

## Extremaleigenschaft thermodynamischer Gleichgewichtszustände bei Ähnlichkeitstransformationen

RICHARD LENK

Institut für Physik der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt

(Z. Naturforsch. 21 a, 1547—1555 [1966]; eingegangen am 23. März 1966)

Some inequalities are derived from the extremal properties of thermodynamic equilibrium states. Nonequilibrium states with the same volume and entropy as the equilibrium state are constructed by scale transformations from the equilibrium distributions to other values of volume and entropy.

A volume-changing scale transformation gives the virial theorem and a stability condition for any system. An entropy-changing scale transformation yields the equipartition theorem and the condition  $C_v \geq C_v^{\text{id}}$  for classical systems. A combined scale transformation gives a new stability condition which is more stringent than the condition belonging to the virial theorem. The latter degenerates to an identity for ideal systems, the former for a classical plasma.

Trotz der wesentlichen Fortschritte, die im letzten Jahrzehnt bei der theoretischen Untersuchung von Vielteilchensystemen erzielt worden sind, lösen die entwickelten Methoden die eigentlichen dynamischen Probleme der Vielteilchensysteme nur in sehr beschränktem Maße. Der beste Beleg dafür ist die Tatsache, daß bisher nur einige wenige Grenzfälle, wie das Elektronengas hoher Dichte nach MACKE, GELL-MANN und BRUECKNER<sup>1</sup> behandelt werden konnten.

In dieser Situation müssen alle Möglichkeiten beachtet werden, die unabhängig von Näherungsverfahren zu exakten Ergebnissen führen, wobei diese entweder direkt Aussagen über meßbare Größen darstellen oder wenigstens zum Test von Näherungsrechnungen benutzt werden können. Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag in dieser Richtung. Es werden Stabilitätsbedingungen aus dem zweiten Hauptsatz, nämlich aus der Maximaleigenschaft der Entropie im Gleichgewicht abgeleitet. Benutzt wird die Extremaleigenschaft des Gleichgewichtszustandes gegenüber Ähnlichkeitstransformationen.

Eine Volumen-Ähnlichkeitstransformation ohne Entropieänderung wird in Abschnitt 2 betrachtet. Sie führt in bekannter Weise zum Virialsatz. Die zugehörige Stabilitätsbedingung wurde unter speziellen Voraussetzungen (Elektronengas im Grundzustand bereits von FERRELL und von MACKE und ZIESCHE<sup>2</sup> untersucht, jedoch anscheinend noch nirgends allgemein formuliert.

In Abschnitt 3 führt eine Entropie-Ähnlichkeitstransformation im Impulsraum allein bei klassischen Systemen zum Gleichverteilungssatz, ohne daß für

den Beweis die konkrete Form der Gleichverteilungsverteilung benötigt wird. Die zum Gleichverteilungssatz gehörige Stabilitätsbedingung fordert, daß die spezifische Wärme eines klassischen Systems immer größer als die des idealen Gases gleicher Temperatur ist. Dieses Resultat kann auch direkt aus der kanonischen Verteilung abgeleitet werden. Aus ihm folgt weiter, daß die Entropie immer kleiner ist als die des idealen Gases gleicher Dichte und Temperatur.

Schließlich werden in Abschnitt 4 Volumen und Entropie unabhängig voneinander durch gleichzeitige voneinander unabhängige Transformationen in Orts- und Impultraum variiert. Dabei entsteht eine neue Stabilitätsbedingung, die durch direkte, von der kanonischen Verteilung ausgehende Rechnung kaum zu finden ist. Sie ist für klassische Systeme stärker als die zum Virialsatz gehörende Bedingung.

Untersucht werden noch die Fälle, in denen die Stabilitätsbedingungen identisch erfüllt werden. Die allgemeine, zum Virialsatz gehörende Bedingung entartet bei idealen (Quanten-)Gasen. Das Entsprechende gilt für die stärkere, auf klassische Systeme beschränkte Bedingung bei COULOMB-Wechselwirkung, allgemeiner bei einem Potenzgesetz für das Wechselwirkungspotential. Daher bleibt bei klassischen Plasmen nur die erwähnte Bedingung für die spezifische Wärme übrig, im Gegensatz zum Quantenplasma.

Extremaleigenschaften des Gleichgewichts, die sich für Systeme im Grundzustand einfach auf die Minimaleigenschaft der Energie reduzieren, wurden in

<sup>1</sup> W. MACKE, Z. Naturforsch. 5 a, 192 [1950]. — M. GELL-MANN u. K. A. BRUECKNER, Phys. Rev. 106, 364 [1957].

<sup>2</sup> R. A. FERRELL, Phys. Rev. Letters 1, 443 [1958]. — W. MACKE u. P. ZIESCHE, Ann. Phys. Leipzig 13, 25 [1964].



der Literatur mehrfach diskutiert. So führt eine rein thermodynamische Analyse nach LANDAU und LIFSHITZ<sup>3</sup> auf die Aussagen, daß die isotherme Kompressibilität  $(\partial p / \partial \varrho)_T$  und die spezifische Wärme bei konstantem Volumen immer positiv sind. Anwendungen der Extremaleigenschaft der freien Energie wurden von KOPPE und WAGNER und KOPPE<sup>4</sup> referiert und untersucht. Die Minimaleigenschaften der Energie wurden im Zusammenhang mit bestimmten Näherungsverfahren und Modellvorstellungen benutzt. So zeigte POMERANTSCHUK<sup>5</sup> im Rahmen der LANDAUSCHEN Theorie der FERMI-Flüssigkeiten, daß sich aus der Stabilität der FERMI-Fläche gegenüber Deformationen einschränkende Bedingungen für die Wechselwirkungsfunktionen der Quasiteilchen ergeben. THOULESS u. a.<sup>6</sup> forderten die Minimaleigenschaft beim HARTREE-FOCK-Verfahren, um unphysikalische Lösungen dieses Näherungsverfahrens als solche erkennen und ausscheiden zu können. Zwischen diesen Arbeiten und der vorliegenden Arbeit besteht, außer der gemeinsamen Grundlage, kein weiterer Zusammenhang.

Die hier dargestellten Ergebnisse werden ergänzt durch weitere Untersuchungen, die auf der Stabilität des Systems bei äußeren Störungen beruhen und im Anschluß an diese Arbeit veröffentlicht werden<sup>7</sup>.

### 1. Extremaleigenschaft des Gleichgewichtszustands

Die Extremaleigenschaft thermodynamischer Gleichgewichtszustände wird in der folgenden Form benutzt: Von allen möglichen (i. allg. Nichtgleichgewichts-)Zuständen des Systems mit festem Volumen  $\mathcal{V}$  und fester Entropie  $S$  besitzt der Gleichgewichtszustand minimale Energie  $E$ , also

$$\delta E = 0 \quad \text{bei} \quad \delta S = 0, \quad \delta \mathcal{V} = 0. \quad (1)$$

Dieser Satz folgt unmittelbar daraus, daß

- die Entropie eines abgeschlossenen Systems im Gleichgewicht ein Maximum hat und daß
- entsprechend

$$(\partial E / \partial S)_V = T > 0 \quad (2)$$

die Energie eine monotone Funktion der Entropie ist.  $T$  ist die absolute Temperatur.

<sup>3</sup> L. D. LANDAU u. E. M. LIFSHITZ, Statistische Physik, Moskau 1964.

<sup>4</sup> H. KOPPE, in W. HEISENBERG und die Physik unserer Zeit, Braunschweig 1961. — F. WAGNER u. H. KOPPE, Z. Naturforschg. **20a**, 1553 [1965].

<sup>5</sup> I. JA. POMERANTSCHUK, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. **35**, 524 [1958].

In Abb. 1 sind beide Aussagen zusammengefaßt. Jedem Nichtgleichgewichtszustand entspricht ein Punkt im Diagramm, aber zu einem Punkt gehören umgekehrt noch beliebig viele Nichtgleichgewichtszustände. Auf den Horizontalen  $E = \text{const}$  liegen Zustände, die bei irreversiblen Prozessen im abge-

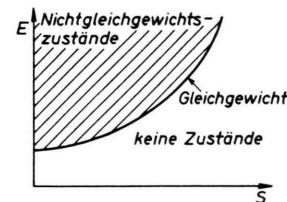


Abb. 1.

schlossenen System nacheinander durchlaufen werden. Auf den Vertikalen  $S = \text{const}$  sind jeweils Zustände vereinigt, die bei der Variation (1) miteinander verglichen werden. Der Gleichgewichtszustand besitzt die kleinste Energie, wie oben behauptet.

Alle Zustände des Systems können durch statistische Verteilungen beschrieben werden. Ein klassisches System aus  $N$  Teilchen wird durch eine Verteilung

$$f(p_1 \dots p_N, r_1 \dots r_N) \equiv f(p, x) \quad (3)$$

im Phasenraum charakterisiert. Die Verteilungsfunktion ist nach

$$\int' d\Gamma f(p, x) = 1, \quad d\Gamma \equiv dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N / h^{3N} \quad (4)$$

auf 1 normiert. Der Strich am Integral deutet die Reduktion des Phasenvolumens bei Systemen mit identischen Teilchen an. Für ein Einkomponentensystem identischer Teilchen ist einfach

$$\int' d\Gamma = \int d\Gamma / N!$$

Die Verteilungsfunktion  $f$  selbst ist dimensionslos. Die Entropie wird durch den allgemeinen Ausdruck

$$S = -k \int' d\Gamma f(p, x) \ln f(p, x) \quad (5)$$

bestimmt.  $k$  ist die BOLTZMANN-Konstante.

Quantensysteme können durch ihre Dichtematrix

$$\varrho(r_1 \dots r_N, \bar{r}_1 \dots \bar{r}_N) \equiv \varrho(x, \bar{x}) \quad (6)$$

<sup>6</sup> D. J. THOULESS, Nucl. Phys. **21**, 225 [1960]. — K. SAWADA u. N. FUKUDA, Progr. Theor. Phys. **25**, 653 [1961]. — W. N. ADAMS, Phys. Rev. **127**, 1650 [1962]. — M. JA. AMUSIA, Phys. Letters **16**, 154 [1965].

<sup>7</sup> R. LENK, Z. Naturforschg. **21a**, 1556, 1562 [1966].

beschrieben werden. Diese ist entsprechend

$$\text{Sp } \varrho = \int dx \varrho(x, x) = 1, \quad dx \equiv dr_1 \dots dr_N \quad (7)$$

normiert. Die Entropie kann aus

$$S = -k \text{Sp}\{\varrho \ln \varrho\} = -k \sum_v \varrho_v \ln \varrho_v \quad (8)$$

berechnet werden. Die  $\varrho_v$  sind die Eigenwerte der Dichtematrix.

## 2. Volumentest

Um aus der Minimaleigenschaft (1.1) der Energie Folgerungen ziehen zu können, ist es erforderlich, zur Gleichgewichtsverteilung im Volumen  $\mathcal{V}$  mit der Entropie  $S$  weitere Verteilungen mit gleichem  $\mathcal{V}$  und  $S$  zu konstruieren. Die Konstruktionsvorschrift muß hinreichend einfach sein, wenn allgemeine Aussagen abgeleitet werden sollen. Eine Möglichkeit besteht in folgendem, zunächst für klassische Systeme formulierten Verfahren: Die zu einem größeren Volumen  $\mathcal{V}' = \lambda^3 \mathcal{V}$ , aber zur ungeänderten Entropie  $S$  gehörende Gleichgewichtsverteilung  $f_{\mathcal{V}'S}(p, x)$  wird durch die in den Argumenten von  $f$  durchzuführende Ähnlichkeitstransformation  $x \rightarrow \lambda x$  auf das alte Volumen  $\mathcal{V}$  komprimiert. Die mit dieser Verkleinerung des Ortsraums verbundene Entropieabnahme wird durch eine entsprechende Dehnung  $p \rightarrow \lambda^{-1} p$  im Impulsraum kompensiert, vgl. (4). Auf diese Weise entsteht die Verteilung

$$f_1(p, x) \equiv f_{\mathcal{V}'S}(\lambda^{-1} p, \lambda x), \quad \mathcal{V}' = \lambda^3 \mathcal{V}, \quad (1)$$

die im allgemeinen von der Gleichgewichtsverteilung  $f_{\mathcal{V}S}(p, x)$  verschieden ist. Sie beschreibt aber wieder einen Systemzustand im Volumen  $\mathcal{V}$ . Die variierte Verteilung  $f_1$  ist nach

$$\begin{aligned} \int' d\Gamma f_1(p, x) &= \int' d\Gamma f_{\mathcal{V}'S}(\lambda^{-1} p, \lambda x) \\ &= \int' d\Gamma' f_{\mathcal{V}'S}(p', x') = 1 \end{aligned} \quad (2)$$

richtig normiert, wenn die zu  $\mathcal{V}'$  gehörende Gleichgewichtsverteilung es ist. In (2) wurden die Bezeichnungen

$$p' = \lambda^{-1} p, \quad x' = \lambda x, \quad d\Gamma' = dp' dx' = d\Gamma \quad (3)$$

benutzt. Die Entropie behält bei der gesamten Transformation

$$\begin{aligned} S_1 &= -k \int' d\Gamma f_1 \ln f_1 \\ &= -k \int' d\Gamma' f_{\mathcal{V}'S}(p', x') \ln f_{\mathcal{V}'S}(p', x') = S \end{aligned} \quad (4)$$

tatsächlich ihren Wert unverändert bei.

Nun kann die Energie als Mittelwert der HAMILTON-Funktion

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} v_{nm} \equiv K(p) + V(x) \quad (5)$$

berechnet werden:

$$\begin{aligned} E_1 &= \int' d\Gamma f_1 H \\ &= \int' d\Gamma' f_{\mathcal{V}'S}(p', x') [\lambda^2 K(p') + V(\lambda^{-1} x')] \\ &= \lambda^2 E_k(\mathcal{V}', S) + \langle V(\lambda^{-1} x) \rangle_{\mathcal{V}'S}. \end{aligned} \quad (6)$$

In  $H$  wurde das Potential der Wandkräfte (Begrenzung des Volumens) fortgelassen, da es zur Gesamtenergie nur einen vernachlässigbaren Oberflächenterm beiträgt.  $E_k$  ist die kinetische Energie des Gleichgewichtszustands mit den im Argument angegebenen Volumen- und Entropiewerten.  $\langle V(x) \rangle$  wäre die entsprechende potentielle Energie.

Das eben beschriebene Verfahren kann in analoger Weise für ein durch seine Dichtematrix charakterisiertes System durchgeführt werden. Die variierte Dichtematrix ist einfach

$$\varrho_1(x, \bar{x}) \equiv \lambda^{3N} \varrho_{\mathcal{V}'S}(\lambda x, \lambda \bar{x}). \quad (7)$$

$\varrho_1$  beschreibt ein im Volumen  $\mathcal{V}$  (nicht  $\mathcal{V}'$ ) eingeschlossenes System und ist richtig normiert:

$$\begin{aligned} \text{Sp } \varrho_1 &= \lambda^{3N} \int dx \varrho_{\mathcal{V}'S}(\lambda x, \lambda x) \\ &= \int d\bar{x}' \varrho_{\mathcal{V}'S}(\bar{x}', \bar{x}') = 1. \end{aligned} \quad (8)$$

Auch die Entropie (1.8) bleibt bei der Transformation (7) erhalten, da sich die durch

$$\int d\bar{x} \varrho(x, \bar{x}) \varphi_v(\bar{x}) = \varrho_v \varphi_v(x) \quad (9)$$

definierten Eigenwerte  $\varrho_v$  der Dichtematrix nicht ändern.  $\varrho_1$  besitzt nämlich einfach die Eigenfunktionen  $\varphi_v(\lambda x)$  zu den alten Eigenwerten:

$$\begin{aligned} \lambda^{3N} \int d\bar{x} \varrho_{\mathcal{V}'S}(\lambda x, \lambda \bar{x}) \varphi_v(\lambda \bar{x}) \\ = \int d\bar{x}' \varrho_{\mathcal{V}'S}(\bar{x}', \bar{x}') \varphi_v(\bar{x}') = \varrho_v \varphi_v(x'). \end{aligned} \quad (10)$$

Bei Bildung des Energiemittelwerts  $E_1$  entsteht vor  $E_k$  wieder der Faktor  $\lambda^2$  wegen

$$p^2 \sim \partial^2 / \partial x^2 = \lambda^2 \partial^2 / \partial \bar{x}^2.$$

Das Ergebnis (6) für die variierte Energie gilt also völlig allgemein.

$E_1$  muß für  $\lambda = 1$  ein Minimum haben, also

$$\frac{dE_1}{d\lambda} \Big|_1 = 0, \quad \frac{d^2E_1}{d\lambda^2} \Big|_1 \geqq 0. \quad (11)$$

Bei der Bildung der Ableitungen wird  $E_1$  entsprechend (6) als Funktion der beiden Variablen  $\lambda$  und  $\mathcal{V}'$  aufgefaßt. Für die  $\lambda$ -Abhängigkeit von  $\mathcal{V}'$  gilt

$$\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathcal{V}' = 3 \mathcal{V}'. \quad (12)$$

Damit lauten die gesuchten Ableitungen

$$\begin{aligned}\frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \frac{\partial E}{\partial \lambda} + \frac{3}{\lambda} \mathcal{U}' \frac{\partial E}{\partial \mathcal{U}'}, \\ \frac{d^2E_\lambda}{d\lambda^2} &= \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} - \frac{3}{\lambda^2} \mathcal{U}' \frac{\partial E}{\partial \mathcal{U}'} \\ &\quad + \frac{3}{\lambda} \mathcal{U}' \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \mathcal{U}'} + \frac{3}{\lambda} \mathcal{U}' \frac{\partial}{\partial \mathcal{U}'} \frac{dE_\lambda}{d\lambda}.\end{aligned}\quad (13)$$

Für  $\lambda = 1$  soll nach (11)  $dE_\lambda/d\lambda$  verschwinden, und zwar für beliebige Werte des Volumens  $\mathcal{U}$ . Daher verschwinden bei  $\lambda = 1$  auch alle Volumenableitungen von  $dE_\lambda/d\lambda$ , speziell der letzte Term in (13). Insgesamt erhält man

$$\begin{aligned}\frac{dE_\lambda}{d\lambda} \Big|_1 &= \left[ \frac{\partial E}{\partial \lambda} + 3 \mathcal{U}' \frac{\partial E}{\partial \mathcal{U}'} \right]_1 \\ \frac{d^2E_\lambda}{d\lambda^2} \Big|_1 &= \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} + \frac{\partial E}{\partial \lambda} - \left( 3 \mathcal{U}' \frac{\partial}{\partial \mathcal{U}'} \right)^2 E \right]_1,\end{aligned}\quad (14)$$

wobei die zweite Ableitung bereits in einer für die weitere Auswertung besonders günstigen Form geschrieben wurde. Setzt man noch

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial \lambda} &= 2\lambda E_k - \frac{1}{\lambda} \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right) V (\lambda^{-1} x) \right\rangle, \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 &= 2E_k + \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right) V + \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 V \right\rangle, \\ x \frac{\partial}{\partial x} &\equiv \sum_n r_n \frac{\partial}{\partial r_n},\end{aligned}\quad (15)$$

in (14) ein und beachtet die thermodynamische Beziehung

$$p = -(\partial E / \partial \mathcal{U})_S \quad (16)$$

für den Druck, so liefert das Verschwinden der ersten Ableitung von  $E_\lambda$  den Virialsatz in der Form

$$2E_k - \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right) V \right\rangle = 3p\mathcal{U} \quad (17)$$

Die Stabilitätsbedingung aus (11) lautet

$$\begin{aligned}4E_k + \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 V \right\rangle &\geq -9\mathcal{U}' \frac{\partial}{\partial \mathcal{U}'} p \mathcal{U} \\ &= 9N \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S - \frac{p}{\varrho} \right].\end{aligned}\quad (18)$$

$\varrho = N/\mathcal{U}$  ist die Dichte.  $(\partial p / \partial \varrho)_S$  wird im folgenden adiabatische Kompressibilität genannt.

$(\partial p / \partial \varrho)_S$  kann mit Hilfe rein thermodynamischer Beziehungen auf die Zustandsgleichung und die spezifische Wärme bei konstantem Volumen zurückgeführt werden. Denn es gilt

$$\begin{aligned}\left( \frac{\partial p}{\partial \mathcal{U}} \right)_S &= \left( \frac{\partial p}{\partial \mathcal{U}} \right)_T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial \mathcal{U}} \right)_S \text{ mit } p = p(\mathcal{U}, T), \\ \left( \frac{\partial T}{\partial \mathcal{U}} \right)_S &= - \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \text{ als Identität.}\end{aligned}\quad (19)$$

Weiter ist

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \mathcal{U}} \right) \quad (20)$$

$$\text{und } \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V^{-1} = \left( \frac{dQ}{T dT} \right)_V^{-1} = \frac{T}{C_V}. \quad (21)$$

$dQ$  ist die bei konstantem Volumen zugeführte Wärme,  $C_V$  die entsprechende spezifische Wärme, genauer Wärmekapazität. Insgesamt entsteht

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S = \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_T + \frac{N T}{C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \quad (22)$$

für die adiabatische Kompressibilität. Die Stabilitätsbedingung (18) erhält damit die Form

$$\boxed{\frac{1}{9N} \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 V \right\rangle + \frac{4}{9} \frac{E_k}{N} \geq \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_T - \frac{p}{\varrho} + \frac{N T}{C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2} \quad (23)$$

Mit dem Virialsatz kann die kinetische Energie noch auf den Druck zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned}\frac{1}{N} \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 V + 2 \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right) V \right\rangle &\geq \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_T - \frac{5}{3} \frac{p}{\varrho} + \frac{N T}{C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2.\end{aligned}\quad (24)$$

Die Potentialterme werden entsprechend

$$\frac{1}{N} \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^n V \right\rangle = \frac{1}{2} \int \frac{d\tau}{\varrho} \varrho_2(\mathbf{r}) \left( \mathbf{r} \frac{d}{dr} \right)^n v(\mathbf{r}) \quad (25)$$

durch die Paarverteilung  $\varrho_2$  bestimmt. Der Faktor 1/2 berücksichtigt, daß bei  $\varrho_2$  jedes Paar doppelt gezählt wird. (24) macht bei bekannter Zustandsgleichung und spezifischer Wärme eine integrale Aussage über die Paarverteilung des Systems.

Eine Diskussion der Ungleichung (23) im klassischen Grenzfall ist nicht sinnvoll, da für klassische Systeme in Abschnitt 4 eine ähnliche, aber stärkere Ungleichung abgeleitet wird. Der Fall extremer Quantensysteme ist daher hier von besonderem Interesse. Für hochentartete Systeme (kleine Temperaturen) besteht praktisch kein Unterschied mehr zwischen isothermen und adiabatischen Vorgängen, es wird daher

$$T \rightarrow 0: \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S \approx \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_T. \quad (26)$$

Der letzte Term in (23) kann dann ohne wesentliche Verschlechterung der Ungleichung durch Null ersetzt werden. Bei Beachtung der exakten Beziehung (22) erscheint (26) als Folge des dritten Hauptsatzes, nach dem für  $T \rightarrow 0$  die Entropie un-

abhängig vom Volumen wird. Es geht also  $(\partial S/\partial V)_T$  und damit wegen (20) auch  $(\partial p/\partial T)_V$  nach Null. Für  $T=0$  gilt (26) exakt. Die so vereinfachte Ungleichung wurde von MACKE und ZIESCHE<sup>2</sup> zu einer qualitativen Diskussion des Elektronengases im Grundzustand und von FERRELL<sup>2</sup> zum Test der GELL-MANN-BRUECKNER-Näherung<sup>1</sup> für die Energie des Elektronengases benutzt. Die Rechnungen dieser Autoren sind jedoch von vornherein auf den Spezialfall der COULOMB-Wechselwirkung beschränkt.

Abschließend soll die exakte Ungleichung (23) auf den einfachen Fall wechselwirkungsfreier Systeme angewendet werden. Für  $v=0$  folgt aus dem Virialsatz (17)

$$v=0: \frac{E_k}{N} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} \frac{p}{\varrho} \quad (27)$$

und daraus weiter durch Differentiation nach  $T$  und  $\varrho$

$$\begin{aligned} \frac{C_v}{N} &= \frac{3}{2} \frac{\partial p}{\varrho \partial T}, \\ \frac{3}{2} \frac{\partial p}{\partial \varrho} &= \frac{\partial}{\partial \varrho} \varrho \frac{E}{N} = \left[ 1 + \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} \right] \frac{E}{N}. \end{aligned} \quad (28)$$

Damit vereinfacht sich (23) zu

$$\frac{E}{N} \geq \left[ T \frac{\partial}{\partial T} + \frac{3}{2} \varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} \right] \frac{E}{N}. \quad (29)$$

Nun kann aber aus Dimensionsgründen  $E/N$  nur die Gestalt

$$E/N = k T \varepsilon (k T / \varepsilon_F), \quad \varepsilon_F \sim (\hbar^2/m) \varrho^{2/3} \quad (30)$$

mit beliebiger Funktion  $\varepsilon$  haben. Mit (30) wird die rechte Seite von (29) einfach  $E/N$ . Die Stabilitätsbedingung entartet; es gilt stets das Gleichheitszeichen. Das kann nur bedeuten, daß die benutzte Vorschrift zur Bildung der variierten Dichtematrix ausnahmsweise wieder auf die exakte Dichtematrix des Gleichgewichts führt:  $\varrho_i = \varrho$ . Das ist in der Tat der Fall: Die Entropie  $S$  ist aus Dimensionsgründen nur eine Funktion des dimensionslosen Parameters  $k T / \varepsilon_F$ . Konstante Entropie heißt also konstantes  $k T / \varepsilon_F$ . Außer von diesem Verhältnis kann aber die Dichtematrix von  $x$  und  $\bar{x}$  nur in der Form

$$\varrho(x, \bar{x}) = R \left( \frac{x}{r_0}, \frac{\bar{x}}{r_0}, \frac{k T}{\varepsilon_F} \right), \quad r_0 \equiv \varrho^{-1/3} \quad (31)$$

abhangen. Der Übergang von  $\mathcal{V}$  zu  $\lambda^3 \mathcal{V}$  bedeutet  $r_0 \rightarrow \lambda r_0$ . Die weiter geforderte Ersetzung von  $x$  durch  $\lambda x$  und von  $\bar{x}$  durch  $\lambda \bar{x}$  macht diese Transformation wirkungslos, so daß tatsächlich  $\varrho_i$  mit der exakten Dichtematrix übereinstimmt.

Die Entartung der Stabilitätsbedingung für ideale (aber i. allg. nicht klassische) Gase ist ein Vorteil für den Test von Näherungsrechnungen. Denn dadurch gilt die Bedingung auch für die Abweichungen von den idealen Werten, so daß die Auswirkungen unberechtigter Näherungen nicht durch die Stabilität des idealen Systems verdeckt werden können.

Für die eben benutzte Schlußweise ist es ganz unwichtig, daß gerade  $k T / \varepsilon_F$  der dimensionslose Parameter des Systems ist. Wichtig ist allein, daß es nur einen einzigen solchen Parameter gibt. Dann muß die Stabilitätsbedingung stets zu einer trivialen Identität entarten. Ein weiteres Beispiel wäre ein System mit einem Wechselwirkungspotential  $v \sim r^{-2}$ . Denn während es bei einem allgemeinen Potenzgesetz  $v = c_n / r^n$  die beiden im allgemeinen voneinander unabhängigen dimensionslosen Parameter

$$m k T r_0^2 / \hbar^2 \sim T \varrho^{-2/3} \quad (\text{Gasparameter}), \quad (32)$$

$$k T r_0^n / c_n \sim T \varrho^{-n/3} \quad (\text{Wechselwirkungsparameter})$$

gibt, bleibt für  $n = 2$  nur eine einzige Temperatur-Dichte-Kombination übrig. Die behauptete Entartung der Ungleichung (23) für  $v \sim r^{-2}$  wird für den klassischen Grenzfall von den expliziten Rechnungen in Abschnitt 4 bestätigt.

### 3. Entropietest

Für klassische, durch eine Phasenraumverteilung  $f(p, x)$  beschreibbare Systeme kann noch eine weitere Vorschrift zur Konstruktion varierter Funktionen  $f_\mu$  angegeben werden. Dazu geht man aus von der Gleichgewichtsverteilung  $f_{VS}(p, x)$  zu einer anderen Entropie  $S'$ , aber im richtigen Volumen  $\mathcal{V}$ . Dann darf keine Ähnlichkeitstransformation der Ortskoordinaten mehr durchgeführt werden, vielmehr muß die Entropie  $S'$  durch eine Transformation im Impulsraum allein auf den geforderten Wert  $S$  gebracht werden. Außerdem muß  $f_\mu$  auf 1 normiert sein. Das geschilderte Programm führt auf den Ansatz

$$f_\mu = C f_{VS}(\mu p, x), \quad S' = S'(\mu) = ?, \quad (1)$$

wobei der Zusammenhang zwischen  $\mu$  und  $S'$  noch unbekannt ist. Zunächst kann die Normierungskonstante  $C$  aus

$$1 = \int' d\Gamma f_\mu(p, x) = C \mu^{-3N} \int d(\mu p) dx d f_{VS}(\mu p, x) \quad (2)$$

bei Beachtung der Normierung von  $f_{VS}$  zu

$$C = \mu^{3N} \quad (3)$$

bestimmt werden. Die Entropie  $S_\mu$  der variierten Verteilung ist

$$S_\mu = -k \mu^{3N} \int' d\Gamma f_{VS'}(\mu p, x) \cdot [\ln f_{VS'}(\mu p, x) + \ln C]. \quad (4)$$

Der erste Term der eckigen Klammer liefert die Entropie  $S'$ , also

$$S_\mu = S' - 3Nk \ln \mu = S. \quad (5)$$

Das letzte Gleichheitszeichen enthält die Forderung, daß die varierte Entropie  $S_\mu$  mit der Entropie  $S$  des Gleichgewichts übereinstimmt. Damit ist  $S'(\mu)$  bekannt.

Nun kann die varierte Energie

$$\begin{aligned} E_\mu &= \int' d\Gamma f_\mu H \\ &= \int' d(\mu p) dx f_{VS'}(\mu p, x) [\mu^{-2} K(\mu p) + V(x)] \\ &= \mu^{-2} E_k(U, S') + E_p(U, S') \end{aligned} \quad (6)$$

ohne Schwierigkeiten gebildet werden.  $E_p$  ist die potentielle Energie.  $E_\mu$  muß bei  $\mu=1$  ein Minimum besitzen, also

$$dE_\mu/d\mu|_1 = 0, \quad d^2E_\mu/d\mu^2 \geq 0. \quad (7)$$

Die weitere Auswertung erfolgt völlig analog zur Bildung der  $\lambda$ -Ableitungen im vorigen Abschnitt. Wegen

$$\mu \frac{\partial}{\partial \mu} S' = 3Nk \quad (8)$$

erhält man an Stelle von (2.14)

$$\begin{aligned} \frac{dE_\mu}{d\mu}|_1 &= \left[ \frac{\partial E}{\partial \mu} + 3Nk \frac{\partial E}{\partial S} \right]_1 \\ \frac{d^2E_\mu}{d\mu^2}|_1 &= \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \mu^2} + \frac{\partial E}{\partial \mu} - \left( 3Nk \frac{\partial}{\partial S} \right)^2 E \right]_1 \end{aligned} \quad (9)$$

Die partiellen Ableitungen sind

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{2}{\mu^3} E_k, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial \mu^2}|_1 = 6E_k. \quad (10)$$

Die Ableitung der Energie nach der Entropie liefert nach (1.2) die Temperatur  $T$ . Daher folgt aus dem Verschwinden der ersten Ableitung von  $E_\mu$  sofort

$$E_k = \frac{3}{2} NkT. \quad (11)$$

Das ist der klassische Gleichverteilungssatz. Bei der hier gegebenen sehr allgemeinen Ableitung wurde neben den allgemeinen Eigenschaften klassischer Systeme nur die Beziehung  $(\partial E/\partial S)_V = T$  benutzt, die direkt als Definition der Temperatur gelten kann. Dagegen brauchten keine speziellen Voraussetzungen über die Form der Gleichgewichtsverteilung gemacht zu werden, vielmehr genügt die Extremaleigenschaft

des Gleichgewichts bereits zum Beweis des Gleichverteilungssatzes. Allerdings führt die Forderung maximaler Entropie zwangsläufig, vgl. eine neuere Untersuchung von WANNIER<sup>8</sup>, auf die kanonische Verteilung.

Die zweite Ableitung lautet nun

$$\frac{d^2E_\mu}{d\mu^2}|_1 = 4E_k - 9N^2k^2 \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \geq 0. \quad (12)$$

Bei Beachtung von (11) und (2.21) erhält diese Stabilitätsbedingung die endgültige Form

$$C_V \geq C_V^{\text{id}} = \frac{3}{2} Nk. \quad (13)$$

Die spezifische Wärme muß also immer größer sein als die des klassischen idealen Gases. Diese Aussage geht über die für beliebige Systeme geltende Beziehung  $C_V \geq 0$  hinaus, die nach LANDAU und LIFSHITZ<sup>3</sup> ebenfalls als thermodynamische Stabilitätsbedingung aufgefaßt werden kann. Sie ist offensichtlich auf klassische Systeme beschränkt, da nach dem dritten Hauptsatz  $C_V$  für  $T \rightarrow 0$  verschwindet.

Das Ergebnis (13) kann in einfacher Weise getestet werden für eine kanonische Verteilung. Allgemein ist

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}, \quad F = -kT \ln \text{Sp} \{ e^{-H/kT} \}; \quad (14)$$

$F$  ist die freie Energie. Die Ausführung der Differenziationen ergibt

$$\begin{aligned} k^{-1} C_V &= \text{Sp} \left\{ \left( \frac{H}{kT} \right)^2 e^{-H/kT} \right\} \\ &\quad - \left[ \text{Sp} \left\{ \frac{H}{kT} e^{-H/kT} \right\} \right]^2 = \frac{(\Delta E)^2}{(kT)^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

$C_V \geq 0$  folgt daher sofort aus dem positiven Schwankungsquadrat der Energie. Für klassische Systeme tritt die Phasenraumintegration an die Stelle der Spurbildung. Diese Integration zerfällt in eine Integration über den Impulsraum und eine über den Ortsraum (Konfigurationsraum) mit dem Resultat

$$F = F^{\text{id}} - kT \ln \int \frac{dx}{U^N} e^{-V/kT}. \quad (16)$$

Diese Entkopplung von Impuls- und Ortsintegriertionen ist die Wurzel von (13), denn eine zu (14) und (15) völlig analoge Rechnung führt nach

$$k^{-1}(C_V - C_V^{\text{id}}) = (\Delta V)^2/(kT)^2 \quad (17)$$

unmittelbar auf das positive Schwankungsquadrat der potentiellen Energie allein.

<sup>8</sup> G. H. WANNIER, Am. J. Phys. 33, 222 [1965].

Beachtet man den Zusammenhang (14) zwischen  $C_V$  und  $F$ , so folgt wegen  $T > 0$  aus (13)

$$\frac{\partial^2}{\partial T^2} (F - F^{\text{id}}) \leq 0. \quad (18)$$

Danach sind in der Gasphase nur Verläufe vom Typ der Abb. 2 möglich, da  $F - F^{\text{id}}$  für  $T \rightarrow \infty$  (Übergang zum idealen Gas) verschwinden muß. Es gilt also auch

$$\frac{\partial}{\partial T} (F - F^{\text{id}}) \geq 0 : \quad S \leq S^{\text{id}}. \quad (19)$$

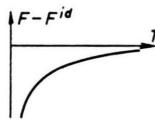


Abb. 2.

Die Wechselwirkung führt zu einer Entropieerniedrigung. Diese ist auf die räumlichen Korrelationen zurückzuführen, durch die ein gewisser Ordnungszustand des Systems erzeugt wird. Für quantenmechanische Systeme gilt dieser Schluß nicht, da durch die Wechselwirkung auch die Impulsverteilung und entsprechende höhere Verteilungen im Impulsraum geändert werden.

Das Analogon der für klassische Systeme in (1) formulierten, nur die Impulskoordinaten betreffenden Transformation für Quantensysteme ist

$$\varrho_\mu(x, \tilde{x}) = \varrho v s' \left( \frac{x+\tilde{x}}{2} + \mu \frac{x-\tilde{x}}{2}, \quad \frac{x+\tilde{x}}{2} - \mu \frac{x-\tilde{x}}{2} \right), \quad (20)$$

wobei also nur die Relativkoordinaten transformiert werden. (20) verletzt nicht die HERMITEZITÄT und die bei identischen Teilchen vorliegenden Symmetrieeigenschaften der Dichtematrix. Auch die Normierung bleibt erhalten, da bei der Spurbildung (1.7) einfach  $x = \tilde{x}$  zu setzen ist. Es ist jedoch anscheinend unmöglich, die Entropie  $S_\mu$  der varierten Verteilung allgemein zu berechnen, da insbesondere keine Aussagen über die Änderung der Eigenwerte der Dichtematrix gemacht werden können.

#### 4. Kombinierter Test

Für klassische Systeme können die Verfahren der letzten beiden Abschnitte kombiniert werden. Das bedeutet eine gleichzeitige Transformation der Impuls- und Ortsvariablen mit zwei unabhängigen

Parametern  $\mu$  und  $\lambda$ :

$$f_{\lambda\mu} = (\lambda \mu)^{3N} f_{V'S'}(\mu p, \lambda x), \quad U' = \lambda^3 U. \quad (1)$$

Die Rechnungen sind vollständig analog zu den entsprechenden der beiden vorherigen Abschnitte. Die Entropie ist

$$S_{\lambda\mu} = S' - 3 N k \ln \lambda \mu + S. \quad (2)$$

Die Forderung  $S_{\lambda\mu} = S$  bestimmt  $S'$  als Funktion von  $\lambda$  und  $\mu$ . Die variierte Energie

$$E_{\lambda\mu} = \mu^{-2} E_k(U', S') + \langle V(\lambda^{-1} x) \rangle_{V'S'} \quad (3)$$

hat bei  $\lambda = \mu = 1$  ihr Minimum, also

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} \Big|_1 &= 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \mu} \Big|_1 = 0, \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 (\Delta \lambda)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \mu} \Big|_1 \Delta \lambda \Delta \mu + \frac{\partial^2 E}{\partial \mu^2} \Big|_1 (\Delta \mu)^2 &\geq 0, \\ \Delta \lambda = \lambda - 1, \quad \Delta \mu = \mu - 1. \end{aligned} \quad (4)$$

Man beachte, daß die partiellen Ableitungen in (4) den totalen Ableitungen der beiden vorhergehenden Abschnitte entsprechen. Die früher als partielle Ableitungen geschriebenen Beiträge durch die explizite  $\lambda$ - und  $\mu$ -Abhängigkeit sollen nun durch einen zusätzlichen Strich gekennzeichnet werden:  $\partial'/\partial \lambda$  und  $\partial'/\partial \mu$ . Im übrigen bleiben alle Gleichungen von Abschnitt 3 ungeändert, denn sowohl  $E_{\lambda\mu}$  wie  $S_{\lambda\mu}$  besitzen die gleiche  $\mu$ -Abhängigkeit wie  $E_\mu$  und  $S_\mu$ .

In den Gleichungen von Abschnitt 2 sind folgende Änderungen erforderlich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial' E}{\partial \lambda} &= - \frac{1}{\lambda} \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right) V(\lambda^{-1} x) \right\rangle, \\ \frac{\partial^2' E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 &= \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 V + \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right) V \right\rangle, \\ U \frac{\partial}{\partial U} &\rightarrow U \frac{\partial}{\partial U} + N k \frac{\partial}{\partial S}. \end{aligned} \quad (5)$$

Die letzte Gleichung berücksichtigt, daß nunmehr auch  $S_{\lambda\mu}$  von  $\lambda$  abhängt, und zwar in gleicher Weise wie von  $\mu$ . Die neu auftretende gemischte Ableitung läßt sich in der Form

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \mu} \Big|_1 = \left[ \frac{\partial^2' E}{\partial \lambda \partial \mu} + 3 \left( U \frac{\partial}{\partial U} + N k \frac{\partial}{\partial S} \right) \frac{\partial' E}{\partial \mu} \Big|_1 \right] \quad (6)$$

schreiben. Der erste Term in der eckigen Klammer verschwindet.

Das Verschwinden der ersten Ableitungen in (4) liefert natürlich nichts Neues. Der Gleichverteilungssatz (nur  $\mu$ -Ableitungen) bleibt völlig ungeändert.  $(\partial E/\partial \lambda)_1 = 0$  liefert wieder den Virialsatz, in dem die kinetische Energie bereits nach dem Gleichverteilungssatz auf die Temperatur zurückgeführt ist.

Neues enthält jedoch die in (4) formulierte Stabilitätsbedingung. Die dort auftretende quadratische Form ist positiv definit, wenn die symmetrische Matrix der zweiten Ableitungen nur positive Eigenwerte hat. Dafür ist notwendig und hinreichend, daß Summe und Produkt der zwei Eigenwerte, also Spur und Determinante der Matrix, positiv sind:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial \mu^2} \Big|_1 \geq 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 \frac{\partial^2 E}{\partial \mu^2} \Big|_1 \geq \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \mu} \Big|_1 \right)^2. \quad (7)$$

Wegen der Determinanten-Ungleichung müssen  $\partial^2 E / \partial \lambda^2$  und  $\partial^2 E / \partial \mu^2$  gleiches Vorzeichen haben. Daher gilt an Stelle der Spur-Ungleichung auch

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 \geq 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial \mu^2} \Big|_1 \geq 0. \quad (8)$$

Von diesen beiden Ungleichungen genügt eine, die andere folgt dann in Verbindung mit der Determinanten-Ungleichung. Neben dieser braucht daher nur noch  $\partial^2 E / \partial \mu^2 \geq 0$  betrachtet zu werden; das ist die alte Stabilitätsbedingung  $C_v \geq C_v^{\text{id}}$  von Abschnitt 3.

Für die zweiten Ableitungen erhält man bei Beachtung von Virial- und Gleichverteilungssatz

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 &= \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 V \right\rangle - 9N \left[ -\frac{p}{\varrho} + \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_T + \frac{N T}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} - k \right)^2 \right], \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \mu} \Big|_1 &= 9Nk \frac{N T}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} - k \right), \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \mu^2} \Big|_1 &= 9Nk \left( \frac{2}{3} - \frac{N k}{C_v} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Dabei wurden die thermodynamischen Beziehungen (2.19) bis (2.22) und außerdem noch

$$\left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad \left( = - \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right) \quad (10)$$

benutzt. Die Determinanten-Ungleichung lautet nach kurzer Zwischenrechnung

$$\begin{aligned} &\frac{1}{9N} \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 V \right\rangle + \frac{p}{\varrho} - \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_T \\ &\geq \frac{N T}{C_v - C_v^{\text{id}}} \left[ \frac{\partial (p - p^{\text{id}})}{\partial \varrho} \right]^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Auch auf der linken Seite von (11) kann  $p$  durch  $p - p^{\text{id}}$  ersetzt werden. Die Ungleichung

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 \geq 0$$

unterscheidet sich von (11) nur dadurch, daß  $(C_v - C_v^{\text{id}})$  durch  $C_v$  ersetzt wird und ist daher wegen  $C_v \geq C_v^{\text{id}}$  schwächer als (11).

Die allgemein gültige Beziehung (2.23) muß für klassische Systeme ebenfalls schwächer sein als (11), denn sie bringt die Stabilität des Systems bei Variationen längs des speziellen Weges  $\lambda \mu = 1$  in der  $\lambda - \mu$ -Ebene zum Ausdruck, (11) dagegen die Stabilität bei beliebigen Variationen in dieser Ebene. Im klassischen Fall kann in (2.23)  $4E_k/9N$  durch  $2kT/3$  ersetzt werden. Tatsächlich liefert (11) dann eine größere untere Grenze für den Ausdruck der linken Seite von (11) als (2.23). Es ist nämlich

$$\frac{N T}{C_v - C_v^{\text{id}}} \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} - k \right)^2 \geq \frac{N T}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)^2 - \frac{2}{3} k T, \quad (12)$$

denn Multiplikation mit  $C_v - C_v^{\text{id}}$  liefert nach kurzer Zwischenrechnung

$$\begin{aligned} &\frac{3}{2} \frac{N}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)^2 - 2 \frac{\partial p}{\partial \varrho} + \frac{2}{3} \frac{C_v}{N} \\ &= \frac{3}{2} \frac{N}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial \varrho} - \frac{2}{3} \frac{C_v}{N} \right)^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Die Ungleichung (2.23) braucht also, wie in Abschnitt 2 bereits erwähnt, nur bei quantenmechanischen Systemen betrachtet zu werden.

Genügt die Teilchenwechselwirkung einem einfachen Potenzgesetz  $v = c_n/r^n$ , so kann zunächst  $\langle [x(\partial/\partial x)]^2 V \rangle$  entsprechend

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 V \right\rangle &= - \frac{n}{N} \left\langle \left( x \frac{\partial}{\partial x} \right) V \right\rangle \\ &= 3n \left( \frac{p}{\varrho} - kT \right) \equiv \frac{3n p'}{\varrho} \end{aligned} \quad (14)$$

auf die Druckänderung zurückgeführt werden. In (14) wie in den folgenden Gleichungen bedeutet  $A' = A - A^{\text{id}}$  die Abweichung einer Größe vom Wert beim idealen Gas. Eine Dimensionsbetrachtung in Verbindung mit (3.16) zeigt, daß die Änderung  $F'$  der freien Energie nur die Form

$$F' = N T f(T) U^{n/3} \quad (15)$$

haben kann.  $\partial F'/\partial T$  hängt danach überhaupt nur von der Kombination  $T U^{n/3}$  ab. Daraus folgt

$$\frac{n}{3} T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F'}{\partial T} = U \frac{\partial}{\partial U} \frac{\partial F'}{\partial T}. \quad (16)$$

Nun ist aber

$$C'_v = -T \frac{\partial^2 F'}{\partial T^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial p'}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F'}{\partial T \partial U}. \quad (17)$$

Aus (16) und (17) liest man unmittelbar

$$\frac{n}{3} \frac{C'_v}{N} = \frac{\partial p'}{\partial T}. \quad (18)$$

ab. Mit (14) und (18) vereinfacht sich die Ungleichung (11) zu

$$\frac{n}{3} \frac{p'}{\varrho T} + \left[ \frac{p'}{\varrho T} - \frac{\partial p'}{\partial \varrho T} \right] \geq \frac{n}{3} \frac{\partial p'}{\varrho \partial T}. \quad (19)$$

Die Berechnung der erforderlichen Ableitungen aus  $F'$

$$\begin{aligned} \frac{p'}{\varrho T} &= - \left( \mathcal{U} \frac{\partial}{\partial \mathcal{U}} \right) f \equiv g(T \mathcal{U}^{n/3}), \\ \frac{1}{T} \left[ \frac{1}{\varrho} - \frac{\partial}{\partial \varrho} \right] p' &= - \varrho \frac{\partial p'/\partial T}{\partial \varrho} = \mathcal{U} \frac{\partial}{\partial \mathcal{U}} g, \quad (20) \\ \frac{\partial p'}{\partial T} &= \left[ 1 + T \frac{\partial}{\partial T} \right] g \end{aligned}$$

zeigt mit  $\mathcal{U} \partial/\partial \mathcal{U} = n T \partial/3 \partial T$ , daß die beiden Seiten der Ungleichung (19) identisch sind. Die Determinanten-Ungleichung entartet, sie liefert keinerlei Einschränkungen für die Funktion  $f$ . Für klassische Systeme mit Potenzwechselwirkung bleibt also als einzige der hier betrachteten Ungleichungen die allgemein gültige  $C_v \geqq C_v^{id}$  übrig, die in Abschnitt 3 bereits diskutiert wurde.

Die Entartung der Ungleichung (11) für Potenzpotentiale bedeutet (vgl. die analoge Diskussion in Abschnitt 2 für ideale Gase), daß es einen Weg in der  $\lambda - \mu$ -Ebene gibt, auf dem man die exakte Gleichgewichtsverteilung an Stelle einer varierten Verteilung erhält. Aus dem Verschwinden der Determinante folgt, daß einer der beiden Eigenwerte der aus den zweiten Ableitungen von  $E_{\lambda, \mu}$  gebildeten Matrix Null wird. Das zu dem verschwindenden Eigenwert gehörende Verhältnis von  $\Delta\lambda$  und  $\Delta\mu$  kann aus

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \Big|_1 \Delta\lambda + \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda \partial \mu} \Big|_1 \Delta\mu &= 0, \quad (21) \\ \frac{\Delta\lambda}{\Delta\mu} &= - \frac{\partial^2 E / \partial \lambda \partial \mu}{\partial^2 E / \partial \lambda^2} = - \frac{\partial^2 E / \partial \mu^2}{\partial^2 E / \partial \lambda \partial \mu} \end{aligned}$$

mit (9) und (18) zu

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\mu} = - \frac{\frac{2}{3} - k N/C_v}{(N/C_v) \cdot \partial p'/\varrho \partial T} = - \frac{2}{3} \frac{C'_v}{N \cdot \partial p'/\varrho \partial T} = - \frac{2}{n} \quad (22)$$

bestimmt werden.

Dieses einfache Resultat kann direkt verstanden werden. Das System besitzt die beiden in (2.32) bereits diskutierten dimensionslosen Parameter. Sieht man von der hier uninteressanten Normierung ab, so kann die Form der klassischen Verteilungsfunktion nur von dem zu  $T \mathcal{U}^{n/3}$  proportionalen „klassischen“ Parameter abhängen, der die PLANCKSche Konstante nicht enthält. Die Impulse können in Einheiten  $(m k T)^{1/2}$  gemessen werden, die Längen in Einheiten  $r_0 = \varrho^{-1/3}$ . Die Verteilung hat also die Gestalt

$$f(p, x) \sim \varphi \left( \frac{p}{\sqrt{T}}, \frac{x}{r_0}, T \mathcal{U}^{n/3} \right). \quad (23)$$

Die varierten Funktionen  $f_{\lambda, \mu}$  wurden aus den Gleichgewichtsverteilungen zu anderen Volumina und Entropien konstruiert. Der Entropieänderung entspricht in (23) eine Temperaturänderung  $T \rightarrow \nu T$ . Soll nun die varierte Verteilung

$$f_{\lambda, \mu}(p, x) \sim \varphi \left( \frac{\mu p}{\sqrt{\nu T}}, \frac{\lambda x}{\lambda r_0}, \nu \lambda^n T \mathcal{U}^{n/3} \right) \quad (24)$$

mit der exakten Verteilung (23) übereinstimmen, so muß offenbar

$$\frac{\mu}{\sqrt{\nu}} = 1 \text{ und } \nu \lambda^n = 1, \text{ also } \mu \lambda^{n/2} = 1 \quad (25)$$

gelten. Daraus folgt aber sofort das Resultat (22).

Am Schluß von Abschnitt 2 wurde ohne explizite Rechnung die Entartung der Ungleichung (2.23) für ein zu  $r^{-2}$  proportionales Wechselwirkungspotential begründet. Tatsächlich folgt aus (18) für  $n=2$  das Verschwinden von (13). Damit ist die behauptete Entartung wenigstens für den klassischen Grenzfall bestätigt.

Herrn Prof. Dr. W. MACKE danke ich sehr herzlich für sein förderndes Interesse und die großzügigen Arbeitsmöglichkeiten, die er mir am Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Dresden gewährt hat.