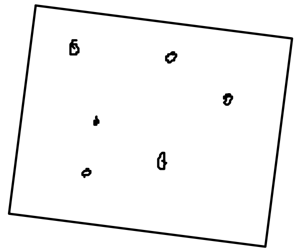
wdh. Virialentwicklung

$b n \ll 1$ heißt



kaum ausgeschlossenes Volumen

Thermodyn. Störungstheorie

(kanonische Gesamtheit)

$H = H_0 + gV$

Ziel:

$W = W_0 + g W_1 + g^2 W_2 + \dots$

$Z = Z_0 + g Z_1 + g^2 Z_2 + \dots$

$F = F_0 + g F_1 + g^2 F_2$

Dichtematrix (Zustandsoperator) $W = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$

$Z = \mathrm{Tr}(e^{-\beta H})$

(nicht nur diagonal)

$\left(W_n = W_{nn} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \right)$

$F = -k_B T \ln Z$

0) $g = 0$

$W_0 = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0}$ $\qquad Z_0 = \mathrm{Tr}(e^{-\beta H_0})$, $F_0 = -k_B T \ln Z_0$

Problem: $[H_0, V] \neq 0$ $\qquad e^{-\beta H} \neq e^{-\beta H_0} e^{-\beta g V}$

$$e^{\beta H_0} e^{-\beta H} = S(\beta) \neq e^{-\beta g V}$$

S kann man entwickeln

umbenennen

$$e^{\tau H_0} e^{-\tau H} = S(\tau)$$

vgl. Zeitentwicklungsoperator e^{-iHt} $\Rightarrow$ $\boxed{\tau = it}$

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = H_0 e^{\tau H_0} e^{-\tau H} - e^{\tau H_0} H e^{-\tau H}$$

$\left(e^{\tau A} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} \tau^n \right)$

$\left(\frac{\partial}{\partial A} e^{\tau A} = A e^{\tau A} \right)$

$$= e^{\tau H_0} H_0 e^{-\tau H} - e^{\tau H_0} H e^{-\tau H}$$

$$= e^{\tau H_0} (H_0 - H) e^{-\tau H} = -e^{\tau H_0} gV e^{-\tau H}$$

$\left(1 = e^{-\tau H_0} e^{\tau H_0} \right)$

$$= -g\, e^{\tau H_0} V e^{-\tau H_0} \underbrace{e^{\tau H_0} e^{-\tau H}}_{S}$$

$$= -g\, \tilde{V} S$$

$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \tau} S \sim g$

klein

$$\boxed{\tilde{V} = e^{\tau H_0} V e^{-\tau H_0}}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = -g \tilde{V} S \qquad \text{DGL für } S$$

$$S(\tau = 0) = 1$$

≙ alle Zustände gleich wahrscheinlich besetzt

$T = \infty$

$$S(\tau) = \int_0^\tau d\tau' \left(-g \tilde{V}(\tau') S(\tau')\right) + 1$$

$$S = S_0 + g S_1 + g^2 S_2 + \dots$$

0) $S_0(\tau) = 1$ (Ableitung klein, also S fast konstant)

1) $S_1(\tau) = 1 - g \int_0^\tau d\tau_1 \tilde{V}(\tau_1) S_0(\tau_1) = -g \int_0^\tau d\tau_1 \tilde{V}(\tau_1)$

2) $S_2(\tau) = (-g)^2 \int_0^\tau d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \tilde{V}(\tau_1) \tilde{V}(\tau_2)$

n)

$$S = 1 - g \int_0^\tau d\tau_1 \tilde{V}(\tau_1) + (-g)^2 \int_0^\tau d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \tilde{V}(\tau_1) \tilde{V}(\tau_2)$$

$$+ \dots + (-g)^n \int_0^\tau d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_0^{\tau_{n-1}} d\tau_n \tilde{V}(\tau_1) \dots \tilde{V}(\tau_n)$$

$$[\tilde{V}(\tau_1), \tilde{V}(\tau_2)] \neq 0 \quad \text{daher} \quad \tau_n < \tau_{n-1} < \dots < \tau_2 < \tau_1$$

führe Zeitordnungsoperator T ein

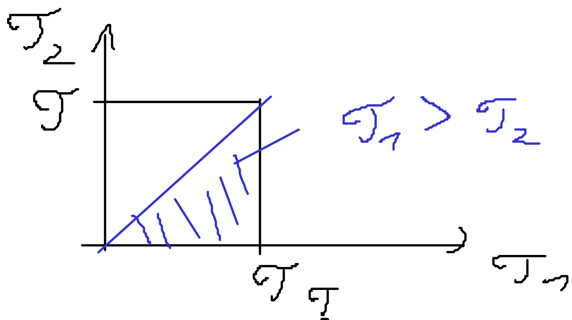
$$T(\tilde V(\tau_1)\,\tilde V(\tau_2)) = \begin{cases} \tilde V(\tau_1)\,\tilde V(\tau_2) & \tau_1 > \tau_2 \\ \tilde V(\tau_2)\,\tilde V(\tau_1) & \tau_1 < \tau_2 \end{cases}$$

$\Rightarrow$ schöne Darstellung der Reihe

Zeitgeordneter Exponent

schreibe $\int_0^\tau d\tau_1 \dots d\tau_n$

integriert das ganze Quadrat, aber nur $\tau_1 > \tau_2$ ist gemeint



$$\Rightarrow S = 1 - g\int_0^\tau d\tau_1\, \tilde V(\tau_1) + \frac{(-g)^2}{2!}\int_0^\tau d\tau_1\, d\tau_2\, T(\tilde V(\tau_1)\,\tilde V(\tau_2))$$

$$+ \frac{(-g)^n}{n!}\int_0^\tau d\tau_1 \dots d\tau_n \quad \dots$$

$$= T\exp\left(-g\int_0^\tau d\tau_1\, \tilde V(\tau_1)\right)$$

hilft nicht bei der Rechnung, nur dass es toll aussieht

Zurück zum eigentlichen Ziel

$$e^{-\tau H} = e^{-\tau H_0}\, S \qquad \tau = \beta$$

0) $Z = \mathrm{Tr}(e^{-\tau H}) \Rightarrow Z_0 = \mathrm{Tr}(e^{-\tau H_0})$

1) $Z = Z_0 + g Z_1 = \mathrm{Tr}(e^{-\tau H_0}) + \mathrm{Tr}(e^{-\tau H_0}(-g)\int_0^\tau d\tau_1 \tilde{V}(\tau_1))$

$$Z_1 = -\mathrm{Tr}\left(e^{-\tau H_0}\int_0^\tau d\tau_1 \underbrace{e^{\tau_1 H_0} V e^{-\tau_1 H_0}}\right)$$

$\tilde{V}$ ist V im Wechselwirkungsbild

$$= -\int_0^\tau d\tau_1 \, \mathrm{Tr}\left[e^{(\tau_1 - \tau) H_0} V e^{-\tau_1 H_0}\right]$$

mit β

$$Z_1(\beta) = -\int_0^\beta d\tau_1 \, \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} e^{\tau_1 H_0} V e^{-\tau_1 H_0}\right]$$

$\mathrm{Tr}(ABC) = \mathrm{Tr}(CAB)$

$$= -\int_0^\beta d\tau_1 \, \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} V\right] = -\beta \, \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} V\right]$$

$$\langle V \rangle_0 = -\frac{1}{Z_0} \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H_0} V\right]$$

$$\Longrightarrow \quad Z_1 = -\beta Z_0 \langle V \rangle_0$$