad (28)$$

(28) entspricht unserer Gl. (7). Verwendet man statt  $\psi$  eine Testfunktion  $\tilde{\psi}$ , so wird (28) im allgemeinen nicht mehr erfüllt sein. Ersetzt man  $\psi(r)$  durch  $\alpha^{1/2} \tilde{\psi}(\alpha r)$ , und variiert nach  $\alpha$ , so gilt auch für  $\tilde{\psi}$  der Virialsatz (28).

<sup>4</sup> H. PREUSS, Fortschr. Phys. **10**, 271 [1958].

<sup>5</sup> I. BARDEEN, C. N. COOPER u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **108**, 1175 [1957].

Wir weisen darauf hin, daß bei der Einführung von  $T'$  als Hilfsvariable die Funktionen  $T'(T)$  und  $\alpha_i(T)$  gemeinsam aus dem Gleichungssystem (14) bestimmt werden müssen. Man darf also nicht im Zustandsoperator  $W_0$   $T = T'$  setzen, die besten Werte für  $\alpha_i$  bestimmen und erst hinterher in  $\tilde{U}$  und  $S_0$  die Temperatur  $T$  durch  $T'$  ersetzen.

Zum Schluß wollen wir noch ein Beispiel angeben, bei dem sich aus (14) der Spezialfall  $T' = T$  ergibt. Im BCS-Modell der Supraleitung<sup>5, 6</sup> wird die obere Schranke durch Einführung des Parameters  $T'$  nicht weiter verkleinert. Das liegt an folgendem Umstand: Man macht für  $W_0$  den folgenden Ansatz

$$W_0 = e^{-\beta H_0} / (\operatorname{Spur} e^{-\beta H_0}).$$

$H_0$  kann so gewählt werden, daß

$$\operatorname{Spur} H W_0 = \operatorname{Spur} H_0 W_0 \quad \text{wird.}$$

Die Ungleichung (2) erhält dann die Gestalt

$$F \leqq F_0. \quad (29)$$

$F_0$  ist die zu  $H_0$  gehörige freie Energie. Führen wir nun den Parameter  $T'$  ein, so verschlechtern wir (29), indem wir auf  $F_0$  Ungleichung (13) anwenden. Variation nach  $T'$  führt natürlich auf  $T' = T$ .

<sup>6</sup> B. MÜHLSCHLEGE, Statistische Methode in der Theorie der Supraleitung, Sitz.-Ber. Bayer. Akad. Wiss., München 1960.