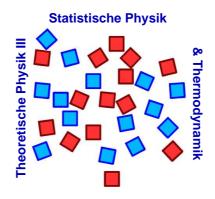
Theoretische Physik III Statistische Physik und Thermodynamik

Prof. Dr. Michael Thorwart I. Institut für Theoretische Physik Universität Hamburg



Vorlesungsskript

Wintersemester 2014/15

http://wwwnano.physnet.uni-hamburg.de

Literaturverzeichnis

- F. Schwabl, Statistische Mechanik, 3. Auflage (Springer, 2006)
- D. Chandler, Introduction to Modern Statistical Mechanics (Oxford UP, 1987)
- S.-K. Ma, Statistical Mechanics, 3. Auflage (World Scientific, 2004)
- H. B. Callen, Thermodynamics and an introduction to thermostatics, 2. Auflage (Wiley, 1985)
- F. Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics (McGraw-Hill, 1965)
- L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik V, Statistische Physik Teil I (Akademie Verlag, 1987)
- R. Kubo, Statistical Mechanics (North-Holland, 1965)
- R.P. Feynman, Statistical Mechanics A set of lectures, 13. Auflage (Addison-Wesley, 1990)
- J. Schnakenberg, Thermodynamik und Statistische Physik, 2. Auflage (Wiley-VCH, 2002)
- A. Amann, U. Müller-Herold, Offene Quantensysteme Die Primas Lectures (Springer, 2011)

Dieses Skript beinhaltet lediglich das Tafelbild und ist daher in Form von nichtausformuliertem Text und Stichwörtern gehalten. Es dient lediglich der groben Orientierung und als Motivation zum Studium der Lehrbuchliteratur.

Inhaltsverzeichnis

1	\mathbf{Ein}	leitung	$oldsymbol{\mathrm{g}} \ \& \ \mathbf{Mathematische} \ \mathbf{Hilfsmittel}$	1	
	1.1	Ansat	z & Ziel der Statistischen Mechanik]	
	1.2	Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung			
		1.2.1	Zentraler Grenzwertsatz	Ę	
2	Stat	tistisch	ne Mechanik	7	
	2.1	Klassi	scher Phasenraum, Verteilungsfunktion	7	
	2.2	Quantenstatistik			
		2.2.1			
		2.2.2	Dichtematrix: Gemischter Zustand		
		2.2.3	von Neumann-Gleichung	11	
	2.3	Mikro	kanonisches Ensemble		
		2.3.1	Mikrokanonische Verteilungsfunktion klassisch		
		2.3.2	Quantenmechanische Verteilungsfunktion		
	2.4		pie		
	2.5		ive Variablen Temperatur & Druck		
		2.5.1	Temperatur		
		2.5.2	Druck		
		2.5.3	Chemisches Potential	21	
	2.6	Beispi	el: Das klassische ideale Gas	21	
	2.7				
		2.7.1	Herleitung der kanonischen Verteilungsfunktion	22	
		2.7.2	Beispiele: Maxwell-Verteilung & barometrische Höhenformel .		
		2.7.3	Klassischer Virialsatz & Gleichverteilungssatz		
		2.7.4	Thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble	27	
		2.7.5	Beispiel: Quantenmechanisches Zweizustandssystem		
		2.7.6	Additivität der Entropie	29	
		2.7.7	Statistische Bedeutung von Wärme		
	2.8	Inforn	nation & Entropie		
		2.8.1	Quantitativer Begriff der Information	30	
		2.8.2	Prinzip von Jaynes: Prinzip des maximalen Nichtwissens	31	
		2.8.3	Mikrokanonisches Ensemble	32	
		2.8.4	Kanonisches Ensemble	32	
		2.8.5	Beispiel: Ideales Gas	33	
	2.9	Das g	roßkanonische Ensemble	33	
		2.9.1	Thermodynamisches Potential	35	
		2.9.2	Beispiel: Klassisches ideales Gas		
	2 10	Zusan	nmenfassung: Die Ensembles der Statistischen Mechanik	36	

3	The	rmody	namik	37	
	3.1	Einleit	ung	37	
	3.2	Therm	odynamische Potentiale	38	
		3.2.1	Entropische oder Gibbs'sche Fundamentalbeziehung	38	
		3.2.2	Innere Energie	39	
		3.2.3	Freie Energie	40	
		3.2.4	Enthalpie	41	
		3.2.5	Freie Enthalpie (Gibbs-Potential)	42	
		3.2.6	Großkanonisches Potential	42	
		3.2.7	Legendre-Transformationen		
	3.3	Homog	gene Systeme: Die Gibbs-Duhem-Relation		
				tibilitäten	
		3.4.1	Variablen T, P :		
		3.4.2	Variablen T, V		
		3.4.3	Variablen P, S	46	
	3.5	Maxwe	ell-Relationen		
		3.5.1	Integrabilitätsbedingungen		
		3.5.2	Jacobi-Determinante		
		3.5.3	Maxwell-Relationen		
	3.6	Stabilit	tätskriterien		
	3.7		odynamische Prozesse		
		3.7.1	Grundbegriffe		
		3.7.2	Gay-Lussac Versuch (1807)		
		3.7.3	Reversible Prozesse		
	3.8		sätze der Thermodynamik		
	9. 0	3.8.1	Nullter Hauptsatz		
		3.8.2	Erster Hauptsatz		
		3.8.3	Zweiter Hauptsatz		
		3.8.4	Dritter Hauptsatz (Nernstsches Theorem)		
	3.9		veite Hauptsatz in allgemeiner Form		
	0.0		Irreversible Prozesse		
		3.9.2	Quasistatischer Temperaturausgleich	59	
		3.9.3	Joule-Thomson-Prozess	60	
		3.9.4	Mischentropie	61	
	3.10		odynamische Ungleichungen & Stabilität von Materie	62	
	0.10		Extremalprinzipien	62	
			Stabilitätsbedingungen	64	
	3 11		rozesse	65	
	5.11	Kreispi	10Ze55e	0.0	
4	Pha		ergänge Teil I	71	
	4.1	Ehrenf	est-Definition & Symmetriebrechung	71	
	4.2	Phasen	nübergänge in einkomponentigen Systemen	72	
		4.2.1	Phasendiagramme	72	
		4.2.2	Reales Gas: Van der Waals-Gleichung	74	
	4.3	Clausiu	us-Clapeyron-Gleichung	79	

			Inhaltsverzeichnis	V				
	4.4	Mehrkomponentige Systeme		80				
		4.4.1 Gibbs'sche Phasenregel						
		4.4.2 Binäre Mischungen						
		4.4.3 Chemische Reaktionen						
5	Idea	ale Quantengase		85				
	5.1	Großkanonisches Ensemble		85				
		5.1.1 Mittlere Teilchenzahl		88				
	5.2	Klassischer Grenzfall		89				
	5.3	Fermi-Gas		91				
		5.3.1 Physikalische Beispiele		91				
		5.3.2 Grundzustand bei $T=0$: Der Fermi-See	2	92				
		5.3.3 Endliche Temperaturen $T > 0$		93				
	5.4	Ideales Bose-Gas		94				
		5.4.1 Bose-Einstein-Kondensation		95				
		5.4.2 Photonengas		97				
		5.4.3 Phononen		101				
6	Ma	gnetismus		105				
Ū	6.1	Statistische und thermodynamische Grundlager						
	6.2	Diamagnetismus						
	6.3	Paramagnetismus						
	6.4	Ferromagnetismus						
		6.4.1 Austauschwechselwirkung: Heisenberg-						
		6.4.2 Molekularfeldnäherung für das Ising-Mo	_					
		6.4.3 Transfermatrix-Methode						
7	Pha	asenübergänge Teil II		117				
	7.1	Universalität						
		Landau-Theorie der Phasenübergänge						
		7.2.1 Lösungen für verschwindendes Feld $y =$						
		7.2.2 Lösungen für endliches Feld $y \neq 0$						
	7.3	Renormierungsgruppentheorie (RG)						
		7.3.1 RG-Transformationen für die Ising-Kett						
		7.3.2 RG-Transformationen für das Ising-Mod						
		7.3.3 Skalengesetze						
8	A 115	sblick: Systeme fern vom Gleichgewicht		131				
_	8.1	Langevin-Gleichung und Brownsche Bewegung						
	8.2	Fokker-Planck-Gleichung						
	8.3	Boltzmann-Gleichung						

f 1 Einleitung & Mathematische Hilfsmittel

1.1 Ansatz & Ziel der Statistischen Mechanik

Statistische Mechanik behandelt Vielteilchensysteme ausgehend von mikroskopischen Naturgesetzen. Sie bildet die mikroskopische Basis der Thermodynamik. Beispiele von Systemen sind Gase, Füssigkeiten, Festkörper, flüssige Kristalle, biologische Systeme, Sternmaterie, das Strahlungsfeld (Photonenstatistik). Typische Teilchenzahlen sind $10^{19} - 10^{23}$ pro cm³. Sie ist ein aktives Gebiet der Theoretischen Physik. Grundsätzlich sind die mikroskopischen Grundgleichungen (Newton, Schrödinger,...) bekannt, aber deren explizite Lösung ist entweder unmöglich oder uninterssant.

Interessant dabei sind

- Gleichgewichtseigenschaften (spezifische Wärme, thermische Ausdehnung, Elastizitätsmodul, Suszeptibilitäten)
- Transporteigenschaften fern vom Gleichgewicht (Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit)

Die Vorlesung beschränkt sich hpts. auf Gleichgewichtsstatistik.

Thermodynamik liefert im Gegensatz dazu allgemeine Beziehungen zwischen makroskopischen Parametern des Systems (Druck, Temperatur, ...). Sie wurde in genialer Weise vor der Statistischen Mechanik axiomatisch und phänomenologisch entwickelt (Zeitalter der Dampfmaschinen).

Zusammenfassung der zentralen Hauptsätze der Thermodynamik (empirisch gefunden):

• Erster Hauptsatz (Robert Mayer, 1842): Energieinhalt eines Körpers setzt sich zusammen aus der an ihm geleisteten Arbeit und der ihm zugeführten Wärmemenge:

$$dE = \delta Q + \delta A$$

Joulesche Reibungsversuche 1843 - 1849: Wärme ist eine Form von Energie bzw. Energie kann in Form von Wärme übertrage werden.

• Zweiter Hauptsatz (Clausius und Lord Kelvin, 1850) Der Zustand eines thermodynamischen Systems kann durch unterschiedliche Aufteilung der Energiezufuhr in Wärme- und Arbeitsanteil erreicht werden.

Wärme ist keine Zustandsgröße (physikalische Größe, die durch den Zustand

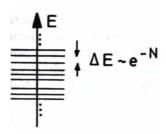


Abb. 1.1: Abstand der Energieniveaus für große Teilchenzahl N.

des Systems bestimmt ist), aber es gibt eine Zustandsgröße, die Entropie S, die für reversible Veränderungen mit der Wärmezufuhr durch

$$\delta Q = TdS$$

zusammenhängt. Irreversible Prozesse: $\delta Q < TdS$

Auch: Es gibt kein perpetuum mobile 2. Art (periodisch arbeitende Maschine, die nur ein Wärmereservoir abkühlt und dabei Arbeit leistet).

• Erster Hauptsatz regelt Bilanz ("Buchhalter"), der zweite Hauptsatz die Richtung der möglichen Prozesse ("Direktor").

Mikroskopische (atomistische) Begründung der Thermodynamik

Kinetische Theorie verdünnter Gase:

- J.C. Maxwell (1831 1879): aus der Geschwindigkeitsverteilung der Atome folgt die Zustandsgleichung des idealen Gases
- L. Boltzmann: (i) 1874 Transportgleichung, daraus folgt H-Theorem: Entropie wächst an beim Streben ins Gleichgewicht
- (ii) Entropie S ist mit der Zahl der dem System zugänglichen Mikrozustände $\Omega(E,V,N)$ gemäß

$$S = k_B \ln \Omega$$

verbunden ($k_B = \text{Boltzmann-Konstante}$).

(iii) Ergodenhypothese: Beschreibung makroskopischer Systeme durch statistische Ensembles.

Typisches Problem:

- ullet Zahl der Zustände wächst mit der Teilchenzahl N.
- Abstand der Energieniveaus: $\Delta E \sim e^{-N}$. Sie liegen so dicht, dass schon die kleinste Störung von außen das System in einen anderen Zustand überführt, der faktisch aber die gleiche Energie besitzt.
- 3N Koordinaten der klassischen Physik oder Wellenfunktion der Quantenmechanik: Lösung der Newtonschen Gleichung oder der Schrödinger-Gleichung unmöglich.

- Anfangswerte unbekannt
- detaillierte mikroskopische Zeitentwicklung ist irrelevant für makroskopische Eigenschaften

Wichtige Grundbegriffe:

• Mikrozustand:

Zustand des Systems, bei dem Wellenfunktion des Systems bekannt ist (QM) bzw. Phasenraumkoordinaten des Systems bekannt sind (klassisch).

• Makrozustand:

Wird durch wenige makroskopische Variablen (Energie, Volumen, Temperatur, etc.) bestimmt. Makrozustand wird statistisch beschrieben und durch Angabe der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten zugehöriger Mikrozustände charakterisiert. Gesamtheit der mit dieser Wahrscheinlichkeit gewichteten Mikrozustände bildet die statistische Gesamtheit oder das Ensemble.

• Thermodynamisches Gleichgewicht:

Präzise Definition schwierig! Im Gleichgewicht ist System durch wenige scharf bestimmte makroskopische Zustandsvariablen komplett beschrieben (E,V,N). Dennoch nicht zeitunabhängig, denn Besetzungszahlen der erlaubten Mikrozustände fluktuieren um die zeitunabhängigen Mittelwerte. (Achtung: Metastabiles Gleichgewicht hat nur wenige Mikrozustände, lange Zeitskalen, Abhängigkeiten von Vorgeschichte, z.B. Glaszustand.) Die Beschreibung durch Zustandsvariablen ist dann zeitunabhängig.

1.2 Elemente der Wahrscheinlichkeitsrechnung

Begriff der Wahrscheinlichkeit

Eine **Zufallsvariable** X ist eine zufällige Größe, die bestimmte Werte x_i mit einer Wahrscheinlichkeit p_i annehmen kann. Beispiel: Würfel hat $x_1 = 1, x_2 = 2, ..., x_6 = 6$, und Wahrscheinlichkeiten $p_1 = \cdots = p_6 = 1/6$. Dann wird bei häufigem Würfeln (N Versuche) der Wert x_i gerade N_i mal auftreten und

$$p_i = \lim_{N \to \infty} \frac{N_i}{N}$$

Die Wahrscheinlichkeiten p_i müssen immer reell, $0 \le p_i \le 1$, sein, und die Normierungsbedingung $\sum_i p_i = 1$ erfüllen.

Falls Ereignisraum kontinuierlich: p(x)dx ist die Wahrscheinlichkeit, ein Ereignis aus dem Intervall [x, x + dx] zu finden, und $\int dx p(x) = 1$. Wir nennen p(x) dann **Wahrscheinlichkeitsdichte** oder **-verteilung**. Zusammenhang zur diskreten Wahrscheinlichkeit durch

$$p(x) = \sum_{i} p_i \delta(x - x_i)$$

Wahrscheinlichkeit $p_{i \text{ oder } j}$, entweder x_i oder x_j zu finden (falls x_i und x_j sich ausschließen):

$$p_{i \text{ oder } j} = p_i + p_j$$

Ebenso Wahrscheinlichkeit $p_{i \text{ und } j}$, gleichzeitig x_i und x_j zu finden (falls sich x_i , x_j ausschließen):

$$p_{i \text{ und } j} = p_i p_j$$

Erwartungswert: Benutze Kontinuumsnotation, diskreter Ereignisraum folgt analog: Erwartungswert (oder Mittelwert) ist

$$\langle X \rangle = \int dx \, p(x) x$$

Für F(X) Funktion der Zufallsvariablen X (Zufallsfunktion):

$$\langle F(X) \rangle = \int dx \, p(x) F(x)$$

Das n-te Moment der Wahrscheinlichkeitsverteilung: $\mu_n = \langle X^n \rangle$

Schwankungsquadrat (mittlere quadratische Abweichung, Varianz): Maß für die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$(\Delta X)^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \ge 0$$

Beispiel: Würfel: Mittelwert $\langle X \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i i = 7/2$, Varianz $\langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i i^2 = 91/6$. Also $(\Delta X)^2 = 35/12$, Schwankung dann $\Delta X = \sqrt{(\Delta X)^2} \approx 1.7$.

Charakteristische Funktion $\chi(q)$: Definiert als

$$\chi(q) = \langle e^{-iqX} \rangle = \int dx \, p(x) e^{-iqx}$$

Ableitungen nach q erzeugen die Momente: $\chi(q) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} \langle X^n \rangle$

Kumulantenentwicklung: Logarithmus der charakteristischen Funktion:

$$\ln \chi(q) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} C_n$$

mit Kumulanten C_n n—ter Ordnung:

$$C_1 = \langle X \rangle, \quad C_2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = (\Delta X)^2$$

 $C_3 = \langle X^3 \rangle - 3\langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2\langle X \rangle^3, \text{ etc.}$

Mehrdimensionale Systeme: Zufallsvariable ist Zufallsvektor $\vec{X} = (X_1, \dots, X_N)$ mit Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(X_1, \dots, X_N)$. Mittelwert analog:

$$\langle F(\vec{X}) \rangle = \int dx_1 \dots dx_N \, p(\vec{x}) F(\vec{x})$$

Hier ist F selbst wieder eine Zufallsvariable mit möglichen Realisierungen f mit der Verteilung

$$p_F(f) = \langle \delta(f - F(\vec{X})) \rangle_{p(\vec{x})}$$

Korrelationen K_{ij} : Maß für den Grad der Korrelationen verschiedener Fluktuationen

$$K_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle$$

Spezialfall: $p(\vec{x}) = \prod_i p_i(x) \Rightarrow$ alle x_i sind unkorreliert für $i \neq j$: $K_{ij} = 0$.

Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Untermenge: durch Integration über redundante Variablen: $P(x_1, \ldots, x_{N-1}) = \int dx_N P(\vec{x})$.

Bedingte Wahrscheinlichkeit $P(x_1, \ldots, x_k | x_{k+1}, \ldots, x_N)$: Wahrscheinlichkeit von x_1, \ldots, x_k , wenn mit Sicherheit die Realisierungen x_{k+1}, \ldots, x_N für die anderen N-k Zufallsvariablen X_{k+1}, \ldots, X_N vorliegen:

$$P(x_1, \dots, x_k | x_{k+1}, \dots, x_N) = \frac{P(\vec{x})}{P(x_{k+1}, \dots, x_N)}$$

1.2.1 Zentraler Grenzwertsatz

Gegeben seien Zufallsvariablen X_1, X_2, \dots, X_N mit gleichen aber unabhängigen Verteilungen $P(X_1), \dots, P(X_N)$.

Gesucht ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Summe $Y = \sum_{i=1}^{N} X_i$ im Grenzfall $N \to \infty$.

Betrachte dazu die Zufallsvariable

$$Z = \sum_{i=1}^{N} (X_i - \langle X \rangle) / \sqrt{N} = (Y - N \langle X \rangle) / \sqrt{N}$$

mit Ereigniswerten z und $\langle X \rangle \equiv \langle X_1 \rangle = \cdots = \langle X_N \rangle$. Deren Wahrscheinlichkeitsverteilung ist

$$p(z) = \left\langle \delta(z - \sum_{i} [X_i - \langle X \rangle] / \sqrt{N}) \right\rangle$$

$$= \int dx_1 \dots dx_N p(x_1) \dots p(x_N) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} e^{iqz} \prod_{i} e^{-iq(x_i - \langle X \rangle) / \sqrt{N}}$$

$$= \int \frac{dq}{2\pi} e^{iqz + iq\sqrt{N} \langle X \rangle} \left(\chi(q/\sqrt{N}) \right)^N$$

mit der charakteristischen Funktion $\chi(q)$ zu $p_i(x)$. Die Kumulantenentwicklung ist dann

$$\ln\left(\chi(q/\sqrt{N})\right)^{N} = N\ln\chi(q/\sqrt{N}) = N\left(\frac{-iq\langle X\rangle}{\sqrt{N}} - \frac{q^{2}}{2N}(\Delta x)^{2} + \dots + \frac{q^{3}}{N^{3/2}} + \dots\right)$$
$$= N\left(\frac{-iq\langle X\rangle}{\sqrt{N}} - \frac{q^{2}}{2N}(\Delta x)^{2}\right),$$

da die höheren Terme $\to 0$ für $N \to \infty$. Damit folgt

$$p(z) = \int \frac{dq}{2\pi} e^{iqz - q^2(\Delta x)^2/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} e^{-\frac{z^2}{2(\Delta x)^2}}$$

Mit p(y)dy = p(z)dz folgt schließlich die gesuchte Verteilung von Y als

$$p(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2 N}} e^{-\frac{(y-\langle Y \rangle)^2}{2N(\Delta x)^2}},$$

also die Normal- oder Gaussverteilung. Diese Aussage gilt immer, ohne dass $p(x_i)$ im Detail festgelegt war!

Mittelwert $\langle Y \rangle = N \langle X \rangle$, Varianz $\Delta y = \sqrt{N} \Delta x$, relative Schwankung $\Delta y / \langle Y \rangle \sim 1/\sqrt{N} \Rightarrow$ Verteilung wird für $N \to \infty$ sehr scharf!

Also: Zentraler Grenzwertsatz:

Setzt sich eine Zufallsvariable Y aus sehr vielen (N) unabhängig verteilten Zufallszahlen zusammen (und existieren die ersten beiden Kumulanten), so ist Y normalverteilt. Für große N ist diese Verteilung sehr scharf, wobei Verhältnis Breite durch Mittelwert, also $\Delta y/\langle Y \rangle \sim 1/\sqrt{N}$.

Statistische Mechanik

Obwohl die korrekte atomistische Theorie die Quantentheorie ist und die klassische statistische Mechanik aus der Quantenstatistik abgeleitet werden kann, beginnen wir hier aus Gründen der Anschaulichkeit mit der klassischen Mechanik.

2.1 Klassischer Phasenraum, Verteilungsfunktion

- N—Teilchen-System ist im Phasenraum Γ durch Angabe aller generalisierten Koordinaten (q_1, \ldots, q_{3N}) und Impulse (p_1, \ldots, p_{3N}) beschrieben. Ein mikroskopischer Zustand entspricht einem Punkt (Vektor) in $\vec{x} \in \Gamma$ (6N-dimensionaler Raum).
- Bewegung des Systems entspricht einer Phasenraumtrajektorie $\vec{x}(t)$. Bei bekannten Anfangsbedingungen $\vec{x}(0)$ durch Lösung der Hamilton-Gleichungen eindeutig bestimmbar.
- Hier N sehr groß, Anfangsbedingungen unbekannt ⇒ statistische Beschreibung.
 Ein Makrozustand, charakterisiert durch die makroskopischen Parameter E, V, N, . . . wird durch sehr viele Mikrozustände gleichermaßen realisiert.
 Man kann nicht einen einzelnen Mikrozustand willkürlich herausgreifen. Stattdessen: Betrachte statistisches Ensemble von Mikrozuständen zum gleichen Makrozustand.
- Häufigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit, mit der ein Mikrozustand $\vec{x} = (q, p) = (q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N})$ zur Zeit t auftritt, ist durch **Verteilungsfunktion** $\rho(\vec{x}, t)$ charakterisiert. Statistisches Ensemble von Mikrozuständen charakterisiert den Makrozustand.
- Wechselwirkungen mit Umgebung (die nicht in der Beschreibung explizit enthalten ist) bewirken rasche Übergänge zwischen Mikrozuständen. Wird der Zustand des Systems in einem Messvorgang in endlicher Zeit bestimmt, durchläuft das System viele Mikrozustände. Diese während eines kurzen Zeitintervalls durchlaufenen Zustände werden zur Verteilung $\rho(\vec{x})$ zusammengefasst.
- $\rho(\vec{x})$ beschreibt also nicht nur die statistischen Eigenschaften eines fiktiven Ensembles von sehr vielen Kopien des Systems in den diversen Mikrozuständen, sondern das Einzelsystem.
- Statt die sequentielle stochastische Folge von Mikrozuständen zu betrachten, erlaubt Verteilungsfunktion die simultane Zeitentwicklung des Systems.

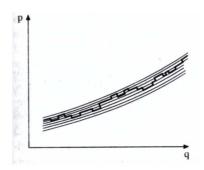


Abb. 2.1: Bewegung im Phasenraum (schematisch)

• $\rho(q, p, t)dqdp$ ist die Wahrscheinlichkeit zur Zeit t, ein System des Ensembles (oder das Einzelsystem im Laufe der Beobachtung) im Volumenelement dqdp in der Umgebung von q, p zu finden.

Liouville-Gleichung

Welche Bewegungsgleichung erfüllt nun ρ ?

Ausgangspunkt ist die Anfangsverteilung $W(q_0, p_0)$ zur Zeit t = 0. Trajektorie $q(t, q_0, p_0), p(t, q_0, p_0)$ ergibt sich als Lösung der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen.

Wahrscheinlichkeitsdichte für eine einzelne Trajektorie ist

$$\delta(q - q(t, q_0, p_0))\delta(p - p(t, q_0, p_0)).$$

Die Anfangswerte sind i.a. nicht scharf vorgegeben, sondern liegen als Verteilung $W(q_0, p_0)$ vor.

Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum zur Zeit t:

$$\rho(q, p, t) = \int dq_0 \int dp_0 W(q_0, p_0) \delta(q - q(t, q_0, p_0)) \delta(p - p(t, q_0, p_0))$$

Hamilton-Gleichungen: $\dot{q}_i = \partial_{p_i} H$ und $\dot{p}_i = -\partial_{q_i} H$ Geschwindigkeit im Phasenraum $\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p}) = (\partial_p H, -\partial_q H)$ erfüllt die Gleichung

$$\operatorname{div} \vec{v} = \sum_{i} \left(\frac{\partial \dot{q}_{i}}{\partial q_{i}} + \frac{\partial \dot{p}_{i}}{\partial p_{i}} \right) = \sum_{i} \left(\frac{\partial^{2} H}{\partial q_{i} \partial p_{i}} - \frac{\partial^{2} H}{\partial p_{i} \partial q_{i}} \right) = 0$$

Wir bilden nun die Zeitableitung und addieren $0 = \rho \sum_{i} \left(\frac{\partial \dot{q}_{i}}{\partial q_{i}} + \frac{\partial \dot{p}_{i}}{\partial p_{i}} \right)$ hinzu:

$$\begin{split} \frac{\partial \rho(q,p,t)}{\partial t} &= -\sum_{i} \int dq_{0} \int dp_{0} W(q_{0},p_{0}) \left[\dot{q}_{i}(t,q_{0},p_{0}) \frac{\partial}{\partial q_{i}} + \dot{p}_{i}(t,q_{0},p_{0}) \frac{\partial}{\partial p_{i}} \right] \\ &\times \delta(q - q(t,q_{0},p_{0})) \delta(p - p(t,q_{0},p_{0})) \\ &= -\sum_{i} \int dq_{0} \int dp_{0} W(q_{0},p_{0}) \left[\dot{q}_{i}(t,q_{0},p_{0}) \frac{\partial}{\partial q_{i}} + \frac{\partial \dot{q}_{i}}{\partial q_{i}} + \dot{p}_{i}(t,q_{0},p_{0}) \frac{\partial}{\partial p_{i}} + \frac{\partial \dot{p}_{i}}{\partial p_{i}} \right] \\ &\times \delta(q - q(t,q_{0},p_{0})) \delta(p - p(t,q_{0},p_{0})) \\ &= -\sum_{i} \left(\frac{\partial}{\partial q_{i}} \rho \, \dot{q}_{i} + \frac{\partial}{\partial p_{i}} \rho \, \dot{p}_{i} \right) \\ &= -\sum_{i} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_{i}} \dot{q}_{i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_{i}} \dot{p}_{i} \right] \\ &= +\sum_{i} \left[-\frac{\partial \rho}{\partial q_{i}} \frac{\partial H}{\partial p_{i}} + \frac{\partial \rho}{\partial p_{i}} \frac{\partial H}{\partial q_{i}} \right] \\ &= -\{H,\rho\} \end{split}$$

mit der Poisson-Klammer $\{u,v\} = \sum_i \left[\frac{\partial u}{\partial p_i} \frac{\partial v}{\partial q_i} - \frac{\partial u}{\partial q_i} \frac{\partial v}{\partial p_i}\right]$. Es ergibt sich also die Liouville-Gleichung

$$\frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} = -\{H, \rho\}$$

Bemerkung: Da $\{H, \rho\} = \sum_{i=1}^{3N} \left[-\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right] = \operatorname{div}(\rho \vec{v})$, ergibt sich die Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t \rho + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0$$
,

das heißt, die Bewegung des Systems entspricht der Strömung einer inkompressiblen "Phasenraumflüssigkeit". Dabei gilt das **Liouville-Theorem**: Das Volumen der Phasenraumverteilung ist zeitlich konstant.

2.2 Quantenstatistik

2.2.1 Dichtematrix: Reiner Zustand

Quantenmechanisches (Vielteilchen-)System befinde sich in wohldefiniertem Zustand $|\psi\rangle$. Die Observable A hat in diesem Zustand den Mittelwert

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle. \tag{2.1}$$

Dies kann auch geschrieben werden als

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$$

mit der Dichtematrix

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \rho^{\dagger} = \rho^2$$

und Spur

$$\operatorname{Tr} A = \sum_{n} \langle n|A|n\rangle$$

für ein vollständiges Orthonormalsystem VONS $\{|n\rangle\}$. Da

$$\operatorname{Tr} A = \sum_{n} \langle n|A|n \rangle = \sum_{n,m} \langle n|m \rangle \langle m|A|n \rangle = \sum_{n,m} \langle m|A|n \rangle \langle n|m \rangle = \sum_{m} \langle m|A|m \rangle ,$$

ist die Spur unabhängig von der Basis. Dabei ist

$$\operatorname{Tr} \rho = \sum_{n} \langle n | \psi \rangle \langle \psi | n \rangle = \sum_{n} |\langle \psi | n \rangle|^2 = 1$$

Normierungsbedingung an Dichtematrix. Reiner Zustand: Alle Systeme des Ensembles sind in demselben Zustand $|\psi\rangle$.

2.2.2 Dichtematrix: Gemischter Zustand

In der Quantenmechanik hat bereits ein reiner Zustand statistischen Charakter, da der Ausgang einer Messung nur statistisch vorhersagbar ist (Betragsquadrat der Wellenfunktion!). Zusätzlich kann in einem Ensemble noch eine statistische Verteilung von von unterschiedlichen Zuständen vorliegen, die i.a. nicht miteinander phasenkohärent sind. Es sind also nur (zeitunabhängige) Wahrscheinlichkeiten p_i der einzelnen möglichen Zustände $|\psi_i\rangle$, nicht aber die vollen komplexen Wahrscheinlichkeitsamplituden, bekannt.

Dieses Ensemble nennen wir statistisches Gemisch bzw. gemischte Gesamtheit/Ensemble. Phasenbeziehungen zwischen den $|\psi_i\rangle$ sind zufällig (alle gleich wahrscheinlich). In Statistischer Mechanik sind sowohl statistische als auch quantenmechanische Mittelung durchzuführen.

Wir nehmen an, der Zustand $|\psi_1\rangle$ sei mit der Wahrscheinlichkeit p_1 , der Zustand $|\psi_i\rangle$ mit p_i , etc. realisiert, wobei

$$\sum_{i} p_i = 1, \quad \text{mit} \quad 0 \le p_i \le 1.$$

Beim reinen Zustand ist $p_1 = 1$, es gibt genau einen Zustand, der aus phasenkohärenten Überlagerungen der $|n\rangle$ gebildet ist.

Mittelwert von A ist weiterhin gegeben durch Gl. (2.1) als

$$\langle A \rangle = \sum_{i} p_{i} \langle \psi_{i} | A | \psi_{i} \rangle = \sum_{i,n} p_{i} \langle \psi_{i} | n \rangle \langle n | A | \psi_{i} \rangle = \sum_{n} \langle n | A \left(\sum_{i} p_{i} | \psi_{i} \rangle \langle \psi_{i} | \right) | n \rangle = \text{Tr}(\rho A)$$

wobei

$$\rho = \sum_{i} p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| = \rho^{\dagger}$$

Weiterhin gilt die Normierungsbedingung $Tr \rho = 1$, aber

$$\rho^2 = \sum_{i,j} p_i p_j |\psi_i\rangle\langle\psi_i|\psi_j\rangle\langle\psi_j| \neq \rho$$

Insbesondere ist

$$\operatorname{Tr} \rho^{2} = \sum_{i,j} p_{i} p_{j} \sum_{n} \langle n | \psi_{i} \rangle \langle \psi_{i} | \psi_{j} \rangle \langle \psi_{j} | n \rangle = \sum_{i,j} p_{i} p_{j} |\langle \psi_{i} | \psi_{j} \rangle|^{2}$$

$$\leq \sum_{i} p_{i} \sum_{j} p_{j} = 1 = \operatorname{Tr} \rho.$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur bei einem reinen Zustand, also

$$0 \le \operatorname{Tr} \rho^2 \le \operatorname{Tr} \rho = 1$$

hilft zur Charakterisierung von gemischtem vs. reinen Zustand.

Im allgemeinen ist in der statistischen Physik kein reiner Zustand realisiert, da Störungen durch Umgebung (Wärmebad) ein Zustandsgemisch erzeugen.

2.2.3 von Neumann-Gleichung

Die Bewegungsgleichung des Dichteoperators folgt aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$
 bzw. $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t)| = \langle \psi(t)|H$

Also folgt für den Dichteoperator eines gemischten Zustandes aus Überlagerungen der verschiedenen $|\psi_i\rangle$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = i\hbar \sum_{i} p_{i} (|\dot{\psi}_{i}\rangle\langle\psi_{i}| + |\psi_{i}\rangle\langle\dot{\psi}_{i}|) = \sum_{i} p_{i} (H|\psi_{i}\rangle\langle\psi_{i}| - |\psi_{i}\rangle\langle\psi_{i}|H).$$

Mit Hilfe des Kommutators folgt die Liouville-von Neumann-Gleichung für den quantenmechanischen Dichteoperator:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[H,\rho(t)]$$

Diese Gleichung ist analog zur klassischen Liouville-Gleichung, wobei die Poisson-Klammer dem Kommutator entspricht. Sie beschreibt die Zeitentwicklung im Schrödinger-Bild und gilt auch für explizit zeitabhängige H(t) (N.B. Sie ist nicht zu verwechseln mit der Bewegungsgleichung eines Operators A(t) im Heisenberg-Bild (diese hat ein "+" auf der rechten Seite).

Im Gleichgewichtszustand wird die Dichtematrix stationär:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_S = 0 = [H, \rho_S],$$

d.h., der Gleichgewichtsoperator kommutiert mit $H\Rightarrow$ er kann also nur von den Erhaltungsgrößen des Systems abhängen, also von der Energie, dem Impuls, dem Drehimpuls.

Beachte: Das System ändert auch im Gleichgewicht dauernd seinen Mikrozustand durch Fluktuationen. Die Verteilung der Mikrozustände, und damit ρ , wird aber zeit unabhängig.

Erwartungswert eines zeitabhängigen Operators:

$$\langle A(t) \rangle \equiv \langle A \rangle_t = \text{Tr}(\rho(t)A)$$

ergibt sich aus der Lösung der Liouville-von Neumann-Gleichung. Im Heisenberg-Bild ist $\rho_H(t) = \rho_H(t_0)$ zeitunabhängig, wohingegen die Operatoren $A_H(t)$ zeitabhängig werden.

2.3 Mikrokanonisches Ensemble

2.3.1 Mikrokanonische Verteilungsfunktion klassisch

Betrachte isoliertes System mit konstanter Teilchenzahl und festem Volumen und Energie im Intervall $[E, E + \Delta]$ mit kleinem Δ .

Gesucht ist die stationäre Verteilungsfunktion $\rho(\vec{x})$, also der Makrozustand, der das Gleichgewicht beschreibt. Dieser Makrozustand sollte durch Makro- oder Zustandsvariablen E, V, N, \ldots eindeutig bestimmbar sein. \Rightarrow Drastische Reduktion der Anzahl der betrachteten Variablen!

Klar ist, dass nur jene Phasenraumpunkte innerhalb der Energieschale mit H(q, p) = E und $H(q, p) = E + \Delta$ ein endliches statistisches Gewicht haben können. Dann postulieren wir die (nicht weiter beweisbare)

Fundamentale Hypothese der Statistischen Physik (Boltzmann-Postulat):

Alle dem System zugänglichen Mikrozustände eines **abgeschlossenen** Systems sind im Gleichgewicht gleich wahrscheinlich ("Annahme gleicher Wahrscheinlichkeiten").

Die Annahme ist plausibel, denn: hätten Regionen innerhalb der Energieschale ein ungleiches Gewicht, würde die Verteilung noch von anderen Größen als H abhängen und ρ_S würde dann nicht mit H vertauschen.

Ein so definiertes Ensemble heißt **mikrokanonisches Ensemble** und führt auf das Postulat der **mikrokanonischen Verteilungsfunktion**

$$\rho_{\text{MK}} = \begin{cases} \frac{1}{D(E)\Delta}, & \text{wenn } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Normierungskonstante D(E) hängt voraussetzungsgemäß nur von E und nicht von q und p ab. D(E) heißt **Zustandsdichte**.

Für $\Delta \to 0$ folgt:

$$\rho_{\rm MK} = \frac{1}{D(E)} \delta(E - H(q, p))$$

Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte erfordert

$$\int d\Gamma \rho(\vec{x}) = 1,$$

wobei Phasenraumzelle (Volumenelement im Phasenraum) definiert ist durch

$$d\Gamma = \frac{d^{6N}\vec{x}}{h^{3N}N!}\,,$$

wobei $h = 2\pi\hbar$ die Plancksche Konstante ist. Anzumerken ist, dass der Faktor 1/N! von der Ununterscheidbarkeit der Teilchen in der Quantenmechanik herrührt (Gibbssches Paradoxon). Ohne diesen Faktor würde fälschlicherweise eine endliche Mischentropie von zwei identischen Gasen auftreten: die Summe der Entropien zweier gleichartiger idealer Gase aus N Teilchen, also $2S_N$, wäre kleiner als die Entropie eines derartigen Gases aus 2N Teilchen ("Korrigierte Boltzmann-Zählung"). Der Faktor wird benötigt, damit eine mikroskopische Beschreibung durch die klassische Mechanik überhaupt möglich wird. Eine quantenmechanische Beschreibung führt intrinsisch auf die korrekte Zählung (vgl. später).

Damit folgt für die **Zustandsdichte** ("Phasenoberfläche")

$$D(E) = \int d\Gamma \delta(E - H(\vec{x})).$$

Das Volumen innerhalb der Energieschale E ist definiert durch das **Phasen-**raumvolumen oder die mikrokanonische Zustandssumme

$$\Omega(E) = \int d\Gamma \Theta(E - H(\vec{x})),$$

wobei $\Theta(x)$ die Stufen- oder Heaviside-Funktion bezeichnet. Damit folgt der Zusammenhang

$$D(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} \tag{2.2}$$

Bemerkung (Ausblick): Für große N liegt praktisch das ganze Phasenraumvolumen an der Oberfläche, so dass gilt

$$\Omega(E) = D(E)\Delta + \mathcal{O}(1/N)$$

Beispiel: das klassische ideale Gas

Berechnung von $\Omega(E)$ eines klassichen idealen Gases in einer Box (Wandpotential V_{Wand})

mit Volumen V unter den Annahmen: (i) N nichtwechselwirkende Atome, (ii) Punktmassen, (iii) idealisierte Stöße (notwendig um Gleichgewicht zu erreichen).

Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m} + V_{\text{Wand}}$$

Das Phasenraumvolumen innerhalb der Energieschale ist

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}N!} \int_V d^3q_1 \dots \int_V d^3q_N \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N \Theta\left(E - \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right)$$

Wir arbeiten mit dreidimensionalen Polarkoordinaten \Rightarrow Oberfläche der 3N-dimensionalen Einheitskugel

$$O_{3N} = \frac{2\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2} - 1)!}$$

(vgl. Schwabl). Dies ergibt dann insgesamt:

$$\begin{split} \Omega(E) &= \frac{V^N}{h^{3N}N!} O_{3N} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp \, p^{3N-1} = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \frac{(2mE)^{3N/2}}{3N} \\ &= \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{h^{3N}N!(3N/2)!} \end{split}$$

Im Grenzfall $N \to \infty$ läßt sich diese Formel durch die Verwendung der Stirling-Formel

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

weiter vereinfachen und für das Phasenraumvolumen folgt

$$\Omega(E) \approx \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi emE}{3h^2N}\right)^{3N/2} e^N.$$

Für die Zustandsdichte ergibt sich

$$D(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2-1}}{h^{3N} N! (3N/2-1)!} 2\pi m.$$

und ebenfalls im Grenzfall $N \to \infty$

$$D(E) \simeq \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi emE}{3h^2N}\right)^{3N/2} e^N \frac{1}{E} \frac{3N}{2} \,.$$

Insbesondere sind beide Größen Funktionen des spezifischen Volumens V/N und der spezifischen Energie E/N mit der Potenz N.

Wir bilden noch

$$\ln \Omega(E) = \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{E}{N}\right) + N \ln \left(\frac{V}{N}\right) + N \ln c \tag{2.3}$$

mit der Konstanten $c = \left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{3/2} e^{5/2}$.

2.3.2 Quantenmechanische Verteilungsfunktion

Gegeben sei ein Hamilton-Operator H mit $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. Wir definieren das mikrokanonische Ensemble

$$\rho_{\rm MK} = \sum_{n} p_n |n\rangle\langle n| ,$$

wobei

$$p(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{D(E)\Delta}, & \text{wenn } E \le E_n \le E + \Delta, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Aus der Normierungsbedingung $Tr \rho_{MK} = 1$ folgt

$$D(E) = \frac{1}{\Delta} \sum_{n=1}^{\infty} 1,$$

wobei sich die Summation auf in der Energieschale liegende Zustände beschränkt.

 $\Rightarrow \Delta D(E)$ ist die Zahl der Energieeigenzustände in der Energieschale $[E, E + \Delta]$. Damit ist

$$\rho_{\rm MK} = \frac{1}{D(E)} \delta(H - E) \,,$$

mit der Zustandsdichte

$$D(E) = \text{Tr}\delta(E - H).$$

2.4 Entropie

Bei gegebenem Dichteoperator ρ (Zustand des Systems) wird Entropie definiert durch

$$S[\rho] = -k_B \operatorname{Tr}(\rho \ln \rho) = -k_B \langle \ln \rho \rangle \tag{2.4}$$

Klassisch entspricht Spurbildung der Integration im Phasenraum. Faktor k_B ist **Boltzmannkonstante**, hier noch willkürlich gesetzt, später wird darüber die Einheit der Temperatur festgesetzt (es könnte aber auch $k_B = 1$ gesetzt werden, dann hat Temperatur die Einheit der Energie!).

Entropie ist Maß für die Größe des zugänglichen Phasenraums/Zustandsraums und somit auch für Zahl der Mikrozustände und somit auch für die Ungewissheit des mikroskopischen Zustandes des Systems. Je mehr Zustände verfügbar sind, desto größer ist die Entropie, desto weniger gewiss ist man sich, in welchem Mikrozustand sich das System befindet.

Beispiel: System mit M zugänglichen Zuständen, die alle gleich wahrscheinlich sind $(p_i = 1/M)$. Entropie ist dann

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^{M} \frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} = k_B \ln M$$

Reiner Zustand: $M=1 \rightarrow S=0$. System kann nur mit Sicherheit in einem Zustand sein. "Nichtwissen ist gleich null".

Allgemein gilt:

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n \ge 0 \,,$$

 $da p_n \ln p_n \le 0 \text{ für } 0 < p_n \le 1.$

Entropie im mikrokanonischen Ensemble bei Energie E ist

$$S_{\text{MK}} = -k_B \text{Tr}[\rho_{\text{MK}} \ln \rho_{\text{MK}}]$$

$$= -k_B \text{Tr}\left[\frac{1}{D(E)\Delta} \ln \frac{1}{D(E)\Delta}\right]$$

$$= -k_B \frac{\Omega(E)}{D(E)\Delta} \ln \frac{1}{D(E)\Delta},$$

da $\rho_{\rm MK}=1/[D(E)\Delta]={\rm const.}$ und da Tr \Rightarrow Phasenraumvolumen ergibt. Insgesamt folgt

$$S_{\rm MK} = k_B \ln \Omega(E) \tag{2.5}$$

Entropie im mikrokanonischen Ensemble ist Boltzmann-Konstante mal dem Logarithmus des zugänglichen Phasenraumvolumens bzw. der Anzahl der zugänglichen Zustände.

Extremaleigenschaft der Entropie

Von allen Ensembles, deren Energie in $[E, E + \Delta]$ liegt, ist die Entropie $S_{\rm MK}$ (2.5) am größten!

$$S[\rho] < S_{\rm MK} \tag{2.6}$$

Die *physikalisch* realisierte (mikrokanonische) Entropie ist ein Maximum aller realisierbaren Zustände.

Nachweis:

Wir zeigen zuerst für beliebige Dichteoperatoren ρ, ρ_1 , dass

$$\operatorname{Tr}[\rho(\ln \rho_1 - \ln \rho)] \leq 0$$
.

Verwende dazu Diagonaldarstellung von ρ ,

$$\rho = \sum_{n} p_n |n\rangle \langle n| , \quad \rho_1 = \sum_{\nu} w_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu| ,$$

Mit der Ungleichung (für x > 0)

$$\ln x \le x - 1$$

folgt

$$\operatorname{Tr}[\rho(\ln \rho_{1} - \ln \rho)] = \sum_{n} \langle n | \rho(\ln \rho_{1} - \ln \rho) | n \rangle$$

$$= \sum_{n} p_{n} \langle n | \ln \frac{\rho_{1}}{p_{n}} | n \rangle = \sum_{n,\nu} p_{n} \langle n | \nu \rangle \langle \nu | \ln \frac{w_{\nu}}{p_{n}} | \nu \rangle \langle \nu | n \rangle$$

$$= \sum_{n,\nu} p_{n} |\langle n | \nu \rangle|^{2} \langle \nu | \ln \frac{w_{\nu}}{p_{n}} | \nu \rangle$$

$$\leq \sum_{n,\nu} p_{n} |\langle n | \nu \rangle|^{2} \left(\frac{w_{\nu}}{p_{n}} - 1 \right) = \sum_{n} p_{n} \langle n | \frac{\rho_{1}}{p_{n}} - 1 | n \rangle$$

$$= \operatorname{Tr} \rho_{1} - \operatorname{Tr} \rho = 0. \tag{2.7}$$

Damit folgt mit $\rho_1 = \rho_{MK}$ und $Tr \rho = 1$:

$$S[\rho] = -k_B \text{Tr}[\rho \ln \rho] \le -k_B \text{Tr}[\rho \ln \rho_{\text{MK}}]$$

$$= k_B \text{Tr}[\rho \ln \Omega(E)]$$

$$= k_B \ln \Omega(E)$$

$$= S[\rho_{\text{MK}}].$$

Abschätzung der Dichte der Zustände: mittlerer Abstand der Energieniveaus aus dem Verhältnis Dicke der Energieschale durch Gesamtzahl der möglichen Zustände, also $\Delta E = \frac{\Delta}{\Omega(E)} = \Delta e^{-S_{\text{MK}}/k_B} \sim \Delta e^{-N}$, da $S = k_B \ln \Omega(E) \sim N$ (s.o.). Energieniveaus liegen sehr dicht. Boltzmann-Postulat gerechtfertigt!

Alternative Ableitung der Dichtematrizen bzw. Verteilungen der Statistischen Physik aus Extremalforderung an Entropie möglich: Jaynes'sches Prinzip. Siehe Kapitel 2.8.

2.5 Intensive Variablen Temperatur & Druck

- intensive Variablen hängen nicht vom Volumen (von der "Größe") des Systems ab (bei hinreichen großen Systemen), "stoffliche" Eigenschaften Beispiele: Temperatur, Druck, chemisches Potential
- extensive Variablen skalieren linear mit dem Volumen, Eigenschaften einer "Menge" bzw. eines Systems Beispiele: gesamte Energie, Entropie, Teilchenzahl

2.5.1 Temperatur

Im mikrokanonischen Ensemble definieren wir die Temperatur des Systems über die Entropie gemäß

$$T^{-1} = \frac{\partial}{\partial E} S(E)$$

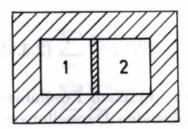


Abb. 2.2: Aufteilung eines isolierten Systems in zwei Teilsysteme mit fester Trennwand, die Energieaustausch ermöglicht.

Partielle Ableitung, da Entropie noch von anderen Größen abhängt, siehe unten. Beim idealen Gas wächst $T \propto E/N$ mit der Energie pro Teilchen an, siehe (2.3). Mit mikrokanonischer Entropie (2.5) folgt aus (2.2) auch allgemein der Zusammenhang

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) = \frac{D(E)}{\Omega(E)}$$

Nun: Betrachte System, das aus zwei Teilsystemen 1 und 2 zusammengesetzt sei. Gesamtsystem sei isoliert, zwischen 1 und 2 soll Energieaustausch möglich sein (1 und 2 sind nicht notwendigerweise räumlich getrennt), vgl. Abb. 2.2. Der Energieaustausch sei durch die Wechselwirkung W vermittelt, wobei die Wechselwirkung eine kleine Störung sei. Hamilton-Operator:

$$H = H_1 + H_2 + W$$

Das Gesamtsystem habe die Energie E und wird durch mikrokanonisches Ensemble beschrieben:

$$\rho_{\text{MK}} = \frac{\delta(H_1 + H_2 + W - E)}{D(E)} \approx \frac{\delta(H_1 + H_2 - E)}{D(E)},$$

wobei D(E) die Zustandsdichte des Gesamtsystems (inkl. Trennwand) ist. Wahrscheinlichkeitsdichte $p(E_1)$ dafür, dass System 1 die Energie E_1 besitzt, ist dann (siehe Kapitel 1)

$$p(E_1) = \langle \delta(H_1 - E_1) \rangle = \int d\Gamma_1 d\Gamma_2 \frac{1}{D(E)} \delta(H_1 + H_2 - E) \delta(H_1 - E_1) = \frac{D_2(E - E_1)D_1(E_1)}{D(E)}$$

mit den Phasenraumoberflächen

$$D_{1,2}(x) = \int d\Gamma_{1,2} \delta(H_{1,2} - x)$$

Gesucht ist nun der wahrscheinlichste Wert \bar{E}_1 für E_1 , also

Maximum von
$$p(E_1)$$
, also $\frac{dp}{dE_1} = 0$

oder

$$-\frac{dD_2(E-E_1)}{dE}D_1(E_1) + D_2(E-E_1)\frac{dD_1(E_1)}{dE_1}\bigg|_{E_1=\bar{E}_1} = 0$$

Also:

$$\left. \frac{\partial}{\partial E_2} \ln D_2(E_2) \right|_{E_2 = E - \bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_1} \ln D_1(E_1) \right|_{E_1 = \bar{E}_1}$$

Mit Formel für mikrokanonische Entropie folgt dann

$$\left. \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2) \right|_{E = \bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1) \right|_{\bar{E}_1}$$

oder

$$T_2 = T_1$$

Das heißt also: Im thermodynamischen Gleichgewicht haben zwei Systeme mit Energieaustausch die gleiche Temperatur (Systeme sind in der wahrscheinlichsten Konfiguration).

Bemerkungen:

(i) Hamilton-Operator hat allgemein untere Schranke E_0 (beliebig negative Energien sind physikalisch unzulässig). Nach oben ist er i.a. nicht beschränkt. Die Dichte der Energieeigenwerte nimmt i.a. mit der Energie zu, woraus folgt, dass

$$T > 0$$
.

ii) Existiert eine obere Schranke der Energie (wichtigstes Beispiel: Spinsysteme, bei vollständiger Magnetisierung saturiert Energie), nimmt Zustandsdichte D(E) zur oberen Schranke hin wieder ab. Dann sind negative Temperaturen sinnvoll (sog. Inversionszustände).

2.5.2 Druck

Sehr häufig hängt der Hamilton-Operator noch von weiteren Parametern a ab. Hier z.B. das Volumen a = V. Wir nehmen das Phasenraumvolumen

$$\Omega(E, a) = \int d\Gamma \Theta(E - H(a))$$

und bilden das totale Differential (um die Änderung des Phasenraumvolumens bei einer Änderung der Parameter zu bestimmen)

$$d\Omega(E,a) = \int d\Gamma \delta(E - H(a)) \left(dE - \frac{\partial H}{\partial a} da \right) = D(E,a) \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right)$$

oder

$$d\ln\Omega = \frac{1}{\Omega}d\Omega = \frac{D(E,a)}{\Omega(E,a)} \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da\right).$$

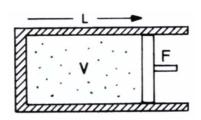


Abb. 2.3: Zur Definition des Drucks.

Nun setzen wir $S(E, a) = k_B \ln \Omega(E, a)$ und erhalten

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{1}{T}\left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da$$

und lesen die partiellen Ableitungen ab:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{a} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{E} = -\frac{1}{T}\left\langle\frac{\partial H}{\partial a}\right\rangle$$

Einführung des Druckes (a = V)

Verschiebbarer Stempel im Abstand L mit Querschnittsfläche $A \Rightarrow$ Volumen V = LA, vgl. Abb. 2.3. Kraft, die der Stempel auf die Gasmoleküle ausübt:

$$F = -\nabla H = \frac{\partial H}{\partial L}$$

Druck = mittlere Kraft pro Flächeneinheit, die Gasmoleküle auf den Stempel ausüben:

$$P = -\frac{\langle F \rangle}{A} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial LA} \right\rangle = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

Damit ergibt sich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$$
 und $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}$

und damit (der Erste Hauptsatz der Thermodynamik, später mehr dazu) für N = const.

$$dE = TdS - PdV$$

Später: $-PdV=\frac{\langle F\rangle}{A}dV=\langle FdL\rangle\equiv\delta A,$ durch die Volumenänderung am System verrichtete Arbeit $\delta A.$

Jetzt: Druckverteilung in zwei Teilsystemen:

Betrachte zwei Teilsysteme im Gleichgewicht, vgl. Abb. 2.4. Die Trennwand soll beweglich sein und Energieaustausch zulassen. Gesamtvolumen und Gesamtenergie fest und additiv (extensiv):

$$E = E_1 + E_2$$
, $V = V_1 + V_2$

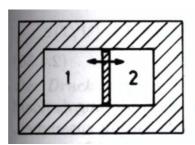


Abb. 2.4: Zwei gegen die Umgebung isolierte Systeme, die durch eine bewegliche Wand getrennt sind, die Energieaustausch ermöglicht.

Ähnliche Überlegung wie zuvor für $T_1 = T_2$ ergibt jetzt

$$P_1 = P_2, \quad T_1 = T_2$$

Nachweis: vgl. Übungen. Definiere Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(E_1, V_1)$ dafür, dass Teilsystem 1 die Energie E_1 und das Volumen V_1 besitzt und maximiere diese bzgl. E_1 und V_1 gleichzeitig.

2.5.3 Chemisches Potential

Wir können außerdem Teilchenzahl N als variabel zulassen (bzw. Teilchenaustausch zwischen zwei Subsystemen). Dann ist a=N und die zugehörige intensive Größe ist das chemische Potential

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$$

Physikalische Bedeutung: Energieerhöhung pro zugeführtem Teilchen. Totales Differential der Entropie ist dann

$$dS(E, V, N) = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$
(2.8)

Fundamentalbeziehung der Thermodynamik, Startpunkt der axiomatischen Thermostatistik.

Beachte: Da T>0, ist S(E) monoton wachsend, und daher kann die Relation invertiert werden nach E=E(S,V,N) (Fundamentalbeziehung in Energiedarstellung.) Im Gleichgewicht mit Teilchenaustausch gilt wieder analog $\mu_1=\mu_2$.

2.6 Beispiel: Das klassische ideale Gas

Aus dem Phasenraumvolumen (2.3) für das klassische ideal Gas und aus (2.5) folgt die Entropie des klassischen idealen Gases als Funktion von E, V, N als

$$S(E, V, N) = k_B N \ln \left(\frac{cV}{N}\right) + \frac{3}{2}k_B N \ln \left(\frac{E}{N}\right)$$

(Sackur-Tetrode-Gleichung). Falls rotatorische oder vibronische Freiheitsgrade existieren (Moleküle), gibt es noch Zusatzterme.

Temperatur:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{3Nk_B}{2E}$$

⇒ Kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT$$

d.h. die Temperatur steigt mit der Energie des Gases an.

Druck:

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{k_B T N}{V}$$

⇒ Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$PV = Nk_BT$$

Temperaturmessung aus Messung von Kraft/Druck und Volumen des Gases (wenn Gas ideal).

Zustandsfläche P=P(T,V), vgl. Abb. 2.5, Isothermen: T=const., PV=const., Isobaren P=const., Isochoren: V=const. μ/T ist dann redundant und liegt über Gibbs-Duhem-Relation (s.u.) fest.

2.7 Das kanonische Ensemble

2.7.1 Herleitung der kanonischen Verteilungsfunktion

Betrachte Untersystem in Kontakt mit großem Wärmebad. Das Untersystem sei klein gegen Bad, aber immer noch makroskopisch groß. Wärmebad (Reservoir) ist ein so großes System, dass dessen Temperatur nicht durch Zufuhr von Energie aus dem System verändert wird. Dabei soll ein quasistatischer Austausch von Wärme möglich sein.

Zufuhr von Wärme an das System bedeutet

$$\delta Q = TdS$$
.

Das Bad legt die Temperatur T des Systems fest, mit

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \,.$$

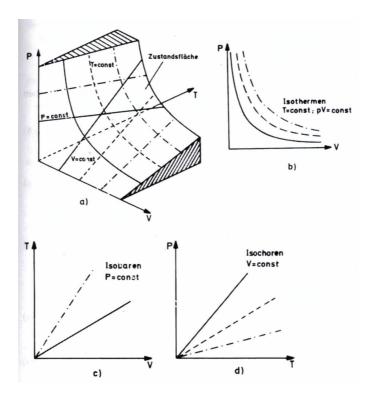


Abb. 2.5: Zustandsgleichung des idealen Gases.

Das Gesamtsystem sei isoliert, also mikrokanonisches Ensemble.

Gesucht: Dichtematrix des Systems alleine, Wärmebad interessiert nicht weiter (reduzierte Dichtematrix). Wieder ist der Gesamt-Hamilton-Operator $H_{\text{ges}} = H + H_B + W$, wobei W klein ist (aber notwendig um Gleichgewicht zwischen System und Bad herzustellen).

Dichte
operator des Gesamtsystems $\rho_{\rm MK}$ mikrokanonisch.

Gesamtenergie $E_{\text{ges}} = E + E_B = \text{const.}$, W sei klein. Die Temperatur T des Bades soll nach Vorausetzung nicht von E abhängen:

$$\left(\frac{\partial}{\partial E}\frac{1}{T}\right)_{VN} = 0.$$

Damit folgt für die Entropie des Bades

$$\left(\frac{\partial}{\partial E}\frac{\partial S_B}{\partial E}\right)_{VN} = \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial E^2}\right)_{VN} = 0.$$

Dies gilt auch für alle n>2-fachen Ableitungen von $S_B(E). \Rightarrow$ Also gilt für das Reservoir für $E\ll E_B$

$$S_B(E_{\text{ges}} - E, V, N) = S_B(E_{\text{ges}}, V, N) - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} E = S_B - \frac{E}{T}$$

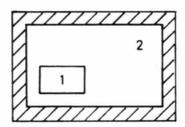


Abb. 2.6: Kanonisches Ensemble. Das System 1 befindet sich in Kontakt mit dem Wärmebad 2. Das Gesamtsystem ist isoliert.

Taylor-Entwicklung bricht wegen (2.7.1) ab. Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des Zustandes n mit Energie E_n des Systems sei p_n . Das Gesamtsystem hat mikrokanonisch gleiche a priori Wahrscheinlichkeiten. Das bedeutet, dass mit der Zahl $\Omega_B(E_{\rm ges}-E)$ der zugänglichen Badzustände auch p_n festliegt gemäß

$$\frac{p_n}{p_m} = \frac{\Omega_B(E_{\text{ges}} - E_n)}{\Omega_B(E_{\text{ges}} - E_m)}.$$

Die Entropie des Bades ist

$$S_B(E_B) = k_B \ln \Omega_B(E_B)$$
,

so dass

$$\frac{p_n}{p_m} = e^{[S_B(E_{\text{ges}} - E_n) - S_B(E_{\text{ges}} - E_m)]/k_B}.$$

Jetzt verwenden wir (2.7.1) und erhalten

$$\frac{p_n}{p_m} = e^{[S_B - E_n/T - (S_B - E_m/T)]/k_B} = e^{-\beta(E_n - E_m)}.$$

Normierung legt Vorfaktor fest: $\sum_{n} p_n = 1$

⇒kanonischer Dichteoperator (wirkt nur im Zustandsraum des Systems!)

$$\rho_{\rm K} = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \sum_{n} e^{-\beta E_n} |n\rangle \langle n|$$

mit kanonischer Zustandssumme (damit $Tr \rho_K = 1$)

$$Z = \operatorname{Tr} e^{-\beta H} = \sum_{n} e^{-\beta E_n} = \int dE \, D(E) e^{-\beta E},$$

wobei $H|n\rangle E_n|n\rangle$. Mit der Zustandsdichte D(E) folgt das letzte Gleichheitszeichen

$$Z = \text{Tr}e^{-\beta H} = \int dE \, e^{-\beta E} \underbrace{\text{Tr}\delta(E - H)}_{D(E)}$$

Kanonisches Ensemble sehr wichtig, wird häufig verwendet.

Bemerkungen:

• im klassischen Fall ist

$$\rho_{\rm K}(\vec{x}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\vec{x})}$$

Boltzmannfaktor, mit kanonischer Zustandssumme

$$Z = \int d\Gamma \, e^{-\beta H(\vec{x})}$$

als Phasenraumvolumen mit der Hamilton-Funktion H.

• Mittelwerte von Observablen, die nur von Variablen des System abhängen, folgen wieder aus

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho_{K}A)$$
,

wobei die Spurbildung nur im System erfolgt (klassisch wiederum: Phasenraumintegral).

- Wichtige alternative Herleitung über Extremalprinzip der Entropie unter der Nebenbedingung festgehaltener mittlerer Energie in Kapitel 2.8.
- Im **mikrokanonischen Ensemble** wird E festgehalten (vorgegeben), abgeschlossenes System im Gleichgewicht. Dichtematrix ρ MK hängt damit von E (und i.a. von weiteren äußeren Parametern N, V, \ldots ab:

$$\rho_{\rm MK} = \rho_{\rm MK}(E, V, N)$$

Energie ist scharf, fluktuiert also nicht. Sie ist gleich für jedes Mitglied des Ensembles (also jede statistische Realisierung): **Mikrorandbedingung**.

• Im kanonischen Ensemble wird T festgehalten, indem das System in Kontakt mit Wärmebad steht. Dann hängt Verteilung (Dichteoperator) $\rho_{\rm K}$ von T (und nicht von E) und den anderen Parametern N, V, \ldots ab,

$$\rho_{\rm K} = \rho_{\rm K}(T, V, N)$$
.

Die Energie ist hier unscharf, der Mittelwert ist die **innere Energie** (siehe unten).

- Makrorandbedingung: Mittelwert der inneren Energie $E = \sum_n p_n E_n$ sei bei vorgegebener Temperatur des Wärmebades festgehalten.
- Für mikroskopisch kleine Systeme beschreiben mikrokanonische und kanonische Ensembles verschiedene physikalische Situationen, da Randbedingungen verschieden sind. Falls System makroskopisch groß wird, spielt die Wahl des Ensembles keine Rolle, und alle Ensembles sind äquivalent.

2.7.2 Beispiele: Maxwell-Verteilung & barometrische Höhenformel

"System" bestehe aus einem Teilchen, alle anderen Teilchen bilden das "Bad". Dann ist die klassische Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass seine Koordinate und sein Impuls die Werte $\vec{x} = (\vec{q}, \vec{p})$ (Phasenraumpunkt) annehmen,

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = Ce^{-\beta \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})\right)}$$

Dabei ist Normierungsfaktor C so, dass $\text{Tr}\rho=1$. Integration über Raumvariablen liefert Impulsverteilung

 $\rho(\vec{p}) = \tilde{C}e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}$

mit neuer Normierungskonstante \tilde{C} . Wir interessieren uns für den Impulsbetrag p und integrieren über die Winkelfreiheitsgrade und erhalten

$$\rho(p) = 4\pi \tilde{C} p^2 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}.$$

Falls p = mv gesetzt wird, folgt Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung.

Integration über Impulse statt Ortskoordinaten liefert

$$\rho(\vec{q}) = \overline{C}e^{-\beta V(\vec{q})}$$

mit neuer Normierungskonstante \overline{C} .

Setzt man für $V(\vec{q})$ das Potential des Schwerefeldes ein, $V(\vec{q}) = mgz$, definiert man die Teilchenzahldichte $n(z) = N(z)/V \sim \rho(z)$ und benutzt die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$P = n(z)k_BT \sim \rho(z)$$
,

so folgt

$$P(z) = P(0)e^{-\beta mgz}$$

Barometrische Höhenformel

2.7.3 Klassischer Virialsatz & Gleichverteilungssatz

Wir betrachten klassisches System mit Hamilton-Funktion $H(\vec{x})$. Für den Mittelwert der Größe $x_i \partial_{x_i} H$ im kanonischen Ensemble folgt:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = Z^{-1} \int d\Gamma x_i \left(\frac{\partial H}{\partial x_i} \right) e^{-\beta H} = -\frac{k_B T}{Z} \int d\Gamma x_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_i}.$$

Wir können eine partielle Integration ausführen und erhalten, falls die Randterme im Unendlichen für $|q|, |p| \to \infty$ verschwinden (also dass $x_i e^{-\beta H(\vec{x}_j)} \to 0$ - dies gilt z.B. beim harmonischen Oszillator, beim Kastenpotential muss aber das Wandpotential noch explizit mitgeführt werden),

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = -\frac{k_B T}{Z} \left[x_i e^{-\beta H(\vec{x}_j)} \right]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{k_B T}{Z} \int d\Gamma \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H(\vec{x}_j)}$$

$$= k_B T \delta_{ij} , \qquad (2.9)$$

das allgemeine Viriraltheorem. Im Spezialfall $x_i \to q_i$ folgt der klassische Virialsatz als

$$\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T \delta_{ij}$$

Im Spezialfall des harmonischen Oszillators

$$V = \sum_{i} V_i = \sum_{i} \frac{m\omega^2}{2} q_i^2$$

folgt

$$\langle V_i \rangle = \frac{1}{2} \left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} .$$

 \Rightarrow Für jeden harmonischen Freiheitsgrad ist die potentielle Energie im Mittel $k_BT/2$.

Anwendung auf Impulse: $x_i \to p_i$ und $E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$:

$$\left\langle \sum_{i} p_{i} \frac{\partial H}{\partial p_{i}} \right\rangle = 2 \left\langle E_{\text{kin}} \right\rangle = 3N k_{B} T$$

 \Rightarrow Die kinetische Energie pro Freiheitsgrad ist im thermodynamischen Mittel ebenfalls $k_BT/2$: Gleichverteilungssatz oder Äquipartitionstheorem

Bei hinreichend hohen Temperaturen (da klassisch!) trägt jeder quadratische Freiheitsgrad in der Einteilchenenergie mit $k_BT/2$ zur inneren Energie bei (einfache Konsequenz der Gauss-Integration bei der Boltzmann-Statistik). Beispiel aus der Molekülphysik: Schwingungs- und Rotationsmoden von Molekülen.

Falls Wandpotential oder Teilchenwechselwirkung eine Rolle spielen, kann man dies als Startpunkt der **Virialentwicklung** nehmen, wobei nach Potenzen von N/V entwickelt wird (vgl. Übung).

2.7.4 Thermodynamische Größen im kanonischen Ensemble

$$\rho_{\rm K} = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad \text{mit} \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta H}$$

Mittlere Energie des System folgt unmittelbar als

$$E = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

Wir definieren noch die Freie Energie gemäß

$$F = -k_B T \ln Z \quad \Rightarrow \quad Z = e^{-\beta F}$$

Damit folgt für die Entropie

$$S_{K} = -k_{B} \langle \ln \rho_{K} \rangle = -k_{B} \operatorname{Tr}(\rho_{K} \ln \rho_{K})$$

$$= \frac{1}{T} \langle H \rangle + k_{B} \ln Z$$

$$= \frac{1}{T} (E + \underbrace{k_{B} T \ln Z}_{--E})$$

Damit folgt für die freie Energie

$$F = E - TS_{K} = F(T, V, N)$$
 (2.10)

Wichtig: F ist die natürliche thermodynamische Funktion im kanonischen Ensemble, vgl. Kapitel 3.

Druck:

$$P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Vollständiges Differential:

$$\begin{split} dF &= -k_B dT \ln \operatorname{Tr} e^{-\beta H} - k_B T \frac{\operatorname{Tr} \left[e^{-\beta H} \left(\frac{H}{k_B T^2} dT - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial H}{\partial V} dV \right) \right]}{\operatorname{Tr} e^{-\beta H}} \\ &= -\frac{1}{T} (E + k_B T \ln Z) dT + \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle dV \\ dF &= -S_{\rm K} dT - P dV \end{split}$$

Aus Gl. (2.10) folgt

$$dE = dF + TdS_{K} + S_{K}dT = TdS_{K} - PdV$$

Diese Beziehung entspricht dem Ersten Hauptsatz im mikrokanonischen Ensemble; im Grenzfall makroskopischer Systeme ist $S_{\rm K} = S_{\rm MK}$.

2.7.5 Beispiel: Quantenmechanisches Zweizustandssystem

Betrachte quantenmechanisches Zweizustandssystem $H = -\frac{\varepsilon}{2}\sigma_z$ mit $E_n = \pm \varepsilon/2$, das an ein Wärmebad der Temperatur T ankoppelt (z.B. nicht-wechselwirkende Ising-Spins im Magnetfeld). Dann ist die kanonische Zustandssumme

$$Z = e^{-\beta \varepsilon/2} + e^{+\beta \varepsilon/2} = 2 \cosh \frac{\beta \varepsilon}{2}$$

Die innere Energie ergibt sich zu

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\varepsilon}{2}\tanh\frac{\beta\varepsilon}{2}$$

- Für $\beta \to 0 \ (T \to \infty)$: $E \to 0$, d.h. Gleichbesetzung der Zustände bei $k_B T \gg \varepsilon$, Sättigung.
- Für $k_BT \ll \varepsilon$: $E \to -\frac{\varepsilon}{2}$ Grundzustand
- Vorgriff: spezifische Wärme pro Teilchen

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k_B (\beta \varepsilon)^2 \frac{e^{\beta \varepsilon}}{(1 + e^{\beta \varepsilon})^2}$$

Resonanz von $C_V(T)$ bei einer endlichen Temperatur. $C_V(T \to \infty) \to 0$ (Saturation) \Rightarrow Schottky-Anomalie.

2.7.6 Additivität der Entropie

Betrachte jetzt zwei Systeme im Kontakt mit Wärmebad. Falls beide Systeme groß, kann wieder Wechselwirkungsenergie $W_{1,2}$ vernachlässigt werden \Rightarrow Energie des Gesamtsystems (ohne Bad) ist additiv:

$$E = E_1 + E_2$$

Mit den kanonischen Dichteoperatoren $\rho_i = e^{-\beta H_i}$, i = 1, 2, gilt für die Dichtematrix der beiden Untersysteme zusammen

$$\rho = \rho_1 \rho_2 = \frac{1}{Z_1 Z_2} e^{-\beta(H_1 + H_2)}$$

und mit Tr = Tr₁Tr₂ folgt: $\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$. Somit gilt für die Entropie des Gesamtsystems

$$S = -k_B \operatorname{Tr}(\rho \ln \rho) = -k_B \operatorname{Tr} \rho_1 \rho_2 (\ln \rho_1 + \ln \rho_2)$$
$$= -k_B \operatorname{Tr}_1 \rho_1 \ln \rho_1 - k_B \operatorname{Tr}_2 \rho_2 \ln \rho_2$$
$$= S_1 + S_2$$

wobei $\text{Tr}\rho_i=1$ verwendet wurde. Das bedeutet, dass die Entropie eine additive Größe ist.

2.7.7 Statistische Bedeutung von Wärme

Starte bei mittlerer Energie $E = \langle H \rangle = \text{Tr}\rho H$ und

$$dE = \text{Tr}(H \, d\rho + \rho \, dH) \tag{2.11}$$

Dabei ist $d\rho$ die Änderung des Dichteoperators und dH die Änderung des Hamilton-Operators. Die zugehörige Änderung der Entropie ist mit $S = -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho)$ dann

$$dS = -k_B \operatorname{Tr} \left(\ln \rho \ d\rho + \frac{\rho}{\rho} d\rho \right)$$

Nun ist $\text{Tr}d\rho = 0$ für alle Dichtematrizen, da $\text{Tr}\rho = \text{Tr}(\rho + d\rho) = 1$. Damit

$$dS = -k_B \text{Tr}(\ln \rho d\rho)$$

Für $\rho = \rho_{\rm K}$ ist

$$dS = \frac{1}{T} \text{Tr}(Hd\rho)$$

Eingesetzt in (2.11) ergibt

$$dE = TdS + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)dV$$

(wenn H nur von einem Parameter V abhängt).

Bedeutung:

- <u>1. Term:</u> Änderung des Dichteoperators, d.h. Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten
- <u>2. Term:</u> Änderung des Hamilton-Operators, d.h. Energie-Änderung durch Einwirkungen von außen
- \bullet Sei z.B. ρ diagonal in den Energie
eigenzuständen. Dann ist $E=\sum_i p_i E_i$ und somit

$$dE = \sum_{i} E_i dp_i + \sum_{i} p_i dE_i,$$

d.h. die zugeführte Wärmemenge $\delta Q = \sum_i dp_i E_i$ bedeutet also eine Umverteilung der Besetzungswahrscheinlichkeiten.

- \bullet Erwärmung $\delta Q>0\Leftrightarrow$ Erhöhung der Besetzung der Zustände mit höherer Energie
- \bullet Erhöhung der Energie durch Arbeitsleistung am System \Leftrightarrow Änderung der Energie
eigenwerte.
- Wichtig: Bei ausschließlicher Änderung der äußeren Parameter wird am System nur Arbeit geleistet, aber keine Wärme zugeführt (die Entropie ist konstant). Begründung mit der von Neumann-Gleichung $\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H(t), \rho]$:

$$\dot{S} = -k_B \text{Tr}(\ln \rho \,\dot{\rho}) = -\frac{i}{\hbar} k_B \text{Tr}(\ln \rho \,[\rho, H]) = -\frac{i k_B}{\hbar} \text{Tr}(H[\ln \rho, \rho]) = 0$$

2.8 Information & Entropie

2.8.1 Quantitativer Begriff der Information

Statistische Mechanik kann auf Informationstheorie aufgebaut werden (C.E. Shannon, 1948). Sie fasst den Begriff "Information" quantitativ. Betrachte dazu fiktive Ereignisse j, die mit Wahrscheinlichkeit p_j auftreten. Sie bilden die Ensemblemitglieder eines statistischen Ensembles. Es gilt damit

$$0 \le p_j \le 1$$
, und $\sum_j p_j = 1$.

Mit dem Eintreten eines Ereignisses j (d.h. beim Auffinden des Ensemblemitgliedes j) ist ein Informationsgewinn verbunden. Wieviel an Informationsgewinn I?

1. Falls $p_j = 1$ (sicheres Ereignis), erfahren wir nichts neues, also

$$I(p = 1) = 0$$
.

- 2. Je unwahrscheinlicher ein Ereignis, desto mehr an Information wird beim Eintreten des Ereignisses gewonnen. $\Rightarrow I(p)$ muss monoton mit 1/p wachsen, bzw. dI(p)/dp < 0.
- 3. Treten zwei unabhängige Ereignisse gleichzeitig auf (die Wahrscheinlichkeit dafür ist p_1p_2), so soll die Information additiv sein:

$$I(p_1p_2) = I(p_1) + I(p_2) (2.12)$$

 \Rightarrow Diese drei Forderungen sollen erfüllt werden. Dazu: Differenziere Gl. (2.12) nach p_1 bei $p_2=\!\!$ eonst.

$$p_2I'(p_1p_2) = I'(p_1)$$

Wähle $p_1 = 1$ und setze $p_2 = p$. Dann folgt

$$I'(p) = \frac{I'(1)}{p} \Longrightarrow I(p) = I'(1) \ln p + \tilde{c}$$

wobei wir eine Integration ausgeführt haben. Da I(1) = 0 sein soll, folgt $\tilde{c} = 0$. Da I'(p) < 0 sein soll, setzen wir $-I'(1) = k_B > 0$ und erhalten

$$I(p) = -c \ln p$$
 mit $c > 0$

Hier legt c die "Informationseinheit" fest. Beachte, dass $I(0) \to \infty$, d.h. $I \ge 0$.

Zusammenhang zur statistischen Mechanik: Ensemble ist z.B. die Wahrscheinlichkeitsverteilung des thermodynamischen Systems auf Mikrozustände. \Rightarrow mittlerer Informationsgewinn $\langle I \rangle$, wenn wir eine sehr große Zahl von Messungen des Zustandes $|s\rangle$ beliebiger Ensemblemitglieder durchführen.

 \Rightarrow Ensemblemittelung:

$$\langle I \rangle = \sum_{j} p_{j} I(p_{j}) = -c \sum_{j} p_{j} \ln p_{j}$$

Hier ist $c=k_B$, Entropie der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_j\}$ ist der Erwartungswert der Information:

$$\tilde{S} = -k_B \sum_j p_j \ln p_j = -k_B \text{Tr}(\rho \ln \rho)$$

Die Entropie ist Informationsentropie und beschreibt den Grad des Nichtwissens. Falls $\tilde{S}=0$, kennt man den Zustand des Systems vollständig (keine Unbestimmtheit).

2.8.2 Prinzip von Jaynes: Prinzip des maximalen Nichtwissens

Zur Bestimmung der p_j benutzen wir ein Variationsprinzip. Betrachte Ensemble unter den Randbedingungen

$$0 \le p_j \le 1$$
, und $\sum_j p_j = 1$.

Zusätzlich können weitere Randbedingungen existieren, z.B. Gesamtenergie = const., etc. Das **Prinzip von Jaynes** besagt nun, dass für das jeweilige Ensemble die *Entropie* in Abhängigkeit von den p_j maximal werden soll, wobei die Mittelwerte der mit der Umgebung ausgetauschten, fluktuierenden Variablen als Nebenbedingungen auftreten. Also

$$S = \text{Max } \tilde{S} = \text{Max } [-k_B \sum_{j} p_j \ln p_j].$$

Mit den daraus folgenden Lösungen p_j folgt dann wieder die bekannte Formel für die Entropie im Gleichgewicht

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j \,.$$

Anders formuliert: Im Gleichgewicht ist die Entropie maximal bzw. der mittlere Informationsgewinn bei einer Messung ist im Gleichgewicht am größten.

"Prinzip des maximalen Nichtwissens" über ein makroskopisches System. Nur wenige Freiheitsgrade (Erhaltungsgrößen) sind relevant.

2.8.3 Mikrokanonisches Ensemble

Hier ist $\tilde{S} = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$ unter der o.g. Nebenbedingung zu maximieren. Dazu benutzen wir den Lagrange-Multiplikator $-\alpha k_B$ und addieren also $-k_B \alpha (\sum_j p_j - 1)$ zu \tilde{S} und maximieren:

$$0 = \delta \left\{ \sum_{j} p_j \ln p_j + \alpha(p_j - 1) \right\}.$$

Die Variation nach δp_j ergibt

$$\ln p_i + 1 + \alpha = 0 \iff p_i = e^{-1-\alpha} = \text{const.}$$

 \Rightarrow Es ergeben sich gleiche a priori Wahrscheinlichkeiten unabhängig vom Ereignis j! Die Normierung $\sum_j p_j = 1$ liefert α .

2.8.4 Kanonisches Ensemble

Beim kanonischen Ensemble ist noch eine weitere Nebenbedingung zu erfüllen, nämlich die Makrobedingung der festgehaltenen Energie E, d.h.

$$\sum_{j} p_j E_j - E = 0$$

mit zugehörigem Lagrange-Multiplikator $-k_B\beta$ (β wird später mit der inversen Temperatur identifiziert). Wir variieren also wieder:

$$0 = \delta \left\{ \sum_{j} p_j \ln p_j + \alpha(p_j - 1) + \beta(p_j E_j - E) \right\},\,$$

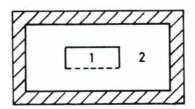


Abb. 2.7: Großkanonisches Ensemble: Zwei Teilsysteme mit Energie- und Teilchenaustausch.

also

$$\ln p_i + 1 + \alpha + \beta E_i = 0.$$

Daraus ergibt sich die kanonische Verteilung

$$p_j = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j}$$
 mit $Z = e^{1+\alpha}$.

Durch die Normierung $\sum_j p_j = 1$ liegt α fest und β kann aus zweiter Makrobedingung bestimmt werden gemäß

$$S = -k_B \sum_{j} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j} (-\beta E_j - \ln Z) = k_B \ln Z + k_B \beta E.$$

Nun gilt per Definition, dass $1/T = \partial S/\partial E = k_B\beta$ und somit

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \,.$$

2.8.5 Beispiel: Ideales Gas

Wir berechnen die Zustandssumme des klassischen idealen Gases

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta H} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3 p_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$
 (2.13)

mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \sim \frac{1}{\sqrt{T}}.$$

2.9 Das großkanonische Ensemble

Verallgemeinerung des kanonischen Ensembles: Betrachte ein System in Kontakt mit Reservoir, welches Wärme- *und* Teilchenaustausch zuläßt (z.B. Ladungstransport), vgl. Abb. 2.7. Das Gesamtsystem ist weiter isoliert, Energien, Teilchenzahlen und Volumina setzen sich wieder additiv zusammen:

$$E = E_1 + E_2$$
, $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$

Dies bildet das **großkanonische Ensemble**. Der großkanonische Dichteoperator kann mittels der Makrorandbedingungen

$$\sum_{j} p_j - 1 = 0, \quad \sum_{j} p_j E_j - E = 0, \quad \sum_{j} p_j N_j - N = 0$$

bestimmt werden gemäß dem Variationsprinzip. Wir variieren

$$0 = \delta \left\{ \sum_{j} p_{j} \ln p_{j} + \alpha(p_{j} - 1) + \beta(p_{j}E_{j} - E) + \gamma(p_{j}N_{j} - N) \right\},\,$$

also

$$ln p_j + 1 + \alpha + \beta E_j + \gamma N_j = 0,$$

oder

$$p_j = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta E_j - \gamma N_j}$$
 mit $Z_G = e^{1+\alpha}$.

Aus der ersten Nebenbedingung folgt Bedeutung von α . Die beiden anderen ergeben

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \gamma = -\frac{\mu}{k_B T}$$

mit dem chemischen Potential μ . Der großkanonische Dichteoperator ist somit

$$\rho_{\rm G} = \frac{1}{Z_{\rm G}} e^{-\beta[H - \mu N]}$$

mit der großkanonischen Zustandssumme

$$Z_{\rm G} = \operatorname{Tr} e^{-\beta[H-\mu N]}$$
.

Hier bedeutet die Spurbildung

- 1) Summe über alle Energieeigenzustände bei fester Teilchenzahl des Systems, und
- 2) Summe über alle Teilchenzahlen $N = 0, 1, \dots$ bei festem chemischem Potential μ .

Beziehung zur kanonischen Zustandssumme bei fester Teilchenzahl N:

$$Z_{\rm G} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{\rm K}(N) e^{\beta \mu N} .$$

Mittelwert eines Operators A im großkanonischen Ensemble ist

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho_{G}A)$$
.

Klassisch über das Phasenraumvolumen $\text{Tr} = \sum_{N} \int d\Gamma$.

2.9.1 Thermodynamisches Potential

Analog zur freien Energie des kanonischen Ensembles:

Definition: großkanonisches Potential:

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_G(T, V, \mu) = E - T S_G - \mu N$$
.

Totales Differential:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{V,T} d\mu$$

mit

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -k_B \ln Z_{\rm G} - k_B T \frac{1}{k_B T^2} \langle H - \mu N \rangle = \frac{1}{T} (\Phi - E + \mu N) = -S_{\rm G}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle = -P$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{V,T} = -k_B T \frac{1}{k_B T} \langle N \rangle = -N.$$

Daraus folgt $d\Phi = -S_{\rm G}dT - PdV - Nd\mu$ und damit $\Rightarrow dE = TdS_{\rm G} - PdV + \mu dN$ (Erster Hauptsatz)

2.9.2 Beispiel: Klassisches ideales Gas

Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_{\rm G}(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(N)e^{\beta\mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta\mu N} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = e^{zV/\lambda^3}$$

mit der Fugazität $z=e^{\beta\mu}=e^{\mu/k_BT}$

Großkanonisches Potential:

$$\phi = -k_B T \ln Z_G = -k_B T \frac{zV}{\lambda^3}. \tag{2.14}$$

Daraus folgt dann:

• Teilchenzahl:

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{zV}{\lambda^3}$$

• Druck:

$$PV = -V \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\Phi = Nk_B T$$

(wieder thermische Zustandsgleichung)

• chemisches Potential:

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{V/N}{\lambda^3} \right) = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{P \lambda^3} \right)$$

• Entropie:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{5}{2}k_B z \frac{V}{\lambda^3} + k_B T \left(-\frac{\mu}{k_B T^2} z\right) \frac{V}{\lambda^3} = k_B N \left(\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V/N}{\lambda^3}\right)\right)$$

• innere Energie:

$$E = \Phi + TS + \mu N = Nk_BT \left(-1 + \frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}Nk_BT$$

2.10 Zusammenfassung: Die Ensembles der Statistischen Mechanik

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch
System	isoliert	Energieaustausch
Dichteoperator	$rac{1}{D(E,V,N)}$	$\frac{1}{Z_{K}(T,V,N)}e^{-\beta H}$
Zustandssumme	$D(E, V, N) = \text{Tr}\delta(H - E)$	$Z_{\rm K}(T,V,N) = {\rm Tr}e^{-\beta H}$
unabhängige Variablen	E,V,N	T,V,N
thermodynamische Funktion	S(E, V, N)	F(T, V, N)

Ensemble	großkanonisch
System	Energie- und Teilchenaustausch
Dichteoperator	$\frac{1}{Z_{G}(T,V,\mu)}e^{-\beta(H-\mu N)}$ $Z_{G}(T,V,\mu) = \text{Tr}e^{-\beta(H-\mu N)}$
Zustandssumme	$Z_{\rm G}(T,V,\mu) = {\rm Tr}e^{-\beta(H-\mu N)}$
unabhängige Variablen	T,V,μ
thermodynamische Funktion	$\Phi(T,V,\mu)$

3 Thermodynamik

3.1 Einleitung

Ausgehend von der Statistischen Mechanik betrachten wir in diesem Kapitel nun die Gleichgewichtsthermodynamik und die Hauptsätze der Thermodynamik. Die Tatsache, dass makroskopische Systeme durch eine kleine Zahl von Variablen vollständig charakterisiert sind, wie z.B. Energie E, Volumen V, Teilchenzahl N, und dass alle anderen Größen (wie z.B. die Entropie) deshalb Funktionen nur dieser Variablen sind, hat weitreichende Konsequenzen.

Wir betrachten zunächst nur einkomponentige Systeme (eine Teilchensorte), die makroskopisch groß sind (d.h. welches Ensemble verwendet wird, ist letztlich egal!). In Kapitel 2 sehen wir, dass es spezielle Zustände von einfachen Systemen, sogenannte Gleichgewichtszustände, gibt, die makroskopisch vollständig charakterisiert werden können durch wenige Zustandsvariablen: Innere Energie E, Volumen V, Teilchenzahl N (bzw. N_r bei mehrkomponentigen Systemen). Die Thermodynamik ist also eine Beschreibung von makroskopischen Messergebnissen, die durch bestimmte Arten von Messungen erhalten werden können.

- "Einfaches System" bedeutet hier, dass Gedächtniseffekte (also Metastabilität) ausgeschlossen sind. Glas hat z.B. eine kompliziertere Thermodynamik, da es kein echter Gleichgewichtszustand darstellt. Wir betrachten also einen stationären (statischen) Zustand, d.h. insbesondere, dass Zustandsvariable zeitunabhängig sind. Die Zeit kommt in der Thermodynamik nicht vor!
- Des weiteren sind einfache Systeme homogen, isotrop, elektrisch neutral (sonst weitere Variablen notwendig!), keine Oberflächeneffekte etc.
- Weiterhin führen wir nur "makroskopische" Messungen durch, d.h. Messungen sind extrem langsam auf einer atomaren (mikroskopischen) Zeitskal. Ergodenhypothese soll also erfüllt sein.
- Außerdem sind die makroskopischen Messungen sehr "grobkörnig" auf einer atomaren Längenskala, d.h. die räumliche Auflösung ist so groß, dass keine mikroskopische Betrachtung notwendig ist und eine makroskopische Betrachtung ausreicht.
 - Es gibt also in der Thermodynamik auch keine Ortsabhängigkeit der Zustandsvariablen! Nur räumliche und zeitliche Mittelwerte überleben die statistische Mittelung in einem makroskopischen System.
- Die nicht betrachteten Freiheitsgrade bilden das "Wärmereservoir". Sie verursachen Fluktuationen und Dissipation.

- Wir arbeiten mit infinitesimalen Größen dE, dV, dN, \ldots , die Zustandsänderungen beschreiben. Diese ereignen sich aber immer noch langsam bezogen auf die mikroskopische Zeitskala, sind aber bezüglich der Auflösung unserer makroskopischen Messung hinreichend klein!
- Bei sehr langsamen Zustandsänderungen kann man erwarten, dass das System von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen übergeht. Solche Prozesse sind quasistatisch, d.h. man befindet sich zu jedem Zeitpunkt des Prozesses, der in der makroskopischen Messung aufgelöst werden kann, in einem Gleichgewichtszustand. Typische Relaxationszeiten sind ≤ 1 ns, d.h. alle Prozesse müssen langsam im Vergleich dazu ablaufen.
- Prozesse, die ablaufen bei ..., heißen ...
 - fester Temperatur \rightarrow isothermisch
 - festem Druck \rightarrow **isobar**
 - festem Volumen \rightarrow **isochor**
 - fester Entropie \rightarrow **isentropisch**
- Prozesse, bei denen kein Wärmeaustausch stattfindet, $\delta Q = 0$, heissen adiabatisch.

3.2 Thermodynamische Potentiale

3.2.1 Entropische oder Gibbs'sche Fundamentalbeziehung

Ausgehend vom mikrokanonischen Ensemble sind E, V, N geeignete Zustandsvariablen. Das entsprechende thermodynamische Potential ist die Entropie

$$S = S(E, V, N)$$

Sie spezifiert die thermodynamisch relevante Information vollständig (z.B. für das ideale Gas die Sackur-Tetrode Formel (2.6)).

Zusammenhang zur Differentialgeometrie:

Mathematisch betrachtet bildet die Entropie eine Funktion auf einer Mannigfaltigkeit \mathcal{M} , die durch (E, V, N) aufgespannt wird.

- Alle Gleichgewichtszustände entsprechen einem Punkt auf dieser Mannigfaltigkeit. Zustandsgrößen sind (stückweise stetige oder differenzierbare) Funktionen auf M.
- Quasistatische Prozesse entsprechen Bewegungen auf der Mannigfaltigkeit \mathcal{M} , da das System immer im Gleichgewicht bleibt (d.h. es ist durch E, V, N vollständig beschreibbar).

• Für eine Funktion f auf \mathcal{M} betrachten wir einen quasistatischen Weg von a nach b. Der Übertrag $\Delta f = f(b) - f(a)$ ist dann vom Weg unabhängig, wenn wir das vollständige Differential df finden können (s.u.).

In Gl. (2.8) haben wir das vollständige (totale) Differential gefunden als

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Daraus lesen wir die partiellen Ableitungen ab zu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{VN} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{EN} = \frac{P}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{EV} = -\frac{\mu}{T}.$$
 (3.1)

3.2.2 Innere Energie

Alternativ lösen wir die Fundamentalbeziehung nach E auf und erhalten die äquivalente Fundamentalbeziehung für die innere Energie als

$$E = E(S, V, N)$$

Es ist hier immer sehr wichtig, von welchen Zustandsvariablen ein thermodynamisches Potential abhängt! Vollständiges Differential:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN = \delta Q + \delta A + \delta E_N$$

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

"Energiesatz" der Thermodynamik.

Bedeutung: Er enthält alle Möglichkeiten, einem System durch quasistatische Änderungen Energie zu- oder abzuführen:

• Wärmezufuhr:

$$\delta Q = TdS$$

(→ wird später verallgemeinert zum **Zweiten Hauptsatz der Thermody-**namik)

Wird dem System Wärme zugeführt, so ist $\delta Q > 0$.

Wichtig: δQ (und auch δA) ist kein vollständiges Diffential (Pfaffsche Form, siehe unten), d.h. es gibt keine Zustandsfunktion Q = Q(E, V, N) oder Q = Q(S, V, N). Ein Körper ist nicht durch einen "Wärmegehalt" charakterisiert, sondern durch seine innere Energie. Wärme (Energieübertragung durch Austausch mit anderem Körper) und Arbeit sind **Übertragungsformen von Energie** von einem Körper/System zum anderen. Deren Änderungen hängen vom Weg auf der Mannigfaltigkeit \mathcal{M} ab! Das gleiche gilt für die

• Mechanische Arbeit:

$$\delta A = -PdV$$

Wird am System Arbeit verrichtet, ist $\delta A > 0$ ("systemegoistische Zählung").

• Änderung der inneren Energie durch Materialzu- oder abfuhr oder Veränderung der Stoffmenge

$$\delta E_N = \mu dN$$

Chemisches Potential μ gibt also die Energieveränderung pro hinzugefügtem Teilchen bei konstanter Entropie und konstantem Volumen an.

- \bullet Energiesatz gilt nur bei quasistatischen Änderungen (ansonsten wird Gleichgewichtsmannigfaltigkeit \mathcal{M} verlassen, und das System ist nicht nur durch die Zustandsvariablen charakterisiert!)
- Andere Energieformen: elektrische/magnetische Arbeit

$$-\vec{E}d\vec{P}$$
, $-\vec{H}d\vec{M}$

Partielle Ableitungen folgen damit durch Ablesen:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -P, \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu.$$
 (3.2)

Wir nennen diese Größen konjugierteVariablen:

- T = T(S, V, N) ist die zu S konjugierte Variable
- P = P(S, V, N) ist die zu V konjugierte Variable
- $\mu = \mu(S, V, N)$ ist die zu N konjugierte Variable

Diese Relationen bezeichnen wir als **Zustandsgleichungen**. D.h. die ersten partiellen Ableitungen der Fundamentalbeziehung ergeben Zustandsgleichungen, also die konjugierten Variablen bzw. die verallgemeinerten Kräfte in (3.2). Die ersten Ableitungen der Fundamentalbeziehung sind **intensive Größen**!

3.2.3 Freie Energie

Die freie Energie ist definiert als

$$F = -k_B T \ln Z = E - TS = F(T, V, N)$$

Freie Energie ist derjenige Teil der inneren Energie, der bei einem isothermen Prozess (dT = 0) als Arbeit frei wird (wenn dN = 0).

Vollständiges Diffential: dF = dE - TdS - SdT oder

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

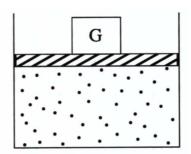


Abb. 3.1: Änderung der Enthalpie bei isobarem Vorgang. Das Gewicht G bewirkt den Druck P = G/A, wobei A Querschnittsfläche des Stempels ist.

Bei isothermer Volumenänderung ist die Änderung der freien Energie durch $(dF)_{T,N} = -PdV = \delta A$ gegeben, während $(dE)_{T,N} \neq \delta A$, da man Wärme zuoder abführen muss, um die Temperatur konstant zu halten.

Partielle Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \;, \qquad \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P \;, \qquad \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \;.$$

Dies führt uns auf die Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{VN} = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_{VN}$$

3.2.4 Enthalpie

Die Enthalpie ist definiert durch

$$H = H(S, P, N) = E + PV$$

Vollständiges Diffential: dH = dE + PdV + VdP

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

Partielle Ableitungen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} = T \,, \qquad \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = V \,, \qquad \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \mu \,.$$

Für isobare Prozesse ist $(dH)_{P,N} = TdS = \delta Q = dE + PdV$, also gleich der Änderung der inneren Energie plus der vom System geleisteten Arbeit, z.B. in Abb. 3.1. Stempel mit Querschnittsfläche A und Gewicht G hält den Druck P = G/A konstant \Rightarrow Änderung der Enthalpie = Änderung der inneren Energie + Änderung der potentiellen Energie des Gewichtes.

Falls
$$dP = 0 \Rightarrow dH = \delta Q$$
.

3.2.5 Freie Enthalpie (Gibbs-Potential)

Die freie Enthalpie ist definiert durch

$$G = G(T, P, N) = E - TS + PV$$

Vollständiges Diffential: dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Partielle Ableitungen

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu.$$
 (3.3)

3.2.6 Großkanonisches Potential

Das Großkanonische Potential ist definiert durch

$$\Phi = \Phi(T, V, N) = E - TS - \mu N = -k_B T \ln Z_G$$

Vollständiges Diffential: $d\Phi = dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu$

$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu$$

Partielle Ableitungen

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\nu} = -S\;, \qquad \qquad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P\;, \qquad \qquad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -N\;.$$

3.2.7 Legendre-Transformationen

Der Übergang von der Fundamentalbeziehung für die innere Energie E = E(S, V, N) zu anderen thermodynamischen Potentialen erfolgt durch die Legendre-Transformation (vgl. Vorlesung Theoretische Physik I).

Startpunkt: Funktion Y, die von den Variablen x_1, x_2, \ldots abhängt:

$$Y = Y(x_1, x_2, \dots)$$

Partielle Ableitungen:

$$a_i(x_1, x_2, \dots) = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)_{x_j \neq x_i}$$

Zie: Anstatt der unabhängigen Variablen x_i wollen wir die Ableitungen $\frac{\partial Y}{\partial x_i}$ als unabhängige Variablen haben.

Grund: z.B. ist die Temperatur leicht messbar, wohingegen die Entropie häufig nicht so leicht zugänglich ist.

Dann folgt für das vollständige Diffential

$$dY = a_1 dx_1 + a_2 dx_2 + \dots = d(a_1 x_1) - x_1 da_1 + a_2 dx_2 + \dots$$

oder

$$d(Y - a_1x_1) = -x_1da_1 + a_2dx_2 + \dots$$

Daher definieren wir $Y_1 = Y - a_1x_1$ und fassen jetzt a_1, x_2, \ldots als natürliche Variablen auf:

$$Y_1 = Y_1(a_1, x_2, \dots), \quad dY_1 = -x_1 da_1 + a_2 dx_2 + \dots$$

und den partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial a_1}\right)_{x_2,\dots} = -x_1, \quad \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_2}\right)_{a_1,\dots} = a_2, \quad \dots$$

Für E = E(S, V, N) gibt es drei unabhängige extensive Variablen S, V, N mit den Ableitungen T, P, μ (intensive Variablen) $\Rightarrow 2^3 = 8$ verschiedene Potentiale möglich, von denen nicht alle gebräuchlich sind.

Die wichtigsten thermodynamischen Potentiale sind

- Innere Energie E = E(S, V, N) oder Entropie S = S(E, V, N) (Fundamental-beziehung)
- $S \to T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{VN}$: Freie Energie F = F(T, V, N) = E TS
- $V \to -P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}$: Enthalpie H = H(S, P, N) = E + PV
- $S \to T, V \to -P$: Freie Enthalpie G = G(T, P, N) = E TS + VP
- $S \to T, N \to \mu$: Großkanonisches Potential $G = G(T, V, \nu) = E TS N\mu$

Man nennt F, H, G, Φ thermodynamische Potentiale, weil sich aus ihnen durch Ableiten nach den ihnen zukommenden natürlichen unabhängigen Variablen die konjugierten Variablen ableiten lassen (vgl. Mechanik: Kraft aus Potential).

<u>Wichtig I:</u> Thermodynamische Potentiale sind Legendre-Transformierte der Fundamentalbeziehung.

Wichtig II: E, F, H, G, Φ sind nur Potentiale in ihren "natürlichen" (oder "kanonischen") Variablen. Nur drei Variablen sind linear unabhängig, z.B. T, V, N. Der Druck z.B. liegt dann über eine thermische Zustandsgleichung $P = P(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ fest. Für N =const. ergibt P = P(T, V) die Zustandsfläche.

Bemerkung: Man kann auch von Entropischer Fundamentalbeziehung starten und erhält die Massieu-Funktionen als Legendre-Transformierten. Selten gebräuchlich.

3.3 Homogene Systeme: Die Gibbs-Duhem-Relation

Häufige Situation: homogene Systeme: keine ortsabhängigen Potentiale, in allen Raumbereichen die gleichen spezifischen Eigenschaften (trotzdem mehrere Teilchensorten möglich).

Wir vergößern ein System um das α -fache: Die extensiven Variablen werden mit α multipliziert: Energie αE , Volumen αV , Teilchenzahl αN . Aufgrund der Additivität der Entropie folgt:

$$S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N) \tag{3.4}$$

Das bedeutet, die Entropie ist eine homogene Funktion ersten Grades in den extensiven Variablen, entsprechend ist E=E(S,V,N) eine homogene Funktion ersten Grades in den extensiven Variablen.

Extensive Größen: $E, V, N, S, F, H, G, \Phi$ sind proportional zu α . Intensive Größen: T, P, μ sind unabhängig von α , z.B.

$$T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial \alpha S}{\partial \alpha E} \propto \alpha^0$$

 $\partial E - \partial \alpha E$

Weitere Konsequenzen der Homogenität von S:

Dazu: Differenziere (3.4) nach α und setze $\alpha = 1$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{VN} E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{EN} V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{EV} N = S.$$

Intensive Größen sind homogene Funktionen nullten Grades (unabhängig von α).

Mit den Ableitungen (3.1) folgt

$$-S + \frac{1}{T}E + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N = 0$$

oder, die Euler-Gleichung:

$$E = TS - PV + \mu N.$$

Mit der Fundamentalbeziehung für dE folgt dann die Gibbs-Duhem-Relation:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0.$$

Das bedeutet, in einem homogenen System dürfen T,P und μ nicht unabhängig voneinander variiert werden. Aus der Kenntnis von zwei Zustandsgleichungen, z.B. T = T(S,V,N) und P = P(S,V,N) kann auf die dritte geschlossen werden: $\mu = \mu(S,V,N)$. Wohlgemerkt, diese Tatsache folgt alleine aus der Homogenität des thermodynamischen Systems.

Mit der Euler-Gleichung vereinfachen sich thermodynamische Potentiale. Beispiele:

$$G(T, P, N) = \mu(T, P)N$$
, oder $\Phi(T, V, \mu) = -P(T, \mu)V$,

denn $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$ und G = E - TS + PV nach Definition. Euler-Gleichung: $G = \mu N$. Das bedeutet, dass $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu \left(\frac{\partial N}{\partial N}\right)_{T,P} + N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu + N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,P} = 0 \Rightarrow \mu = \mu(T,P)$. Analog für $P = P(T,\mu)$ unabhängig von V.

3.4 Suszeptibilitäten

Wir betrachten nun Ableitungen der Fundamentalbeziehung bzw. von thermodynamischen Potentialen. Im folgenden ist N = const. gehalten.

Erste Ableitungen \Rightarrow Zustandsgleichungen:

$$T = T(S, V), \qquad P = P(S, V) \tag{3.5}$$

bzw. Auflösen nach anderem Paar von Variablen.

Zweite Ableitungen \Rightarrow Suszeptibilitäten:

(lat. susceptibilitas, "Übernahmefähigkeit", oder Empfindlichkeit)

Sie beschreiben, wie stark sich eine extensive Größe beim Ändern einer intensiven Größe verändert.

3.4.1 Variablen *T*, *P*:

Auflösen von (3.5) ergibt S = S(T, P) und V = V(T, P). Bestimmung der relativen Volumenänderung dV/V und Wärmezufuhr δQ ergibt

• thermischer Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{PN}$$

• Isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$$

• Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N},$$

wobei dS = dH/T bei P =const. benutzt wurde. C_P gibt Wärmemenge an, die man braucht, um den Körper/das System um 1 K zu erwärmen, wenn P festgehalten wird.

Damit gilt also:

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dP.$$

Für die Wärme $\delta Q = TdS$ gilt bei festem Druck:

$$\delta Q = C_P dT.$$

3.4.2 Variablen T, V

Auflösen der Zustandsgleichungen ergibt jetzt S = S(T, V) und P = P(T, V).

• Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{VN} = \frac{\delta Q}{dT},$$
 (3.6)

wobei dS = dE/T bei V, N = const. benutzt wurde.

• Spannungskoeffizient:

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{VN}$$

Bemerkung: Spezifische Wärmen folgen durch Division mit Masse der Substanz, also $c_V = C_V/m$, $c_P = C_P/m$.

3.4.3 Variablen *P*, *S*

• adiabatische (isentropische) Kompressibilität:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N}$$

3.5 Maxwell-Relationen

Alle zweiten Ableitungen der Fundamentalbeziehung (bei N = const.) lassen sich auf α, κ_T, C_P zurückführen. Es existieren Beziehungen zwischen zweiten Ableitungen, die aus Integrabilitätsbedingungen eines vollständigen Differentials folgen.

3.5.1 Integrabilitätsbedingungen

Betrachte z.B. Funktion $Y = Y(x_1, x_2)$ mit vollständigem Differential

$$dY = a_1 dx_1 + a_2 dx_2,$$

mit

$$a_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_1}\right)_{x_2}, \qquad \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2}\right)_{x_1}.$$

Die Vertauschbarkeit der Ableitungen liefert nun die Integrabilitätsbedingungen an die zweite Ableitungen von Y:

$$\left(\frac{\partial a_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x_2 \partial x_1} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x_1 \partial x_2} = \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}.$$

Die Anwendung auf die thermodynamischen Potentiale liefert dann 12 Maxwell-Relationen als Verknüpfungen der Antwortkoeffizienten untereinander.

Integrabilität

Bei gegebenen $a_1(x_1, x_2)$ und $a_2(x_1, x_2)$ ist die allgemeine lineare (Pfaffsche) 1-Form

$$\phi = a_1 dx_1 + a_2 dx_2$$

integrabel, falls sie ein vollständiges Differential einer Zustandsfunktion Y ist, also

$$\phi = dY$$
.

Dann sind folgende Aussagen äquivalent (ohne Beweis):

1. Es gibt eine Zustandsfunktion

$$Y(x_1, x_2) = Y(x_1^0, x_2^0) + \int dx_1' a_1(x_1', x_2') + dx_2' a_2(x_1', x_2').$$

$$2. \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial a_1}{\partial x_2}\right)_{x_1}$$

3.
$$\phi \phi = 0$$

4. $\int_{\mathcal{C}} \phi$ is unabhängig vom Integrationsweg.

Integrierender Faktor

Oft kann ein unvollständiges Diffential durch einen **integrierenden Faktor** vollständig gemacht werden, z.B. durch 1/T in

$$dS = \frac{1}{T}\delta Q.$$

Allgemein gilt: Falls ein Differential

$$\delta Y = a_1(x_1, x_2)dx_1 + a_2(x_1, x_2)dx_2$$

die Integrabilitätsbedingung nicht erfüllt, aber durch Multiplikation mit einem Faktor $g(x_1, x_2)$ zu einem vollständigen Diffential wird, nennt man $g(x_1, x_2)$ einen integrierenden Faktor.

Nichtintegrabilität von δQ und δA

Seien V, T unabhängige thermodynamische Variablen.

- 1. Dann ist: $\delta A = -PdV + 0 \cdot dT$. Einerseits: $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \neq 0$, andererseits $\left(\frac{\partial 0}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow$ Integrabilität ist verletzt.
- 2. $\delta Q = TdS + 0 \cdot dV$, und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \neq 0.$$

Das bedeutet, es gibt keine Zustandsfunktionen A=A(V,T,N) und Q=Q(V,T,N), deren Diffentiale gleich δA und δQ wären.

3.5.2 Jacobi-Determinante

Häufig notwendig, von zwei Variablen u, v auf andere Variablen überzugehen. Definiere für f = f(u, v) und g = g(u, v) die Jacobi-Determinante

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial g}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial g}{\partial v}\right)_v \end{vmatrix}$$

Die Jacobi-Determinante erfüllt die Kettenregel (durch Nachrechnen)

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$$

Setze nun q = v:

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v.$$

Da Determinante bei Spaltenvertauschung das Vorzeichen ändert, gilt

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(v,u)} = -\frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}$$

Kettenregel mit f = x und g = y ergibt

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(f,g)} = 1 = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)} \frac{\partial(u,v)}{\partial(f,g)}$$

Außerdem gilt mit q = v:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial u}{\partial f}\right)_v}$$

Schließlich folgt das Reziprozitätstheorem:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v = \frac{\partial (f, v)}{\partial (f, u)} \frac{\partial (f, u)}{\partial (u, v)} = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_f}.$$

3.5.3 Maxwell-Relationen

Maxwell-Relationen sind Integrabilitätsbedingungen an die Diffentiale thermodynamischer Potentiale.

Bei festem N gibt es vier Maxwell-Relationen entsprechend den vier Arten, Kombinationen der obigen Variablen zu bilden (entsprechend den vier Potentialen, die möglich sind):

• V, S unabhängig, E = E(S, V) : dE = TdS - PdV ergibt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$$

• V, T unabhängig, F = F(T, V) : dF = -SdT - PdV ergibt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

• P, S unabhängig, H = H(S, P) : dH = TdS + VdP ergibt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}, \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N}$$

• P, T unabhängig, G = G(P, T) : dG = -SdT + VdP ergibt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = -\alpha V$$

Nehmen wir N, μ als unabhängige Variablen hinzu, folgen weitere Maxwell-Relationen, z.B. aus F = F(T, V, N) folgt

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}.$$

Die Maxwell-Relationen führen zu allgemeinen Beziehungen zwischen den Suszeptibilitäten (Herleitung vgl. Übungen):

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \qquad C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T},
\kappa_T - \kappa_S = \frac{TV\alpha^2}{C_P}, \qquad \beta P = \frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

Bemerkung:

- \bullet Beziehungen zwischen 1. Ableitungen der Fundamentalbeziehung \Rightarrow Gibbs-Duhem-Relation
- Beziehungen zwischen 2. Ableitungen \Rightarrow Maxwell-Relationen

3.6 Stabilitätskriterien

Aus der Thermodynamik folgen Relationen, die die Stabilität der Materie erklären.

Energiefluktuationen

Dazu berechnen wir die Fluktuationen der inneren Energie im kanonischen Ensemble. Der Mittelwert ist

$$E = \frac{1}{Z} \operatorname{Tr} \left(e^{-\beta H} H \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}.$$

Wir leiten nach der Temperatur ab:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V} = -\frac{1}{k_{B}T^{2}}\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{1}{k_{B}T^{2}}\left[\left\langle H^{2}\right\rangle - \left\langle H\right\rangle^{2}\right] = \frac{1}{k_{B}T^{2}}\left(\Delta E\right)^{2}.$$

Damit folgt mit (3.6):

$$C_V = \frac{(\Delta E)^2}{k_B T^2} \ge 0$$

Teilchenzahlfluktuationen

Großkanonisches Ensemble, Mittelwert ist

$$N = k_B T \frac{1}{Z_{\rm G}} \frac{\partial Z_{\rm G}}{\partial \mu}$$

mit
$$Z_{\rm G} = {\rm Tr} e^{-\beta(H-\mu N)}$$
.

Ableitung nach dem chemischen Potential:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{TV} = \beta(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) = \beta(\Delta N)^2.$$

Außerdem wissen wir, dass P eine Funktion 0. Grades in V, N ist:

$$P(T, V, N) = P(T, \alpha V, \alpha N)$$

Ableiten nach α und bei $\alpha = 1$ ergibt

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} V + \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} N = 0$$

und ebenso für $\mu = \mu(T, V, N)$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} V + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} N = 0.$$

Damit folgt:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{TV} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{TN} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{TV} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{TN} = \frac{V}{N^2} \frac{1}{\kappa_T}$$

bzw.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{V}{N^2 k_B T} (\Delta N)^2 \ge 0.$$

Damit folgen also die Stabilitätskriterien

$$\kappa_T \ge 0, \qquad C_P \ge C_V \ge 0.$$

Wären diese Ungleichungen verletzt, wären Fluktuationsquadrate negativ und die Materie wäre instabil: bei Kompression eines Systems würde sich dessen Druck verringern, es würde noch weiter komprimiert werden und schließlich instabil kollabieren.

3.7 Thermodynamische Prozesse

3.7.1 Grundbegriffe

- Reversible Prozesse sind solche, die auch in umgekehrter Richtung ablaufen können. Entscheidend ist, dass man auf den vorgegebenen Prozess den in umgekehrtem Sinn durchlaufenen Prozess so folgen lassen kann, dass man zum gleichen Ausgangszustand zurückkehrt, ohne dass Änderungen in der Umgebung zurückbleiben.
 - Ein reversibler Prozess muss quasistatisch und isentropisch sein, aber nicht jeder quasistatische Prozess ist reversibel. Nicht-quasistatische Prozesse sind immer irreversibel.
- Irreversible Prozesse sind Prozesse, die *nicht* in umgekehrter Richtung durchlaufen werden können, wie z.B. der Übergang von einem Nichtgleichgewichtszustand in den Gleichgewichtszustand. Erfahrungsgemäß geht ein System, das sich nicht im Gleichgewicht befindet, in das Gleichgewicht über. Dabei erhöht sich seine Entropie. Das System geht nicht mehr *spontan* in den Nichtgleichgewichtszustand zurück.
- ullet Nichtgleichgewichtszustände verlassen die Mannigfaltigkeit \mathcal{M} , können also nicht mehr durch thermodynamische Zustandsvariablen beschrieben werden. Allerdings ist auch bei irreversiblen Prozessen am Anfang und am Ende immer Gleichgewicht, so dass diese Anfangs- und Endzustände auch durch die Thermodynamik beschreibbar sind.
- Es gibt auch quasistatische irreversible Prozesse: Gay-Lussac Versuch.

3.7.2 Gay-Lussac Versuch (1807)

Adiabatische Expansion eines Gases, siehe Abb. 3.2: Isoliertes Gefäß mit Volumen $V = V_1 + V_2$ mit Trennwand. In V_1 ist ein Gas bei Temperatur T, und V_2 ist evakuiert. Wir entfernen nun die Trennwand (innere Zwangsbedingung) \Rightarrow Gas strömt auch nach V_2 . Nachdem das Gas im Gesamtvolumen V ins Gleichgewicht gekommen ist,

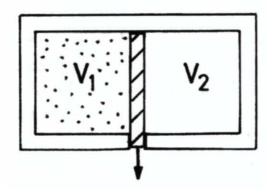


Abb. 3.2: Gay-Lussac-Versuch

werden seine thermodynamischen Größen bestimmt.

Bemerkungen:

- Nach Entfernen der Trennwand setzen irreversible (turbulente) Prozesse ein, die nicht durch die Thermodynamik beschreibbar sind. Nur der Endzustand erlaubt eine thermodynamische Beschreibung.
- Alternativ: Langsame Verschiebung eines Kolbens statt Trennwand, dann ist Prozess quasistatisch. Nichtgleichgewichtszustand ist nicht entscheidend.

Betrachte zuerst ideales Gas als Arbeitssubstanz. Anfangszustand vor der Expansion durch Entropie und Druck gegeben durch

$$S = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V_1}{N\lambda^3}\right) \quad \text{und} \quad P = \frac{Nk_BT}{V_1}$$
 (3.7)

mit $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. Die kalorische Zustandsgleichung für das ideale Gas ist

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT$$

und enthält keine Volumenabhängigkeit. Daher hat das Gas auch nach der Expansion diesselbe innere Energie und damit diesselbe Temperatur. Daher auch gleiche thermische Wellenlänge λ .

Nach der Expansion ist $V_1 \to V = V_1 + V_2$. Der Druck und die Entropie sind

$$P' = \frac{NK_BT}{V}$$
 und $S' = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N\lambda^3}\right)$

Damit Entropiezuwachs

$$\Delta S = S' - S = Nk_B \ln \frac{V}{V_1} > 0.$$
 (3.8)

Entropie erhöht sich, ohne dass Wärme zugeführt wurde ($\delta Q = 0$). Es ist intuitiv klar, dass Gay-Lussac Prozess irreversibel ist.

Aufhebung der inneren Zwangsbedingung erlaubt eine höhere Zahl der zugänglichen Zustände und somit eine höhere Entropie. Spontane Umkehrung ist extrem unwahrscheinlich und damit praktisch unmöglich.

Jetzt verwenden wir ein reales Gas als Arbeitssubstanz. Hier hängt die Temperatur (bei konstanter Energie) vom Volumen ab:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = -\frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P}{C_V}.$$

Mit Maxwell-Relation ergibt sich

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V}.$$

Für ein ideales Gas ist diese Größe null, für ein reales allerdings ist sie endlich und i.a. sind beide Vorzeichen möglich.

Bei konstanter Energie ist wegen

$$0 = dE = TdS - PdV$$

der Entropiezuwachs bestimmt durch

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} > 0 \Rightarrow dS > 0.$$

Außerdem wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht $\Rightarrow \delta Q = 0$.

Wie irreversibel ist der Gay-Lussac Versuch?

Volumenvergrößerung um δV nach der Expansion im Vergleich zum Volumen V vorher. Es sei hier $\delta V \ll V$. Expansion $V \to V + \delta V$. Damit:

Phasenraumoberfläche $\Omega(E, V) \to \Omega(E, V + \delta V)$

Entropie $S(E, V) \to S(E, V + \delta V)$.

Wahrscheinlichkeit, nach der Expansion das System nur im ursprünglichen Teilvolumen V zu finden (ohne innere Zwangsbedingung):

$$\begin{split} W(E,V) &= \int_{V} \frac{dq \, dp}{N! h^{3N}} \frac{\delta(H-E)}{D(E,V+\delta V)} \\ &= \frac{D(E,V)}{D(E,V+\delta V)} = e^{-[S(E,V+\delta V)-S(E,V)]/k_B} \\ &= e^{-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E} \delta V/k_B} = e^{-\frac{P}{T} \delta V/k_B} \\ &= e^{-\delta V N/V} \quad \text{für ideales Gas} \\ &\ll 1 \, . \end{split}$$

da $N \approx 10^{23}$ und $\delta V/V$ klein, aber immer noch makroskopisch groß (nicht infinitesimal klein).

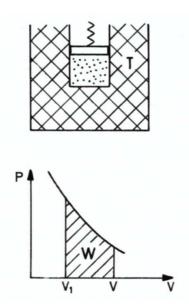


Abb. 3.3: Reversible isotherme Expansion eines Gases durch Speicherung der geleisteten Arbeit in einer Feder.

3.7.3 Reversible Prozesse

Isotherme Expansion eines idealen Gases

Betrachte Expansion bei T =const. Expandierendes Gas verrichtet an einer Feder Arbeit und die Energie wird in der Feder gespeichert. Diese kann wieder zur Kompression verwendet werden \Rightarrow Prozess ist die reversible Variante des Gay-Lussac-Versuches.

Bei Expansion von $V_1 \to V$ verrichtet das Gas die Arbeit

$$-A = + \int_{V_1}^{V} P dV = N k_B T \int_{V_1}^{V} \frac{dV}{V} = N k_B T \ln \frac{V}{V_1} > 0.$$
 (3.9)

Da T=const., bleibt auch die Energie des idealen Gases konstant. Also muss das Reservoir die Wärme Q=-A an das System abgeben!

Die Entropieänderung ist in (3.8) bestimmt zu

$$\Delta S = Nk_B \ln \frac{V}{V_1} \,. \tag{3.10}$$

Durch Vergleich von (3.9) und (3.10) sehen wir, dass

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Wichtiger Unterschied zu Gay-Lussac: Die Arbeit wird als potentielle Energie in der Feder gespeichert und ist für den Umkehrprozess wieder verfügbar zur Kompression. Dann gibt das Gas die Wärmemenge Q an das Reservoir ab. Gesamter Prozess

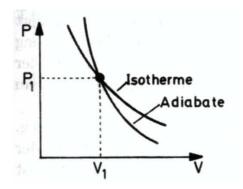


Abb. 3.4: Reversible adiabatische Expansion.

hat Energiebilanz null (bei Gay-Lussac müßte am Gas zur Kompression Arbeit von außen verrichtet werden).

Adiabatische Expansion des idealen Gases

Jetzt beschreiben wir die adiabatische reversible Expansion. Hierbei ist $\delta Q=0$ in jedem Schritt. Der Gasbehälter ist jetzt thermisch isoliert. \Rightarrow Kurve im P-V-Diagramm ist nun steiler, vgl. Abb. 3.4: Arbeit wird vom Gas nach außen geleistet \Rightarrow es kühlt sich ab.

Der 1. Hauptsatz liefert dE = -PdV. Mit der kalorischen und der thermischen Zustandsgleichung eingesetzt, folgt:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{2}{3}\frac{dV}{V} \,.$$

Integration ergibt die Adiabatengleichung des idealen Gases:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{2/3}$$
 bzw. $TV^{2/3} = \text{const.}$

Mit der Zustandsgleichung folgt wiederum

$$PV^{5/3} = P_1 V_1^{5/3}$$

Allgemeine Formulierung der Adiabatengleichung:

Maxwell-Relationen liefern:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Wir definieren

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

Das bedeutet, die Steigung der Adiabaten P = P(V, S = const.) ist größer als die der Isothermen P = P(V, T = const.).

Da für das ideale Gas $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$, $C_P = \frac{5}{2}Nk_B$ ist $\kappa = \text{const.}$ und $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$. Daher gilt die Gleichung

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\kappa \frac{P}{V}$$

und die Lösung ist PV^{κ} =const. und $TV^{\kappa-1}$ = const. (folgt mit der Zustandsgleichung).

Die bei der Expansion vom Gas am Kolben geleistete Arbeit ist

$$-A = \int_{V_1}^{V} P dV = \frac{3}{2} N k_B T_1 \left(1 - \left(\frac{V}{V_1} \right)^{-2/3} \right)$$

Dies ist die Größe der Fläche unterhalb der Adiabaten. Entropie ist konstant, da $TdS = \delta Q = 0 \Rightarrow$ Mechanische Arbeit wird in Temperaturänderung umgesetzt, ohne Wärmeaustausch.

3.8 Hauptsätze der Thermodynamik

3.8.1 Nullter Hauptsatz

Wenn zwei Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem dritten System sind, dann sind sie auch untereinander im Gleichgewicht.

Beweis in der Statistischen Mechanik: Gleichgewicht von 1 und 3 bedeutet $T_1 = T_3$ und von 2 und 3 bedeutet $T_2 = T_3$. Also auch $T_1 = T_2$. Analog für Druck und chemisches Potential.

3.8.2 Erster Hauptsatz

"Energiesatz" der Thermodynamik, gilt sowohl für reversible als auch für irreversible Prozesse. Formulierung von Clausius:

$$dE = \delta Q + \delta A + \delta E_N$$

wobei δQ die zugeführte Wärme, δA die am System geleistete Arbeit und δE_N die Energieänderung des Systems durch Teilchenzufuhr ist. Insbesondere ist E eine Zustandsfunktion. Die Energie ist erhalten, und Wärme ist (nur) eine bestimmte Form von Energie (R. Mayer, 1842; J. Joule, 1849).

Historische, äquivalente Formulierung: Es gibt kein perpetuum mobile 1. Art, also keine periodisch arbeitende Maschine, die nur Energie abgibt.

Insbesondere gilt bei reversiblen (und damit quasistatischen) Prozessen, dass

$$\delta Q = TdS$$
 $\delta A = -PdV$, $\delta E_N = \mu dN$

3.8.3 Zweiter Hauptsatz

Mathematische Formulierung:

$$\delta Q \le TdS$$

Insbesondere ist die Entropie S eine Zustandsfunktion.

- a) Für reversible Änderungen: $\delta Q = TdS$
- b) Für irreversible Änderungen: $\delta Q < TdS$

(weitere Diskussion vgl. Abschnitt 3.9).

Historische, äquivalente Formulierungen:

- Clausius (1850): Wärme kann nie von selbst von kaltem in warmes Reservoir übergehen.
- Lord Kelvin (1851): Es gibt kein perpetuum mobile 2. Art, also eine periodisch arbeitende Maschine, die nur ein Wärmereservoir abkühlt und dabei Arbeit nach außen leistet.

3.8.4 Dritter Hauptsatz (Nernstsches Theorem)

Er macht Aussagen zur Unerreichbarkeit des Temperatur-Nullpunkts bzw. zur Restentropie bei T=0. Insbesondere muss Wärmekapazität bei T=0 verschwinden, was eine direkte Konsequenz der Quantenmechanik ist. Insofern ist er nicht von so großer Bedeutung als thermodynamischer Hauptsatz. Soll hier nicht weiter besprochen werden, siehe z.B. Anhang in Schwabl.

3.9 Der zweite Hauptsatz in allgemeiner Form

3.9.1 Irreversible Prozesse

Wir gehen von zwei Systemen 1 und 2 aus, die voneinander getrennt sind und deshalb nicht im Gleichgewicht miteinander sind. Die Entropien seien S_1 und S_2 .

Nun bringen wir die Systeme in Kontakt \Rightarrow Nichtgleichgewichtszustand am Anfang mit Anfangsentropie wegen Additivität

$$S_{\text{Anfang}} = S_1 + S_2$$

Mikrokanonisches Ensemble, 1 und 2 seien von der Umgebung isoliert, mit fester Gesamtenergie E, -volumen V, und -teilchenzahl N.

Dann geht das System in den Gleichgewichtszustand über, mit wahrscheinlichster Energie E_1 und $E_2 = E - E_1$ für die beiden Teilsysteme 1 und 2 (und entsprechend für V_i, N_i). Nachdem das Gleichgewicht erreicht ist, gilt wegen der Additivität für die Entropie des Gesamtsystems

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E - E_1, V - V_1, N - N_1)$$

Da die Gleichgewichtsentropie maximal ist, vgl. (2.6), folgt

$$S_1 + S_2 = S_{Anfang} \le S(E, V, N)$$

Alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Beim Aufheben von inneren Zwangsbedingungen maximieren die extensiven Variablen die *Entropie* im Gleichgewicht.

Bemerkungen:

- Der 2. Hauptsatz beantwortet eine zentrale Frage der Physik, nämlich woher physikalische Prozesse eine "Richtung" erhalten, über ein Extremalprinzip und verschiebt somit die Frage auf ein fundamentaleres, nicht weiter beweisbares Prinzip.
- Falls ein abgeschlossenes System nicht im Gleichgewicht ist, kann man sich das System in Teile zerlegt denken, innerhalb derer lokales Gleichgewicht herrscht. Beim Übergang zum globalen Gleichgewichtszustand nimmt die Entropie immer zu.
- Betrachte nun den Fall, dass System 1 klein gegen System 2 (Wärmebad mit fester Temperatur T) sei. Es herrsche kein Gleichgewicht zwischen 1 und 2, wobei die jeweiligen Teile für sich im Gleichgewicht seien. Beim Kontaktieren seien die Entropieänderungen der beiden Teile für sich genommen ΔS_1 und ΔS_2 . Die gesamte Entropieänderung muss nun

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$

sein. Die dem System 1 zugeführte Wärmemenge sei ΔQ_1 . Für System 2 (das Bad) läuft der Prozess quasistatisch ab, so dass dessen Entropieänderung

$$\Delta S_2 = \frac{-\Delta Q_1}{T}$$

ist. Damit folgt

$$\Delta S_1 > -\Delta S_2 = \frac{\Delta Q_1}{T}$$

• Additivität der Entropie erzeugt Streben ins thermodynamische Gleichgewicht.

Betrachte nun einen Prozess von $A \to B$ im P - V-Diagramm, Abb. 3.5. Falls der Prozess irreversibel ist, liegen die Zwischenzustände nicht auf \mathcal{M} , können damit eigentlich nicht im P - V-Diagramm angegeben werden (daher die gestrichelte Linie).

Der 2. Hauptsatz besagt

$$\int_{A}^{B} dS = S_{B} - S_{A} \ge \int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T}$$

Daher folgt:

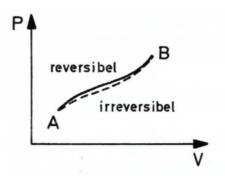


Abb. 3.5: Prozessablauf zwischen zwei Zuständen A und B.

- Bei adiabatischen Prozessen, $\delta Q = 0$, nimmt die Entropie niemals ab, $S_B \geq S_A$. (Allgemeiner als vorige Diskussion, da hier nur thermisch abgeschlossenes System vorausgesetzt ist.)
- Bei Kreisprozess A = B gilt (da Entropie Zustandsfunktion, $S_A = S_B$)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

Hier muss das Ringintegral entlang der Prozessrichtung ausgewertet werden (wichtig!), die umgekehrte Richtung ist verboten bei irreversiblem Verlauf (Satz von Clausius).

3.9.2 Quasistatischer Temperaturausgleich

Betrachte zwei Körper mit $T_1 < T_2$, die durch einen schlechten Wärmeleiter verbunden sind (dann ist der Prozess quasistatisch). Sie seien gegenüber Umgebung isoliert.

Da thermisches Gleichgewicht in jedem Teilsystem (aber nicht im Gesamtsystem!) zu jedem Zeitpunkt, ist die Wärmezufuhr δQ_1 am Körper 1 gleich der Wärmeabfuhr $-\delta Q_2$ am Körper 2:

$$\delta Q_1 = -\delta Q_2 = \delta Q$$

Die Entropieänderungen in jedem Teilsystem sind

$$dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1} \,, \quad dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_2}$$

Beim Ubergang ins Gleichgewicht erfolgt nach dem 2. Hauptsatz eine Entropieerhöhung für das Gesamtsystem

$$dS_1 + dS_2 > 0$$

also

$$\delta Q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Da $T_2 > T_1$, ist $\delta Q > 0 \Rightarrow$ Wärme geht vom heißen zum kalten Körper über. Im Lauf des Prozesses ändern sich die Temperaturen (daher hier die differentielle Betrachtung) bis im Gleichgewicht $T_1 = T_2$ ist.

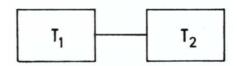


Abb. 3.6: Quasistatischer Temperaturausgleich bei zwei durch einen schlechten Wärmeleiter verbundene Körper.

3.9.3 Joule-Thomson-Prozess

Jetzt betrachten wir die gedrosselte adiabatische Expansion eines Gases ($\delta Q = 0$). Gasvolumina V_1, V_2 sind durch verschiebbare Stempel begrenzt, Druck $P_1 > P_2$, vgl. Abb. 3.7.

Anfangszustand: Gas ist links mit Volumen V_1 und Energie E_1 . Endzustand: Gas ist rechts mit Volumen V_2 und Energie E_2 .

Durch den linken Stempel wird am Gas Arbeit geleistet, am rechten Stempel leistet das Gas Arbeit nach außen. Die Differenz der inneren Energien ist gleich der gesamten am System geleisteten Arbeit: $(\delta Q = 0)$

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 dE = \int_1^2 \delta A = \int_{V_1}^0 dV_1(-P_1) + \int_0^{V_2} dV_2(-P_2) = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

das heißt, der Joule-Thomson-Prozess ist isenthalpisch, also gleiche Enthalpie:

$$H_1 = H_2$$
,

Beachte wieder: Während des Versuchs ist die Enthalpie nicht definiert, da Nichtgleichgewicht. Nur Anfangs- und Endzustände durch Thermodynamik beschreibbar.

Frage: Wird das Gas durch gedrosselte Expansion abgekühlt? Dazu berechnen wir den sog. Joule-Thomson-Koeffizienten

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P}} = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T} + V}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P}}$$

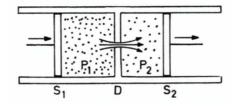


Abb. 3.7: Joule-Thomson-Prozess mit verschiebbaren Stempeln $S_{1,2}$ und Drossel D.

da dH = TdS + VdP. Jetzt benutzen wir die Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha$$

mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α . Damit folgt insgesamt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P}(T\alpha - 1)$$

Da Druck bei Expansion kleiner wird, bedeutet $\alpha > 1/T$ eine Abkühlung des Gases (positiver Joule-Thomson-Effekt). Beim idealen Gas ist $\alpha = 1/T$, also erfolgt dafür keine Temperaturänderung. Wenn $\alpha < 1/T$, ergibt die Expansion eine Erwärmung. Die Grenzkurve für $T\alpha = 1$ im P - V-Diagramm heißt Inversionskurve.

Entropieänderung beim Joule-Thomson-Prozess:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{V}{T}$$

(folgt aus dH = TdS + VdP = 0). Da der Druck abnimmt, muss die Entropie zunehmen. Da nach Voraussetzung das System isoliert ist $(\delta Q = 0)$, ist also $0 = \delta Q < TdS$, also ist der Prozess irreversibel.

3.9.4 Mischentropie

Betrachte Durchmischung zweier idealer Gase mit Massen m_a, m_b , vgl. Abb. 3.8. Temperaturen und Drucke seien gleich. Zustandsgleichungen

$$PV_{a,b} = N_{a,b}k_BT$$

ergibt

$$\frac{N_a}{V_a} = \frac{N_b}{V_b} = \frac{N_a + N_b}{V_a + V_b}$$

Mit den thermischen Wellenlängen $\lambda_{a,b}$ ist die Entropie mit Trennwand gemäß (3.7)

$$S = S_a + S_b = \sum_{s=a,b} N_s k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V_s}{\lambda_s^3 N_s} \right]$$

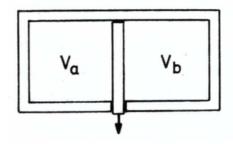


Abb. 3.8: Mischung zweier Gase.

Nach dem Herausnehmen der Trennwand und dem Durchmischen der Gase ist die Entropie

$$S' = \sum_{s=a,b} N_s k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V_a + V_b}{\lambda_s^3 N_s} \right] ,$$

da jedes Gas jetzt das Volumen $V=V_a+V_b$ einnehmen kann. Entropiezuwachs ist daher

$$\Delta S = S' - S = k_B \ln \frac{(N_a + N_b)^{N_a + N_b}}{N_{\iota}^{N_a} N_{\iota}^{N_b}}$$

Das Argument im Logarithmus ist größer als 1, und somit ist $\Delta S > 0$.

Im Spezialfall $N_a = N_b = N/2$ folgt: Mischentropie

$$\Delta S = Nk_B \ln 2$$

Wenn die Gassorten in beiden Behältern identisch sind, sollte aber keine Mischentropie auftreten, ansonsten gäbe es einen Widerspruch zur Additivität der Entropie (Gibbsches Paradoxon)!

Auflösung des Paradoxons in Statistischer Mechanik durch die "korrigierte Boltzmann-Zählung": zusätzlicher Faktor N! im Phasenraum-Volumenelement als Postulat, der die quantenmechanische Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigt. Dies ist hier in der Thermodynamik bestätigt.

Nach dem Entfernen der Trennwand ist nämlich (mit $\lambda_a = \lambda_b = \lambda$)

$$S' = k_B(N_a + N_b) \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V_a + V_b}{\lambda^3 (N_a + N_B)} \right]$$

und damit

$$\Delta S = k_B \ln \frac{(V_a + V_b)^{N_a + N_b} N_a^{N_a} N_b^{N_b}}{(N_a + N_b)^{N_a + N_b} V_a^{N_a} V_b^{N_b}} = 0$$

3.10 Thermodynamische Ungleichungen & Stabilität von Materie

3.10.1 Extremalprinzipien

Im Gleichgewicht besitzen thermodynamische Potentiale Extremaleigenschaften, was hier für den Fall N=const. diskutiert wird. Wir betrachten hier ein sog. gehemmtes Gleichgewicht, was ein Nichtgleichgewichtszustand ist, bei dem Teilchenaustausch verhindert wird, aber Energie- und Volumenausgleich möglich sind. Dann ist Zustand neben T, P, N noch durch weitere Variable(n) X_{α} zu beschreiben.



Abb. 3.9: Entropie und freie Enthalpie als Funktion eines Parameters X, wobei X_0 Gleichgewichtswert.

Frage: Wie stellen sich Variablen X_{α} im Gleichgewicht nach dem Lösen der Zwangsbedingungen ein (Für eine Variable: Sie soll dort den Wert $X = X_0$ annehmen, vgl. Abb. 3.9)?

Abweichungen von X_0 nennt man auch *virtuelle* Veränderungen (vgl. Klassische Mechanik), also gedachte Veränderungen. Im Prinzip sind diese erlaubt, sobald sie mit den Zwangsbedingungen des Systems verträglich sind (z.B. ungleichmäßige Aufteilung der Energie auf Teilsysteme ist prinzipiell erlaubt, solange die Gesamtenergie konstant ist).

Beispiel: Die Entropie ist maximal im Gleichgewicht, d.h.

$$S(X_0) = \operatorname{Max}_{X=X_0} S(X)$$

Zusammen mit dem 1. Hauptsatz gilt der 2. Hauptsatz in der Form

$$dE + PdV - TdS \le 0 (3.11)$$

 \bullet Wenn E, V festgehalten werden, ist

Das bedeutet, dass die Entropie eines abgeschlossenen Systems nach dem Lösen der inneren Zwangsbedingungen einem Maximum zustrebt.

• Wenn T, P festgehalten: Betrachte die freie (Gibbs'sche) Enthalpie G = E - TS + PV, ebenfalls mit innerer Zwangsbedingung, G = G(T, P, X). Dann gilt wegen (3.11):

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP \le -SdT + VdP$$

Für festgehaltenes T, P gilt also:

$$dG < 0$$
, wenn $T, P = \text{const.}$

Das bedeutet, die freie Enthalpie strebt nach dem Lösen der inneren Zwangsbedingungen bei T, P = const. einem Minimum zu (wichtiges Prinzip in der Chemie!).

• Analog zeigt man: Freie Energie F nimmt bei T, V = const. ein Minimum an,

$$dF < 0$$
, wenn $T, V = \text{const.}$

 \bullet Enthalpie Hnimmt ein Minimum an bei S,P =const., also

$$dH < 0$$
, wenn $S, P = \text{const.}$

3.10.2 Stabilitätsbedingungen

Aus der Maximalität der Entropie folgen Bedingungen für die Stabilität. Betrachte z.B. ein abgeschlossenes System, das in zwei gleich grosse Teile zerlegt ist. Untersuche nun virtuelle Änderung der Energie um δE_1 und des Volumens δV_1 . Damit E=const. und V=const., muss $\delta E_2=-\delta E_1$ und $\delta V_2=-\delta V_1$. Die gesamte Entropie vor der Änderung ist

$$S(E, V) = S_1(E/2, V/2) + S_2(E/2, V/2)$$

Deshalb ist die Änderung der Entropie

$$\delta S = S_1(E/2 + \delta E_1, V/2 + \delta V_1) + S_2(E/2 - \delta E_1, V/2 - \delta V_1) - S(E, V)
= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) \delta V_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2}\right) \delta E_1^2
+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2}\right) \delta V_1^2 + \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2 \partial V_2}\right) \delta E_1 \delta V_1 + \dots (3.12)$$

Die Entropie im Gleichgewicht ist stationär $\Rightarrow \delta S = 0 \Rightarrow$ lineare Terme in δE_1 und δV_1 verschwinden $\Rightarrow T_1 = T_2$ und $P_1 = P_2$ (und auch $\mu_1 = \mu_2$).

Aus $\delta S \leq 0$ (und Gleichheit der Ableitungen im Gleichgewicht) folgt

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \le 0$$
 und $\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \le 0$

und

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V}\right)^2 \ge 0,$$

da die Hesse-Matrix auch positiv sein muss (detaillierter Beweis vgl. Callen, S. 207).

Dies ergibt die Stabilitätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V = \left(\frac{\partial (1/T)}{\partial E}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} \leq 0\,,$$

also: Wärmekapazität darf nicht negativ sein,

$$C_V > 0$$

Thermische Stabilität: Wärmezufuhr erhöht die Temperatur, Wärmeabfuhr senkt Temperatur. Ansonsten würde Wärmezufuhr Temperatur absenken, es würde weiter Wärme zufließen ⇒ Instabilität.

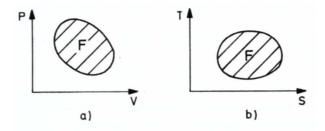


Abb. 3.10: Kreisprozess im P - V - und im T - S - Diagramm.

• gemischte Ableitung ergibt

$$\kappa_T \geq 0$$
,

also: isotherme Kompressibilität darf nicht negativ sein:

$$\frac{\partial(\frac{\partial S}{\partial E}, \frac{\partial S}{\partial V})}{\partial(E, V)} = \frac{\partial(\frac{1}{T}, \frac{P}{T})}{\partial(E, V)} = \frac{\partial(\frac{1}{T}, \frac{P}{T})}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(E, V)} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{1}{C_V} = \frac{1}{T^3 \kappa_T C_V} \ge 0$$

Daraus folgt $\kappa_T \geq 0$. Dies garantiert die mechanische Stabilität: Volumenausdehnung \Rightarrow Druck sinkt ab \Rightarrow Umgebung mit höherem Druck komprimiert System wieder. Ansonsten würde der Druck ansteigen und das Volumen würde sich noch weiter ausdehnen \Rightarrow Instabilität.

• Formulierung in der Chemie: *Prinzip von Le Chatelier*: Spontane Parameteränderungen führen in einem stabilen Gleichgewichtszustand zu Reaktionen, die das System wieder in das Gleichgewicht zurück treiben.

3.11 Kreisprozesse

Bei Kreisprozessen findet ein periodischer Prozess statt und die Arbeitssubstanz kehrt nach einem Durchlauf wieder in den Ausgangszustand zurück. Annahme, dass Prozess quasistatisch verläuft (d.h. also im Prinzip unendlich langsam) \Rightarrow entspricht einer geschlossenen Kurve im P-V- bzw. im T-S-Diagramm, vgl. Abb. 3.10. Die während eines Umlaufs vom System nach außen geleistete Arbeit entspricht der Fläche F innerhalb der P-V-Schleife (mit dem Vorzeichen von F je nach Umlaufsinn!): Ringintegral

$$-A = \oint PdV = F$$

Die während eines Umlaufs aufgenommene Wärme ist

$$Q = \oint T dS = F$$

Da innere Energie eine Zustandsgröße, also nach einem Umlauf wieder gleich ist, gilt

$$Q = -A$$

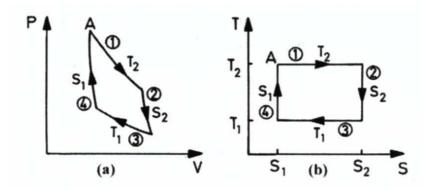


Abb. 3.11: Carnot-Prozess.

das heißt die aufgenommene Wärmemenge ist gleich der nach außen geleisteten Arbeit.

- Rechtsprozess (Kreisprozess im Uhrzeigersinn durchlaufen), dann ist Q > 0, d.h. Wärme wird aufgenommen und dafür Arbeit geleistet: Arbeitsmaschine (z.B. Dampfmaschine).
- Linksprozess (Gegenuhrzeigersinn): Wärmepumpe oder Kältemaschine.

Besonders wichtig: Carnot-Prozess

von grundsätzlicher Bedeutung, da Wirkungsgrad bei diesem Kreisprozess maximal. Im P-V- und T-S- Diagramm siehe Abb. 3.11.

Zunächst betrachten wir den Prozess im Uhrzeigersinn (Rechtsprozess). Konkrete Realisierung schematisch in Abb. 3.12.

Es gibt vier Schritte:

1. Isotherme Expansion: Das System ist mit heißerem Wärmebad mit Temperatur T_2 in Kontakt. Das System entnimmt diesem Bad die Wärmemenge

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1) > 0$$

(vgl. T - S-Diagramm!). Gleichzeitig leistet es Arbeit nach außen.

- 2. Adiabatische Expansion: System wird jetzt thermisch isoliert, $\delta Q = 0$. Durch adiabatische Expansion erfolgt Arbeitsleistung nach außen. Dadurch kühlt die Arbeitssubstanz (Gas) von T_2 auf T_1 ab.
- 3. Isotherme Kompression: Jetzt wird die Arbeitssubstanz in Kontakt mit dem anderen Wärmereservoir bei Temperatur T_1 gebracht und durch Arbeitsleistung von außen komprimiert. Die von der Arbeitssubstanz aufgenommene Wärmemenge

$$+Q_1 = T_1(S_1 - S_2) < 0$$

wird an dieses Bad abgegeben und dabei Arbeit an Arbeitssubstanz geleistet.

4. Adiabatische Kompression: Durch Arbeitsleistung von außen wird die nun wieder isolierte Arbeitssubstanz wieder komprimiert und dabei ihre Temperatur wieder auf T_2 erhöht.

Nach einem Durchlauf ist die innere Energie wieder gleich, also ist die gesamte nach außen geleistete Arbeit gleich der gesamten vom System aufgenommenen Wärmemenge:

$$-A = Q = Q_1 + Q_2 = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = F$$

Wirkungsgrad der Arbeitsmaschine ist ganz allgemein die geleistete Arbeit pro aus heißerem Bad entnommene Wärmemenge:

$$\eta = \frac{-A}{Q_2}$$

Also ist Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1$$

Inverser Carnot-Prozess

Nun werde der Carnot-Zyklus in umgekehrter Richtung durchlaufen. Dabei werden aus den Bädern 2 und 1 die Wärmemengen

$$Q_2 = T_2(S_1 - S_2) < 0$$
$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1) > 0$$

entnommen. Die gesamte vom System aufgenommene Wärmemenge Q und die am System geleistete Arbeit sind dann also

$$Q = -A = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1) < 0$$

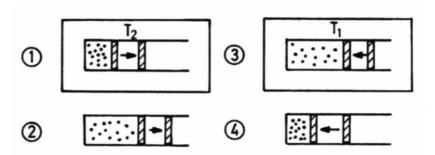


Abb. 3.12: Carnot-Prozess.

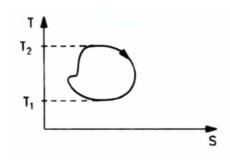


Abb. 3.13: Allgemeiner Kreis-Prozess.

Es wird also Arbeit von außen am System geleistet (A > 0). Unter Arbeitsleistung kann man demnach das kalte Reservoir abkühlen (Kühlmaschine) oder das warme weiter aufwärmen (Wärmepumpe). Entsprechend definiert man den Wirkungsgrad nun als Kühl- oder Heizeffektivität:

• Wärmepumpe: Heizeffektivität ist an Bad 2 übertragene Wärme pro geleisteter Arbeit

$$\eta^H = \frac{-Q_2}{A}$$

Die Carnot-Maschine hat

$$\eta_C^H = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$$

 \Rightarrow Bessere Heizmethode als einfach A (mechanische Arbeit) direkt in Q (Wärme) umzuwandeln! Wärmepumpe nur sinnvoll, falls T_1 nur wenig kleiner als T_2 , sonst wird Effektivität nahe bei Eins sein.

• Kühlmaschine: Kühleffektivität ist dem kalten Reservoir entzogene Wärme pro geleisteter Arbeit:

$$\eta^K = \frac{Q_1}{A}$$

Die Carnot-Maschine hat wiederum

$$\eta_C^K = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Der Carnot-Prozess hat den höchsten Wirkungsgrad (Satz von Carnot) Für beliebige Kreisprozesse gilt:

$$\eta \le \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

wobei $T_{1,2}$ die Extremaltemperaturen des Kreisprozesses sind. Bei einem allgemeinen Kreisprozess findet der Wärmeaustausch mit der Umgebung bei unterschiedlichen

Temperaturen statt, nicht notwendigerweise nur bei Maximal- und Minimaltemperatur.

Zum Beweis zerlegen wir den allgemeinen Kreisprozess, vgl. Abb. 3.13, in Abschnitte mit Wärmezufuhr ($\delta Q > 0$) und Wärmeabgabe ($\delta Q < 0$) und lassen auch irreversible Prozessführung zu. Es gilt weiter

$$-A = Q = \oint \delta Q = \int_{\delta Q > 0} \delta Q + \int_{\delta Q < 0} \delta Q = Q_2 + Q_1$$

wobei $Q_2>0$ und $Q_1<0$ aus den entsprechenden Abschnitten. Der 2. Hauptsatz liefert mit $T_1\leq T\leq T_2$

$$0 \ge \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T} \ge \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1}$$

Also folgt

$$\frac{Q_1}{Q_2} \le -\frac{T_1}{T_2}$$

und für den Wirkungsgrad folgt

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \le 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_C$$

Das heißt, dass $\eta = \eta_C$ nur dann gegeben ist, wenn Wärmeübertrag nur bei Extremaltemperaturen erfolgt und wenn Prozess reversibel ist. η_C ist eine universelle Schranke für die Effektivität technischer oder natürlicher (z.B. biologischer) Systeme (wobei zu bemerken ist, dass diese in der Regel fern vom thermodynamischen Gleichgewicht operieren).

4 Phasenübergänge Teil I

4.1 Ehrenfest-Definition & Symmetriebrechung

Die verschiedenen chemischen Substanzen eines Systems nennt man **Komponenten**. Die Komponenten eines Systems können in verschiedenen physikalischen Erscheinungsformen (Strukturen), die man als **Aggregatzustände** oder **Phasen** bezeichnet, auftreten. Wir beschränken uns zunächst auf einkomponentige Systeme.

Jede Substanz kann i.a. in mehreren Phasen auftreten, z.B. fest, flüssig oder gasförmig. Die fest und die flüssige Phase können noch in weitere Phasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften aufspalten.

Unter welchen Bedingungen können nun zwei Phasen nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen oder koexistieren? Unter welchen Bedingungen treten nun Übergänge zwischen den Phasen auf?

Die fundamentalen Naturgesetze, die der Materie zugrunde liegen (Maxwell-Gleichungen, Schrödinger-Gleichung von Vielteilchensystemen), besitzen eine Reihe von Symmetrieeigenschaften. Sie sind invariant gegen räumliche und zeitliche Translation, gegen Drehungen und Spiegelungen. Die in der Natur realisierten Zustände haben aber i.a. nicht die volle Symmetrie der Naturgesetze: Ein Festkörper ist nur invariant gegen diskrete Translation und gegenüber Drehungen von einer Punktgruppe.

Die verschiedenen Aggregatzustände oder Phasen unterscheiden sich in ihrer Symmetrie und folglich in ihren thermischen, mechanischen und elektromagnetischen Eigenschaften (z.B. Gas vs. Festkörper). Durch die äußeren Bedingungen (Druck P, Temperatur T, Magnetfeld \vec{H},\ldots) wird bestimmt, in welcher der möglichen Phasen eine Komponente vorliegt. Ändert man die äußeren Parameter, so kann bei bestimmten Werten dieser Größen ein System von einer Phase in eine andere übergehen: es findet ein **Phasenübergang** statt.

Ehrenfest-Klassifizierung:

Bei einem Phasenübergang n—ter Ordnung ist mindestens eine der n—ten Ableitungen des thermodynamischen Potentials eine nichtanalytische Funktion eines Kontrollparameters, d.h. also **unstetig**, während alle niedrigeren Ableitungen stetig sind.

- Unstetigkeit in erster Ableitung ⇒ Phasenübergang erster Ordnung
- Unstetigkeit in zweiter Ableitung \Rightarrow Phasenübergang zweiter Ordnung oder kritischer Punkt bzw. kontinuierlicher Phasenübergang

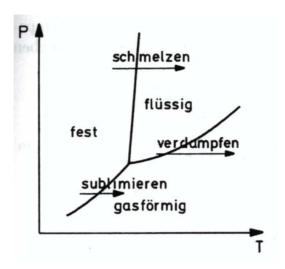


Abb. 4.1: Phasendiagramm einer einfachen einkomponentigen Substanz im P-T-Diagramm.

Wichtige Fragen in Zusammenhang mit Phasenübergängen sind z.B.

- Wie kommt es trotz kurzreichweitiger Wechselwirkungen zu langreichweitigen Korrelationen von Fluktuationen beim kritischen Punkt oder zu langreichweitiger Ordnung?
- Welchen Einfluss haben Symmetrien des Ordnungsparameters?

Zurück zur Gleichgewichtsthermodynamik: Aus Kapitel 2.5 wissen wir, dass im Gleichgewicht alle intensiven Variablen gleich sein müssen: $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$ und auch $\mu_1 = \mu_2$. Seien nun $\mu_1(T, P)$ und $\mu_2(T, P)$ die chemischen Potentiale der beiden Phasen in einem Phasengemisch. Dann folgt im Phasengleichgewicht

$$\mu_1(T,P) = \mu_2(T,P)$$

an der Phasegrenze. Das heißt, bei fester Teilchenzahl N ist also die freie Enthalpie $G = \mu N = G(T, P, N)$ das geeignete thermodynamische Potential zur Untersuchung von Phasenübergängen.

4.2 Phasenübergänge in einkomponentigen Systemen

4.2.1 Phasendiagramme

Beispiel eines Phasendiagramms einer einfachen Substanz vgl. Abb. 4.1. Aus (4.1) folgt die **Phasengrenzkurve**

$$P = P_0(T)$$

Die Koexistenz zweier Phasen ist längs einer Linie im P-T-Diagramm möglich.

Beispiele für Phasengrenzkurven:

- \bullet fest \rightarrow flüssig: Schmelzkurve
- ullet flüssig o gasförmig: Verdampfungskurve oder Dampfdruckkurve
- fest \rightarrow gasförmig: Sublimationskurve

Verdampfungsvorgang als ein Beispiel:

Isobare Erhitzung bei Druck P_0 =const. Im Gebiet 1 ist nur Flüssigkeit vorhanden. Wärmezufuhr bewirkt Temperaturerhöhung und thermische Ausdehnung bis $T(P_0)$ erreicht ist.

Bei 2 gibt es Koexistenz, eine weitere Wärmezufuhr wird zur Umwandlung von Flüssigkeit in Gas verwendet. Erst wenn die gesamte Flüssigkeit verdampft ist, steigt die Temperatur wieder an (Gebiet 3). Im horizontalen Bereich der Isotherme (Gebiet 2) liegen Gas und Flüssigkeit in den Bruchteilen (Molbrüche, Konzentrationen) $c_{\rm G}$ und $c_{\rm Fl}$ vor, wobei $c_{\rm G}+c_{\rm Fl}=1$ ist. Das Gesamtvolumen ist

$$V = c_{\rm G}V_{\rm G} + c_{\rm Fl}V_{\rm Fl} = c_{\rm G}(V_{\rm G} - V_{\rm Fl}) + V_{\rm Fl}$$

mit $V_{\rm G}, V_{\rm Fl}$ Volumen der reinen Gas- bzw. Flüssigkeitsphase bei der Verdampfungstemperatur $T(P_0)$. Also

$$c_{\rm G} = \frac{V - V_{\rm Fl}}{V_{\rm G} - V_{\rm Fl}}$$

Weitere Eigenschaften:

- Bereich mit horizontalen Isobaren heißt Koexistenzgebiet. Es wird von der Koexistenzkurve eingeschlossen.
- Bei Druckerhöhung wird Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase geringer \Rightarrow Koexistenzgebiet wird schmaler.
- Bei $T = T_c$ liegt ein kritischer Punkt vor, T_c, P_c kritische Temperatur, kritischer Druck.

z.B. Wasser
$$T_c = 647.3 \text{ K}, P_c = 221, 4 \text{ bar}$$

- Für Druck oberhalb P_c gibt es keinen Phasenübergang zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, nur kontinuierlicher Verlauf der mit der Temperatur variierender fluiden Phase, vgl. Abb. 4.2.
- Analog für Übergang Sublimation und Schmelzen, jedoch gibt es bei diesen keinen kritischen Punkt.
- **Tripelpunkt**: Koexistenz aller drei Phasen, wird im P T V-Diagramm zur Tripellinie.

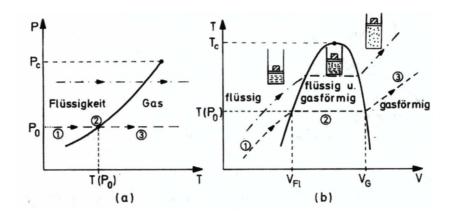


Abb. 4.2: Zum Verdampfungsvorgang.

4.2.2 Reales Gas: Van der Waals-Gleichung

Ein einfaches Beispiel eines Gasmodells, welches einen Phasenübergang erster Ordnung zeigt, ist ein klassisches reales (d.h. wechselwirkendes) Gas, was durch die van der Waals-Gleichung als Zustandsgleichung beschrieben ist. Hier ist die Wechselwirkung zwischen zwei Gasteilchen (Atome oder Moleküle) als Zweiteilchenpotential berücksichtigt.

Die van der Waals-Zustandsgleichung (1873) lautet

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$

mit spezifischem Volumen v = V/N und a, b Materialkonstanten.

Sie wurde als empirische Gleichung gefunden, kann aber über Virialentwicklung auch aus der Statistischen Mechanik abgeleitet werden, vgl. Schwabl S. 244 (vgl. dazu auch Übungen, die Ableitung wird hier nicht im Detail vorgeführt).

Bemerkungen:

• Die Zustandssumme kann hergeleitet werden als

$$Z(T, V, N) = \frac{(V - Nb)^N}{\lambda^{3N} N!} e^{\frac{N^2 a}{V_{k_B} T}}$$

• Analog: kalorische Zustandsgleichung

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT - \frac{N^2a}{V}$$

- Vergleich zur idealen Gasgleichung $Pv = k_BT$:
 - Volumen v ist durch das "freie Volumen" v-b ersetzt. **Kovolumen** b entspricht dem Eigenvolumen der Atome (aufgrund eines hard-core Potentials im Wechselwirkungspotential). Bei v=b wird der Druck P unendlich.

– anziehende Wechselwirkung aufgrund von $-a/v^2$ verursacht Verringerung des Druckes. Dies wirkt sich umso stärker aus, je geringer der Druck ist. a/v^2 entspricht dem **Binnendruck**. Er entsteht durch den langreichweitigen Anteil im Wechselwirkungspotential. Atomare Anziehung führt zu Volumenverkleinerung bzw. wirkt wie ein zusätzlicher äußerer Druck.

Der kritische Punkt folgt aus

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{T=T_c} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{T=T_c} = 0$$

Aus der van der Waals-Gleichung (4.2.2) folgt

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad k_B T = \frac{8a}{27b}$$

Gesetz der korrespondierenden Zustände

Verwenden wir reduzierte Variablen

$$P^* = \frac{P}{P_c}, \quad V^* = \frac{v}{v_c}, \quad T^* = \frac{T}{T_c}$$

dann folgt die dimensionslose Form der van der Waals-Gleichung

$$\left(P^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)(3V^* - 1) = 8T^*$$

In diesen Einheiten ist die Zustandsgleichung für alle Stoffe gleich. Stoffe mit gleichem P^*, T^*, V^* befinden sich in korrespondierenden Zuständen.

Isotherme im p-V-Diagramm

Bei T, P fest enthält die van der Waals-Gleichung ein Polynom dritter Ordnung in $v \Rightarrow$ Die Gleichung P = P(v) hat also drei Lösungen. Irritierend sind die Regionen für $T < T_c$, in denen $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$, also die Stabilitätsbedingung

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \ge 0,$$

also

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \le 0$$

im stabilen Gleichgewicht verletzt ist. \Rightarrow Die Zwischenregion FED muss also unphysikalisch sein. Hier findet Phasentrennung und Koexistenz von Phasen statt. Stattdessen beobachtet man Kondensation, d.h. einen Übergang gasförmig \rightarrow flüssig. Dies erfolgt als Funktion des Volumens v isotherm bei einem konstanten Druck $P_D(T)$, der von der jeweiligen Temperatur abhängt.

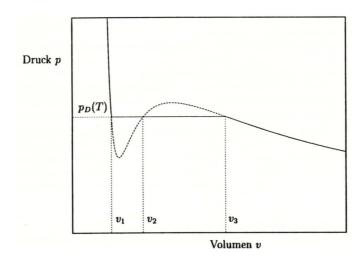


Abb. 4.3: Isotherme eines realen Gases mit Kondensation im Bereich $v_1 \leq v \leq v_3$ bei konstantem Druck $P = P_D$.

 \Rightarrow Idee: Ersetze Verlauf der Isothermen im Koexistenzgebiet durch eine horizontale Gerade bei $P=P_D.$

Bestimmung von P_D : Maxwell-Konstruktion:

Die Gibbs-Duhem-Relation für s=S/N und $\mu=G/N$ als spezifische Entropie und spezifisches Gibbs-Potential ergibt

$$d\mu = -sdT + vdP$$

Wir betrachten Isotherme (dT = 0) und integrieren

$$\mu(T, P) = \mu(T, P_a) + \int_{P_a}^{P} dP' v(T, P)$$

Hier ist P_a ein beliebiger Anfangswert. Das Problem der Integration ist, dass v(T, P) als Funktion von P in einigen Bereichen mehrdeutig ist.

Wir führen daher die Integration entlang der van der Waals-Isotherme explizit durch, indem wir die Kurve durch das Volumen parametrisieren:

$$\mu(T, P) = \mu(T, P_a) + \int_{v}^{v} dv' \frac{dP(v')}{dv'} v'$$

Partielle Integration:

$$\int_{v_a}^{v} dv' \frac{dP(v')}{dv'} v' = [P(v')v']_{v_a}^{v} - \int_{v_a}^{v} dv' P(v')$$

$$= P(v)v - P(v_a)v_a - \int_{v_a}^{v} dv' \frac{T}{v' - b} + \int_{v_a}^{v} dv' \frac{a}{v'^2}$$

$$= P(v)v - P(v_a)v_a - T \ln \frac{v - b}{v_a - b} - a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_a}\right) \tag{4.1}$$

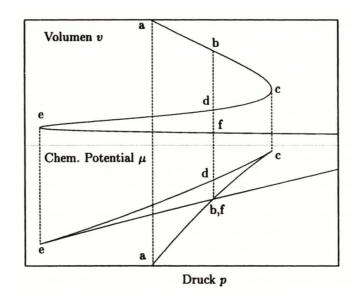


Abb. 4.4: Integration der Funktion v(p) oben zur Berechnung des mehrdeutigen chemischen Potentials μ (unten).

Das heißt, wir wählen v, berechnen dazu P(v) aus der van der Waals-Gleichung, und bestimmen $\mu(T, P)$ als Funktion von P.

- 1. Bei der Integration von a nach c nimmt $\mu(P)$ zu, da P(v) ansteigt.
- 2. Im Punkt c kehrt der Druck P(v) um, so dass dort μ eine Spitze hat und zurückläuft und dabei kleiner wird. Die Abnahme von $\mu(P)$ ist aber schwächer als die Zunahme auf dem Weg von a nach c, weil v(P) auf dem Ast von a nach c größer wird als im Bereich von c nach e.
- 3. Im Punkt e kehrt der Druck nochmals um, so dass dort μ wieder eine Spitze hat und jetzt unter Zunahme zurückläuft. Wiederum ist diese Zunahme schwächer als die Abnahme von e nach e.
- 4. \Rightarrow Die Kurve für μ muss sich selbst schneiden, und zwar in den Punkten b und f.

Also folgt:

$$\int_a^b dPv(P) = \int_a^f dPv(p)$$

oder auch

$$\int_{b}^{f} dP v(P) = \int_{b}^{d} dP v(p) + \int_{d}^{f} dP v(P) = 0$$

Das bedeutet, die senkrechte Gerade b-d-f schneidet aus der Funktion v(P) zwei gleich große Flächen b-c-d und d-e-f aus \Rightarrow Maxwell-Konstruktion.

Konsequenz für die Stabilität, die durch

$$G(T, P, N) = \mu(T, P)N = \min$$

bestimmt ist: Da N = const., ist die Stabilitätsbedingung

$$\mu(T, P) = \min$$

- \Rightarrow Immer nur der Zustand mit dem jeweils kleinsten μ im Bereich b-c-d-e-fist stabil.
- \Rightarrow Für das Volumen bedeutet das: v = v(P) springt am Punkt b unstetig auf f.

Phasenübergang erster Ordnung (diskontinuierlicher Phasenübergang) Sprung von v:

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{TN}$$

- Für $P < P_c$: reine Gasphase
- Für $P > P_c$: reine Flüssigkeitsphase

Im Koexistenzgebiet: $v_1 \leq v \leq v_3$ ist das Volumen additiv aus den Volumina der koexistierenden Phasen $v = v_G + v_{Fl}$. Da $v = v_3$ reines Gas und $v = v_1$ reine Flüssigkeit, folgt $v_G = \lambda v_3$ und $v_{Fl} = (1 - \lambda)v_1, 0 \leq \lambda \leq 1$. $\lambda = 1$ entspricht reinem Gas und $\lambda = 0$ reiner Flüssigkeit. Damit folgt die **Hebel-Regel**:

$$v_{\rm G} = \frac{v - v_1}{v_3 - v_1} v_3$$
 und $v_{\rm Fl} = \frac{v_3 - v_1}{v_3 - v_1} v_1$

Entropiesprung am Phasenübergang

Dazu bestimmen wird

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT$$

Bei T = const. wird nun entlang der Horizontalen integriert:

$$\Delta s(T) = \int_{\text{hor.}} dv \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \int dv \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

Aus der van der Waals-Gleichung $P = P(v,T) = k_B T/(v-b) - a/v^2$ folgt

$$\Delta S(T) = Nk_B \int_{v_1}^{v_3} \frac{dv}{v - b} = Nk_B \ln \frac{v_3 - b}{v_1 - b} > 0$$

Die beim Phasenübergang aufgenommene latente Wärme ist

$$\Delta Q = T\Delta S = Nk_B T \ln \frac{v_3 - b}{v_1 - b}$$

Damit macht auch C_V einen Sprung:

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = Nk_B \ln \frac{v_3 - b}{v_1 - b} \neq \frac{3}{2}Nk_B$$
 für $T > T_c$

(für mehr Details vgl. Schwabl). Bemerkung: da $v_1 \leq v_3$ ist nach wie vor $C_V \geq 0$.

4.3 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Beim Überqueren einer Phasegrenzkurve $P=P_0(T)$ ändert sich also das Volumen und die Entropie der Substanz. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung gibt eine Beziehung zwischen diesen Sprüngen und der Steigung der Phasengrenzkurve, da die chemischen Potentiale längs der Phasengrenzkurve (und auch deren Ableitungen) gleich sind.

Also

$$\mu_1(T, P_0(T)) = \mu_2(T, P_0(T))$$

und

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP_0}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP_0}{dT}$$

Mit $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ und mit $G = \mu(T, P)N$ (aus der der Gibbs-Duhem-Beziehung) folgt

$$S = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P N$$
 und $V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T N$

Mit (4.3) folgt

$$-\frac{S_1}{N} + \frac{V_1}{N} \frac{dP_0}{dT} = -\frac{S_2}{N} + \frac{V_2}{N} \frac{dP_0}{dT}$$

und somit gilt für die Steigung der Phasengrenzkurve $P = P(T_0)$

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta Q}{T\Delta V}$$

 $\Delta Q = T\Delta S$ ist die latente Wärme bei Phasenübergang: dies ist diejenige Wärme, die nötig ist, um die Substanz aus Phase 1 in Phase 2 zu überführen.

Bemerkungen:

- Bei Übergang von Tief- zu Hochtemperaturphase ist immer $\Delta S > 0$, aber ΔV kan auch negativ sein $\frac{dP_0}{dT}$ kann beide Vorzeichen haben.
- Übergang flüssig \rightarrow gasförmig: es ist immer $\Delta V > 0$, so dass $\frac{dP_0}{dT} > 0$, d.h. Siedetemperatur nimmt mit dem Druck zu.
- Übergang fest \rightarrow flüssig: meistens ist $\Delta V > 0$, aber wichtige Anomalie bei Wasser: $\Delta V < 0$, so dass $\frac{dP_0}{dT} < 0$, d.h. Schmelztemperatur nimmt mit Druckerhöhung ab. Wichtige Funktion in der Natur (Wasser in Teichen friert von oben her zu, etc.)

4.4 Mehrkomponentige Systeme

4.4.1 Gibbs'sche Phasenregel

Betrachte homogenes Gemisch von n Komponenten, deren Teilchenzahlen N_1, N_2, \ldots, N_n seien. Herleitung der Gleichgewichtsbedingung aus der Maximalität der Entropie im Gleichgewicht:

$$dS \ge \frac{1}{T}(dE + PdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i)$$

Wie im Abschnitt 3.10.2 zerlegen wir ein System in zwei Teile und variieren neben der Energie und dem Volumen noch die Teilchenzahl:

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) \delta E_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) \delta V_1 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_{i,1}} - \frac{\partial S_2}{\partial N_{i,2}}\right) \delta N_{i,1} + \dots$$

$$= 0 \tag{4.2}$$

Damit folgt $T_1 = T_2$ und $P_1 = P_2$ und $\frac{\partial S_1}{\partial N_{i,1}} = \frac{\partial S_2}{\partial N_{i,2}}$, also die Gleichheit der chemischen Potentiale für jede einzelne Komponente

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Jetzt n Komponenten und r Phasen im Gleichgewicht untereinander. Teilchenzahl in Phase $\alpha=1,\ldots,r$ für Komponente $k=1,\ldots,n$ sei $N_k^{(\alpha)}$ mit der Gesamtteilchenzahl in Phase α

$$N^{(\alpha)} = \sum_{k} N_k^{(\alpha)}$$

und Gesamtteilchenzahl der Komponente k

$$N_k = \sum_{\alpha} N_k^{(\alpha)}$$

Molbruch (Konzentration) wird bezogen auf eine Phase

$$c_k^{(\alpha)} = \frac{N_k^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}}$$

wobei $\sum_{k} c_k^{(\alpha)} = 1$.

Wir nehmen an, dass keine chemischen Reaktionen (s.u.) ablaufen, so dass $N_k = \text{const.}$ bzw.

$$dN_k = \sum_{\alpha} dN_k^{(\alpha)} = 0$$

Wieviele Phasen können im Gleichgewicht koexistieren? Ergibt sich aus den Gleichheit der chemischen Potentiale im chemischen Gleichgewicht:

$$\mu_1^{(1)} = \dots = \mu_1^{(r)}$$
 \vdots
 $\mu_n^{(1)} = \dots = \mu_n^{(r)}$

Wir haben also n(r-1) Gleichungen. Die Anzahl der freien Variablen ist folgende: Da im Gleichgewicht im ganzen System gleiche Temperatur T und gleicher Druck P herrscht, betrachte freie Enthalpie

$$G = \sum_{\alpha=1}^{r} G^{(\alpha)}(T, P, N_1^{\alpha}, \dots, N_n^{\alpha})$$

Da N_k =const., gibt es also 2 + r(n-1) freie Variablen. Die Zahl der variablen Freiheitsgrade ist also (**Gibbs'sche Phasenregel**)

$$f = 2 + (n-1)r - n(r-1) = n+2-r$$

Bemerkungen:

• Da $f \ge 0$ sein muss, ist die Maximalzahl r_{max} koexistierender Phasen in einem n-komponentigen Gemisch

$$r_{\text{max}} = n + 2$$

- ullet Bedeutung: f gibt die Zahl der frei wählbaren intensiven Parameter an, wenn man fordert, dass r Phasen koexistieren sollen.
- Einkomponentiges System: n=1

$$-r=1 \Rightarrow f=2 \Rightarrow T, P$$
 frei

$$-r=2 \Rightarrow f=1 \Rightarrow P=P_0(T)$$
 Phasengrenzkurve frei

$$-r=3 \Rightarrow f=0 \Rightarrow$$
 Tripelpunkt, keine freien Parameter

Insbesondere gibt es also keinen Quadrupelpunkt, da $r_{\text{max}} = 3$.

4.4.2 Binäre Mischungen

Wir betrachten den Fall zweier Komponenten n=2, z.B. Salmiak und Wasser $(NH_4Cl + H_2O)$

Mögliche Phasen sind:

- Einphasengebiet: $r = 1, f = 3 \Rightarrow T, P, c_1$ frei z.B. flüssige Phase
- **Zweiphasengebiet**: r = 2, $f = 2 \Rightarrow T$, P1 frei \Rightarrow Konzentrationen $c_1^{(1)}$, $c_1^{(2)}$ liegen fest: c = c(P, T) z.B. eine flüssige Phase und Wasserdampf
- Dreiphasengebiet: r = 3, f = 1: nur z.B. T frei z.B. flüssige Phase und Wasserdampf und eine feste Phase
- Eutektischer Punkt: $r = 4, f = 0 \Rightarrow$ alle Variablen $T, P, c_1^{(1)}, c_1^{(2)}$ fest z.B. flüssige Phase und Dampf und Eis und Salz

4.4.3 Chemische Reaktionen

Betrachten wir nun mehrkomponentige, einphasige Gemische, in denen sich die Teilchenzahlen durch chemische Reaktionen ändern können.

Bsp. Knallgasreaktion $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

Allgemeine Struktur von chemischen Reaktionsgleichungen

$$\sum_{j=1}^{n} \nu_j A_j = 0$$

mit stöchiometrischen Koeffizienten ν_j (kleine ganze Zahlen) und Komponenten A_i (chemische Symbole). Also z.B. für Knallgas: r = 3 und

$$A_1: \quad H_2 \quad \nu_1 = -2$$
 $A_2: \quad O_2 \quad \nu_2 = -1$
 $A_3: \quad H_2O \quad \nu_3 = 2$

$$(4.3)$$

(Verallgemeinerung auf mehrere Phasen und parallel ablaufende Reaktionen folgt direkt)

Reaktionsgleichung macht weder eine Angabe zu Konzentrationen der A_j im thermische und chemischen Gleichgewicht bei vorgegebenen T, P, noch über die Ratenkonstanten der Reaktion (in die Vor- und Rückwärtsrichtung). Sie werden bestimmt aus dem Prinzip der Minimalität der freien Enthalpie:

Änderung der freien Enthalpie (bei T, P fest):

$$dG = \sum_{j=1}^{n} \mu_j dN_j$$

Im Gleichgwicht müssen die N_j so bestimmt sein, dass G stationär:

$$dG = 0$$

Teilchenzahlen müssen immer in gleichen stöchiometrischen Verhältnissen verändert werden, so dass gilt

$$dN_i = \nu_i dM$$

wobei dM die in der Reaktion umgesetzte Stoffmenge ist. Also folgt

$$\sum_{j=1}^{n} \nu_j \mu_j(T, P, c_1, \dots, c_{n-1}) = 0$$
(4.4)

Bei vorgegebenen T, P stellen sich die Teilchenkonzentrationen c_1, \ldots, c_{n-1} so ein, dass (4.4) erfüllt ist (daher der Name "chemisches Potential").

Chemische Reaktionen idealer Gase

Zur weiteren Auswertung der Gleichgewichtsbedingung (4.4) brauchen wir Aussagen über die chemischen Potentiale. Dazu untersuchen wir die chemische Reaktionen idealer Gase (eigentlich paradox, da ideale Gase nicht wechselwirken, trotzdem koneptionell nützlich als Grenzfall schwacher Wechselwirkung).

Man kann zeigen (vgl. Schwabl, Kap. 5.2, wird hier nicht explizit vorgeführt), dass das chemische Potential der Teilchensorte j eines Gemisches von idealen Molekülgasen von der allgemeinen Form ist

$$\mu_j(T, P, c_j) = k_B T \phi_j(T) + k_B T \ln(c_j P)$$

mit einer Funktion $\phi_j(T)$ (ist bekannt, aber nicht wichtig für unsere Betrachtung), die nur von T abhängt. Dann folgt aus (4.4)

$$\sum_{j} \nu_j \ln c_j = -\sum_{j} \nu_j [\ln P + \phi_j(T)]$$

Mit der Gleichgewichtskonstante

$$K(T) = \prod_{j} e^{-\nu_j \phi_j(T)}$$

folgt dann das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_{j=1}^{n} c_{j}^{\nu_{j}} = K(T) P^{-\sum_{j} \nu_{j}}$$

Mit dem Partialdruck

$$P_i = c_i P$$

folgt die alternative Form

$$\prod_{j} P_{j}^{\nu_{j}} = K(T)$$

Das Massenwirkungsgesetz ist eine Bedingung für die Gleichgewichtskonzentrationen einer chemischen Reaktion. Es erlaubt die Abschätzung, bei welchem Druck und welcher Temperatur eine optimale Ausbeute eines Reaktionspartners vorliegt.

Beispiel: Knallgasreaktion:

$$\frac{c_{\rm H_2O}^2}{c_{\rm H_2}^2 c_{\rm O_2}} = P \, K(T)$$

Die Thermodynamik bildet die Basis für die kinetische Theorie chemischer Reaktionen und die Chemie an sich. Weitere Details sind hier nicht von Interesse.

5

Ideale Quantengase

Ziel: thermodynamische Eigenschaften idealer, also nicht wechselwirkender Quantengase und deren Herleitung aus der Quantenstatistik.

5.1 Großkanonisches Ensemble

Wir betrachten im folgenden quantenmechanische identische (also ununterscheidbare) Teilchen hauptsächlich im nichtrelativistischen Bereich. Insbesondere ist die Berechnung des $gro\beta kanonischen$ Potentials am einfachsten, d.h. die Gesamtteilchenzahl ist variable, das chemische Potential wird vorgegeben.

Betrachte Hamilton-Operator für N nicht wechselwirkende Teilchen

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} \vec{p_i}^2$$

Die Teilchen seien im Kubus $V = L^3$ eingeschlossen.

Einteilchen-Eigenfunktionen sind damit die Impulseigenzustände (d.h. ebene Wellen)

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{p} \cdot \vec{x} / \hbar}$$

mit den Impulsquantenzahlen

$$\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$$

mit $\nu_{\alpha}=0,\pm 1,\ldots$ und der Einteilchenenergie $\varepsilon_{\vec{p}}=\vec{p}^{\,2}/2m$. Damit die Charakterisierung vollständig ist, berücksichtigen wir noch die zusätzliche Quantenzahl s des Spins (für Bosonen ganzzahlig, für Fermionen halbzahlig). Einstellung des Spins relativ zu einer vorgegebenen (z-)Richtung (z-B. durch äußeres Magnetfeld) durch Quantenzahl m_s der z-Komponente $\Rightarrow 2s+1$ Werte dafür. Damit kompakte Zusammenfassung der Quantenzahlen zu $|p\rangle \equiv |\vec{p}\rangle|m_s\rangle \equiv |\vec{p},m_s\rangle$. Diese allgemeine Schreibweise ist auch für allgemeine nichtwechselwirkende Hamiltonians möglich.

N-Teilchenzustände für Bosonen (symmetrisch) oder Fermionen (antisymmetrisch) sind dann

$$|p_1, p_2, \dots, p_N\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathcal{P}} \xi^{\mathcal{P}} \mathcal{P} |p_1\rangle \dots |p_N\rangle,$$

wobei \mathcal{P} alle Permutationen der Zahlen 1 bis N sind. Hier und im folgenden gilt

$$\xi = \begin{cases} +1, & \text{für Bosonen,} \\ -1 & \text{für Fermionen} \end{cases}$$

und

$$(-1)^{\mathcal{P}} = \begin{cases} +1, & \text{für gerade Permutationen,} \\ -1 & \text{für ungerade Permutationen.} \end{cases}$$

Der Zustand ist vollständig charakterisiert durch die Besetzungszahlen n_p eines Einteilchenzustandes $|p\rangle$, welche angeben, wieviele der N Teilchen im Einteilchenzustand $|p\rangle$ sind.

<u>Bosonen:</u> alle ganzzahligen Werte $n_p = 0, 1, \dots$ sind unbeschränkt erlaubt (Bose-Einstein-Statistik)

<u>Fermionen:</u> das Pauli-Prinzip beschränkt n_p auf $n_p = 0, 1$ (Fermi-Dirac-Statistik)

Normierung:

$$\mathcal{N}_F = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$
 und $\mathcal{N}_B = \frac{1}{\sqrt{N!n_{p_1}!n_{p_2}!\dots}}$

Dabei muss bei fest vorgegebenem N gelten

$$N = \sum_{p} n_{p}$$

und die Energie des Zustandes ist

$$E(\{n_p\}) = \sum_{p} n_p \varepsilon_p$$

Damit folgt für die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{\rm G} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_p\}}' e^{-\beta [E(\{n_p\}) - \mu N]},$$

wobei der Strich bedeutet, dass Summation unter der Einschränkung $\sum_p n_p = N$ auszuführen ist. An diesem Ausdruck sehen wir, dass die großkanonische Zustandssumme von allen Ensembles am bequemsten zu berechnen ist: Wir können nämlich die Summe über n_p einfach ohne Nebenbedingung laufen lassen. Die Summation über alle $N=1,\ldots,\infty$ erfolgt dann automatisch, da N sowieso alle diese

Werte annimmt. Also:

$$Z_{G} = \sum_{\{n_{p}\}} e^{-\beta \sum_{p} (\varepsilon_{p} - \mu) n_{p}} = \sum_{n_{1}} \sum_{n_{2}} \dots \sum_{n_{p}} \dots e^{-\beta \sum_{n_{p}} (\varepsilon_{p} - \mu) n_{p}}$$

$$= \left(\sum_{n_{1}} e^{-\beta (\varepsilon_{1} - \mu) n_{1}}\right) \left(\sum_{n_{2}} e^{-\beta (\varepsilon_{2} - \mu) n_{2}}\right) \dots = \prod_{p} \sum_{n_{p}} e^{-\beta (\varepsilon_{p} - \mu) n_{p}}$$

$$= \begin{cases} \prod_{p} \frac{1}{1 - e^{-\beta (\varepsilon_{p} - \mu)}} & \text{für Bosonen (geometrische Reihe),} \\ \prod_{p} 1 + e^{-\beta (\varepsilon_{p} - \mu)} & \text{für Fermionen } (n_{p} = 0, 1) \end{cases}$$

$$(5.1)$$

Faktorisierung möglich, da das System nicht wechselwirkend ist! Es folgt also

$$Z_{\rm G} = \prod_{p} \left[1 - \xi e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)} \right]^{-\xi}$$

Daraus ergibt sich das **großkanonische Potential für das ideale Quantengas** als

$$\Phi = -k_B T \ln Z_G = \frac{\xi}{\beta} \sum_{p} \ln \left(1 - \xi e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)} \right) .$$

Damit folgen alle thermodynamischen Größen:

• mittlere Teilchenzahl bei festem μ :

$$N = \sum_{p} n_{p} = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{\beta, V} \tag{5.2}$$

mit der Bose-Einstein- bzw. Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion

$$n_p = n(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - \xi}$$
.

Wir zeigen nun, dass n_p gerade die mittlere Besetzungszahl des Zustandes $|p\rangle$ ist:

$$\langle n_p \rangle = \operatorname{Tr}(\rho_{\mathbf{G}} n_p) = \frac{\sum_{\{n_q\}} e^{-\beta \sum_q n_q (\varepsilon_q - \mu)} n_p}{\sum_{\{n_q\}} e^{-\beta \sum_q n_q (\varepsilon_q - \mu)}} = \frac{\sum_{n_p} e^{-\beta n_p (\varepsilon_p - \mu)} n_p}{\sum_{n_p} e^{-\beta n_p (\varepsilon_p - \mu)}}$$
$$= -\frac{\partial}{\partial x} \ln \sum_n e^{-xn} \bigg|_{x=\beta(\varepsilon_p - \mu)} = -\frac{\partial}{\partial x} \ln \left[1 - \xi e^{-x} \right]^{-\xi}$$
$$= +\xi \frac{\partial}{\partial x} \ln \left[1 - \xi e^{-x} \right] = \frac{(-\xi)^2 e^{-x}}{1 - \xi e^{-x}} = \frac{1}{e^x - \xi} = n(\varepsilon_p) = n_p.$$

• Innere Energie:

$$E = \left(\frac{\partial \Phi \beta}{\partial \beta}\right)_{\beta \mu} = \frac{\partial}{\partial \beta} \xi \sum_{p} \ln \left[1 - \xi e^{-\beta(\varepsilon_{p} - \mu)}\right] = \dots = \sum_{p} n_{p} \varepsilon_{p},$$

wobei hier das Produkt $\beta\mu$ konstant gehalten wird.

Bemerkungen:

– Damit $n(\varepsilon_p) > 0$ für jedes p, muss gelten: Für Bosonen:

$$\mu \le \min(\varepsilon_p) = 0$$

Für Fermionen ist $0 \le n(\varepsilon_p) \le 1$ immer erfüllt $\Rightarrow \mu$ beliebig.

– Im klassischen Grenzfall gilt (Beweis: s. unten): $e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}\ll 1$ Es folgt

$$\Phi = -k_B T \sum_p e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}.$$

Mit der Fugazität $z=e^{\beta\mu}$ folgt

$$\Phi = -k_B T z \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \, e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = -k_B T \frac{zV}{\lambda^3}$$

mit der thermischen Wellenlänge $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. Es folgt also im klassischen Grenzfall das großkanonische Potential des klassischen idealen Gases, vgl. (2.14). Wir bemerken, dass wir dies ursprünglich mit Hilfe der korrigierten Boltzmann-Zählung abgeleitet hatten.

5.1.1 Mittlere Teilchenzahl

Als nächstes bestimmen wir die mittlere Teilchenzahl eines idealen Quantengases. Da die Einteilchenenergie ε_p unabhängig vom Spin ist, folgt

$$\sum_{p} \dots = g \sum_{\vec{p}} \dots = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \dots$$

mit dem Entartungsfaktor g = 2s + 1. Damit folgt aus (5.2)

$$N = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p n(\varepsilon_{\vec{p}}) = g \frac{V}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp \, p^2 n(\varepsilon_{\vec{p}}) = \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon \sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - \xi} \,,$$

wobei als Integrationsvariable $\varepsilon=p^2/2m$ benutzt wurde. Dann folgt mit $x=\beta\varepsilon$ und v=V/N

$$\frac{1}{v} = \frac{g}{\lambda^3} \begin{cases} g_{3/2}(z), & \text{für Bosonen } \xi = +1, \\ f_{3/2}(z), & \text{für Fermionen } \xi = -1, \end{cases}$$
 (5.3)

mit den verallgemeinerten Riemannschen ζ -Funktionen

$$\left. \begin{array}{l} g_{\nu}(z) \\ f_{\nu}(z) \end{array} \right\} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_{0}^{\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^{x} - \xi} \quad \text{für} \begin{cases} \text{Bosonen } \xi = +1, \\ \text{Fermionen } \xi = -1, \end{cases}$$

wobei $\Gamma(z)=\int_0^\infty dt\,e^{-t}t^{\nu-1}$ (Re $\nu>0$) die Gamma-Funktion ist (einfachste Definition über $\Gamma(z+1)=z\Gamma(z)$).

Bemerkung: Es gilt die Potenzreihenentwicklung

$$\left. \begin{array}{l} g_{\nu}(z) \\ f_{\nu}(z) \end{array} \right\} = \sum_{k=1}^{\infty} \xi^{k+1} \frac{z^k}{k^{\nu}}.$$

Genauso folgt aus (5.2)

$$\Phi = -\beta^{-1} \ln Z_{G} = -PV = \xi \frac{gV}{(2\pi\hbar)^{3}\beta} \int d^{3}p \ln \left[1 - \xi e^{-\beta(\varepsilon_{p} - \mu)}\right]
= \xi \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^{2}\hbar^{3}\beta} \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \ln \left[1 - \xi e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\right] = -\frac{2}{3} \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^{2}\hbar^{3}} \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - \xi}
= -\frac{gV k_{B}T}{\lambda^{3}} \begin{cases} g_{5/2}(z), & \text{für Bosonen } \xi = +1, \\ f_{5/2}(z), & \text{für Fermionen } \xi = -1, \end{cases}$$
(5.4)

wobei eine partielle Integration ausgeführt wurde.

Für die innere Energie erhält man ebenso:

$$E = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \,\varepsilon_{\vec{p}} \, n(\varepsilon_{\vec{p}}) = \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - \xi}.$$

Durch Vergleich der obigen beiden Ausdrücke folgt für das klassische ideale Gas auch für das ideale Quantengas unabhängig von der Statistik

$$PV = \frac{2}{3}E.$$

5.2 Klassischer Grenzfall

Wir wollen nun zeigen, dass im klassischen Grenzfall, also bei hohen Temperaturen, gilt, dass

$$z = e^{\mu/k_B T} \ll 1$$
 für $T \to \infty$.

Mit der Potenzreihenentwicklung für die ζ -Funktion folgt aus (5.3)

$$\frac{\lambda^3}{v} = g \sum_{k=1}^{\infty} \xi^{k+1} z^k k^{-3/2} = g \left(z + \xi \frac{z^2}{\sqrt{8}} + \mathcal{O}(z^3) \right)$$

Iteratives Auflösen nach z ergibt

$$z = \frac{\lambda^3}{vg} - \xi \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{\lambda^3}{vg}\right)^2 + \dots$$

Damit folgt für Φ die Entwicklung (mit (5.4))

$$\Phi = -\frac{gVk_BT}{\lambda^3}\left(z + \xi \frac{z^2}{\sqrt{32}} + \dots\right)$$

Somit ergibt sich die Zustandsgleichung durch Einsetzen der Entwicklung für z als

$$PV = -\Phi = Nk_BT \left(1 \mp \frac{\lambda^3}{\sqrt{32}v_g} + \dots\right).$$

Aus der Definition $z=e^{\beta\mu}$ folgt im Grenzfall hoher Temperaturen (d.h. mit $\lambda^3/(vg)\ll 1$ mit der Entwicklung $\ln(1-x)\simeq -x$, dass für das chemische Potential gilt

$$\begin{split} \mu &= k_B T \ln z = k_B T \ln \left[\frac{\lambda^3}{vg} \left(1 - \frac{\xi}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{vg} \right) \right] \\ &\simeq k_B T \left[\ln \frac{\lambda^3}{vg} - \frac{\xi}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{vg} \right] \to -\infty \quad \text{ für } T \to \infty \,. \end{split}$$

Somit folgt, dass $z = e^{\mu/k_B T} \ll 1$ für $T \to \infty$.

Um die freie Energie für das ideale Quantengas zu untersuchen, berechnen wir zunächst noch die freie Energie für das klassische ideale Gas mit der Zustandssumme $Z_{\rm kl}$ aus Gl. (2.13) (entsprechend um den Spin-Entartungsfaktor g erweitert) als

$$F_{kl} = -k_B T \ln Z_{kl} = Nk_B T \left(-1 + \ln \frac{\lambda^3}{vg}\right).$$

Für das ideale Quantengas gilt nun mit $F = \Phi + \mu N$, dass

$$F = Nk_B T \left(-1 + \ln \frac{\lambda^3}{vg} \right) - Nk_B T \frac{\xi}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{vg} = F_{kl} - Nk_B T \frac{\xi}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{vg}.$$

Bemerkungen:

- Führende Quantenkorrekturen sind $\propto \hbar^3$. Sie hängen vom Symmetrieverhalten der Wellenfunktion ab, daher die Bezeichnung Austauschkorrekturen.
- <u>Bosonen:</u> Wellenfunktion ist symmetrisch ⇒ Verringerung des Druckes im Vergleich zum klassischen idealen Gas. Dies bewirkt eine effektive Anziehung der Teilchen. Tendenz zur Clusterbildung bei Bosonen (*bunching*) nur aufgrund der Statistik und obwohl keine explizite Wechselwirkung berücksichtigt wurde.
- <u>Fermionen</u>: Wellenfunktion ist antisymmetrisch ⇒ Erhöhung des Druckes, effektive Abstoßung, Pauli-Prinzip wirkt wie eine abstoßende Kraft. Reiner Effekt der Quantenstatistik!
- Klassischer Grenzfall tritt ein falls $z\ll 1$ bzw. $\lambda\ll v^{1/3}$, also bei starker Verdünnung und/oder hohen Temperaturen.

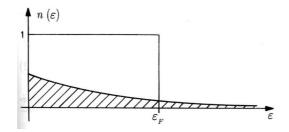


Abb. 5.1: Besetzungswahrscheinlichkeiten $n(\varepsilon)$ im klassischen Grenzfall (schraffiert). Vergleiche damit Besetzungswahrscheinlichkeit für Fermionen bei T=0.

• Besetzungswahrscheinlichkeiten: es folgt aus

$$n(\varepsilon) \approx e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} = e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}}} \frac{\lambda^3}{qv} \ll 1$$
,

also die Maxwell-Boltzmann-Verteilung, vgl. Abb. 5.1. Im klassischen Grenzfall spielt die Statistik wiederum keine Rolle mehr.

5.3 Fermi-Gas

Reale Fermion-Systeme sind wechselwirkend, allerdings spielen häufig die Coulomb-Wechselwirkungen nur eine geringe Rolle. Dies ergibt sich als Folgerung der *Landau-Theorie der Fermi-Flüssigkeit* (würde hier im Detail zu weit führen, vgl. dazu Ergänzungsvorlesungen zur Vielteilchentheorie oder zur Transporttheorie).

Mechanismus:

- (i) Abschirmung eines Elektrons, da andere Elektronen eine Polarisationswolke um dieses bilden \Rightarrow der langreichweitige Bereich des Coulomb-Potentials wird abgeschirmt.
- (ii) Pauli-Prinzip für Fermionen: Es gibt nur wenig Zustände für Elektron-Elektron-Streuung \Rightarrow Wechselwirkung eher untergeordnet, da nur wenig Endzustände existieren.

Konsequenz: In bestimmten Bereichen verhalten sich wechselwirkende Fermionen wie nichtwechselwirkende Fermionen mit renormierten Parametern (effektive Masse, etc.). Daher beschränken wir uns im folgenden auf das nichtwechselwirkende oder ideale Fermi-Gas.

5.3.1 Physikalische Beispiele

Das Modell ist in guter Näherung anwendbar auf

- Elektronengas in vielen Metallen (Alkalimetalle, Edelmetalle)
- Helium-3 (wobei hier auch Wechselwirkungseffekte wichtig werden...)

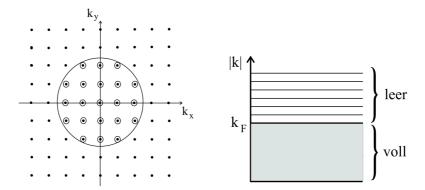


Abb. 5.2: Besetzung der Impulszustände eines 2D idealen Fermi-Gases im Grundzustand. Links: Fermi-Kugel in 2D. Rechts: Energieschema.

- Kernmaterie: Neutronen und Protonen sind Fermionen
- Weiße Zwerge (Sterne im Endstadium ihres Sternenlebens)

Idealisiertes Modell nicht anwendbar auf Korrelationsphänomene wie Magnetismus oder Supraleitung.

5.3.2 Grundzustand bei T = 0: Der Fermi-See

Wir betrachten den Grundzustand eines Systems mit N Fermionen. Dieser ist bei T=0 realisiert. Wegen des Pauli-Prinzips ist jeder Zustand $|p\rangle$ der N Einteilchenzustände niedrigster Energie maximal einfach besetzt. Jeder Wert von \vec{p} kommt also g-fach vor. Für $\varepsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m$ sind deshalb die Zustände mit den Impulsen innerhalb der **Fermi-Kugel**, deren Radius man als **Fermi-Impuls** $p_F = \hbar k_F$ bezeichnet, besetzt. Die zugehörige Temperatur bezeichnet man als **Fermi-Temperatur** T_F , die aus $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m = k_B T_F$ folgt, vgl. Abb. 5.2.

Zusammenhang mit der Teilchenzahl N:

$$N = g \sum_{p \le p_F} 1 = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \Theta(p_F - p) = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{p_F} dp \ p^2 = g \frac{V p_F^3}{6\pi^2\hbar^3}$$

bzw. mit der Teilchenzahldichte n = N/V gilt:

$$p_F = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar n^{1/3} \propto n^{1/3}$$

Für Elektronen zum Beispiel ist g=2 und somit $p_F=(3\pi^2)^{1/3}\hbar n^{1/3}$. Damit ergibt sich der Zusammenhang zur Fermi-Energie als

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3} \propto n^{2/3}$$

Die Grundzustandsenergie folgt somit als

$$E = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{p^2}{2m} \Theta(p_F - p) = \frac{gV p_F^5}{20\pi^2 \hbar^3 m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F N$$

und die Energiedichte des Fermi-Gases ist damit 3/5 der Fermi-Energie, also

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_F.$$

Zur Erinnerung: beim klassischen idealen Gas gilt

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}k_BT \,,$$

also E/N = 0 bei T = 0!

Druck des Fermi-Gases:

folgt aus der Zustandsgleichung $PV=\frac{2}{3}E$ bei T=0als

$$P = \frac{2E}{3V} = \frac{2}{5}\varepsilon_F n \,.$$

Die Entropie im Grundzustand ist null (alle Zustände mit $p \leq p_F$ sind einfach besetzt) und es folgt aus der Euler-Gleichung

$$\mu = \frac{1}{N}(E + PV - TS) = \frac{3}{5}\varepsilon_F + \frac{2}{5}\varepsilon_F = \varepsilon_F.$$

Also: Bei T=0 ist das chemische Potential durch die Fermi-Energie gegeben. Man benötigt also die Energie ε_F , um ein zusätzliches Fermion in das System einzubringen.

Beispiel:

Für Metalle typisch ist $n \approx 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\varepsilon_F \approx 5 \text{ eV}$, $T_F \approx 60000 \text{ K} \Rightarrow$ das Pauli-Prinzip verursacht also, dass bei T=0 (Grundzustand) bereits Zustände besetzt sind, die klassisch erst für Temperaturen der Größenordnung T_F besetzt wären \Rightarrow dramatischer Effekt der Quantenstatistik!

5.3.3 Endliche Temperaturen T > 0

Wir untersuchen nun die thermodynamischen Eigenschaften im Grenzfall kleiner aber endlicher Temperaturen: $T \ll T_F$, aber T > 0: Fast entartetes Fermi-Gas, $\frac{\mu}{k_B T} \gg 1$. Dann gilt gemäß der Fermi-Dirac-Verteilung:

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$

Bei T=0 liegt eine Stufenfunktion vor: $n_0(\varepsilon)=\Theta(\mu-\varepsilon)$: entartetes Fermi-Gas.

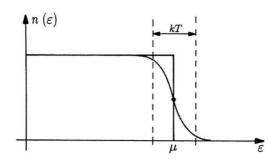


Abb. 5.3: Fermi-Verteilungsfunktion für kleine Temperaturen im Vergleich mit einer Stufenfunktion.

Bei T>0: "Verschmierung" der Stufe an der Fermi-Kante über einen Bereich k_BT hinweg, vgl. Abb. 5.3. Effekt der thermischen Verschmierung läßt sich über die Sommerfeld-Entwicklung (vgl. Übungen) beschreiben, mit dem Ergebnis

$$\Phi = -N\varepsilon_F^{-3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \, \varepsilon^{3/2} n(\varepsilon) = -\frac{2}{5} N\varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right\} \,,$$

und für die innere Energie folgt

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right\}.$$

Daraus ergibt sich die Wärmekapazität zu

$$C_V = Nk_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \,,$$

die i.a. bei Metallen klein ist, da T_F sehr groß \Rightarrow Thermische Effekte in Fermi-Gasen meist klein! Abb. 5.4.

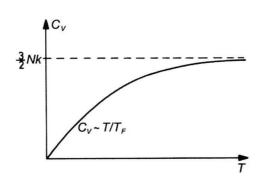
Qualitativ: Erhöht man die Temperatur von null auf T, so erhöht sich die Energie um k_BT . Es gibt nur $\propto \frac{T}{T_F}$ Teilchen, die dann thermisch angeregt sind \Rightarrow Energieerhöhung $\delta E \sim k_B T \frac{N k_B T}{\varepsilon_F} \sim T^2$.

Analog zeigt man ebenfalls, dass

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right\}.$$

5.4 Ideales Bose-Gas

Wir untersuchen ein nichtrelativistisches, spinloses (g = 2s + 1 = 1) ideales Bose-Gas mit $\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$.



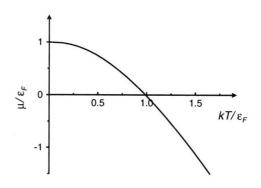


Abb. 5.4: Links: Spezifische Wärme des idealen Fermi-Gases. Rechts: Chemisches Potential des idealen Fermi-Gases bei fester Dichte.

5.4.1 Bose-Einstein-Kondensation

Der Grundzustand bei T=0 bedeutet für Bosonen, dass **alle** Bosonen im energetisch tiefsten Einteilchenzustand $\vec{p}=0$ sind. Die zughörige Grundzustandwellenfunktion ist vollständig symmetrisch. Dies ist völlig anders als bei Fermionen bei $T\to 0$. Nur im Grenzfall hoher Temperaturen gibt es keinen Unterschied.

Demnach gibt es einen Phasenübergang zwischen einer Hochtemperaturphase, in der sich Bosonen gemäß der Bose-Verteilung auf das gesamte Spektrum von Impulszuständen verteilen, in eine Phase, in der der $\vec{p}=0$ –Zustand **makroskopisch** besetzt ist, also mit einer Teilchenzahl von der Größenordnung der Gesamtteilchenzahl N. Dann spricht man von einem **Bose-Einstein-Kondensat**, welches 1924 von A. Einstein und S. Bose theoretisch vorhergesagt wurde, aber erst 1995 in ultrakalten Atomgasen von W. Ketterle, E. Cornell und E. Wieman beobachtet werden konnte. Dafür wurde ihnen der Nobelpreis für Physik 2001 verliehen.

Wir wissen, dass für das inverse spezifische Volumen gilt

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-3/2} z^k \,. \tag{5.5}$$

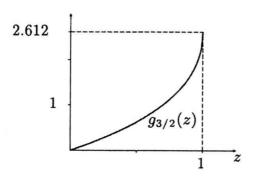
Für Bosonen muss $\mu \leq 0$ sein, also $0 < z = e^{\mu\beta} \leq 1$. Damit ist der Maximalwert von $g_{3/2}(z)$ bei z = 1 gegeben

$$g_{3/2}(z=1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \simeq 2.612$$
,

vgl. Abb. 5.5.

Im folgenden seien N, V und damit v konstant. Durch Umkehrung von (5.5) folgt z als Funktion von T oder besser von $\frac{v}{\lambda^3}$. Bei Erniedrigung von T nimmt $\frac{v}{\lambda^3}$ ab, da λ anwächst. z wird deshalb größer, vgl. Abb. 5.5. Dies kann aber nur bis z=1 so sein. Dadurch wird eine **kritische Temperatur**

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2/m}{(2.612v)^{2/3}}$$



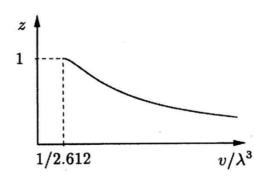


Abb. 5.5: Links: die Funktion $g_{3/2}(z)$. Rechts: Die Fugazität z als Funktion von v/λ^3 .

festgelegt.

Bedeutung: Je höher die Dichte, also je kleiner das spezifische Volumen, und je leichter die Atome, desto höher ist T_c .

Unterhalb von T_c existiert die Kondensat-Phase zusätzlich zum thermischen Bose-Gas. Bei T=0 existiert nur ein reines Kondensat. Unterhalb von T_c , also wenn $z\to 1$ geht, muss der Grenzübergang von $\sum_{\vec{p}} \to \int d^3p$ sorgfältiger ausgeführt werden: Wir müssen den $\vec{p}=0$ -Term in der Summe abtrennen, da er für $z\to 1$ divergiert:

$$N = \frac{1}{z^{-1} - 1} + \sum_{\vec{p} \neq 0} n(\varepsilon_{\vec{p}}) = N_0 + N \frac{v}{\lambda^3} g_{3/2}(z) ,$$

wobei N_0 Atome kondensiert sind. Mit der Definition der kritischen Temperatur T_c folgt bei festem T

$$N = N_0 + N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}$$

mit $N_0 = \frac{1}{z^{-1}-1}$.

Für $T > T_c$ ist z < 1 und N_0 ist deshalb endlich und somit klein gegen N bzw. gegen den zweiten Term.

Für $T < T_c$ ist $z = 1 - \mathcal{O}(1/N)$, so dass alle diejenigen Teilchen, die nicht mehr in den angeregten Zuständen Platz haben, in den Grundzustand übergehen. Dann ist $z \to 1$ im zweiten Term und

$$N = N_0 + N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} .$$

Definieren wir noch ν_0 als Anteil des Kondensats im thermodynamischen Limes, so folgt

$$\nu_0 = \lim_{N \to \infty \atop v \text{ fest}} \frac{N_0}{N} = \begin{cases} 0 & \text{für} T > T_c \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{für} T < T_c \end{cases}$$

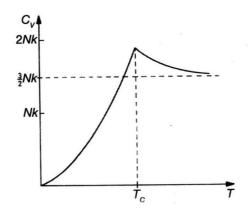


Abb. 5.6: Wärmekapazität eines idealen Bose-Gases.

Es liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor.

Dies folgt auch aus dem Verhalten der spezifischen Wärme des Bose-Gases. Bei tiefen Temperaturen ist

$$C_V \sim T^{3/2}$$
,

aber es gibt eine Spitze (cusp) bei $T = T_c$, vgl. Abb. 5.6 und Übungsaufgabe dazu.

Physikalische Anwendungen des idealen spinlosen Bose-Gases:

- 1. Helium-4: Bei $T_{\lambda}=2.18 \mathrm{K}$ (Lambda-Temperatur) tritt ein Phasenübergang in den suprafluiden Zustand auf. Jedoch sind hier die Wechselwirkungen sehr wichtig. Daher liegt keine "einfache" Bose-Einstein-Kondensation vor. Bei T=0 beträgt der Kondensat-Anteil nur ca. 8%, d.h. es gibt eine Entleerung der makroskopisch besetzten Mode ("quantum depletion").
- 2. Atomarer Wasserstoff in starkem Magnetfeld (notwendig zur Spinpolarisation, um Rekombination zu H₂ zu verhindern). Bose-Einstein-Kondensation wurde in 1998 nachgewiesen ($T_c = 50 \mu \text{K}$).
- 3. Erster experimenteller Nachweis von BEC in ultrakalten Atomgasen (Rb, Li) in Fallen in 1995. T_c bei ca. 200 nK. Eigentlich würde man erwarten, dass bei so tiefen Temperaturen ein Festkörper entsteht. BEC ist langlebig und metastabil, da Gas sehr verdünnt (Lebensdauer $\sim 10 \, \mathrm{s}$), ca. 2000 ⁸⁷RB-Atome, wenige Teilchenstöße.

5.4.2 Photonengas

Hier studieren wir die thermischen Eigenschaften des Strahlungsfeldes.

• Photonen sind Bosonen mit s=1, Entartung g=2 aufgrund der Polarisation. Dispersionsrelation $\varepsilon_{\vec{p}}=c|\vec{p}|=\hbar ck$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

- Photonen sind masselos \Rightarrow es gibt kein Ruhesystem, $\vec{p} \neq 0 \Rightarrow$ Spin hat zwei Einstellungsrichtungen (parallel oder antiparallel zu \vec{p} , entspricht rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht) $\Rightarrow g = 2$.
- Wechselwirkung zwischen Photonen ist extrem schwach (Photon-Photon-Streuung über virtuelle Elektron-Positron-Paarerzeugung). Mittlere Stoßzeit $\tau \approx 10^{31}$ s bei $T=300 \mathrm{K}$ und $\tau \approx 10^{18}$ s auf der Sonne bei $T=10^7$ K \Rightarrow Näherung des idealen gases ist exzellent!
- Wechselwirkung mit umgebender Materie notwendig, damit ein thermodynamisches Gleichgewicht durch Absorption/Emission von Photonen erreicht werden kann ⇒ Zahl der Photonen i.a. nicht erhalten.

Betrachte als Materie einen hohlen Würfel mit Volumen V ("schwarzer Körper"). Photonenzahl ist nicht erhalten, sondern passt sich an Temperatur und Volumen der Materie an. Betrachte z.B. die freie Energie F(T,V,N), so wird sich im Gleichgewicht die Teilchenzahl N so einstellen, dass

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV} = 0 = \mu \,,$$

d.h. $\mu = 0$. Damit ist das großkanonische und das kanonische Ensemble für diesen Fall identisch. Allgemein ist immer $\mu = 0$, falls Teilchenzahl nicht erhalten ist.

Hamilton-Operator (vgl. Quantenoptik, hier ohne Herleitung): Photonen folgen aus der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes und lassen sich als harmonische Oszillatoren auffassen:

$$H = \sum_{\vec{p},\lambda} \varepsilon_{\vec{p}} \hat{n}_{\vec{p},\lambda} \,.$$

Damit ergibt sich die Zustandsumme als

$$Z = \text{Tr}e^{-\beta H} = \sum_{\{n_{\vec{p},\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{p},\lambda} \varepsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p},\lambda}}$$

Photonen-Zustände sind charakterisiert durch Impuls \vec{p} und Polarisation $\lambda = \pm$. Sie haben die Energie $\varepsilon_{\vec{p}} = c|\vec{p}|$ und die Besetzungszahlen $n_{\vec{p},\lambda} = 0, 1, 2, \ldots$, also

$$Z = \left[\prod_{\vec{p} \neq 0} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}} \right]^2,$$

da keine Nebenbedingung an die Zahl der Photonen gestellt ist, da diese nicht festgehalten ist. Potenz 2, da Polarisation $\lambda=\pm$ identische Faktoren liefert.

Damit folgt für die freie Energie

$$F(T,V) = -k_B T \ln Z = 2k_B T \sum_{\vec{p}\neq 0} \ln \left(1 - e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}\right).$$

Mit Polarkoordinaten und Winkelintegration und der Substitution $x=\beta\varepsilon_{\vec{p}}=\beta c|\vec{p}|$ folgt

$$F(T,V) = \frac{V(k_B T)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty dx \, x^2 \ln \left(1 - e^{-x}\right) \, .$$

Eine partielle Integration liefert

$$\int_0^\infty dx \, x^2 \ln\left(1 - e^{-x}\right) = -\frac{1}{3} \int_0^\infty dx \, \frac{x^3}{e^x - 1} = -2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = -2\zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45},$$

wobei $\zeta(x)$ die Riemannsche ζ -Funktion bezeichnet. Damit folgt

$$F = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2}$. Damit folgt

• Entropie:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{3c}VT^3$$

• innere Energie: (kalorische Zustandsgleichung des Photonengases oder Stefan-Boltzmann-Gesetz)

$$E = F + TS = \frac{4\sigma}{c}VT^4$$

• Strahlungsdruck: (thermische Zustandsgleichung des Photonengases)

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c}T^4$$

• Wärmekapazität:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} V T^3$$

Beachte: Wegen relativistischer Dispersionsrelation $\varepsilon_{\vec{p}} = c|\vec{p}|$ gilt

$$E = 3PV$$

und nicht $E = \frac{3}{2}PV$, wie sonst bei einem idealen Quantengas mit nichtrelativistischer Dispersion $\varepsilon_{\vec{p}} \sim \vec{p}^2$.

Plancksches Strahlungsgesetz

Mittlere Besetzungszahl des Zustandes (\vec{p}, λ) ist durch die Bose-Einstein-Verteilung $n(\varepsilon_{\vec{p}})$ gegeben:

$$\langle n_{\vec{p},\lambda} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}}} - 1}$$

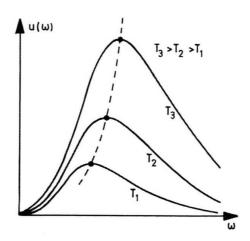


Abb. 5.7: Das Plancksche Strahlungsgesetz bei verschiedenen Temperauren.

mit $\varepsilon_{\vec{p}} = \hbar \omega_{\vec{p}} = cp$. Damit folgt die Anzahl der besetzten Zustände im Volumenelement d^3p in einem festen Volumen V als

$$\langle n_{\vec{p},\lambda} \rangle \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} d^3p$$

und im Intervall [p, p + dp]

$$\langle n_{\vec{p},\lambda} \rangle \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} p^2 dp$$
.

Daraus ergibt sich wiederum die Anzahl der besetzten Zustände in $[\omega, \omega + d\omega]$ zu

$$\frac{V}{\pi^2\hbar^3}\frac{\omega^2d\omega}{e^{\hbar\omega\beta}-1}\,.$$

Die spektrale Energie $u(\omega) = \frac{\text{Energie}}{\text{Volumen} \times \text{Frequenzeinheit } d\omega}$ folgt dann durch Multiplikation mit $\hbar \omega/V$, also

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega \beta} - 1}$$

(Plancksches Strahlungsgesetz, Max Planck 1900), vgl. Abb. 5.7.

Bemerkungen:

1. $u(\omega)$ hat ein Maximum bei

$$\hbar\omega_{\rm max} = 2.82k_BT$$
,

also bei der ca. dreifachen thermischen Energie. Das Maximum verschiebt sich proportional zur Temperatur (Wiensches Verschiebungsgesetz).

2. Im Grenzfall hoher Temperaturen (klassischer Grenzfall, niedrige Photonenergien, langwelliger Limes) folgt

$$u(\omega) = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3}$$

(unabhängig von \hbar , Rayleigh-Jeans-Strahlungsgesetz, historisch gab es das Problem, dass $u(\omega) \to \infty$ für $\omega \to \infty$ und somit, dass ein unendlicher großer Energieinhalt $\int_0^\infty d\omega u(\omega) = \infty$ resultierte, "Ultraviolettkatastrophe").

3. Grenzfall tiefer Temperaturen, tiefer Quantenbereich: $\hbar\omega \gg k_B T$:

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega\beta},$$

die Energiedichte fällt also mit wachsender Frequenz exponentiell ab (Wiensches Gesetz).

5.4.3 Phononen

Phonen sind die Elementaranregungen eines dreidimensionalen Gitters in Form von quantisierten Gitterschwingungen. Einfachster Fall: ein Atom pro Elementarzelle. Dann setzen sich die Quantenzahlen k zusammen aus dem Wellenvektor \vec{k} und der Polarisation $\lambda = 1, 2, 3: k = (\vec{k}, \lambda)$ (d.h. es gibt eine longitudinale und zwei transversale Schwingungen). Die zugehörige Frequenz ist $\omega_{\vec{k},\lambda}$ und der entsprechende Besetzungszahloperator ist $\hat{n}_{\vec{k},\lambda}$.

Der Hamilton-Operator für die Phonen ist (vgl. Vorlesung zur Festkörpertheorie)

$$H = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar \omega_{\vec{k},\lambda} \left(\hat{n}_{\vec{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right)$$

Phononen sind folglich Bosonen und somit nach der Bose-Einstein-Verteilung verteilt. Analog zu den Photonen folgt hier für die freie Energie

$$F = -k_B T \ln Z = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\hbar \omega_k \beta} \right) .$$

Damit ist die innere Energie

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V = \sum_k \hbar \omega_k \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega_k \beta} - 1} \right)$$

Wir definieren nun die Zustandsdichte

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{k} \delta(\omega - \omega_k),$$

wobei $\int_0^\infty d\omega g(\omega) = 1$. Dann folgt für die innere Energie

$$E = E_0 + 3N \int_0^\infty d\omega g(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega \beta} - 1},$$

mit der Nullpunktsenergie $E_0 = \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{2}$.

Berechnung der Zustandsdichte:

Für den Fall, dass ein Atom pro Elementarzelle vorliegt, gibt es zwei transversale Phononenzweige mit Dispersion $\omega_{k,t} = c_t k$ (zweifach entartet) und einen longitudinalen Phononenzweig mit $\omega_{k,l} = c_l k$, wobei c_t und c_l die transversale und die longitudinale Schallgeschwindigkeiten sind. Damit folgt für die Zustandsdichte

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{k} \delta(\omega - \omega_k) = \frac{V}{3N} \frac{1}{2\pi^2} \int dk \, k^2 [\delta(\omega - c_l k) + 2\delta(\omega - c_t k)]$$
$$= \frac{V}{N} \frac{\omega^2}{6\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right) \propto \omega^2$$
(5.6)

(für hinreichend kleine ω , sonst ist die Dispersion nicht mehr linear). Bemerkung: Zustandsdichte für Elektronen: Dispersion $\omega \propto k^2$ ergibt $g_{\rm el}(\omega) \propto \sqrt{\omega}$.

Debye-Zustandsdichte: Um den gesamten Frequenzbereich untersuchen zu können (und nicht nur kleine ω), verwendet man häufig die Debye-Zustandsdichte für Phononen

$$g(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \Theta(\omega_D - \omega) ,$$

die eine gute Näherung für Zustandsdichten realer Phononensysteme ist, wobei die **Debye-Frequenz** gegeben ist durch

$$\frac{1}{\omega_D^3} = \frac{V}{18\pi^2 N} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \equiv \frac{V}{6\pi^2 N c^3} \,.$$

Die Heaviside- oder Stufenfunktion ist gegeben durch

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}.$$

Für einen Vergleich mit der Zustandsdichte eines Bravais-Kristalls, vgl. Abb. 5.8. Typische Werte: Debye-Temperatur in Eisen $\Theta_D=\hbar\omega_D/k_B=470{\rm K},$ in Kalium $\Theta_D=91{\rm K}.$

Dann ist die innere Energie

$$E = E_0 + 3N \int_0^\infty d\omega g(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega \beta} - 1} = E_0 + \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega \beta} - 1}.$$

Mit $y = \hbar \omega \beta$ folgt

$$E = E_0 + 3Nk_BTD\left(\frac{\hbar\omega_D}{k_BT}\right)$$

mit der Debye-Funktion

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dy \frac{y^3}{e^y - 1} \,.$$

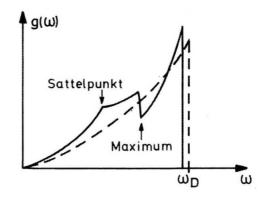


Abb. 5.8: Phononenzustandsdichte für das Beispiel eines typischen Bravais-Gitters (durchgezogene Linie) und in Debye-Näherung (gestrichelte Linie).

• Grenzfall hoher Temperaturen $x \ll 1 \Rightarrow$ linearisiere Integrand in $y \leq x$:

$$D(x \ll 1) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^x dy y^2 = 1$$

und damit folgt für die Wärmekapazität von Phononen

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \approx 3Nk_B$$

für $T \gg \Theta_D$, also das **Dulong-Petit-Gesetz**.

• Grenzfall tiefer Temperaturen $x \gg 1$:

$$D(x \gg 1) \approx \frac{3}{x^3} \int_0^\infty dy \frac{y^3}{e^y - 1} = \frac{3}{x^3} \frac{\pi^2}{15}$$

und somit für die innere Energie

$$E \propto T^4$$
.

Für die spezifische Wärme folgt das Debye-Gesetz

$$C_V \propto T^3$$
.

6

Magnetismus

6.1 Statistische und thermodynamische Grundlagen

Hamilton-Operator (vgl. Vorlesungen zu Elektrodynamik und Quantenmechanik) für N Elektronen im Magnetfeld $\vec{H}=\mathrm{rot}~\vec{A}$ lautet

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} \left(\vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}_i) \right)^2 - \vec{\mu}_i^{(s)} \vec{H}(\vec{x}_i) + W_{\text{Coul}}$$

mit der Elementarladung $e=-e_0$ und dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_i^{(s)}=-\frac{g_e\mu_B}{\hbar}\vec{S}_i$ des Elektronenpins. Für $\vec{H}=H\hat{e}_z$ und für ein homogenes Magnetfeld gilt für das gesamte magnetische Moment $\vec{\mu}_i$, das sich aus einem Spinanteil $\vec{\mu}_i^{(s)}$ und einem Anteil für den Bahndrehimpuls \vec{L}_i zusammensetzt,

$$\vec{\mu}_i = \vec{\mu}_i^{(s)} + \frac{e}{2mc}\vec{L}_i - \frac{e^2}{2mc^2}\vec{x}_i \times \vec{A}(\vec{x}_i)$$

und mit $\mu_{i,z}=(\vec{\mu}_i)_z$ folgt damit für den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \left(\vec{L}_i + 2\vec{S}_i \right)_z H + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \left(x_i^2 + y_i^2 \right) \right\} + W_{\text{Coul}}.$$

(für die notwendigen Zwischenschritte vgl. Schwabl oder Vorlesungen zu Elektrodynamik und Quantenmechanik). Der kanonische Dichteoperator $\rho = e^{-\beta \mathcal{H}}/Z$ und die Zustandssumme $Z = \mathrm{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}$ sind damit festgelegt \Rightarrow das Magnetfeld \vec{H} ist auch eine natürliche Variable \Rightarrow die freie Energie (für N,V hier festgehalten) hängt damit auch vom Magnetfeld ab:

$$F = F(T, \vec{H}) = -k_B T \ln Z$$

Für die Entropie und die innere Energie gilt entsprechendes.

Die zughörige intensive Variable erhalten wir aus dem magnetischen Moment des Körpers (thermischer Mittelwert des gesamten quantenmechanischen magnetischen Moments)

$$\vec{\mathcal{M}} \equiv \langle \vec{\mu} \rangle = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{H}} \right\rangle \,.$$

Die Magnetisierung \vec{M} ist das magnetische Moment pro Volumeneinheit

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \vec{\mathcal{M}} .$$

Damit folgt für das totale Differential von F

$$dF = (F - E)\frac{dT}{T} - \vec{\mathcal{M}}d\vec{H} = -SdT - \vec{\mathcal{M}}d\vec{H},$$

also

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\vec{H}} = -S \text{ und } \left(\frac{\partial F}{\partial \vec{H}}\right)_T = -\vec{\mathcal{M}}.$$

Ebenso folgt

$$dE = TdS - \vec{\mathcal{M}}d\vec{H}$$

(der erste Hauptsatz für magnetische Systeme). Eher selten gebräuchlich ist die Helmholtzsche freie Energie

$$A(T, \vec{\mathcal{M}}) = F(T, \vec{H}) + \vec{\mathcal{M}}\vec{H} \text{ mit } dA = -SdT + \vec{H}d\vec{\mathcal{M}}.$$

Entsprechend folgen die Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \vec{H}}\right)_{S} = -\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial S}\right)_{\vec{H}}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \vec{H}}\right)_{T} = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\vec{H}}.$$

Analog folgen die Formeln für die spezifischen Wärmen, Suszeptibilitäten und die Stabilitätskriterien (vgl. Schwabl).

Bohr-van Leeuwen-Theorem

Aus der klassischen Statistik folgt kein Magnetismus.

<u>Beweis:</u> Die klassische Zustandssumme für ein geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld lautet

$$Z_{kl} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dq \int dp e^{-\beta \mathcal{H}\left(\left\{\vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{x}_i)\right\}, \left\{\vec{x}_i\right\}\right)}$$

Integration der Impulse von $-\infty$ bis $+\infty$ \Rightarrow daher können wir die Substitution $\vec{p}_i' = \vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}_i)$ durchführen. Damit wird Z_{kl} unabhängig von \vec{A} , da die Substitution die Integralgrenzen nicht beeinflusst. Dann ist

$$\vec{\mathcal{M}} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{H}} = 0$$

⇒ der Magnetismus ist ein quantenmechanisches Phänomen.

6.2 Diamagnetismus

Betrachte Atome mit **abgeschlossenen Schalen** (Helium, Edelgase, Alkalihalogenide). Für diese Systeme ist im Grundzustand $\vec{S}=0$ und $\vec{L}=0$, da $\vec{S}|0\rangle=0$ und $\vec{L}|0\rangle=0$ und damit der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}|0\rangle=0$. Nur der diamagnetische Term im Hamilton-Operator überlebt.

Die Wellenfunktion für abgeschlossene Schalen ist rotationssymmetrisch

$$\langle 0|\sum_{i}(x_{i}^{2}+y_{i}^{2})|0\rangle = \frac{2}{3}\langle 0|\sum_{i}r_{i}^{2}|0\rangle$$

⇒ Verschiebung der Grundzustandsenergie (in 1. Ordnung Störungstheorie) um

$$E_1 = \frac{e^2 H^2}{12mc^2} \langle 0| \sum_i r_i^2 |0\rangle$$

und für den Mittelwert des magnetischen Moments folgt dann

$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{\partial E_1}{\partial H} = -e^2 \frac{\langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0 \rangle}{6mc^2} H < 0.$$

In diamagnetischen Systemen ist also die Magnetisierung antiparallel zum Magnetfeld orientiert.

6.3Paramagnetismus

Paramagnetismus tritt auf bei Atomen und Ionen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen, z.B. Na, sowie mit nur teilweise gefüllten inneren Schalen. Das heißt, die Teilchen haben ein endliches magnetisches Moment, auch wenn kein Magnetfeld anliegt H=0:

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2mc}(\vec{L} + g_e \vec{S}) = \frac{e}{2mc}(\vec{J} + \vec{S})$$

mit $g_e=2$ und dem Gesamtdrehimpulsoperator $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}.$ Die Verschiebung der Energieniveaus durch ein anliegendes äußeres Magnetfeld folgt aus der Quantenmechanik (Zeeman-Effekt)

$$\Delta E_{M_J} = g\mu_B M_J H$$

mit den Quantenzahlen $M_J=-J,\ldots,+J$ und dem Landé-Faktor $g=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}.$ Die Zustandssumme wird damit

$$Z = \left(\sum_{m=-J}^{+J} e^{-\eta m}\right)^N = \left(\frac{\sinh \eta (2J+1)/2}{\sinh \eta / 2}\right)^N$$

mit $\eta = \frac{g\mu_B H}{k_B T}$. Dies folgt, da

$$\sum_{m=-J}^{+J} e^{-\eta m} = e^{-\eta J} \sum_{r=0}^{2J} e^{\eta r} = e^{-\eta J} \frac{e^{\eta (2J+1)} - 1}{e^{\eta} - 1} = \frac{\sinh \eta (2J+1)/2}{\sinh \eta/2}.$$

Die freie Energie ergibt sich dann zu

$$F(T,H) = -k_B T N \ln \left(\frac{\sinh \eta (2J+1)/2}{\sinh \eta / 2} \right)$$

und die Magnetisierung folgt zu

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = ng\mu_B J B_J(\eta)$$

mit n = N/V und der Brillouin-Funktion

$$B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \eta \left(J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \coth \frac{\eta}{2} \right\}.$$

Wir diskutieren noch kurz das asymptotische Verhalten.

• Im Grenzfall schwacher Magnetfelder $H \ll k_B T/(Jg\mu_B)$ $(\eta \to 0 : \coth \eta = 1/\eta + \dots)$ folgt für die Magnetisierung

$$M = n(g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} H.$$

Daraus lesen wir das Curie-Gesetz

$$\chi_{\text{Curie}} = n(g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_BT} \propto \frac{1}{T}$$

für die Suszeptibilität ab.

• Im Grenzfall großer Magnetfelder $H\gg k_BT/(Jg\mu_B)$ ist $B_J(\eta\to\infty)\to 1$ und damit

$$M = ng\mu_B J$$
,

d.h. es gibt eine vollkommene Ausrichtung der magnetischen Momente, Saturierung.

6.4 Ferromagnetismus

6.4.1 Austauschwechselwirkung: Heisenberg- und Ising-Modell

Ferromagnetismus (FM) und Antiferromagnetismus (AM) beruhen auf der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung, die eine Konsequenz des Pauli-Prinzips und der Coulomb-Wechselwirkung ist. Materialien, die FM zeigen, sind z.B. Fe, Ni, EuO. Materialien, die AM zeigen, sind z.B. MnF₂, RbMnF₃.

Einfachster Fall: zwei Teilchen mit Spins \vec{S}_1 und \vec{S}_2 :

• Ferromagnetismus: Die Energie ist $E = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, d.h. die parallele Ausrichtung senkt die Energie ab, vgl. Abb. 6.1.

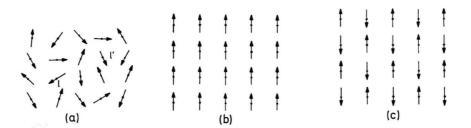


Abb. 6.1: Kristallgitter von magnetischen Ionen: (a) Paramagnetischer Zustand. (b) Ferromagnetischer Zustand. (c) Antiferromagnetischer Zustand.

• Antiferromagnetismus: Die Energie ist $E = +J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, d.h. die antiparallele Ausrichtung ist energetisch günstiger.

Die Kopplungskonstante J>0 hängt vom Abstand und von der Coulomb-Wechselwirkung über die Überlappintegrale ab.

<u>Modell:</u> magnetische Ionen auf Gitterplätzen $\vec{x_l}$ mit Spin $\vec{S_l}$. Der Hamilton-Operator ist dann (**Heisenberg-Modell**)

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l,l'} J_{ll'} \vec{S}_l \cdot \vec{S}_{l'} ,$$

mit der Austauschwechselwirkung $J_{ll'}$. (Faktor 1/2 vermeidet die doppelte Zählung, $J_{l'l} = J_{ll'}$, $J_{ll} = 0$. Dieser Hamilton-Operator ist rotationsinvariant \Rightarrow Magnetisierung kann in alle drei Raumrichtungen auftreten. Spezialfall: es gibt eine räumliche Anisotropie, dann resuliert daraus das **Ising-Modell**

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l \, l'} J_{ll'} S_l^z S_{l'}^z \,.$$

(Ernst Ising, 1924 Promotion in Hamburg). Das Ising-Modell besitzt eine exakte Lösung für die Dimensionen d = 1 und d = 2, es ist ungelöst für d = 3.

6.4.2 Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell

Wir formulieren den Hamilton-Operator für das Ising-Modell etwas um und lassen noch ein externes Magnetfeld H zu, so dass $h = -g\mu_B H/2$. Damit erhalten wir

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l,l'} J(l-l') \sigma_l \sigma_{l'} - h \sum_{l} \sigma_{l'}$$

mit den Pauli-Matrizen σ_l^z in der Basis aus Eigenzuständen mit den Eigenwerten (Zahlen!)

$$\sigma_l = \pm 1$$
 für jedes l .

Die Austauschwechselwirkung tritt nun in der Form $J(l-l')=J(l'-l)=J_{ll'}\hbar^2/4$, J(0)=0 auf. Sie ist translationsinvariant, da sie nur vom Abstand l-l' abhängt.

Wir definieren die Fourier-Transformierte gemäß

$$\tilde{J}(\vec{k}) = \sum_{l} J(l)e^{-i\vec{k}\vec{x}_{l}}.$$

Interpretation des Hamilton-Operators: Auf einen Spin σ_l wirkt ein lokales Magnetfeld

$$h_l = h + \sum_{l'} J(l - l') \sigma_{l'} ,$$

welches durch die anderen Spins am Ort l erzeugt wird. Dies hängt allerdings von deren Konfiguration $\{\sigma_{l'\neq l}\}$ ab.

 \Rightarrow <u>Idee</u>: Ersetze lokales Feld durch seinen *Mittelwert*

$$\langle h_l \rangle = h + \sum_{l'} J(l - l') \langle \sigma_{l'} \rangle = h + \tilde{J}(\vec{k} = 0) m$$

mit der mittleren Magnetisierung m pro Gitterplatz (Molekularfeldnäherung oder mean-field approximation).

Herleitung formal: Wir führen folgende Umformulierung durch:

$$\sigma_{l}\sigma_{l'} = (\langle \sigma_{l} \rangle + \sigma_{l} - \langle \sigma_{l} \rangle)(\langle \sigma_{l'} \rangle + \sigma_{l'} - \langle \sigma_{l'} \rangle) = \langle \sigma_{l} \rangle \langle \sigma_{l'} \rangle + \langle \sigma_{l} \rangle (\sigma_{l'} - \langle \sigma_{l'} \rangle) + \langle \sigma_{l'} \rangle (\sigma_{l} - \langle \sigma_{l} \rangle) + (\sigma_{l} - \langle \sigma_{l} \rangle)(\sigma_{l'} - \langle \sigma_{l'} \rangle).$$

Jetzt vernachlässigen wir Terme, die nichtlinear in den Fluktuationen sind und machen damit die Ersetzung

$$\sigma_l \sigma_{l'} \to -\langle \sigma_l \rangle \langle \sigma_{l'} \rangle + \langle \sigma_l \rangle \sigma_{l'} + \langle \sigma_{l'} \rangle \sigma_l$$

Die führt uns auf den Hamilton-Operator in Molekularfeldnäherung

$$\mathcal{H}_{\text{MFT}} = \frac{1}{2} m^2 N \tilde{J}(0) - \sum_{l} \sigma_l [h + \tilde{J}(0)m].$$

Kanonischer Dichteoperator in Molekularfeldnäherung

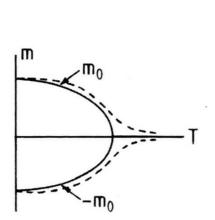
$$\rho_{\text{MFT}} = Z_{\text{MFT}}^{-1} e^{\beta \left[\sum_{l} \sigma_{l} (h + \tilde{J}m) - \frac{1}{2} m^{2} \tilde{J}N\right]}$$

mit der Zustandssumme

$$\begin{split} Z_{\text{MFT}} &= \text{Tr} e^{\beta \left[\sum_{l} \sigma_{l} (h + \tilde{J}m) - \frac{1}{2} m^{2} \tilde{J}N\right]} \\ &= \prod_{l} \left(\sum_{\sigma_{l} = +1} e^{\beta \sigma_{l} (h + \tilde{J}m)}\right) e^{-\frac{1}{2} \beta m^{2} \tilde{J}N} = \left(e^{-\frac{1}{2} \beta m^{2} \tilde{J}} 2 \cosh \beta (h + \tilde{J}m)\right)^{N} \,, \end{split}$$

wobei Tr $\equiv \sum_{\{\sigma_l=\pm 1\}}$. Mit $m=\frac{1}{N}k_BT\partial_h\ln Z_{\rm MFT}$ folgt die Zustandsgleichung in Molekularfeldnäherung

$$m = \tanh[\beta(\tilde{J}m + h)] \tag{6.1}$$



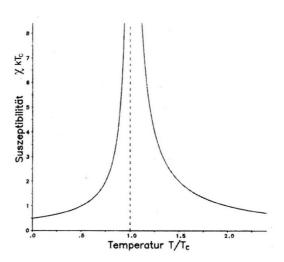


Abb. 6.2: Links: Magnetisierung als Funktion der Temperatur für das Ising-Modell (durchgezogen: spontane Magnetisierung, gestrichelt: bei äußerem Feld. Rechts: Magnetische Suszeptibilität, Curie-Weiß-Gesetz.

Dies ist eine implizite Gleichung für m (Selbstkonsistenz-Gleichung). Bedeutung: $\tilde{J}m$ verstärkt h als inneres Magnetfeld (Molekularfeld).

Wichtige Abkürzung: Curie-Temperatur

$$T_c = \frac{\tilde{J}}{k_B}$$

Damit folgt: Für $T > T_c$ ist m = 0. Für $T < T_c$ wächst m mit fallender Temperatur an. In der Nähe von T_c gilt:

1. h = 0: Entwickle (6.1) nach Taylor:

$$m = \tanh \beta \tilde{J} m = \frac{T_c}{T} m - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} m\right)^3 + \dots$$

Für $T > T_c$ ist die Lösung m = 0. Für $T < T_c$ ist die Lösung

$$m = \pm m_0 = \pm \sqrt{3} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{1/2}$$

(Dies ist die stabile Lösung für $T < T_c$, da zugehörige freie Energie kleiner). Bedeutung: Spontane Magnetisierung m_0 für $T < T_c$, vgl. Abb. 6.2. Man bezeichnet m_0 als **Ordnungsparameter** des ferromagnetischen Phasenübergangs.

2. h und $T - T_c$ endlich:

$$m\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) = \frac{h}{k_B T} - \frac{1}{3}\left(\frac{h}{k_B T} + \frac{T_c}{T}m\right)^3 + \dots$$

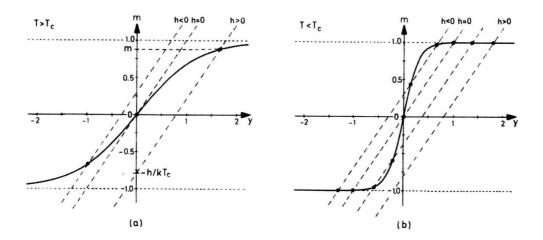


Abb. 6.3: Graphische Lösung der Selbstkonsistenz-Gleichung.

Daraus folgt die magnetische Zustandsgleichung

$$\frac{h}{k_B T} = \frac{T - T_c}{T_c} m + \frac{1}{3} m^3$$

in der Nähe von $T_c \Rightarrow$ externes Feld bewirkt auch schon oberhalb von T_c eine endliche Magnetisierung, vgl. Abb. 6.2.

3. Suszeptibilität ("Empfindlichkeit") in der Nähe von T_c :

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T \stackrel{h \to 0}{=} \begin{cases} \frac{1}{k_B(T - T_c)} & \text{für } T > T_c, \\ \frac{1}{2k_B(T_c - T)} & \text{für } T < T_c, \end{cases}$$

Curie-Weiß-Gesetz: χ divergiert für $T \to T_c$, vgl. Abb. 6.2.

4. <u>Graphische Lösung der Selbstkonsistenz-Gleichung</u> im allgemeinen Fall, vgl. Abb. 6.3:

Definiere Hilfsvariable $y=m+\frac{h}{k_BT_c}$. m als Funktion von h folgt durch Schneiden der Geraden $y-\frac{h}{k_BT_c}$ mit tanh $\frac{T_c}{T}y$.

Für $T > T_c$: genau ein Schnittpunkt für jedes h. Für $T < T_c$: drei Schnittpunkte für jedes h.

Beobachtungen:

- Für kleine h ist m(h) also mehrdeutig, vgl. Abb. 6.4.
- Es gibt Bereiche mit negativer Suszeptibilität.

Es folgt für h(m):

$$\beta(\tilde{J}m + h) = \operatorname{artanh} m = \frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m}$$

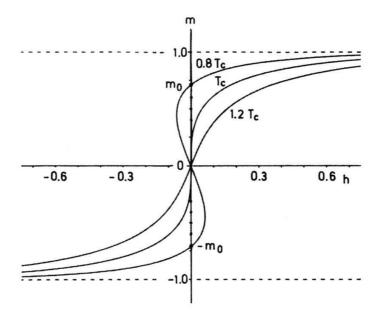


Abb. 6.4: Magnetische Zustandsgleichung in Molekularfeldnäherung.

und somit

$$h = -k_B T_c m + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{1+m}{1-m}$$
.

Die freie Energie in Molekularfeldnäherung folgt dann als

$$f(T,h) = \frac{1}{Nk_B} (-k_B T \ln Z_{\text{MFT}}) = \frac{1}{2} T_c m^2 - T \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{T_c m + h/k_B}{T} \right) \right\}$$
$$\simeq -\frac{1}{2} (T - T_c) m^2 + \frac{T_c}{12} m^4 - m \frac{h}{k_B} - T \ln 2.$$
 (6.2)

Man kann noch die Helmholtzsche freie Energie definieren als

$$a(T,m) = f + \frac{mh}{k_B}$$

und somit folgt

$$a(T,m) \simeq -\frac{1}{2}(T-T_c)m^2 + \frac{T_c}{12}m^4 - T\ln 2$$
,

vgl. Abb. 6.5.

Korrelationsfunktion für das Ising-Modell

Wir definieren die Korrelationsfunktion

$$G(\vec{x}_l, \vec{x}_m) = \langle (\sigma_l - \langle \sigma_l \rangle)(\sigma_m - \langle \sigma_m \rangle) \rangle = G(\vec{x}_l - \vec{x}_m),$$

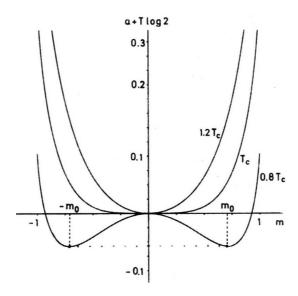


Abb. 6.5: Helmholtzsche freie Energie in Molekularfeldnäherung für drei verschiedene Temperaturen.

wobei das letzte Gleichheitszeichen für ein translationsinvariantes System gilt. Für die Molekularfeldnäherung ergibt sich (ohne Beweis, vgl. Schwabl)

$$G(\vec{x}) = \frac{k_B T a^3}{4\pi J} \frac{e^{-|\vec{x}|\xi}}{|\vec{x}|}$$

mit der Korrelationslänge

$$\xi = \left(\frac{J}{k_B T_c}\right)^{1/2} \begin{cases} \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-1/2} & \text{für } T > T_c \,, \\ -\left(\frac{2(T_c - T)}{T_c}\right)^{-1/2} & \text{für } T < T_c \,, \end{cases}$$

mit der Gitterkonstanten a (Ornstein-Zernicke-Korrelationsfunktion).

Bemerkungen:

- \bullet Korrelationslänge ξ gibt die typische Länge an, über die Spinfluktuationen korreliert sind.
- Exponentieller Abfall wie $\frac{1}{x}e^{-x/\xi}$.
- Bei $T = T_c$ ist $\xi = \infty$ und

$$G(\vec{x}) \sim \frac{1}{|\vec{x}|},$$

also am kritischen Punkt nur langsamer algebraischer Abfall (im Gegensatz zum exponentiellen) ⇒ langreichweitige Korrelationen! Spinfluktuationen sind am kritischen Punkt langreichweitig korreliert!

6.4.3 Transfermatrix-Methode

Mit der Transfermatrix-Methode (L. Onsager, 1944) läßt sich das eindimensionale Ising-Modell exakt lösen. Wir beschränken uns im folgenden auf den Fall der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn

$$\mathcal{H} = -J\sum_{j=1}^{N} \sigma_{j}\sigma_{j+1} - H\sum_{j=1}^{N} \sigma_{j}$$

mit periodischen Randbedingungen $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. Mit den Abkürzungen

$$K = \beta J$$
 und $h = \beta H$

folgt für die Zustandssumme

$$Z_N = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \prod_{j=1}^N e^{K\sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{h}{2}(\sigma_j + \sigma_{j+1})} = \text{Tr} T^N$$

mit der Transfermatrix

$$T_{\sigma\sigma'} = e^{K\sigma\sigma' + \frac{h}{2}(\sigma + \sigma')}$$

bzw. in Matrixdarstellung

$$T = \left(\begin{array}{cc} e^{K+h} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-h} \end{array}\right) .$$

Die Eigenwerte folgen als

$$\lambda_{1/2} = e^K \cosh h \pm \left(e^{-2K} + e^{2K} \sinh^2 h\right)^{1/2}$$
.

Jetzt transformieren wir in die Eigenbasis und verwenden, dass die Spur unter dieser Transformation invariant ist. Dann folgt

$$Z_N = \lambda_1^N + \lambda_2^N .$$

Die freie Energie pro Spin folgt dann als

$$f(T,H) = -k_B T \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N = -k_B T \ln \lambda_1 ,$$

das heißt, der größte Eigenwert dominiert $(\lambda_1 \geq \lambda_2 \text{ für alle } T \geq 0) \Rightarrow$ es exisitiert also im eindimensionalen Ising-Modell kein Phasenübergang, da

$$f(T,0) = -k_B T(\ln 2 + \ln \cosh \beta J)$$

für T > 0 eine stetige Funktion von T ist (glatte Kurve).

Analog kann man die exakte Lösung für die Spin-Spin-Korrelationsfunktion bestimmen (ohne Beweis, vgl. Schwabl)

$$\langle \sigma_k \sigma_l \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{-\beta \mathcal{H}} \sigma_k \sigma_l = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{l-k} \quad \text{für } N \to \infty.$$

- Für T > 0 ist $\lambda_1 > \lambda_2 \Rightarrow \langle \sigma_k \sigma_l \rangle_{\infty}$ fällt mit wachsendem Abstand l k ab.
- Für $T = 0 : \lambda_1 \to \lambda_2 \Rightarrow$ Korrelationslänge divergiert: $\xi \to \infty$.

Phasenübergänge Teil II

7.1 Universalität

Wir beobachten ein generisches Verhalten: In der Nähe von kritischen Punkten divergieren verschiedene Größen (Suszeptibilität, Kompressibilität, Magnetisierung, Korrelationslänge, etc.). Es zeigt sich, dass die Exponenten, mit denen die Potenzgesetze auftreten (kritische Exponenten), häufig universell sind. Das bedeutet, dass das kritische Verhalten nur von ganz wenigen Größen, wie z.B. der Dimension des Systems, der Zahl der Komponenten des Ordnungsparameters, der Symmetrie des Hamilton-Operators, oder dem Charakter der Wechselwirkungen (nächste-Nachbarn, langreichweitig, Kontakt-WW) abhängt. Man kann anhand der kritischen Exponenten Systeme klassifizieren. So haben z.B. Heisenberg-Ferromagneten andere kritische Exponenten als Ising-Ferromagneten.

Beispiele:

$$m_0 \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{\beta}, \quad \chi \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}, \quad \text{etc.}$$

Die mikroskopischen Details dieser stark wechselwirkenden Vielteilchensysteme beeinflussen nur die Vorfaktoren der Potenzgesetze. Ursache: Divergenz der Korrelationslänge

$$\xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu} .$$

Diese wird bei $T \to T_c$ zur einzigen relevanten Längenskala, die dann über alle mikroskopischen Längenskalen dominiert ("kollektives Verhalten" eines Systems).

7.2 Landau-Theorie der Phasenübergänge

Wir haben gesehen, dass es häufig in der Nähe des kritischen Punktes einen Ordnungsparameter x gibt, der sich dort wie

$$x = \begin{cases} \sim (1-t)^{\beta}, & \text{wenn } t < 1 \text{ oder wenn } T < T_c \\ 0, & \text{wenn } t > 1 \text{ oder wenn } T > T_c \end{cases}$$

mit $t = T/T_c$ verhält, wobei der kritische Exponent β für gewisse Klassen von Systemen immer denselben Wert hat (universelles Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes). Dies ist der Ausgangspunkt für das Landau-Modell der Phasenübergänge.

Ansatz: für die freie Enthalpie in der Form

$$G = G(T, P, y; x)$$

Darin ist y ein skaliertes äußeres Feld (z.B. \vec{H}) und x der skalierte Ordnungsparameter (z.B. die Magnetisierung $\vec{\mathcal{M}}$). Im folgenden lassen wir den Druck P weg, da er für diese Betrachtungen keine Rolle spielt.

Der Ordnungsparameter x spielt die Rolle einer inneren Variablen. Bestimme nun den Gleichgewichtswert des Ordnungsparameters durch

$$G = Min_x$$

Nach Landau entwickeln wir dazu G = G(T, y; x) nach x gemäß

$$G(T, y; x) = G_0(T, y) + \gamma x + ax^2 + bx^4 + \dots$$

Hier lassen wir den Term $\sim x^3$ weg, da wir annehmen wollen, dass das System bei y=0 (z.B. $\vec{H}=0$) gegen eine Umkehrung von x (z.B. $\vec{\mathcal{M}}$) invariant ist. Ansatz kann leicht entsprechend verallgemeinert werden.

Für den linearen Term ist klar, dass

$$x = -\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_T,$$

da im ferromagnetischen Fall

$$M = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T$$

ist. Dann ist $\gamma = -y$, denn

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_T = -\left(\frac{\partial G_0(T,y)}{\partial y}\right)_T + x = x.$$

Wir bilden die Variation bei konstanter Temperatur und bei y = const.

$$\delta G = (-y + 2ax + 4bx^3)\delta x = 0,$$

da $G = Min_x$, also

$$-y + 2ax + 4bx^3 = 0$$
.

Lokale Stabilität verlangt $\delta^2 G > 0$, also

$$\delta^2 G = (2a + 12bx^2)(\delta x)^2.$$

7.2.1 Lösungen für verschwindendes Feld y = 0

Die Lösungen für verschwindendes Feld y = 0 lauten

$$x = \begin{cases} 0\\ \pm \sqrt{-\frac{a}{2b}} \end{cases}$$

- Für x = 0 wird $\delta^2 G|_{x=0} = 2a(\delta x)^2$, d.h. x = 0 ist stabil, falls a > 0.
- Für $x \neq 0$ wird $\delta^2 G|_{x \neq 0} = -4a(\delta x)^2$, d.h. die Lösungen sind stabil für a < 0.

Der Übergang von a>0 zu a<0 soll einen kontinuierlichen Phasenübergang beschreiben. Die einfachste Annahme dafür ist dann

$$a = a(T) = a_0(t-1)$$

mit $t = T/T_c$ und $a_0 > 0$.

Die im Bereich t < 1 stabile Lösung $x \neq 0$ wird damit

$$x = \pm \sqrt{\frac{a_0}{2b}(1-t)} \,.$$

Dafür muss auch noch b > 0 sein (folgt aus der Stabilitätsbedingung von x = 0 bei t = 1, da $\delta^4 G = 24b (\delta x)^4 > 0$ sein muss, da $\delta^2 G = 0$.

Vereinfachung: Wir skalieren den Ordnungsparameter x und die freie Enthalpie G so, dass $a_0 = 1/2$ und b = 1/4 wählen können. Dann ist

$$a = \frac{1}{2}(t-1)$$

und

$$G(T, y; x) - G_0(T, y) \simeq -yx + \frac{t-1}{2}x^2 + \frac{1}{4}x^4$$

und

$$x = \pm \sqrt{1 - t} \,.$$

Damit die beiden Lösungen stabil bleiben, muss das Schwankungsquadrat $\langle (\delta x)^2 \rangle$ kleiner bleiben als der quadratische Abstand der beiden Lösungen, also

$$\langle (\delta x)^2 \rangle < 4(1-t)$$
.

Diese Beziehung ist das Ginzburg-Kriterium.

7.2.2 Lösungen für endliches Feld $y \neq 0$

Skalierte Form der zu lösenden Gleichungen

$$y = P(x) = (t-1)x + x^3$$
,

vgl. Abb. 7.1.

Es gibt zwei Fälle zu unterscheiden:

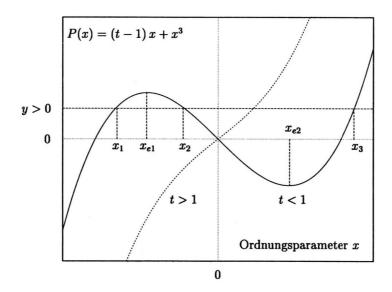


Abb. 7.1: Berechnung des Ordnungsparameters für ein endliches Feld.

- 1. t > 1, bzw. $T > T_c$: es exisitiert eine Lösung,
- 2. t < 1, bzw. $T < T_c$: es existieren drei Lösungen $x_1 < x_2 < x_3$.

Extrema bei

$$x_{e1,2} = \mp \sqrt{\frac{1-t}{3}}$$

mit den Funktionswerten $y_e = 2(1-t)^{3/2}/3\sqrt{3}$. Falls $-y_e < y < +y_e$, gibt es drei Lösungen. Davon sind jene lokal stabil, für die $\delta^2 G > 0$ oder

$$x^2 > \frac{1-t}{3} = x_{e2}^2 \,.$$

 x_1 und x_3 sind immer stabil, x_2 immer instabil. Von den beiden stabilen Lösungen ist immer eine die global stabile, nämlich x_3 für y > 0 und x_1 für y < 0, vgl. Abb. 7.2. Daraus ergibt sich als Konsequenz:

Hysterese und diskontinuierlicher Phasenübergang:

Beispiel: Magnetisierung M als Funktion des Magnetfeldes H, vgl. Abb. 7.3. Für t < 1 beginnen wir mit y < 0 und $x_1 < 0$. Dann erhöhen wir das Feld y. Beim Wert y = 0 wechselt die globale Stabilität von $x_1 < 0$ hin zu $x_3 > 0$ unstetig. Dennoch kann das System auch bei y > 0 zunächst noch im Zustand $x_1 < 0$ verbleiben, weil dieser ja lokal stabil ist. Spätestens bei $y = y_e$ springt das System auf den Ast $x_3 > 0$. In umgekehrter Richtung entsprechend (Hysterese).

Bemerkungen:

Phasenübergang im van der Waals-Gas ist ein Beispiel für die Anwendung der

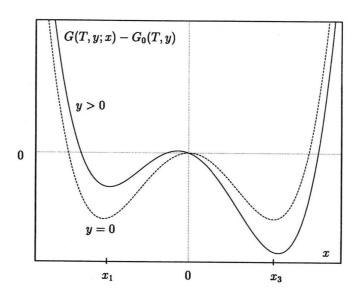


Abb. 7.2: Verlauf von $G(T, y; x) - G_0(T, y)$ als Funktion des Ordnungsparameters x für y > 0 und y = 0.

Landau-Theorie: entwickle nach dem Druck. Ebenso folgt der Sprung von C_P in diesem Zugang gemäß folgendem:

$$G(T, P; x) = G_0(T, P) + a_0 \left(\frac{T}{T_c} - 1\right) x^2 + bx^4$$

und

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S_0(T, P) - \frac{a_0}{T_c}x^2 - \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T, P} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P.$$

Im Gleichgewicht ist $\frac{\partial G}{\partial x} = 0$, also

$$S = S_0(T, P) - \frac{a_0}{T_c} x^2$$
.

Wir setzen für $T > T_c$ nun $x^2 = 0$ und für $T < T_c$

$$x^2 = \frac{a_0}{2b} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)$$

und erhalten

$$S = \begin{cases} S_0(T, P) & \text{für } T > T_c, \\ S_0(T, P) - \frac{a_0^2}{2bT_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

und damit

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \begin{cases} C_{P,0} & \text{für } T > T_c, \\ C_{P,0} + \frac{a_0^2}{2bT_c^2} T & \text{für } T < T_c. \end{cases}$$

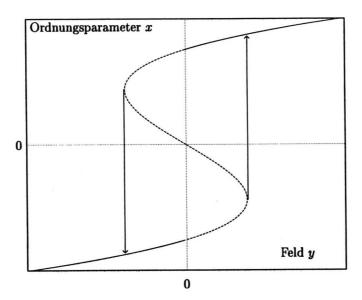


Abb. 7.3: Diskontinuierlicher Phasenübergang und Hysterese im Landau-Modell.

7.3 Renormierungsgruppentheorie (RG)

Weitreichendes Werkzeug in vielen Gebieten der theoretischen Physik. Zentrale Idee: Umparametrisierung/Renormierung von Größen mit dem Ziel, dass das renormierte Modell leichter behandelbar ist.

Ursprung: Stückelberg und Feynman: Behandlung von Divergenzen in der Quantenelektrodynamik.

Häufig führt man einen Abschneideparameter ("Flussparameter") ein, bis zu dem Beiträge berücksichtigt werden. Dann löst man das Modell durch Auswertung der Zustandssumme. Dadurch erfahren die übrig bleibenden Freiheitsgrade veränderte oder renormierte Kopplungskonstanten. Dann wiederholt man diesen Schritt, etc. Diese Transformationen bilden mathematische eine Gruppe, die Renormierungsgruppe.

Mögliche Vorteile/Konsequenzen:

- Die neuen Kopplungskonstanten könnten kleiner werden und sich im Laufe der Iteration zu null wegrenormieren. Dann haben wir wieder den freien Fall und die betreffende Wechselwirkung ist im RG-Sinn *irrelevant* (wie z.B. im 1D Ising-Modell).
- Der Parameterfluss (i.d.R. ein System gekoppelter Differentialgleichungen) kann einen Fixpunkt besitzen, an dem sich das System durch weitere Renormierungen nicht mehr ändert. Diese Fixpunkte sind häufig kritische Punkte (wie z.B. im 2D Ising-Modell).

Es ergibt sich also folgendes Schema:

- **Abb. 7.4:** RG-Transformation für die Ising-Kette. Die Spur wird über die angekreuzten Gitterpunkte ausgeführt. Es bleibt ein Gitter mit der doppelten Gitterkonstanten.
- Schritt 1: Eliminiere bestimmte Freiheitsgrade durch partielle Spurbildung in der Zustandssumme.
- <u>Schritt 2:</u> Der neue Hamilton-Operator wird in der Form des alten Hamilton-Operators aufgestellt, wobei aber renormierte Parameter verwendet werden.
- Schritt 3: Vergleich liefert einen Zusammenhang mit den effektiven, skalenabhängigen Kopplungskonstanten oder die RG-Gleichungen oder Flussgleichungen.

7.3.1 RG-Transformationen für die Ising-Kette

Wir wollen die Methode am Beispiel des 1D Ising-Modells

$$\mathcal{H} = -J \sum_{l} \sigma_{l} \sigma_{l+1}$$

verdeutlichen. Zustandssumme

$$Z_N = \text{Tr}e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{\{\sigma_l = \pm 1\}} e^{K\sum_l \sigma_l \sigma_{l+1}}$$

mit $K = \beta J$.

 \bullet RG-Transformation: Führe die Summe über jeden zweiten Spin aus, vgl. Abb. 7.4. Ein typischer Term in Z_N ist dann

$$\sum_{\sigma_l = \pm 1} e^{K\sigma_l(\sigma_{l-1} + \sigma_{l+1})} = 2 \cosh K(\sigma_{l-1} + \sigma_{l+1}) = e^{2g + K'\sigma_{l-1}\sigma_{l+1}},$$

da $\sigma_l=\pm 1$, wobei g und K' noch zu bestimmen sind. Das machen wir folgendermaßen:

- 1. Wenn $\sigma_{l-1} = -\sigma_{l+1}$, dann ist $2 = e^{2g-K'}$.
- 2. Wenn $\sigma_{l-1} = +\sigma_{l+1}$, dann ist $2\cosh 2K = e^{2g+K'}$.
- 3. Bilde das Produkt (1.)·(2.): $4\cosh 2K = e^{4g}$.
- 4. Bilde den Quotienten (1.)/(2.): $\cosh 2K = e^{2K'}$.

Damit ergeben sich die Rekursionsrelationen

$$K' = \frac{1}{2} \ln(\cosh 2K),$$

 $g = \frac{1}{2} (\ln 2 + K'),$

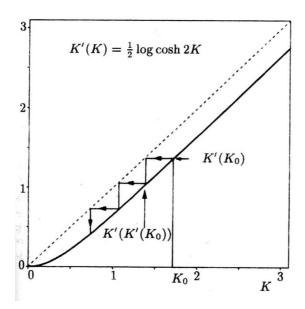


Abb. 7.5: Rekursionsrelation für das 1D Ising-Modell mit Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn (durchgezogen), der Geraden K' = K und den Iterationsschritten.

vgl. Abb. 7.5.

Im k-ten Schritt der Iteration folgt dann

$$K^{(k)} = \frac{1}{2} \ln(\cosh 2K^{(k-1)}),$$

$$g(K^{(k)}) = \frac{1}{2} \left(\ln 2 + K^{(k)}\right).$$

 \Rightarrow Es entsteht wieder ein Ising-Modell mit Kopplungskonstante $K^{(k)}$ und mit einem spinabhängigen Beitrag $g(K^{(k)})$ zur Energie.

• **Fixpunkte** = diejenigen Punkte K^* , die gegenüber der RG-Transformation invariant sind, also

$$K^* = \frac{1}{2} \ln(\cosh 2K^*).$$

Diese Gleichung wird gelöst durch

$$K^* = 0 \Leftrightarrow T = \infty \text{ und}$$

 $K^* = \infty \Leftrightarrow T = 0$

Dies bedeutet also, dass sich die Kopplung wegrenormiert \Rightarrow Es gibt im 1D-Ising-Modell keinen Phasenübergang für endliche Temperaturen. Nur bei T=0 sind alle Spins geordnet.

• Die Zustandssumme folgt dann als

$$Z_N(K) = e^{Ng(K')} Z_{N/2}(K')$$
.

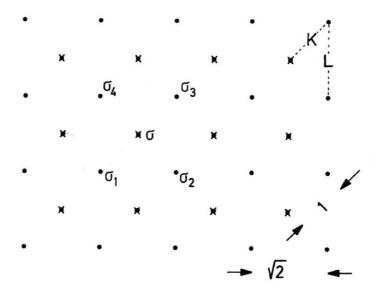


Abb. 7.6: Quadratisches, um 45° gedrehtes Spingitter. Bei der RG-Transformation werden die Spins an den gekreuzten Plätzen eliminiert. K ist die Wechselwirkung zwischen den nächsten und L zwischen den übernächsten Nachbarn.

7.3.2 RG-Transformationen für das Ising-Modell in 2D

Interessant, da es in zwei Dimensionen einen Phasenübergang bei einer endlichen Temperatur gibt. Wir betrachten ein um 45° gedrehtes Spingitter in 2D, vgl. Abb. 7.6. Der Hamilton-Operator ist

$$\beta \mathcal{H} = H = -\sum_{n,N} K \sigma_i \sigma_j$$

mit $K = \beta J$. Die Nachbarn seien $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$. Der Beitrag zur Zustandssumme ist

$$\sum_{\sigma=\pm 1} e^{K(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)\sigma} = e^{\ln[2\cosh K(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)]}$$
$$= e^{A' + \frac{1}{2}K'(\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_3 \sigma_4) + L'(\sigma_1 \sigma_3 + \sigma_2 \sigma_4) + M'\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4}.$$

 \Rightarrow Neue Wechselwirkungen werden generiert, mit einem entsprechenden Hamilton-Opertor:

$$H' = A' + K' \sum_{\text{n.N.}} \sigma_i \sigma_j + L' \sum_{\text{ü.n.N.}} \sigma_i \sigma_j + \dots$$

Der Zusammenhang der Koeffizienten ergibt sich zu

$$A'(K) = \ln 2 + \frac{1}{8} [\ln(\cosh 4K) + 4\ln(\cosh 2K)]$$

$$K'(K) = \frac{1}{4} \ln(\cosh 4K)$$

$$L'(K) = \frac{1}{2} K'(K)$$

$$M'(K) = \frac{1}{8} [\ln(\cosh 4K) - 4\ln(\cosh 2K)].$$

Es zeigt sich (ohne Beweis), dass $M' \ll L' \leq K' \Rightarrow$ zur qualitativen Untersuchung beschränken wir uns auf L' und K'. Entwickle dazu bis zur zweiten Ordnung in K und beachte, dass die übernächste-Nachbarn-Wechselwirkung L im ursprünglichen Hamilton-Operator als Beitrag der nächste-Nachbarn-Wechselwirkung erscheint. Dann folgen die Rekursionsrelationen

$$K' = 2K^2 + L$$
, $L' = K^2$

1. Fixpunkte:

$$K^* = 2K^{*2} + L^*, \quad L^* = K^{*2}.$$

Daraus folgen die Lösungen

- (a) $K^* = L^* = 0 \Rightarrow \text{Hochtemperaturphase}$
- (b) $K^* = L^* = \infty \Rightarrow T = 0$ -Phase
- (c) $K_c^* = \frac{1}{3}, L_c^* = \frac{1}{9} \Rightarrow \text{kritischer Punkt!}$

Kritisches Verhalten bei K_c^* und L_c^* :

Die RG-Transformation führt auf ein Gitter mit einer um $\sqrt{2}$ vergrößerten Gitterkonstanten. Damit skaliert die Korrelationslänge ξ' des transformierten Gitters als

$$\xi' = \frac{\xi}{\sqrt{2}}$$
.

Am Fixpunkt muss aber gelten, dass $\xi' = \xi \Rightarrow$

$$\xi = \begin{cases} \infty & \text{oder krititscher Punkt,} \\ 0 & \Rightarrow \text{Hochtemperaturphase.} \end{cases}$$

2. In der Nähe der Fixpunkte:

Linearisiere die Flussgleichungen um (K_c^*, L_c^*) im l-ten Schritt $\delta K_l = K_l - K_c^*$ und $\delta L_l = L_l - L_c^*$. Dann folgt

$$\begin{pmatrix} \delta K_l \\ \delta L_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4K_c^* & 1 \\ 2K_c^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta K_{l-1} \\ \delta L_{l-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4/3 & 1 \\ 2/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta K_{l-1} \\ \delta L_{l-1} \end{pmatrix}.$$

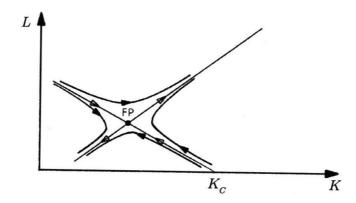


Abb. 7.7: Flußdiagramm aufgrund der um den nichttrivialen Fixpunkt linearisierten Rekursionsrelation.

Eigenwerte der Transformationsmatrix sind

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{3}(2 \pm \sqrt{10}) = \begin{cases} 1.7208 & \Rightarrow \text{ relevant,} \\ -0.3874 & \Rightarrow \text{ irrelevant.} \end{cases}$$

Die Eigenvektoren sind

$$\hat{e}_1 = \left(1, \frac{\sqrt{10} - 2}{3}\right) = (1, 0.39), \quad \hat{e}_2 = \left(1, -\frac{\sqrt{10} + 2}{3}\right) = (1, -1.72).$$

Entwicklung um den Fixpunkt nach l Schritten ergibt

$$\left(\begin{array}{c} K_l \\ L_l \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} K_c^* \\ L_c^* \end{array}\right) + \lambda_1^l c_1 \hat{e}_1 + \lambda_2^l c_2 \hat{e}_2 \,,$$

vgl. Abb. 7.7. Bemerkung: Aus der exakten Onsager-Lösung folgt, dass $K_c = 0.4406$.

7.3.3 Skalengesetze

Eine allgemeine RG-Transformation \mathcal{R} bildet die ursprüngliche Hamilton-Funktion (bzw. -Operator) \mathcal{H} auf eine neue ab,

$$\mathcal{H}' = \mathcal{R}(\mathcal{H})$$
.

Dabei werden die Längenskalen um den Faktor b reskaliert und die Anzahl der neuen Freiheitsgrade (in d Dimensionen) wird dann

$$N' = Nb^{-d}.$$

Ein Fixpunkt ist bedingt durch

$$\mathcal{R}(\mathcal{H}^*) = \mathcal{H}^*$$
.

Aus der Entwicklung für kleine Abweichungen $\delta \mathcal{H}$ um den Fixpunkt

$$\mathcal{R}(\mathcal{H}^* + \delta\mathcal{H}) = \mathcal{H}^* + \mathcal{L}\delta\mathcal{H}$$

folgt die linearisierte Rekursionsrelation

$$\mathcal{L}\delta\mathcal{H} = \delta\mathcal{H}'$$
.

Die Eigenvektoren dieser linearen Transformation sind gegeben durch

$$\mathcal{L}\delta\mathcal{H}_i = \lambda_i \delta\mathcal{H}_i$$
.

Damit folgt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^* + \tau \delta \mathcal{H}_{\tau} + h \delta \mathcal{H}_{h} + \sum_{i>3} c_i \delta \mathcal{H}_{i},$$

wobei $\delta \mathcal{H}_{\tau}$ und $\delta \mathcal{H}_{h}$ zwei relevante Störungen sind, d.h. für die zugehörigen Eigenwerte gilt

$$|\lambda_{\tau}|b^{y_{\tau}} > 1$$
 und $|\lambda_h|b^{y_h} > 1$.

Sie hängen mit der Temperaturvariablen $\tau=(T-T_c)/T_c$ und dem äußeren Feld h zusammen. Andererseits kann man ganz allgemein zeigen (hier ohne Beweis), dass für alle anderen Eigenwerte für $j\geq 3$

$$|\lambda_j|b^{y_j} < 1$$
 und deshalb $y_j < 0$

(irrelevante Störungen im RG-Sinn). Die Koeffizienten τ, h und c_j heißen Skalenfelder.

Für die Ausgangswerte der Felder c_i folgt die transformierte freie Energie nach l Schritten als

$$F_N(c_i) = F_{N/b^{dl}}(c_i \lambda_i^l).$$

Die freie Energie pro Teilchen ist

$$f(c_i) = \frac{1}{N} F_N(c_i)$$

und in linearer Näherung gilt

$$f(\tau, h, c_3, \dots) = b^{-dl} f(\tau b^{y_{\tau}l}, h b^{y_h l}, c_3 b^{y_3 l}, \dots) + \text{unwichtiger Term}.$$

Wähle nun den Skalenparameter l so, dass

$$|\tau|b^{y_{\tau}l}=1.$$

Dann folgt

$$f(\tau, h, c_3, \dots) = |\tau|^{d/y_{\tau}} \tilde{f}_{\pm}(h|\tau|^{-y_h/y_{\tau}}, c_3|\tau|^{|y_3|/y_{\tau}}, \dots),$$

mit $\tilde{f}_{\pm}(x,y,\dots)=f(\pm 1,x,y,\dots)$ bzw. die Skalenform

$$f(\tau, h) = |\tau|^{\beta + \beta \delta} f_{\pm} \left(\frac{h}{|\tau|^{\beta \delta}} \right) .$$

Wir können den Exponenten nun ablesen als

$$\beta \delta = \frac{y_h}{y_\tau}$$

und der Exponent α der spezifischen Wärme am kritischen Punkt ergibt sich zu

$$2 - \alpha = +\beta(1+\delta) = \frac{d}{y_{\tau}}.$$

Der kritische Exponent γ der Suszeptibilität folgt als

$$\gamma = -\beta(1 - \delta) = \frac{d - 2y_h}{y_\tau}$$

und $\beta=(d-y_h)/y_\tau$. Dies sind die allgemeinen Skalengesetze für Fixpunkte mit einem relevanten Feld plus Magnetfeld plus irrelevante Störungen.

Ausblick: Systeme fern vom Gleichgewicht¹

8.1 Langevin-Gleichung und Brownsche Bewegung

Betrachte ein schweres Teilchen der Masse $m \Rightarrow$ überdämpfte Bewegung unter dem Einfluss einer stochastischen Kraft $\xi(t)$ und mit dem Reibungskoeffizienten η . Dann lautet die Bewegungsgleichung

$$m\dot{v} = -m\eta v + \xi(t)$$

(**Langevin-Gleichung**) mit dem Mittelwert $\langle \xi(t) \rangle = 0$ und der Varianz $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \lambda \delta(t-t')$. Die **Einstein-Relation** besagt nun, dass

$$\lambda = 2\eta m k_B T.$$

Umformulierung der Langevin-Gleichung in die **Diffusionsgleichung** für die Teilchendichte n(x,t) (Kontinuitätsgleichung)

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(x,t) = 0$$

mit der Stromdichte $\vec{j}(x,t) = -D\vec{\nabla}n(x,t)$ mit der Diffusionskonstanten $D = k_B T/\eta m$. Dann folgt

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D\vec{\nabla}^2 n(x,t) .$$

8.2 Fokker-Planck-Gleichung

Umformulierung der Langevin-Gleichung in eine Evolutionsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(v,t) = \langle \delta(v - v(t)) \rangle$$
.

Es ergibt sich die Fokker-Planck-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}P(v,t) = \eta \frac{\partial}{\partial v}vP(v,t) + \eta \frac{k_B T}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2}P(v,t).$$

Die überdämpfte Form der Fokker-Planck-Gleichung heißt Smoluchowski-Gleichung.

¹Dieser Ausblick soll lediglich einen Eindruck geben, welche Konzepte (unter vielen anderen) zur Anwendung kommen, wenn Nichtgleichgewichtszustände untersucht werden. Dieses Kapitel ist nicht mehr Teil des offiziellen (prüfungsrelevanten) Stoffes. Weitere Details werden z.B. in der Ergänzungsvorlesung "Transporttheorie" besprochen.

8.3 Boltzmann-Gleichung

Zeitentwicklungsgleichung für die Einteilchen-Verteilungsfunktion $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ so, dass $f(\vec{x}, \vec{v}, t)d^3xd^3v = \text{Zahl}$ der Teilchen, die sich zur Zeit t im Phasenraumvolumen d^3xd^3p befinden.

Berücksichtigung von Zweiteilchenstößen durch Stoßterm mit Übergangswahrscheinlichkeiten $W(\vec{v}, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4)$. $\vec{K}(\vec{x})$ ist ein externes Kraftfeld. Die **Boltzmann-Gleichung** lautet dann

$$\begin{split} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}} + \frac{1}{m} \vec{K}(\vec{x}) \vec{\nabla}_{\vec{v}} \right] f(\vec{x}, \vec{v}, t) \\ & = \int d^3 v_2 d^3 v_3 d^3 v_4 W(\vec{v}, \vec{v}_2; \vec{v}_3, \vec{v}_4) \left[f(\vec{x}, \vec{v}_3, t) f(\vec{x}, \vec{v}_4, t) - f(\vec{x}, \vec{v}, t) f(\vec{x}, \vec{v}_2, t) \right] \,. \end{split}$$

Konkrete physikalische Mechanismen führen auf eine konkrete Form des Stoßterms.