

Vorlesungen zur Thermodynamik und Statistischen Physik

Stefan Floerchinger

Theoretisch-Physikalisches Institut, Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany

E-mail: stefan.floerchinger@uni-jena.de

ABSTRACT: Notizen zur Vorlesung Thermodynamik und Statistische Physik, gehalten an der Friedrich-Schiller-Universität Jena im Wintersemester 2023/2024.

Contents

1	Wahrscheinlichkeiten	2
1.1	Allgemeines zu Wahrscheinlichkeiten	2
1.2	Eine Zufallsvariable	2
1.3	Einige wichtige Wahrscheinlichkeitsverteilungen	4
1.4	Mehrere Zufallsvariable	6
1.5	Zentraler Grenzwertsatz	8
1.6	Gesetze großer Zahlen	9
1.7	Dichteoperatoren	10
2	Information und Entropie	13
2.1	Quantifizierung von Information	13
2.2	Shannons Informationsentropie	13
2.3	Prinzip maximaler Entropie	15
2.4	Differentielle Entropie	15
2.5	Relative Entropie	16
2.6	Transinformation	16
2.7	von-Neumann Entropie und unitäre Dynamik	17
2.8	Verschrankungsentropie	18
2.9	Quanten-Transinformation	20
2.10	Klassische Verteilungsfunktion im Phasenraum, Liouville-Gleichung, Gibbs-Entropie	20
2.11	Mikro- und Makrozustände, klassisch und quantentheoretisch, vorhandene Information	22
2.12	Zweiter Hauptsatz	23
3	Erhaltungssätze	25
3.1	Noether-Theorem in der klassischen Mechanik aus dem Variationsprinzip	25
3.2	Eichsymmetrien und Erhaltungssätze	26
3.3	Symmetrien und Erhaltungssätze in der der Quantenmechanik	28
3.4	Erhaltungssätze für Mikro- und Makrozustände	29
3.5	Energieerhaltung und Erster Hauptsatz	29
4	Mikrokanonische Gesamtheit	30
4.1	Mikrokanonische Verteilungsfunktion klassisch	30
4.2	Oberfläche versus Volumen im Phasenraum	31
4.3	Klassisches einatomiges ideales Gas	32
4.4	Ergodische Systeme	34
4.5	Mikrokanonische Gesamtheit quantenmechanisch	34
4.6	Paramagnetische Spins	35
5	Gleichgewicht	37
5.1	Gleichgewichtsbedingung bei Energieaustausch	37
5.2	Definition der Temperatur	38
5.3	Mechanisches Gleichgewicht	39
5.4	Differential der Entropie	40
5.5	Stabilität	40
5.6	Kanonisches Ensemble	41
5.7	Kanonische Zustandssumme	43

5.8	Wärme und Arbeit	44
5.9	Zustandsgleichung idealer Gase und barometrische Höhenformel	44
5.10	Dritter Hauptsatz oder Nernst Theorem	45
5.11	Klassischer Gleichverteilungssatz und Virialsatz	46
5.12	Druck und Enthalpie	47
6	Teilchenzahlaustausch	49
6.1	Gleichgewicht und chemisches Potential	49
6.2	Hilbertraum mit variabler Teilchenzahl	50
6.3	Großkanonische Dichtematrix	51
6.4	Großkanonische Zustandssumme	52
6.5	Herleitung über Lagrange-Multiplikatoren	52
6.6	Großkanonisches Ensemble in der klassischen Theorie	53
6.7	Ideales Gas	53
7	Thermodynamische Potentiale	55
7.1	Legendre-Transformationen mit einer Variablen	55
7.2	Thermodynamische Potentiale als Legendre-Transformationen	56
7.3	Legendre-Transformationen der Energie	57
7.4	Äquivalenz der Potentiale und Ensembles	59
7.5	Suszeptibilitäten	59
7.6	Maxwell-Relationen	60
7.7	Homogenitätsrelationen	61
7.8	Jacobi-Determinanten	63
7.9	Relationen zwischen den Suszeptibilitäten	64
7.10	Fluktuationen	66
7.11	Stabilität	66
8	Gase und Flüssigkeiten	67
8.1	Thermodynamik von Flüssigkeiten	67
8.2	Phasendiagramme	68
8.3	Clausius-Clapeyron Gleichung	70
8.4	Latente Wärme	71
8.5	Phasendiagramm und Anomalie von Wasser	71
9	Thermodynamische Prozesse	73
9.1	Begriffe	73
9.2	Irreversible Prozesse	73
9.3	Reversible Prozesse	74
9.4	Adiabatengleichungen	76
9.5	Kreisprozesse	77
9.6	Carnot-Prozess	78
9.7	Wärmepumpe	78
9.8	Allgemeine Kreisprozesse	79
9.9	Otto-Prozess	80
9.10	Thermodynamik des Erdsystems	81
9.11	Kosmologie und Wärmestrahlung	82

10 Ideale Quantengase	83
10.1 Allgemeiner Formalismus	83
10.2 Nicht-relativistische Gase	89
10.3 Elektronengas	90
10.4 Bose-Einstein-Kondensation	92
10.5 Photonengas	94
11 Phasenübergänge	96
11.1 Zustandsgleichung wechselwirkender Gase	96
11.2 Kompressibilität	97
11.3 Kritischer Punkt	98
11.4 Maxwell-Konstruktion	98
11.5 Universelle Zustandsgleichung	99
11.6 Umgebung des kritischen Punktes im van-der-Waals Modell	99
11.7 Kritische Exponenten	101
11.8 Klassifikation von Phasenübergängen	101
12 Magnetismus	102
12.1 Ising Modell	102
12.2 Erweiterte Thermodynamik mit externem Magnetfeld und Magnetisierung	102
12.3 Gitter-Gas Modell	103
12.4 Mean-Field Theorie	104
12.5 Ising-Modell in einer Dimension	107
13 Diffusion	109
13.1 Brown'sche Bewegung und Langevin-Gleichung	109
13.2 Einstein-Relation	111
13.3 Diffusionsgleichung	113

Literatur

Es gibt viele gute Bücher und Vorlesungsskripte zur Thermodynamik und Statistischen Physik. Beispiele sind etwa:

- Franz Schwabl, Statistische Physik
- Mehran Kardar, Statistical Physics of Particles
- Lev D. Landau, E. P. Lifschitz, Theoretische Physik V, Statistische Physik

1 Wahrscheinlichkeiten

1.1 Allgemeines zu Wahrscheinlichkeiten

Zufallsvariable

In der Wahrscheinlichkeitstheorie nutzt man den Begriff einer *Zufallsvariable*. Dies ist eine Variable deren genauer Wert nicht bekannt ist. Sie kann verschiedene Werte annehmen, etwa aus einer diskreten Ergebnismenge $\Omega = \{\text{Kopf, Zahl}\}$ für eine Münze oder $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ für einen Würfel. Die Ergebnismenge kann aber auch kontinuierlich sein wie mögliche Werte der Geschwindigkeit eines Gasmoleküls, $\Omega = \{-\infty < v_1, v_2, v_3 < \infty\}$.

Man ordnet den möglichen Werten *Wahrscheinlichkeiten* zu, etwas für den idealen Würfel $P(x = 2) = 1/6$ oder $P(x \text{ ist gerade}) = 1/2$. Für kontinuierliche Variable kann man typischerweise Intervallen Wahrscheinlichkeiten zuordnen, etwa $P(0 < v < 2m/s) = 1/3$.

Kolmogorov-Axiome

Von dem russischen Mathematiker Andrei Nikolajewitsch Kolmogorov (1903-1987) wurden die folgenden Axiome zum Umgang mit Wahrscheinlichkeiten formuliert:

1. *Nichtnegativität*: Wahrscheinlichkeiten sind reell und nicht-negativ, $P(A) \geq 0$.
2. *Normiertheit*: Das sichere Ereignis hat die Wahrscheinlichkeit eins, $P(\Omega) = 1$.
3. *Additivität*: Für sich ausschließende Ereignisse A und B addieren sich die Wahrscheinlichkeiten, $P(A \text{ oder } B) = P(A) + P(B)$.

Frequenzen versus Erwartungen

Wenn man sich genauer überlegt wie die Wahrscheinlichkeiten festgelegt sind gibt es zwei verschiedene Philosophien:

- *Frequentistischer Wahrscheinlichkeitsbegriff*: Wahrscheinlichkeiten als Häufigkeitsverhältnisse oder relative Frequenzen unendlich oft wiederholbarer Experimente,

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}.$$

- *Bayes'scher Wahrscheinlichkeitsbegriff*: Wahrscheinlichkeiten $P(A)$ als "Grad vernünftiger Erwartungen" oder Maß für die Glaubwürdigkeit einer Aussage A , zwischen 0 (unglaubwürdig, falsch) und 1 (glaubwürdig, wahr).

Der zweite Zugang ist etwas flexibler da oft Experimente nicht unendlich oft wiederholt werden können. Allerdings hat er ein subjektives Element, während der frequentistische Wahrscheinlichkeitsbegriff objektiv ausgerichtet ist.

In der statistischen Physik arbeitet man meist implizit mit dem subjektiven oder Bayes'schen Wahrscheinlichkeitsbegriff.

1.2 Eine Zufallsvariable

Betrachten wir eine kontinuierliche, reelle Zufallsvariable x mit möglichen Werten $\Omega = \{-\infty < x < \infty\}$. Diese könnte etwa die Geschwindigkeit eines Teilchens in x -Richtung darstellen, oder eine Komponente des Magnetfeldes an einem festgelegten Punkt im Raum.

Kummulative Wahrscheinlichkeit

Unter der kumulativen Wahrscheinlichkeit versteht man die Wahrscheinlichkeit für Ergebnisse oder realisierte Werte der Zufallsvariable unterhalb einer Grenze,

$$K(y) = P(-\infty < x < y).$$

Dies ist eine monoton ansteigende Funktion mit $K(-\infty) = 0$ und $K(+\infty) = 1$.

Wahrscheinlichkeitsdichte

Die Wahrscheinlichkeitsdichte kann man als Ableitung der kumulativen Wahrscheinlichkeit definieren,

$$p(x) = \frac{dK(x)}{dx}.$$

Man hat somit $p(y)dy = P(y < x < y + dx)$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist normiert,

$$P(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) = K(\infty) - K(-\infty) = 1.$$

Als eine Dichte hat $p(x)$ Einheiten $[x]^{-1}$ und ist nicht beschränkt, $0 \leq p(x) \leq \infty$, im Gegensatz zu $P(A)$. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x)$ kann auch Divergenzen enthalten, beispielsweise beschreibt

$$p(x) = \frac{1}{2}\delta(x-1) + \frac{1}{2}\delta(x+1)$$

eine Verteilung bei der nur die Werte $x = +1$ und $x = -1$ vorkommen können und gleich wahrscheinlich sind.

Erwartungswert

Der Erwartungswert einer Zufallsvariablen ist

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) x.$$

Etwas allgemeiner kann man auch jeder Funktion $f(x)$ einen Erwartungswert zuordnen,

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx p(x) f(x).$$

Induzierte Wahrscheinlichkeitsdichte

Man kann auch $y = f(x)$ selbst als eine Zufallsvariable auffassen mit einer entsprechenden induzierten Wahrscheinlichkeitsdichte $w(y)$. Nehmen wir an dass $y = f(x)$ für festes y ein Set von Lösungen x_j hat, so gilt

$$w(y)dy = P(y < f(x) < y + dy) = \sum_j p(x_j)dx_j = \sum_j p(x_j) \left| \frac{dx}{df} \right|_{x=x_j} dy,$$

und daher

$$w(y) = \sum_j p(x_j) \left| \frac{1}{\frac{df(x)}{dx}} \right|_{x=x_j}.$$

Zum Beispiel ist die kinetische Energie $E = mv^2/2$ eine Zufallsvariable deren Wahrscheinlichkeitsdichte sich aus der Wahrscheinlichkeitsdichte der Geschwindigkeit v bestimmen lässt.

Momente

Als Momente einer Wahrscheinlichkeitsverteilung bezeichnet man die Erwartungswerte der Monome x^n . Das n -te Moment ist

$$\langle x^n \rangle = \int dx p(x) x^n.$$

Momentenerzeugende Funktion

Es ist nützlich eine Funktion zu definieren

$$z(k) = \langle e^{kx} \rangle = \int dx p(x) e^{kx}.$$

Daraus kann man durch Ableiten oder Taylorentwicklung leicht die Momente bekommen,

$$z(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{k^n}{n!} \langle x^n \rangle.$$

Man kann auch Momente bezüglich eines anderen Entwicklungspunktes generieren,

$$z(k)e^{-kx_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{k^n}{n!} \langle (x - x_0)^n \rangle.$$

Die *zentralen Momente* erhält man für $x_0 = \langle x \rangle$.

Kumulanten

Wenn man statt $z(k)$ die Funktion $w(k) = \ln z(k)$ entwickelt bekommt man die Kumulanten,

$$w(k) = \ln z(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{k^n}{n!} \langle x^n \rangle_c.$$

Indem man die Reihenentwicklung des Logarithmus einsetzt kommt man leicht auf die Definitionen der ersten paar Kumulanten

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_c &= \langle x \rangle, \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^3 \rangle - 3\langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3. \end{aligned}$$

1.3 Einige wichtige Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Es gibt einige Wahrscheinlichkeitsverteilungen die immer wieder vorkommen und es lohnt sich sie hier etwas genauer zu untersuchen.

Normalverteilung oder Gaussverteilung

Die Gauss'sche Normalverteilung ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte für eine reelle kontinuierliche Zufallsvariable,

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right).$$

Die momentenerzeugende Funktion ergibt sich hierfür zu

$$\begin{aligned} z(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2} + kx\right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-m-k\sigma^2)^2}{2\sigma^2} + km + \frac{k^2\sigma^2}{2}\right) \\ &= \exp\left(km + \frac{k^2\sigma^2}{2}\right). \end{aligned}$$

Die kumulantengenerierende Funktion ist hier quadratisch in k ,

$$w(k) = km + \frac{k^2\sigma^2}{2}.$$

Nur die beiden ersten Kumulanten sind von Null verschieden,

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_c &= \langle x \rangle = m, \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma^2, \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^4 \rangle_c = \dots = 0.\end{aligned}$$

Eine Gaussverteilung ist somit durch zwei Parameter beschrieben: durch den Erwartungswert m und die Varianz σ .

Binomialverteilung

Stellen wir uns ein Experiment vor mit zwei möglichen Ausgängen: Ereignis A mit Wahrscheinlichkeit p_A und Ereignis B mit Wahrscheinlichkeit $p_B = 1 - p_A$. Beispielsweise könnte A stehen für ein Teilchen befindet sich innerhalb einer gewissen Region, und B für das Teilchen befindet sich außerhalb dieser Region.

Nun wird der Versuch N mal realisiert, und wir fragen uns wie groß nach der Wahrscheinlichkeit n mal Ereignis A realisiert zu sehen,

$$P(n) = \binom{N}{n} p_A^n (1 - p_A)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p_A^n (1 - p_A)^{N-n}.$$

Dies ist eine Binomialverteilung und sie ergibt sich aus rein kombinatorischen Überlegungen. Die Normierungsbedingung entspricht dem binomischen Lehrsatz,

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = (p_A + (1 - p_A))^N = 1.$$

Zur weiteren Untersuchung betrachten wir wieder die momentenerzeugende Funktion,

$$z(k) = e^{w(k)} = \sum_{n=0}^{\infty} P(n) e^{kn} = (p_A e^k + (1 - p_A))^N.$$

Der Erwartungswert für n ergibt sich entweder durch ein direktes Plausibilitätsargument oder eine kleine Rechnung mit Hilfe der momentenerzeugenden Funktion

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N P(n) n = \left. \frac{dz(k)}{dk} \right|_{k=0} = N p_A.$$

Der zweite Kumulant ist

$$\langle n^2 \rangle_c = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = \left. \frac{d^2 w(k)}{dk^2} \right|_{k=0} = N p_A (1 - p_A).$$

Physikalisch lässt sich eine Binomialverteilung durch ein *Galton'sches Brett* realisieren.

Poissonverteilung

Wir betrachten nun einen Limes der Binomialverteilung $N \rightarrow \infty$, $p_A \rightarrow 0$, so dass $\langle n \rangle = N p_A = \bar{n}$ fixiert bleibt. Für die momentenerzeugende Funktion ergibt sich

$$z(k) = e^{w(k)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\bar{n}(e^k - 1)}{N} \right)^N = \exp(\bar{n}(e^k - 1)).$$

Die Kumulanten ergeben sich hier als Ableitungen von $w(k)$ zu

$$\langle x \rangle_c = \langle x^2 \rangle_c = \langle x^3 \rangle_c = \dots = \bar{n}.$$

Durch diese Kumulanten wird eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung charakterisiert, die *Poissonverteilung* (nach Siméon Denis Poisson (1781 – 1840))

$$P(n = k) = \frac{\bar{n}^k}{k!} e^{-\bar{n}}.$$

Ein Beispiel aus der Physik sind radioaktive Zerfälle. Werden bei einer Probe im Mittel \bar{n} Zerfälle pro Sekunde beobachtet, so ist die beobachtete Anzahl Zerfälle in einer Sekunde eine diskrete Zufallsvariable und folgt in sehr guter Approximation einer Poissonverteilung.

1.4 Mehrere Zufallsvariable

Wir erweitern nun den Raum der Zufallsvariablen auf einen N -dimensionalen Raum, $\Omega = \{-\infty < x_1, x_2, \dots, x_N < \infty\}$. Dies könnten etwa die $N = 6l$ Phasenraumvariablen von l klassischen Teilchen sein.

Multivariate Wahrscheinlichkeitsverteilung

Die multivariate Wahrscheinlichkeitsdichte ist eine Funktion $p(\mathbf{x})$ von $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$ so dass

$$p(\mathbf{y}) d^N y = P(y_j < x_j < y_j + dy_j, j = 1, \dots, N).$$

Die Normierung ist hier

$$\int d^N x p(\mathbf{x}) = 1.$$

Nur wenn die Zufallsvariablen x_j voneinander unabhängig sind zerfällt die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung in ein Produkt einzelner Verteilungen,

$$p(\mathbf{x}) d^N x = \prod_{j=1}^N p_j(x_j) dx_j.$$

Im allgemeinen ist das aber nicht der Fall.

Marginalisierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Die marginalisierte Wahrscheinlichkeitsdichte, oder Randverteilung, für eine Untermenge von Zufallsvariablen (x_1, \dots, x_M) erhält man indem man über die $N - M$ verbleibenden Zufallsvariablen integriert,

$$p(x_1, \dots, x_M) = \int dx_{M+1} \dots dx_N p(x_1, \dots, x_N).$$

Solche marginalisierten Verteilungen kann man verwenden wenn man an den Variablen (x_{M+1}, \dots, x_N) schlicht nicht interessiert ist, bzw. diese nicht beobachtet.

Für ein einzelnes Teilchen in einer Raumdimension ist der Phasenraum zweidimensional und die bivariate Wahrscheinlichkeitsverteilung für Ort und Impuls ist $p(x, p)$. Ist man nur am Ort interessiert und lässt den Impuls beliebig, so ist die entsprechende Randverteilung $p(x) = \int dp p(x, p)$. Daraus lässt sich etwa der Erwartungswert des Ortes berechnen.

Bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Eine bedingte Wahrscheinlichkeiten beschreibt eine Situationen in der eine oder mehrere Zufallsvariable, sagen wir (x_{M+1}, \dots, x_N) bereits bekannt sind, und man nun unter dieser Bedingung die Wahrscheinlichkeit für die noch verbleibenden Zufallsvariablen (x_1, \dots, x_M) angeben möchte. Diese ist dann

$$p(x_1, \dots, x_M | x_{M+1}, x_N) = \frac{p(x_1, \dots, x_M, x_{M+1}, \dots, x_N)}{p(x_{M+1}, \dots, x_N)},$$

gelesen als Wahrscheinlichkeitsdichte für (x_1, \dots, x_M) unter der Bedingung (x_{M+1}, x_N) . Zur Normierung haben wir im Nenner die Randverteilung

$$p(x_{M+1}, \dots, x_N) = \int dx_1 \cdots dx_M p(x_1, \dots, x_M, x_{M+1}, \dots, x_N),$$

genutzt.

Bayes'scher Satz

Wir haben allgemein für zwei Ereignisse A und B die bedingten Wahrscheinlichkeiten

$$P(A|B) = \frac{P(A, B)}{P(B)},$$

und analog

$$P(B|A) = \frac{P(A, B)}{P(A)}.$$

Somit ergibt sich

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)},$$

eine Aussage die als Bayes'scher Satz bekannt ist. Man kann dies anwenden in einer Situation in der man etwas über A wissen möchte und gerade ein Experiment mit Ergebnis B gemacht hat:

- $P(A)$ ist die *a priori* Wahrscheinlichkeit, der "Grad vernünftiger Erwartungen", für A vor dem Experiment.
- $P(A|B)$ ist die *a posteriori* Wahrscheinlichkeit für A , nun da man das Ergebnis B kennt.
- Das Verhältnis $P(B|A)/P(B)$ quantifiziert die gewonnene Evidenz für die Hypothese A durch das Ereignis B .
- Man bezeichnet $P(B|A)$, also die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis B unter der Hypothese A , in diesem Zusammenhang auch als Likelihood.

Erwartungswerte

Erwartungswerte kann man für multivariate Verteilungen natürlich auch einfach angeben,

$$\langle f(\mathbf{x}) \rangle = \int d^N x p(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}).$$

Charakteristische Funktion

Die multi-dimensionale Version der momentengenerierenden Funktion $z(\mathbf{k})$ und der kumulanten-generierenden Funktion $w(\mathbf{k})$ sind definiert als

$$z(\mathbf{k}) = e^{w(\mathbf{k})} = \left\langle \exp \left(\sum_{j=1}^N k_j x_j \right) \right\rangle = \int d^N x p(\mathbf{x}) \exp \left(\sum_{j=1}^N k_j x_j \right)$$

Momente, Kumulanten und Korrelationsfunktionen

Momente ergeben sich als Ableitungen von $z(\mathbf{k})$,

$$\langle x_1^{n_1} \cdots x_N^{n_N} \rangle = \frac{\partial^{n_1}}{\partial x_1^{n_1}} \cdots \frac{\partial^{n_N}}{\partial x_N^{n_N}} z(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}=0}.$$

Ganz ähnlich bekommt man eine multi-variante Version von Kumulanten,

$$\langle x_1^{n_1} \cdots x_N^{n_N} \rangle_c = \frac{\partial^{n_1}}{\partial x_1^{n_1}} \cdots \frac{\partial^{n_N}}{\partial x_N^{n_N}} w(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}=0}.$$

Oft kann man aus der Abhängigkeit der Momente oder Kumulanten von den Indizes einiges lernen. Ist beispielsweise die Zufallsvariable eine Komponente des elektrischen Feldes $E_i(\mathbf{x})$, so kann man den Ort \mathbf{x} als einen Index auffassen. In diesem Zusammenhang wird der zweite Kumulant,

$$G_{ij}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \langle E_i(\mathbf{x}) E_j(\mathbf{y}) \rangle_c = \langle E_i(\mathbf{x}) E_j(\mathbf{y}) \rangle - \langle E_i(\mathbf{x}) \rangle \langle E_j(\mathbf{y}) \rangle,$$

auch als Korrelationsfunktion bezeichnet.

Multidimensionale Gaussverteilung

Wir besprechen noch die multi-dimensionale Variante der Gauss'schen Normalverteilung,

$$p(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^N \det(G)}} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{jk} (G^{-1})_{jk} (x_j - m_j)(x_k - m_k) \right),$$

mit einer symmetrischen, positiv definiten Matrix G_{jk} und ihrer inversen $(G^{-1})_{jk}$.

Die charakteristische Funktion berechnet man ähnlich zum eindimensionalen Fall zu

$$\begin{aligned} z(\mathbf{k}) = e^{w(\mathbf{k})} &= \int d^N x \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^N \det(G)}} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{jk} (G^{-1})_{jk} (x_j - m_j)(x_k - m_k) + \sum_j k_j x_j \right) \\ &= \exp \left(\frac{1}{2} \sum_{ij} G_{ij} k_i k_j + \sum_j k_j m_j \right). \end{aligned}$$

Die Erwartungswerte sind hier

$$\langle x_j \rangle = m_j,$$

und die zweiten Kumulanten ergeben sich zu

$$\langle x_i x_j \rangle_c = \langle x_i x_j \rangle - \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle = \frac{\partial^2 w(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \Big|_{\mathbf{k}=0} = G_{ij}.$$

Man bezeichnet G_{jk} auch als Kovarianz- oder Korrelationsmatrix. Da $w(\mathbf{k})$ für eine Gaussverteilung quadratisch ist verschwinden alle höheren Kumulanten. Alle Momente lassen sich daher mit Hilfe von m_j und G_{ij} ausdrücken.

1.5 Zentraler Grenzwertsatz

Die Gauss'sche Normalverteilung spielt allgemein in der Wahrscheinlichkeitstheorie und in der statistischen Physik eine große Rolle. Das hängt auch mit dem zentralen Grenzwertsatz zusammen:

Die Summe $S_n = X_1 + \dots + X_n$ unabhängiger und gleichverteilter Zufallsvariablen X_j ist selbst eine Zufallsvariable und tendiert für große n gegen eine Normalverteilung.

Es existieren verschiedene Verallgemeinerungen dieses Satzes mit schwächeren Voraussetzungen, zum Beispiel müssen die Zufallsvariablen nicht unabhängig sein.

Viele wichtige Größen in der theoretischen Physik sind von diesem Typ und daher normalverteilt.

1.6 Gesetze großer Zahlen

Eine Besonderheit in der statistischen Physik ist dass man es oft mit sehr großen Zahlen N an Freiheitsgraden zu tun hat. Dadurch ergeben sich oft einige Vereinfachungen und Approximationen, die auf den ersten Blick hoffnungslos erscheinen, können sehr präzise werden.

Summe exponentiell großer Terme

Als erstes Beispiel betrachten wir eine Summe der Form

$$\mathcal{S} = \sum_{j=1}^J s_j = \sum_{j=1}^J \exp(N\phi_j),$$

wobei N sehr groß wird, zum Beispiel $N \sim 10^{23}$. Wir nehmen an dass die Anzahl an Summanden J maximal mit N^κ für $0 < \kappa < \infty$ ansteigt. Unter diesen Voraussetzungen kann man die Summe \mathcal{S} gut durch ihren größten Summanden s_{\max} abschätzen!

Genauer gesagt gilt

$$s_{\max} \leq \mathcal{S} \leq J s_{\max},$$

und somit

$$\frac{\ln s_{\max}}{N} \leq \frac{\ln \mathcal{S}}{N} \leq \frac{\ln s_{\max}}{N} + \frac{\ln J}{N}.$$

Für $J \sim N^\kappa$ verschwindet das Verhältnis $\ln(J)/N$ für große N und man hat

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{S}}{N} = \frac{\ln s_{\max}}{N} = \phi_{\max},$$

oder

$$\mathcal{S} \approx \exp(N\phi_{\max}) = s_{\max}.$$

Sattelpunktmethode

In ähnlicher Weise funktioniert die Sattelpunktmethode zur Berechnung von Integralen des Typs

$$\mathcal{I} = \int dx \exp(N\phi(x)).$$

Wir entwickeln $\phi(x)$ um ein Maximum,

$$\phi(x) = \phi(x_{\max}) - \frac{1}{2} |\phi''(x_{\max})| (x - x_{\max})^2 + \dots$$

Wenn wir die Entwicklung nach der quadratischen Ordnung abbrechen ergibt sich ein Gauss'sches Integral,

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &\approx \exp(N\phi(x_{\max})) \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{1}{2} N |\phi''(x_{\max})| (x - x_{\max})^2\right) \\ &\approx \exp(N\phi(x_{\max})) \sqrt{\frac{2\pi}{N |\phi''(x_{\max})|}}. \end{aligned}$$

Wir haben hier den Integrationsbereich auf $(-\infty, \infty)$ erweitert. Dies ist gerechtfertigt da der Integrand sehr schnell abfällt. Man hat nun wieder

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{I}}{N} = \phi(x_{\max}),$$

als führende Ordnung für große N . Meist ist dieser Term völlig ausreichend, aber höhere Korrekturen in $1/N$ können wenn nötig auch störungstheoretisch berechnet werden.

Stirlings Formel

Stirlings Formel zur Abschätzung von $N!$ für große N lässt sich über eine Variante der Sattelpunktmethode herleiten. Zunächst benötigen wir einen Integralausdruck für $N!$ und starten mit

$$\int_0^{\infty} e^{-\kappa x} = \frac{1}{\kappa}.$$

Wiederholtes Ableiten auf beiden Seiten nach κ führt zu

$$\int_0^{\infty} dx x^N e^{-\kappa x} = \frac{N!}{\kappa^{N+1}}.$$

Diese Formel definiert eine kontinuierliche Erweiterung, oder analytisch Fortsetzung, von $N!$ zu nicht notwendigerweise ganzzahligen Werten N , über die Euler'sche Gammafunktion,

$$\Gamma(N+1) = N! = \int_0^{\infty} dx x^N e^{-x}.$$

Hier können wir den Integranden schreiben als

$$x^N e^{-x} = \exp(N\phi(x)) = \exp(N(\ln x - x/N)).$$

Das Maximum von $\phi(x)$ liegt bei $x_{\max} = N$ und $\phi''(x_{\max}) = -1/N^2$. Somit ergibt sich

$$N! \approx \int dx \exp\left(N \ln N - N - \frac{1}{N}(x-N)^2\right) \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N},$$

und damit Stirlings Formel

$$\ln N! = N \ln(N) - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \mathcal{O}(1/N).$$

Diese Formel wird etwa zur Diskussion idealer Gase nützlich sein.

1.7 Dichteoperatoren

In der Quantenmechanik wird das Konzept der Wahrscheinlichkeitsverteilung verallgemeinert und Dichteoperatoren übernehmen diese Rolle. Die Bedeutung von Dichteoperatoren, auch bekannt als Dichtematrizen oder statistischen Operatoren, für die statistische Physik ist daher enorm.

Dichtematrix für reine Zustände

Betrachten wir zunächst einen reinen quantenmechanischen Zustand $|\psi\rangle$. Eine Observable A hat dann den Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle.$$

Man definiert sich den Dichteoperator oder die Dichtmatrix als

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|,$$

so dass

$$\langle A \rangle = \text{Tr}\{\rho A\}.$$

Hierbei ist die Spur eines Operators O definiert als

$$\text{Tr}\{O\} = \sum_n \langle n | O | n \rangle,$$

wobei $|n\rangle$ eine beliebige vollständige Basis bildet. In der Tat haben wir dann

$$\text{Tr}\{\rho A\} = \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | A | n \rangle = \sum_n \langle \psi | A | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle.$$

Die Dichtematrix ist hermitesch, $\rho^\dagger = \rho$, für reine Zustände gilt $\rho^2 = \rho$, und die Normierungsbedingung ist $\text{Tr}\{\rho\} = \langle \psi | \psi \rangle = 1$.

Dichtematrix für gemischte Zustände

Betrachten wir nun eine Situation in der der quantenmechanische Zustand selbst nicht genau bekannt ist. Stattdessen soll jeweils ein (reiner) quantenmechanischer Zustand $|\psi_j\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit P_j realisiert sein. In diesem Fall spricht man insgesamt von einem gemischten Zustand.

Der Erwartungswert einer Observable A ist nun

$$\langle A \rangle = \sum_j P_j \langle \psi_j | A | \psi_j \rangle.$$

Auch dies kann man wieder also $\text{Tr}\{\rho A\}$ schreiben, mit der Dichtematrix

$$\rho = \sum_j P_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|.$$

Es gilt weiterhin $\rho^\dagger = \rho$ und die Normierungsbedingung ist nun

$$\text{Tr}\{\rho\} = \sum_j P_j \langle \psi_j | \psi_j \rangle = \sum_j P_j = 1.$$

Für das Quadrat ergibt sich nun

$$\rho^2 = \sum_{j,k} P_j P_k |\psi_j\rangle\langle\psi_j|\langle\psi_k|\langle\psi_k| = \sum_j P_j^2 |\psi_j\rangle\langle\psi_j|.$$

Wir haben hier $\langle\psi_j|\psi_k\rangle = \delta_{jk}$ benutzt. Die rechte Seite unterscheidet sich von ρ , da $P_j^2 \neq P_j$, es sein denn alle Wahrscheinlichkeiten P_j sind 0 oder 1, also für einen reinen Zustand. Ebenso gilt $\text{Tr}\{\rho^2\} = \sum_j P_j^2 \leq 1$, mit dem Gleichheitszeichen im Grenzfall eines reinen Zustandes.

Es ist wichtig zu betonen dass die Dichtematrix in einer allgemeinen Basis nicht unbedingt diagonal ist. Stattdessen hat sie die Form

$$\rho = r_{jk} |\varphi_j\rangle\langle\varphi_k|,$$

mit $r_{jk} = r_{kj}^*$ da $\rho^\dagger = \rho$. Man kann durch eine unitäre Transformation (einen Basiswechsel) aber immer eine Darstellung finden in der ρ diagonal mit reellen und nicht-negativen Koeffizient ist.

Reduzierte Dichtematrix

Wir betrachten nun ein physikalisches System welches in zwei Untersysteme aufgeteilt werden kann die wir A und B nennen. Zum Beispiel könnte A ein einzelnes Atom beschreiben und B den Rest des Universums. Wir nutzen für System A eine Basis $|a_j\rangle$ und für System B eine Basis $|b_k\rangle$. Ein reiner Zustand des Gesamtsystems lässt sich dann allgemein schreiben als

$$|\Psi\rangle = \sum_{j,k} c_{jk} |a_j\rangle |b_k\rangle.$$

Durch eine geeignete Wahl der Basis für A und für B lässt sich c_{jk} diagonalisieren, $c_{jk} = c_j \delta_{jk}$, mit reellen und nicht-negativen Koeffizienten c_j . In dieser sogenannten Schmidt-Basis haben wir dann

$$|\Psi\rangle = \sum_j c_j |a_j\rangle |b_j\rangle.$$

Falls nur ein Koeffizient c_j ungleich Null ist spricht man von einem Produktzustand, $|\Psi\rangle = |a\rangle|b\rangle$. Falls zwei oder mehr Koeffizienten ungleich Null sind spricht man von einem *verschränkten* Zustand (auf Englisch *entangled*).

Die Dichtematrix für das Gesamtsystem aus A und B ist

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{j,k} c_j c_k |a_j\rangle|b_j\rangle\langle b_k|\langle a_k|.$$

Nun nehmen wir an dass wir uns ausschliesslich für Untersystem A interessieren und dort Manipulationen und Beobachtungen vornehmen möchten. Diese können durch die *reduzierte Dichtematrix* beschrieben werden. Etwas analog zur marginalisierten Wahrscheinlichkeitsverteilung nehmen wir dazu die *partielle Spur* der Dichtematrix ρ bezüglich des Untersystems B ,

$$\rho_A = \text{Tr}_B\{\rho\} = \sum_{j,k} c_j c_k \langle b_j|b_k\rangle |a_j\rangle\langle a_k| = \sum_j c_j^2 |a_j\rangle\langle a_j|.$$

Hier haben wir $\langle b_j|b_k\rangle = \delta_{jk}$ genutzt. Interessanterweise ist dies nun ein gemischter Zustand, mit $P_j = c_j^2$, wenn es sich bei $|\Psi\rangle$ um einen verschränkten Zustand handelt!

Wir sehen aus dieser Überlegung: Gemischte Zustände entstehen entweder durch unvollständiges Wissen darüber welcher quantenmechanische Zustand realisiert ist, wenn also nur Wahrscheinlichkeiten bekannt sind, oder als reduzierte Dichtematrizen für Untersysteme welche mit anderen Untersystemen verschränkt sind. Natürlich können auch beide Mechanismen zusammen auftreten, etwa wenn auch zum Gesamtsystem aus A und B nur unvollständiges Wissen vorhanden ist.

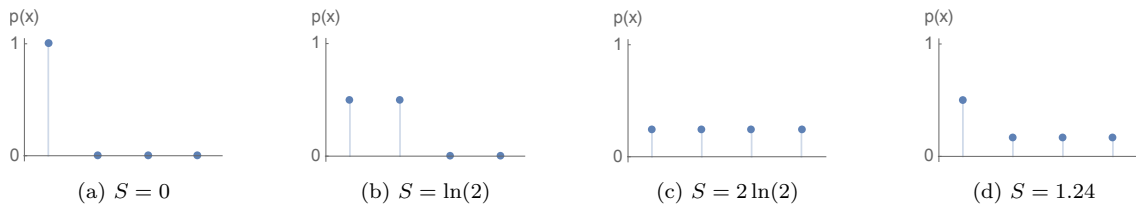


Figure 1: Beispiele für diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen und zugehörige Informationsentropie S .

2 Information und Entropie

2.1 Quantifizierung von Information

Wir betrachten ein Experiment, oder eine Zufallsvariable die ein Ergebnis x aus einer diskreten Menge $x \in \{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ mit der Wahrscheinlichkeiten $P(x)$ annimmt. Wie viel Information kann man aus dem Ergebnis eines solchen Experiments lernen? Oder, mit anderen Worten, wie groß ist der Informationsgehalt $i(x)$ einer Realisierung x einer Zufallsvariable? Intuitiv würde man sagen, je unwahrscheinlicher das Ergebnis, umso größer ist der Informationsgehalt. Außerdem ist es natürlich anzunehmen, dass der Informationsgehalt zweier statistisch unabhängiger Ereignisse sich additiv verhält,

$$i(P(x, y)) = i(P(x)P(y)) = i(P(x)) + i(P(y)).$$

Dies führt uns direkt zum Logarithmus und der Definition des *Informationsgehalts*

$$i(x) = i(P(x)) = -\ln P(x).$$

Ein extrem unwahrscheinliches Ergebnis mit $P \rightarrow 0$ hat formal einen unendlichen Informationsgehalt, $i \rightarrow \infty$. Auf der anderen Seite hat ein sicheres Ergebnis mit Wahrscheinlichkeit $P = 1$, keinen Informationsgehalt, $i = 0$.

Zum Beispiel: das Werfen einer idealen Münze wird beschrieben durch $P(x_1) = P(x_2) = 1/2$ und wenn wir das Ergebnis erfahren lernen wir eine Menge an Information

$$i = -\ln(1/2) = \ln 2,$$

entsprechend einem *Bit*.

2.2 Shannons Informationsentropie

Definition der Informationsentropie

Die von Claude Elwood Shannon (1916 – 2001) eingeführte *Informationsentropie* für eine diskrete Zufallsvariable oder ein Ereignis x ist der zu erwartende Informationsgehalt,

$$S = \langle i(x) \rangle = -\sum_x P(x) \ln P(x).$$

Interessanterweise hängt die Informationsentropie nur von der Wahrscheinlichkeitsverteilung ab, $S = S(P)$. Ein paar Beispiele für diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilungen und zugehörige Informationsentropien sind in Fig. 1 dargestellt.

Einheiten

Im Prinzip könnte man bei der Definition von $i(\mathbf{P}(x))$ und der darauf basierenden Informationsentropie S einen (positiven) Vorfaktor beliebig wählen, beziehungsweise mit einer anderen Basis des Logarithmus arbeiten. In der Informationstheorie wird oft mit \log_2 gearbeitet, dann hat ein Bit den Informationsgehalt $\log_2(2) = 1$. Für die Physik ist der natürliche Logarithmus \ln allerdings praktischer.

Im thermodynamischen Kontext wird zudem die Entropie normalerweise mit der Boltzmann-Konstanten $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ multipliziert. Sie hier diskutierte informationstheoretische Entropie entspricht also der thermodynamischen Entropie geteilt durch k_B .

Man kann auch mit Einheiten arbeiten in denen der Vorfaktor k_B nicht benötigt wird wenn man man Temperaturen anstatt in Kelvin in den entsprechenden Einheiten von Energie, also etwa in Joule, angibt. Aus diesem Grund lassen wir den Vorfaktor k_B zunächst weg, werden ihn aber später der Klarheit and Allgemeinheit wegen an geeigneter Stelle wieder einführen. Dies ist im Allgemeinen unproblematisch da eine einfache Dimensionsanalyse zeigt wo ein Faktor k_B benötigt wird.

Eigenschaften der Informationsentropie

Die Informationsentropie hat folgende Eigenschaften

- (i) *Nicht-Negativität.* Die Informationsentropie für diskrete Zufallsvariable ist nicht-negativ, $S \geq 0$.
- (ii) *Minimaler Wert.* Es gilt $S = 0$ genau dann wenn die Zufallsvariable deterministisch ist, so dass $\mathbf{P}(x) = 1$ for ein Ergebnis x .
- (iii) *Maximaler Wert.* Hat die Zufallsvariable eine Menge von Ergebnissen der Größe oder Kardinalität N so gilt $S \leq \ln N$.
- (iv) *Permutationsinvarianz.* Wenn man die Ergebnisse durch eine Permutation der Indizes umbenennt, $x_m \rightarrow x_{\pi(m)}$, ändert sich die Informationsentropie nicht. Diese Eigenschaft ist aus der Definition direkt klar.

Wir liefern noch den Beweis für den Maximalwert. Dazu maximieren wir die Entropie mit der Nebenbedingung dass die Wahrscheinlichkeit $\mathbf{P}(x)$ normiert bleibt. Mit anderen Worten suchen wir das Extremum von

$$\mathcal{L} = S(\mathbf{P}) + \lambda_0 \left[\sum_x \mathbf{P}(x) - 1 \right].$$

Variation bezüglich $\mathbf{P}(x)$ ergibt

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{P}(x)} = -\ln \mathbf{P}(x) - 1 + \lambda_0 = 0,$$

und somit

$$\mathbf{P}(x) = e^{\lambda_0 - 1}.$$

Die stationäre Wahrscheinlichkeit hängt also nur von λ_0 ab, muss aber normiert sein. Die Normierungsbedingung führt auf $\mathbf{P}(x) = 1/N$ und somit $S = \ln N$. Eine Gleichverteilung hat also in diesem Sinne eine maximale Informationsentropie.

2.3 Prinzip maximaler Entropie

Welche Wahrscheinlichkeit sollte man wählen um den aktuellen Stand des Wissens darzustellen? Von Edwin Thompson Jaynes (1922 – 1998) wurde dazu das Prinzip maximaler Entropie formuliert:

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung die das aktuell vorhandene Wissen am Besten repräsentiert ist diejenige mit maximaler Entropie.

Bei dieser Maximierung müssen Nebenbedingungen aus vorhandenem Wissen, etwa über bekannte Erwartungswerte oder andere Randbedingungen mit berücksichtigt werden. Intuitiv entspricht diese Wahrscheinlichkeitsverteilung minimalem Wissen, bzw. vermeidet nicht gerechtfertigte Zusatzannahmen.

Nehmen wir etwa an wir kennen die Erwartungswerte a_n von Observablen die im Zustand x jeweils die Werte $A_n(x)$ haben,

$$a_n = \langle A_n \rangle = \sum_x P(x) A_n(x).$$

Dann können wir wieder ein Extremum der Entropie mit Nebenbedingungen suchen

$$\mathcal{L} = S(P) + \lambda_0 \left[\sum_x P(x) - 1 \right] + \sum_n \lambda_n \left[\sum_x P(x) A_n(x) - a_n \right].$$

Hier haben wir nun Lagrangemultiplikatoren λ_n für jede der Randbedingungen eingeführt, inklusive der Normierung. Variation bezüglich $P(x)$ ergibt

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P(x)} = -\ln P(x) - 1 + \lambda_0 + \sum_n \lambda_n A_n(x) = 0,$$

und somit

$$P(x) = e^{\lambda_0 - 1 + \sum_n \lambda_n A_n(x)}.$$

Die Parameter λ_0 und λ_n müssen nun so gewählt werden dass die Verteilung normiert ist und die gewünschten Erwartungswerte realisiert sind. Die exponentiale Form der Wahrscheinlichkeitsverteilung maximiert dann die Entropie unter diesen Bedingungen, bzw. schliesst nicht gerechtfertigte Zusatzannahmen aus.

2.4 Differentielle Entropie

Betrachten wir nun den Limes in dem eine Ergebnismenge kontinuierlich wird,

$$P(x) \rightarrow p(x)dx,$$

mit der *Wahrscheinlichkeitsdichte* $p(x)$. Formal erhalten wir nun für die Informationsentropie

$$S \rightarrow - \int dx p(x) \ln(p(x)dx),$$

was nicht wohl definiert ist. Man definiert statt dessen die *differentielle Entropie*

$$h = - \int dx p(x) \ln p(x).$$

Diese hat jedoch nicht die gleichen Eigenschaften wie die Informationsentropie S und kann beispielsweise auch negativ werden.

2.5 Relative Entropie

Alternativ kann man mit der sogenannten *relativen Entropie* oder *Kullback-Leibler Divergenz* arbeiten (nach Solomon Kullback (1907 – 1994) und Richard Leibler (1914 – 2003)). Diese vergleicht zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen und ist definiert als

$$D(P\|Q) = \sum_x P(x) [\ln P(x) - \ln Q(x)].$$

Hier ist der Kontinuumslimites wohl definiert. Wir erhalten für

$$P(x) \rightarrow p(x)dx, \quad Q(x) \rightarrow q(x)dx,$$

die relative Entropie

$$D(p\|q) = \int dx p(x) [\ln p(x) - \ln q(x)].$$

Wenn es Punkte x mit $p(x)dx > 0$ gibt an denen jedoch $q(x) = 0$ ist, so divergiert dort formal der Beitrag des zweiten Logarithmus, $-\ln q(x) \rightarrow \infty$, und man setzt $D(p\|q) = \infty$.

Mit Hilfe der relativen Entropie kann man zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen vergleichen. Sie hat die Eigenschaften

- (i) *Nicht-Negativität.* Die relative Entropie ist nicht-negativ, $D(p\|q) \geq 0$.
- (ii) *Minimaler Wert.* Es gilt $D(p\|q) = 0$ genau dann wenn die beiden Wahrscheinlichkeiten übereinstimmen, $p(x) = q(x)$, bis auf eine Menge vom Maß Null.

Zum Beweis der Nicht-Negativität nutzen wir die elementare Ungleichung $-\ln(x) \geq 1 - x$ in der Umformung

$$D(p\|q) = - \int dx p(x) \ln(q(x)/p(x)) \geq \int dx p(x) [1 - q(x)/p(x)] = 0.$$

Im letzten Schritt haben wir genutzt dass $p(x)$ und $q(x)$ normierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen sind.

Intuitiv vergleicht die relative Entropie die beiden Wahrscheinlichkeitsverteilungen und gibt an wie gut die eine ($q(x)$, ein Model) von der anderen ($p(x)$, die echte Verteilung) aus informationstheoretischer Sicht unterschieden werden kann. Diese Fragestellung ist nicht symmetrisch und auch die relative Entropie ist es dementsprechend nicht, $D(p\|q) \neq D(q\|p)$.

Gibt es beispielsweise ein Resultat x mit nichtverschwindender Wahrscheinlichkeit bezüglich der echten Verteilung, $p(x)dx > 0$, welches aber laut der Modelverteilung nicht vorkommen darf, $q(x)dx = 0$, so kann dieses Model mit Sicherheit ausgeschlossen werden wenn x einmal vorkommt. Dies ist die Bedeutung von $D(p\|q) = \infty$ in diesem Fall. Gilt umgekehrt jedoch für einen Punkt $q(x)dx > 0$ aber $p(x)dx = 0$ so kommt dieser Wert einfach in der Realität nicht vor, und es ist nicht möglich das Model $q(x)$ mit Sicherheit auszuschließen. Dem entsprechend bleibt der Beitrag zu $D(p\|q)$ hier endlich.

2.6 Transinformation

Für zwei Zufallsvariable x_A und x_B mit der gemeinsamen Verteilungsfunktion $p(x_A, x_B)$ und den marginalisierten oder Randverteilungen $q_A(x_A) = \int dx_B p(x_A, x_B)$ und $q_B(x_B) = \int dx_A p(x_A, x_B)$ kann man die *Transinformation* oder *gegenseitige Information* (Englisch *mutual information*) definieren als die relative Entropie zwischen der gemeinsamen Verteilung und dem Produkt der marginalisierten Verteilungen,

$$I(A, B) = D(p\|q_A q_B) = \int dx_A dx_B p(x_A, x_B) \ln(p(x_A, x_B)/q_A(x_A)q_B(x_B)).$$

Es gilt $I(A, B) = I(B, A)$ und $I(A, B) \geq 0$ mit dem Gleichheitszeichen genau dann wenn x_A und x_B unabhängig voneinander sind. Eine positive gegenseitige Information $I(A, B) > 0$ bedeutet dass man aus der einen Zufallsvariable etwas über die andere lernen kann, die beiden also auf irgendeine Art korreliert sind.

2.7 von-Neumann Entropie und unitäre Dynamik

Entropien lassen sich auch für Quantensysteme definieren. Anstatt auf Wahrscheinlichkeitsverteilungen wie im klassischen Fall basieren diese Definitionen auf der Dichtematrix. Dies geht wesentlich auf John von Neumann (1903 – 1957) zurück.

Definition der von-Neumann Entropie

Wir betrachten einen quantenmechanischen Zustand (rein oder gemischt) der durch eine Dichtematrix ρ beschrieben ist. Die zugehörige von-Neumann Entropie ist definiert als

$$S(\rho) = -\text{Tr}\{\rho \ln \rho\}.$$

Man sollte den Logarithmus eines Operators oder einer Matrix dabei so verstehen dass man zunächst schreibt $\rho = U\Lambda U^\dagger$, mit einer unitären Matrix U (einem Basiswechsel), und einer Diagonalmatrix Λ , deren Einträge P_j hier übrigens reel sind und wie Wahrscheinlichkeiten im Intervall $0 \leq P_j \leq 1$ liegen. Es gilt dann per Definition $\ln(\rho) = U \ln(\Lambda) U^\dagger$, und für die Diagonalmatrix Λ ist $\ln(\Lambda)$ wieder eine Diagonalmatrix in der jeder Eintrag durch seinen Logarithmus ersetzt wurde. Mit $\rho = U\Lambda U^\dagger$ und $\ln(\rho) = U \ln(\Lambda) U^\dagger$ erhalten wir also

$$S(\rho) = -\text{Tr}\{U\Lambda U^\dagger U \ln(\Lambda) U^\dagger\} = -\text{Tr}\{\Lambda \ln(\Lambda)\} = -\sum_j P_j \ln P_j.$$

In der Diagonal-Basis wird die von-Neumann Entropie zur Shannon-Entropie!

Wir haben hier implizit ein diskretes Spektrum von Eigenwerten und entsprechenden Eigenzuständen $|j\rangle$ vorausgesetzt. Würde nämlich das Spektrum der Eigenwerte kontinuierlich, $P_j \rightarrow p(x)dx$, so würde die Entropie unendlich groß, $S(\rho) \rightarrow -\int dx p(x)[\ln p(x) + \ln dx] = \infty$.

Eigenschaften der von-Neumann Entropie

Die von-Neumann Entropie hat folgende Eigenschaften die sie teilweise von der Shannon Entropie erbt,

- (i) *Nichtnegativität:* Die von-Neumann Entropie ist nicht-negativ, $S(\rho) \geq 0$.
- (ii) *Minimum für reine Zustände:* Das Minimum $S(\rho) = 0$ wird genau für reine Zustände erreicht. Dort hat ρ einen Eigenwert $P_j = 1$ und alle anderen Eigenwerte verschwinden.
- (iii) *Maximum:* In einem endlich-dimensionalen Hilbertraum der Dimension N ist der Zustand maximaler von-Neumann Entropy derjenige mit degenerierten Eigenwerten $P_j = 1/N$. Die Dichtematrix ist dann proportional zur Einheitsmatrix, $\rho = \mathbb{1}/N$.
- (iv) *Invarianz unter unitären Transformationen:* Die von-Neumann Entropie $S(\rho)$ ist invariant unter unitären Transformationen $\rho \rightarrow U\rho U^\dagger$. Dies ist direkt klar, da $S(\rho)$ nur von den Eigenwerten P_j von ρ abhängt und sich diese durch unitäre Transformationen nicht ändern.

Erhaltung der von-Neumann Entropie für isolierte Systeme

Wir sollten uns nun etwas mit der Zeitentwicklung beschäftigen. Für reine quantenmechanische Zustände kann man die Schrödingergleichung verwenden,

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

Auf der rechten Seite ist H der Hamiltonoperator. Falls dieser nicht explizit von der Zeit abhängt kann man die Schrödingergleichung formal lösen,

$$|\psi(t)\rangle = U(t - t_0) |\psi(t_0)\rangle,$$

mit dem unitären Zeitentwicklungsoperator

$$U(t - t_0) = \exp\left(-i \frac{(t - t_0)}{\hbar} H\right).$$

Für die zeitabhängige Dichtematrix

$$\rho(t) = \sum_j P_j |\psi_j(t)\rangle \langle \psi_j(t)|$$

können wir mit dem gleichen unitären Zeitentwicklungsoperator schreiben

$$\rho(t) = U(t - t_0) \rho(t_0) U(t - t_0)^\dagger.$$

Man kann dies auch als formale Lösung einer Differentialgleichung sehen, der von-Neumann Gleichung,

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

Die unitäre Zeitentwicklung für isolierte Systeme hat eine interessante Konsequenz: Die von-Neumann Entropie ist erhalten! Mit anderen Worten,

$$S(\rho(t)) = S(U(t - t_0) \rho(t_0) U(t - t_0)^\dagger) = S(\rho(t_0)).$$

Da die Entropie ein Maß für fehlende Information ist kann man das auch verstehen als einen globalen Erhaltungssatz für Quanteninformation. Für ein isoliertes Quantensystem mit unitärer Zeitentwicklung geht Quanteninformation weder verloren noch kommt neue Information dazu.

Relative von-Neumann Entropie

Wir geben noch die Definition einer relativen Entropie in der Quantentheorie an, mit welcher sich zwei Zustände, oder genauer gesagt zwei Dichtmatrizen ρ und σ , vergleichen lassen,

$$S(\rho||\sigma) = \text{Tr}\{\rho[\ln \rho - \ln \sigma]\}.$$

Die Eigenschaften sind ganz ähnlich wie im klassischen Fall, insbesondere gilt $S(\rho||\sigma) \geq 0$ und $S(\rho||\sigma) = 0$ genau dann wenn $\rho = \sigma$.

2.8 Verschränkungsentropie

Wir haben bereits zuvor einen reinen aber verschränkten Zustand für ein zusammengesetztes System mit Untersystemen A und B betrachtet, $\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi|$ mit

$$|\Psi\rangle = \sum_j c_j |a_j\rangle |b_j\rangle.$$

Die reduzierte Dichtematrix für Untersystem A ist hier

$$\rho_A = \text{Tr}_B\{\rho\} = \sum_j c_j^2 |a_j\rangle\langle a_j|.$$

Man kann hier zwei Entropien definieren: das Gesamtsystem ist in einem reinen Zustand und die zugehörige von-Neumann Entropie verschwindet, $S(\rho) = 0$. Für das Untersystem A ist die reduzierte Dichtematrix allerdings gemischt,

$$S(\rho_A) = -\text{Tr}\{\rho_A \ln \rho_A\} = -\sum_j c_j^2 \ln c_j^2 > 0.$$

Für einen Produktzustand $|\Psi\rangle = |a\rangle|b\rangle$ wäre genau ein Koeffizient $c_j = 1$ und alle anderen würden verschwinden. In diesem Fall wäre $S(\rho_A) = 0$. Für einen verschränkten Zustand ist allerdings $S(\rho_A) > 0$. Aus diesem Grund bezeichnet man $S(\rho_A)$ als *Verschränkungsentropie*. Etwas allgemeiner kann $S(\rho_A) - S(\rho)$ nur positiv sein wenn es genug Verschränkung zwischen den Untersystemen A und B gibt.

Beispiel zweier Spins im Produkt- oder Singletzustand

Betrachten wir nun zwei Spin-1/2 Systeme A und B , zunächst in einem Produktzustand, etwa

$$|\Phi\rangle = |a_\uparrow\rangle|b_\downarrow\rangle.$$

Hier ergibt sich die reduzierte Dichtematrix für Untersystem A als

$$\rho_A = \text{Tr}_B\{|\Phi\rangle\langle\Phi|\} = \text{Tr}_B\{|a_\uparrow\rangle|b_\downarrow\rangle\langle b_\downarrow|\langle a_\uparrow|\} = |a_\uparrow\rangle\langle a_\uparrow|.$$

Dies ist ein reiner Zustand, und somit verschwindet die Verschränkungsentropie,

$$S(\rho_A) = -\ln(1) = 0.$$

Betrachten wir nun als zweites Beispiel einen Spin-Singlet Zustand,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|a_\uparrow\rangle|b_\downarrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|a_\downarrow\rangle|b_\uparrow\rangle.$$

Dies ist auf globaler Ebene noch immer ein reiner Zustand, und die globale von-Neumann Entropie verschwindet, $S(|\Psi\rangle\langle\Psi|) = 0$. Die reduzierte Dichtematrix für Untersystem A ist hier

$$\begin{aligned} \rho_A &= \text{Tr}_B\{|\Psi\rangle\langle\Psi|\} \\ &= \frac{1}{2}\text{Tr}_B\{|a_\uparrow\rangle|b_\downarrow\rangle\langle b_\downarrow|\langle a_\uparrow| - |a_\uparrow\rangle|b_\downarrow\rangle\langle b_\uparrow|\langle a_\downarrow| - |a_\downarrow\rangle|b_\uparrow\rangle\langle b_\uparrow|\langle a_\downarrow| + |a_\downarrow\rangle|b_\uparrow\rangle\langle b_\downarrow|\langle a_\uparrow|\} \\ &= \frac{1}{2}|a_\uparrow\rangle\langle a_\uparrow| + \frac{1}{2}|a_\downarrow\rangle\langle a_\downarrow| = \frac{1}{2}\mathbb{1}. \end{aligned}$$

Die zugehörige von-Neumann Entropie, hier die Verschränkungsentropie, ist dann

$$S(\rho_A) = -2 \times \frac{1}{2} \ln(1/2) = \ln 2.$$

Dies entspricht hier einem maximal verschränkten Paar zweier *qubits*.

2.9 Quanten-Transinformation

Für ein zusammengesetztes Quantensystem kann man auch wieder eine Transinformation oder gegenseitige Information (Englisch *quantum mutual information*) definieren. Dazu bildet man die relative Entropy zwischen der Dichtematrix für das Gesamtsystem ρ und dem Tensorprodukt der reduzierten Dichtematrizen $\rho_A = \text{Tr}_B\{\rho\}$ und $\rho_B = \text{Tr}_A\{\rho\}$,

$$I(A, B) = S(\rho \parallel \rho_A \otimes \rho_B) = \text{Tr}\{\rho [\ln(\rho) - \ln(\rho_A \otimes \rho_B)]\}.$$

Es gilt wie im klassischen Fall $I(A, B) \geq 0$ mit dem Gleichheitszeichen genau dann wenn ρ bereits ein Produktzustand ist. Eine positive Quanten-Transinformation bedeutet dass entweder klassische Korrelationen oder sogar Verschränkung zwischen den beiden Teilsystemen A und B vorliegt.

2.10 Klassische Verteilungsfunktion im Phasenraum, Liouville-Gleichung, Gibbs-Entropie

Neben der Quantentheorie sollten wir uns auch überlegen wie das Konzept der Entropie in der klassischen Physik eingesetzt werden kann.

Phasenraum und Wahrscheinlichkeitsdichte

In der klassischen, deterministischen Physik ist ein Zustand durch einen Punkt im Phasenraum beschrieben, etwa durch die 6 Zahlen (\mathbf{q}, \mathbf{p}) für ein einzelnes Teilchen das sich im Raum bewegt. Für mehr Freiheitsgrade, etwas für N Teilchen, wird die Dimension des Phasenraums mit $6N$ entsprechend größer, aber konzeptionell ändert sich nichts Wesentliches. Die Bewegungsgleichungen sind etwa in der Hamilton'schen Mechanik gegeben durch

$$\frac{d}{dt}q_j = \frac{\partial}{\partial p_j}H(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \quad \frac{d}{dt}p_j = -\frac{\partial}{\partial q_j}H(\mathbf{q}, \mathbf{p}).$$

Zusammen mit einer Anfangsbedingung in der Form eines Phasenraumpunktes $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ bei $t = t_0$ wird dadurch eine Trajektorie eindeutig festgelegt.

Wenn nun die Anfangsbedingungen nicht genau bekannt sind kann man mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung im Phasenraum arbeiten. Die Wahrscheinlichkeit zu einem Zeitpunkt t das System im Phasenraumvolumen $d^{3N}q d^{3N}p$ um den Punkt (\mathbf{q}, \mathbf{p}) zu haben ist dann

$$dP = Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{\text{const}},$$

mit der Phasenraumdichte $Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})$. Letztere ist wie jede Wahrscheinlichkeitsverteilung nicht-negativ, $Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \geq 0$.

Normierung im Phasenraum

Wir sollten uns noch Gedanken zu einer sinnvollen Normierung des Phasenraumvolumens machen. Formal kann man einen beliebigen positiven Faktor aus dem Integrationselement $d^N q d^N p / \text{const}$ in die Verteilungsfunktion Q absorbieren oder umgekehrt. Erwartungswerte ändern sich dadurch nicht.

Bei einer Analyse der Dimensionen fällt auf dass $dq dp$ die Dimensionen einer Wirkung hat. Um die Verteilungsfunktion $Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})$ dimensionslos zu machen bietet es sich daher an das dimensionslose Phasenraumelement als

$$\frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!},$$

zu wählen. Hierbei ist $h = 6,626\,070\,015 \times 10^{-34} \text{ Js}$ das Planck'sche Wirkungsquantum. Diese Normierung ist natürlich im Rahmen der klassischen Mechanik nicht abzuleiten, aber sie ist so

gewählt dass sich der Übergang zwischen Quantenmechanik und klassischer Mechanik möglichst direkt ergibt.

Für ein einzelnes Teilchen kann man sich heuristisch vorstellen dass jeder mikroskopische quantenmechanische Zustand im Phasenraum ein Volumen der Größe h^3 besetzt. Dass dieses Volumen nicht beliebig klein werden kann ist aus der Unschärferelation $\Delta q \Delta p \gtrsim h$ klar.

Der Faktor im Zähler $N!$ wird benötigt wenn wir es mit N Teilchen zu tun haben die quantenmechanisch ununterscheidbar sind.

Die Normierungsbedingung für Phasenraumdichte ergibt sich somit zu

$$\int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) = 1.$$

Liouville-Gleichung

Mit Hilfe der Phasenraumdichte und der Phasenraumgeschwindigkeit $\mathbf{v} = (\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}})$ kann man einen Erhaltungssatz schreiben,

$$\frac{\partial}{\partial t} Q + \sum_j \left\{ \frac{\partial}{\partial q_j} [Q \dot{q}_j] + \frac{\partial}{\partial p_j} [Q \dot{p}_j] \right\} = 0.$$

Dies ist ganz analog zur differentiellen Form der Teilchenzahlerhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t} n(t, \mathbf{x}) + \nabla [n(t, \mathbf{x}) \mathbf{v}(t, \mathbf{x})] = 0.$$

Man kann hier nutzen dass

$$\sum_j \left\{ \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right\} = \sum_j \left\{ \frac{\partial^2 H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_j \partial p_j} - \frac{\partial^2 H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j \partial q_j} \right\} = 0.$$

Damit wird der Erhaltungssatz zur Liouville-Gleichung,

$$\frac{\partial}{\partial t} Q + \sum_j \left\{ \dot{q}_j \frac{\partial Q}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial Q}{\partial p_j} \right\} = \frac{\partial}{\partial t} Q + \sum_j \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial Q}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial Q}{\partial p_j} \right\} = 0.$$

Man kann dies auch als einen Erhaltungssatz für die Phasenraumdichte entlang der Trajektorien $(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ sehen, und zwar

$$\frac{d}{dt} Q(t, \mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) = \frac{\partial}{\partial t} Q + \sum_j \left\{ \dot{q}_j \frac{\partial Q}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial Q}{\partial p_j} \right\} = 0.$$

Die Evolution im Phasenraum sortiert die Phasenraumdichte zwar um in dem Sinne dass sich die Koordinaten jeweils auf neue Koordinaten abbilden, aber so dass sich die Dichten entlang der Trajektorien eben nicht ändern.

Definition der Gibbs-Entropie

Basierend auf der Phasenraumdichte kann man in der klassischen Physik eine differentielle Entropie definieren, auch bekannt als Gibbs-Entropie (nach Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903))

$$S_G(t) = - \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}).$$

Wenn man in SI Einheiten arbeiten möchte muss noch ein multiplikativer Faktor k_B eingeführt werden.

Es ist interessant zu studieren was passiert denn wenn wir die Definition der Phasenraumdicke um einen multiplikativen Faktor ändern, $Q \rightarrow \tilde{Q} = Q/c$. Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} & - \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} c \tilde{Q}(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \tilde{Q}(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &= - \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) [\ln Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) - \ln(c)] \\ &= S_G(t) + \ln(c). \end{aligned}$$

Mit anderen Worten ist aus rein klassischer Sicht die Entropie immer nur bis auf eine additive Konstante definiert! Zudem kann im Prinzip die oben definierte Entropie rein klassisch gesehen auch negative werden, da $Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})$ zunächst nicht nach oben beschränkt ist.

Wenn man die Phasenraumdicke $Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})$ quantenmechanisch sinnvoll als die Husimi- Q Funktion definiert wird die zugehörige Entropie zur Wehrl-Entropie S_W , und diese ist durch die von-Neumann Entropie nach unten beschränkt, $S_W \geq S(\rho) \geq 0$.

Erhaltung der Gibbs-Entropie

Ähnlich wie die von-Neumann Entropie durch unitäre Quantendynamik erhalten ist gilt dies auch für die Gibbs Entropie bei einer deterministischen Zeitentwicklung im Rahmen der klassischen Mechanik. Die Zeitableitung von $S_G(t)$ ist

$$\frac{d}{dt} S_G(t) = - \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \left[\ln Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\partial}{\partial t} Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) + \frac{\partial}{\partial t} Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \right]$$

Der zweite Term ist die Zeitableitung der Normierungsbedingung und muss daher verschwinden. Mit der Liouville-Gleichung ergibt sich

$$\frac{d}{dt} S_G(t) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \ln Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \sum_j \left\{ \dot{q}_j \frac{\partial Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} \right\}.$$

Hier kann man bezüglich q_j und p_j jeweils partiell integrieren. Die Randterme verschwinden unter der Annahme dass $Q \ln Q$ für große \mathbf{q} oder \mathbf{p} schnell genug verschwindet. Es bleiben somit

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S_G(t) &= - \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \sum_j \left\{ \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} + \frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} \right\} \\ &\quad - \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \sum_j \left\{ \dot{q}_j \frac{\partial Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial Q(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} \right\} \end{aligned}$$

Die erste Zeile verschwindet da, wie bereits oben gezeigt, $\partial \dot{q}_j / \partial q_j + \partial \dot{p}_j / \partial p_j = 0$. Die zweite Zeile lässt sich mit Hilfe der Liouville-Gleichung ebenfalls als Zeitableitung der Normierungsbedingung schreiben, und muss daher ebenfalls verschwinden. Es folgt also $dS_G(t)/dt = 0$, oder mit anderen Worten, die globale Erhaltung der Gibbs Entropie.

2.11 Mikro- und Makrozustände, klassisch und quantentheoretisch, vorhandene Information

An diesem Punkt sollten wir uns ein paar Gedanken machen welche Information eigentlich in der Praxis zugänglich sind. In der klassischen Physik ist es unmöglich die Positionen und Impulse von ungefähr $N \approx 10^{23}$ Teilchen zu einem Zeitpunkt zu messen und damit einen Punkt im Phasenraum festzulegen. Stattdessen ist in der Praxis nur makroskopische Information, etwa über Dichte, Energiedichte, Impulsdichte oder Ähnliches bekannt.

Ähnlich ist es in der Quantenmechanik. Es für makroskopische Systeme nicht möglich den genauen mikroskopischen Quantenzustand festzulegen, davon abgesehen dass dieser durch eine Messung auch verändert würde. Man kann auch die meisten Quantensysteme gar nicht komplett von ihrer Umgebung isolieren. Bekannt sind typischerweise wieder nur makroskopische Größen.

Man bezeichnet in diesem Zusammenhang als

- *Mikrozustand*: Einen einzelnen Zustand im Rahmen der mikroskopischen Beschreibung, also etwa einen reinen Zustand für ein abgeschlossenes System in der Quantenmechanik oder einen einzelnen Punkt im Phasenraum in einer klassischen Beschreibung.
- *Makrozustand*: Einen Zustand der durch makroskopische Variablen charakterisiert wird. Da meist viele Mikrozustände mit der makroskopischen Information vereinbar sind bedeutet dies in der Quantenmechanik oft eine gemischte Dichtematrix oder in der klassischen Physik eine statistische Superposition vieler Mikrozustände, beschrieben durch eine passende Verteilung im Phasenraum.

Mikrozustände sind also reine Zustände mit vollständiger Information (soweit mit den Regeln der Quantenmechanik vereinbar), hingegen sind Makrozustände normalerweise gemischte Zustände.

Eine Ausnahme hiervon sind Grundzustände, also Zustände makroskopischer Quantensysteme ohne Anregungsenergie. Der Zustand kleinster Energie ist oft ein eindeutiger Quantenzustand, und somit sind dies dann reine Zustände.

2.12 Zweiter Hauptsatz

Rolle der Entropie für die Thermodynamik

Wie wir sehen werden spielt die Entropie für die konzeptionelle Entwicklung der Quantenmechanik eine sehr wichtige Rolle. Entropie und somit Information sind der Ausgangspunkt für den gesamten theoretischen Aufbau.

Zweiter Hauptsatz

An dieser Stelle können wir den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik vorwegnehmen. Er besagt im Wesentlichen dass die Entropie niemals abnimmt,

$$\frac{d}{dt}S \geq 0.$$

Für reversible thermodynamische Prozesse, die sehr langsam ablaufen, gilt hier formal das Gleichheitszeichen. Dies ist allerdings eine Idealisierung, und in der Praxis sind Prozesse irreversibel, und die Entropie nimmt mit der Zeit zu,

$$\frac{d}{dt}S > 0.$$

Aus informationstheoretischer Sicht bedeutet dies: die global vorhandene Information über einen Zustand nimmt niemals zu, und für irreversibel ablaufende Prozesse nimmt sie ab.

Für den zweiten Hauptsatz gibt es eine überwältigende empirische Evidenz, und er kann nicht umgangen werden. Wir werden ihn noch in verschiedenen Varianten ausführlicher diskutieren.

Zunahme *versus* Erhaltung der Entropie

Es ergibt sich hier ein gewisser Widerspruch: wie wir gesehen haben kann man sowohl in der Quantenmechanik (für die von-Neumann Entropie) wie in der klassischen Mechanik (für die Gibbs Entropie) zeigen dass die global definierte Entropie zeitunabhängig, also erhalten ist!

Wie wird dieser Widerspruch aufgelöst? Dies ist im Einzelfall, also für spezifische Situationen, keine ganz einfache Frage und teilweise noch Gegenstand aktueller Forschung.

In der klassischen Physik ist es im Wesentlichen der Unterschied zwischen Mikrozuständen und Makrozuständen, oder zwischen mikroskopischer und makroskopischer Information, die sich hier manifestiert. Information kann sozusagen von der makroskopischen in eine mikroskopische Domäne abwandern und ist dann praktisch nicht mehr zugänglich.

In der Quantenphysik kann Entropie für Untersysteme auch durch Verschränkung entstehen. Diese Art der Entropie kann zunehmen, wenn die Verschränkung mit der Zeit durch Wechselwirkungen zwischen den Untersystemen zunimmt.

Während man in der klassischen Physik makroskopische Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden benötigt, um den Widerspruch aufzulösen, könnte es sein, dass Verschränkung in der Quantenphysik auch für kleinere Systeme schon eine Begründung der Thermodynamik im Rahmen der Quanteninformationstheorie liefern kann.

Man sollte auch berücksichtigen, dass man es in der Praxis meist nicht mit vollkommen isolierten Quantensystemen zu tun hat. Quanteninformation kann durch Wechselwirkung mit einer Umgebung lokal verloren gehen, und die Entropie entsprechend anwachsen.

3 Erhaltungssätze

Für den konzeptionellen Aufbau der Thermodynamik gibt es neben der Wahrscheinlichkeitstheorie bzw. der Entropie noch einen weiteren sehr wichtigen Baustein, und das sind Erhaltungssätze.

In diesem Kapitel widmen wir uns der theoretischen Grundlage und der Herleitung von Erhaltungssätzen. Interessanterweise folgen diese über das Noether-Theorem aus kontinuierlichen Symmetrien. Symmetrien sind in der Physik insgesamt sehr wichtig und haben weitreichende Konsequenzen. Für die Thermodynamik spielen Erhaltungssätze eine sehr große Rolle da sie sowohl im mikroskopischen Bereich wie im in der makroskopischen Beschreibung gültig sind, was wiederum die Dynamik zu großen Teilen bestimmt.

3.1 Noether-Theorem in der klassischen Mechanik aus dem Variationsprinzip

Klassische Teilchen mit Wechselwirkung

Wir starten von der Wirkung für N klassische Punktteilchen mit einem Zwei-Teilchen-Wechselwirkungspotential,

$$S = \int_{t_i}^{t_f} dt \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{m}{2} \dot{\mathbf{x}}_j(t)^2 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N V(\mathbf{x}_j(t) - \mathbf{x}_k(t)) \right\}.$$

Varianten dieser Theorie können viele wechselwirkende Gase, Flüssigkeiten oder sogar Festkörper beschreiben. Typischerweise hat $V(\Delta\mathbf{x})$ einen kurzreichweitigen abstoßenden Anteil, und einen langreichweitigen anziehenden Anteil. Die Bewegungsgleichungen folgen aus dem Variationsprinzip,

$$\delta S = - \int_{t_i}^{t_f} dt \sum_{j=1}^N \delta \mathbf{x}_j(t) \left[m \ddot{\mathbf{x}}_j(t) + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \nabla V(\mathbf{x}_j(t) - \mathbf{x}_k(t)) \right] = 0,$$

als

$$m \ddot{\mathbf{x}}_j(t) + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \nabla V(\mathbf{x}_j(t) - \mathbf{x}_k(t)) = 0.$$

Wie üblich haben wir hier angenommen dass die Variation am Anfangs- und Endzeitpunkt verschwindet, $\delta \mathbf{x}(t_i) = \delta \mathbf{x}(t_f) = 0$.

Translationen in Raum

Wir diskutieren nun Translationen im Raum,

$$\mathbf{x}_j(t) \rightarrow \mathbf{x}_j(t) + \mathbf{a}.$$

Dies ist für zeitunabhängiges \mathbf{a} eine kontinuierliche Symmetrie der Wirkung, $S \rightarrow S$. Nach einem Theorem von Amalie Emmy Noether (1882 – 1935) folgt aus einer solchen Symmetrie ein Erhaltungssatz. Um ihn zu finden machen wir \mathbf{a} infinitesimal und zeitabhängig. Wir finden dann zu linearer Ordnung in $\delta \mathbf{a}(t)$

$$\delta S = \int_{t_i}^{t_f} dt \delta \dot{\mathbf{a}}(t) \left[\sum_{j=1}^N m \dot{\mathbf{x}}_j(t) \right] = - \int_{t_i}^{t_f} dt \delta \mathbf{a}(t) \frac{d}{dt} \left[\sum_{j=1}^N m \dot{\mathbf{x}}_j(t) \right].$$

Aufgrund der Symmetrie für konstantes $\delta \mathbf{a}$ tritt hier in der ersten Gleichung die Zeitableitung von $\delta \mathbf{a}(t)$ auf. In der zweiten Gleichung haben wir einmal partiell integriert und angenommen dass $\delta \mathbf{a}(t_i) = \delta \mathbf{a}(t_f) = 0$.

Aus dem Variationsprinzip $\delta S = 0$ folgt nun der Erhaltungssatz für den Impuls

$$\frac{d}{dt} \left[\sum_{j=1}^N m \dot{\mathbf{x}}_j(t) \right] = 0.$$

Mit anderen Worten, die Translationssymmetrie im Ort (“kein Ort ist ausgezeichnet”) impliziert nach Noethers Theorem die Impulserhaltung! Daraus folgt auch: Würde man die Translationssymmetrie brechen, etwa durch ein äußeres ortsabhängiges Potential, so wäre auch der Impuls nicht mehr erhalten.

Translationen in der Zeit

Auf ähnliche Art kann man (infinitesimale) Translationen in der Zeit studieren,

$$\mathbf{x}_j(t) \rightarrow \mathbf{x}_j(t - \delta b) = \mathbf{x}_j(t) - \delta b \dot{\mathbf{x}}(t).$$

Wir nutzen wieder den Trick die infinitesimale Transformation zeitabhängig zu machen $\delta b(t)$. Wir finden

$$\delta S = \int_{t_i}^{t_f} dt \left\{ -\delta b(t) \frac{d}{dt} L - \delta \dot{b}(t) \left[\sum_{j=1}^N m \dot{\mathbf{x}}_j(t)^2 \right] \right\}$$

mit Lagrangefunktion L . Für zeitunabhängiges $\delta b(t)$ ist dies nur ein Randterm. Man kann jetzt wieder partiell integrieren und findet für $\delta b(t_i) = \delta b(t_f) = 0$

$$\delta S = \int_{t_i}^{t_f} dt \delta b(t) \frac{d}{dt} \left[-L + \sum_{j=1}^N m \dot{\mathbf{x}}_j(t)^2 \right] = \int_{t_i}^{t_f} dt \delta b(t) \frac{d}{dt} H.$$

Das Variationsprinzip $\delta S = 0$ führt somit zur Energieerhaltung,

$$\frac{d}{dt} H = \frac{d}{dt} \left[\sum_{j=1}^N \frac{m}{2} \dot{\mathbf{x}}_j(t)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N V(\mathbf{x}_j(t) - \mathbf{x}_k(t)) \right] = 0.$$

Die Energieerhaltung ist also eine direkte Konsequenz der zeitlichen Translationssymmetrie!

3.2 Eichsymmetrien und Erhaltungssätze

Wirkung für geladene Teilchen im elektromagnetischen Feld

Betrachten wir nun eine Wirkung für N geladene Teilchen mit den Positionen $\mathbf{x}_j(t)$ und den Ladungen q_j ,

$$S = \int_{t_i}^{t_f} dt \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{m}{2} \dot{\mathbf{x}}_j(t)^2 - q_j \Phi(t, \mathbf{x}_j(t)) + q_j \mathbf{A}(t, \mathbf{x}_j(t)) \dot{\mathbf{x}}(t) \right\}.$$

Die geladenen Teilchen bewegen sich in einem elektromagnetische Feld, beschrieben durch das elektrische Potential $\Phi(t, \mathbf{x})$ und das Vektorpotential $\mathbf{A}(t, \mathbf{x})$. Bekanntermaßen bestimmen diese Potentiale das elektrische Feld

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{x}) = -\nabla \Phi(t, \mathbf{x}) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t, \mathbf{x}),$$

und das magnetische Feld

$$\mathbf{B}(t, \mathbf{x}) = \nabla \times \mathbf{A}(t, \mathbf{x}).$$

Man könnte auch die Dynamik dieser Felder durch eine Wirkung im Formalismus der klassischen Feldtheorie beschreiben, aber für unsere Zwecke ist es hier ausreichend sie als externe, vorgegebene Felder zu sehen.

Eichtransformationen

Wir betrachten nun eine sogenannte Eichtransformation

$$\begin{aligned}\Phi(t, \mathbf{x}) &\rightarrow \Phi(t, \mathbf{x}) - \frac{\partial}{\partial t}\varphi(t, \mathbf{x}), \\ \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) &\rightarrow \mathbf{A}(t, \mathbf{x}) + \nabla\varphi(t, \mathbf{x}).\end{aligned}$$

Man kann leicht zeigen dass sich die Felder $\mathbf{E}(t, \mathbf{x})$ und $\mathbf{B}(t, \mathbf{x})$ dabei nicht ändern. Aber auch die Wirkung für die geladenen Teilchen ändert sich nur um einen Randterm,

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{t_i}^{t_f} dt \sum_{j=1}^N q_j \left[\frac{\partial}{\partial t}\varphi(t, \mathbf{x}_j(t)) + \dot{\mathbf{x}}_j(t) \nabla\varphi(t, \mathbf{x}_j(t)) \right] \\ &= \int_{t_i}^{t_f} dt \sum_{j=1}^N q_j \frac{d}{dt}\varphi(t, \mathbf{x}_j(t)).\end{aligned}$$

Damit beeinflusst eine Eichtransformation die Bewegungsgleichungen nicht.

Eichsymmetrie und lokaler Erhaltungssatz

Wir schauen uns nun an was passiert wenn wir das skalare Potential und das Vektorpotential in der Wirkung variieren. Allgemein kann man schreiben

$$\delta S = \int_{t_i}^{t_f} dt \int d^3x \{ -\delta\Phi(t, \mathbf{x})J(t, \mathbf{x}) + \delta\mathbf{A}(t, \mathbf{x})\mathbf{J}(t, \mathbf{x}) \}.$$

Dies definiert die elektrische Ladungsdichte $J(t, \mathbf{x})$ und die elektrische Stromdichte $\mathbf{J}(t, \mathbf{x})$. Nun setzen wir hier eine infinitesimale Eichtransformation ein,

$$\delta\Phi(t, \mathbf{x}) = -\frac{\partial}{\partial t}\delta\varphi(t, \mathbf{x}), \quad \delta\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) = \nabla\delta\varphi(t, \mathbf{x}).$$

Nach partieller Integration ergibt sich wenn $\delta\varphi(t, \mathbf{x})$ jeweils am Rand des Integrationsbereichs verschwindet

$$\delta S = \int_{t_i}^{t_f} dt \int d^3x \delta\varphi(t, \mathbf{x}) \left[\frac{\partial}{\partial t}J(t, \mathbf{x}) + \nabla\mathbf{J}(t, \mathbf{x}) \right].$$

Das Variationsprinzip $\delta S = 0$ führt uns hier auf den lokalen Erhaltungssatz

$$\frac{\partial}{\partial t}J(t, \mathbf{x}) + \nabla\mathbf{J}(t, \mathbf{x}) = 0.$$

Intuitiv sagt diese Relation dass sich die Ladung in einem beliebigen Volumen nur ändert wenn über die räumlichen Ränder ein Strom hinein oder heraus fließt.

Ladungsdichte und Ladungsstromdichte

Wir berechnen jetzt noch einen konkreten Ausdruck für die elektrische Ladungsdichte und die Stromdichte. Variation der Potentiale in der Wirkung ergibt

$$\delta S = \int_{t_{in}}^{t_f} dt \int d^3y \sum_{j=1}^N \left\{ -\delta\Phi(t, \mathbf{y}) q_j \delta^{(3)}(\mathbf{y} - \mathbf{x}_j(t)) + \delta\mathbf{A}(t, \mathbf{y}) q_j \dot{\mathbf{x}}_j(t) \delta^{(3)}(\mathbf{y} - \mathbf{x}_j(t)) \right\}.$$

Daraus kann man die elektrische Ladungsdichte

$$J(t, \mathbf{y}) = \sum_{j=1}^N q_j \delta^{(3)}(\mathbf{y} - \mathbf{x}_j(t)),$$

sowie die elektrische Stromdichte

$$\mathbf{J}(t, \mathbf{y}) = \sum_{j=1}^N q_j \dot{\mathbf{x}}_j(t) \delta^{(3)}(\mathbf{y} - \mathbf{x}_j(t)),$$

ablesen. Wie erwartet sind in der klassischen Theorie sind die Ladungen punktförmig an den Positionen $\mathbf{x}_j(t)$ verteilt.

Vom lokalen zum globalen Erhaltungssatz

Man kann den lokalen Erhaltungssatz einfach über ein Volumen integrieren. Die Ladung in einem Volumen V ist

$$Q(t) = \int_V d^3x J(t, \mathbf{x}).$$

Die Zeitableitung davon kann man umschreiben,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} Q(t) &= \int d^3x \frac{\partial}{\partial t} J(t, \mathbf{x}) = - \int d^3x \nabla \mathbf{J}(t, \mathbf{x}) \\ &= - \int_{A=\partial V} d^2x \mathbf{n}(\mathbf{x}) \mathbf{J}(t, \mathbf{x}). \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt haben wir den lokalen Erhaltungssatz eingesetzt, und im letzten Schritt das Integral über die Divergenz mit dem Gauss'schen Satz in ein Oberflächenintegral überführt. Wenn nun die Stromdichte auf der Oberfläche verschwindet, etwa weil die Ladungen isoliert sind, ergibt sich in der Tat die globale Ladungserhaltung

$$\frac{d}{dt} Q(t) = 0.$$

Ladungs- und Teilchenzahlerhaltung

Wir haben gesehen dass die Ladungserhaltung eine direkte Konsequenz der elektromagnetischen Eichsymmetrie ist. Man kann verschiedenste Ladungs- und Teilchenzahlerhaltungssätze letztlich auf dieses Prinzip zurück führen. Dies funktioniert in der klassischen Mechanik, der Quantenmechanik sowie in der Quantenfeldtheorie. Nicht immer koppelt der erhaltene Ladungsstrom tatsächlich an ein physikalisches Eichfeld wie im Falle der elektromagnetischen Ladung. Manchmal führt man ein Eichfeld nur als eine Hilfskonstruktion ein um eine vorhandene (globale) Symmetrie und ihre Konsequenzen besser beschreiben zu können. Dies ist vergleichbar zu dem zuvor beschriebenen Rechenrick eine globale Transformation als Zwischenschritt lokal zu machen.

In der nichtrelativistischen Physik ohne radioaktive Zerfälle ist etwa die Anzahl der Atome oder die Anzahl der Elektronen erhalten. In der Quantenelektrodynamik wird daraus ein Erhaltungssatz für die Anzahl der Elektronen minus der Anzahl an Positronen, und noch allgemeiner, im Rahmen der elektroschwachen Theorie ein Erhaltungssatz für die Anzahl der Leptonen und der Baryonen, bzw. wenn man es ganz genau nimmt, der Leptonenzahl minus der Baryonenzahl.

3.3 Symmetrien und Erhaltungssätze in der der Quantenmechanik

In der Quantenmechanik der Erwartungswert einer Größe

$$\bar{A}(t) = \text{Tr}\{A(t)\rho(t)\}.$$

Die Zeitableitung ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \bar{A}(t) &= \text{Tr}\{\dot{A}(t)\rho(t) + A(t)\dot{\rho}(t)\} \\ &= \text{Tr}\{\dot{A}(t)\rho(t) + A(t) \frac{1}{i\hbar} [H, \rho(t)]\}. \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt haben wir hier die von-Neumann-Gleichung für die Zeitentwicklung der Dichtematrix eingesetzt. Der erste Term trägt nur bei wenn der Operator A selbst explizit von der Zeit abhängt. Wir nehmen jetzt an das dies nicht der Fall ist. Im zweiten Teil kann man etwas umsortieren,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\bar{A}(t) &= \frac{1}{i\hbar}\text{Tr}\{AH\rho(t) - A\rho(t)H\} = \frac{1}{i\hbar}\text{Tr}\{AH\rho(t) - HA\rho(t)\} \\ &= \frac{1}{i\hbar}\text{Tr}\{[A, H]\rho(t)\}.\end{aligned}$$

Eine Größe A hat also einen zeitunabhängigen Erwartungswert, dass heisst sie ist erhalten, wenn A mit dem Hamiltonoperator H kommutiert, $[A, H] = 0$. In diesem Fall kann man A auch als Generator einer Symmetrietransformation auffassen.

3.4 Erhaltungssätze für Mikro- und Makrozustände

Erhaltungssätze wie für die Energie

$$\frac{d}{dt}E = 0,$$

die Ladung

$$\frac{d}{dt}Q = 0,$$

oder eine Teilchenzahl

$$\frac{d}{dt}N = 0,$$

sind für jeden Mikrozustand gültig. Dies gilt in der klassischen Mechanik, aber auch in der Quantenmechanik, in dem Sinne dass etwa die Erwartungswerte

$$E_j(t) = \langle \psi_j(t) | H | \psi_j(t) \rangle = \text{Tr}\{H|\psi_j(t)\rangle\langle\psi_j(t)|\}$$

für jeden Mikrozustand $|\psi_j(t)\rangle$ zeitlich konstant sind, $dE_j(t)/dt = 0$. Damit ist aber auch für einen Makrozustand mit der Dichtematrix

$$\rho(t) = \sum_j P_j |\psi_j(t)\rangle\langle\psi_j(t)|$$

der Erwartungswert erhalten,

$$\frac{d}{dt}\bar{E}(t) = \frac{d}{dt}\text{Tr}\{H\rho(t)\} = \frac{d}{dt}\sum_j P_j E_j(t) = 0.$$

Analog gilt dies auch für Ladungs- und Teilchenzahlerhaltung. Mit anderen Worten, die Erhaltungssätze gelten gleichermaßen für Mikro- wie für Makrozustände. Das macht sie besonders wichtig.

3.5 Energieerhaltung und Erster Hauptsatz

Im Bereich der Thermodynamik hat die Energieerhaltung für makroskopische Zustände eine besondere Bedeutung und ist als erster Hauptsatz bekannt:

Die Energie kann durch thermodynamische Prozesse ihre Form ändern, ist aber insgesamt erhalten.

Wir werden noch verschiedene Konsequenzen daraus diskutieren. Wie wir durch Noethers Theorem wissen ist die Energieerhaltung eine direkte Konsequenz der Translationssymmetrie in der Zeit.

4 Mikrokanonische Gesamtheit

4.1 Mikrokanonische Verteilungsfunktion klassisch

Wir betrachten zunächst ein klassisches System mit vorgegebener Teilchenzahl N in einem Volumen V . Die Energie $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ soll im Bereich zwischen $E - \Delta$ und E liegen. Aus technischen Gründen müssen wir eine kleine Breite der Energieverteilung einführen, können uns aber etwa $\Delta \sim E/N$ vorstellen. Das Prinzip der maximalen Entropie führt dann zu einer Gleichverteilung im Phasenraum,

$$Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \begin{cases} Q_0 & E - \Delta < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Genauer gesagt hat die Verteilungsfunktion $Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ unter allen Verteilungen $Q(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ bei denen die Energie nur im Intervall $E - \Delta < H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) < E$ liegt, die maximale Entropie. Zum Beweis betrachten wir die relative Gibbs-Entropie

$$\begin{aligned} S_G(Q||Q_{\text{mc}}) &= \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}N!} Q(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln(Q(\mathbf{q}, \mathbf{p})/Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \\ &= -S_G(Q) - \ln(Q_0) \\ &= -S_G(Q) + S_G(Q_{\text{mc}}) \geq 0. \end{aligned}$$

Die Umformungen sind möglich da $Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ überall konstant ist wo $Q(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ von Null verschieden ist. Im letzten Schritt haben wir genutzt dass $S_G(Q||Q_{\text{mc}})$ wie jede relative Entropie nicht-negativ ist. Es folgt also wie behauptet $S_G(Q_{\text{mc}}) \geq S_G(Q)$.

Normierung und Gibbs-Entropie für Energieschale

Der Wert von Q_0 ist natürlich durch die Normierungsbedingung fixiert. Um ihn zu berechnen definieren wir zunächst das normierte Volumen im Phasenraum von Zuständen mit Energie $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E$,

$$\Omega(E, N, V) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}N!} \Theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})),$$

wobei

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases},$$

die Heavyside'sche Thetafunktion ist. Damit gilt dann für den konstanten Wert Q_0 auf der Energieschale

$$Q_0 = \frac{1}{\Omega(E, N, V) - \Omega(E - \Delta, N, V)}.$$

Die Gibbs-Entropie ergibt sich zu

$$\begin{aligned} S_G(Q_{\text{mc}}) &= - \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}N!} Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln(Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p})) = - \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}N!} Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln(Q_0) \\ &= \ln(\Omega(E, N, V) - \Omega(E - \Delta, N, V)). \end{aligned}$$

Dies kann man auch verstehen als Logarithmus der Anzahl an Mikrozuständen die zu dem Makrozustand mit vorgegebenen Werten für die Teilchenzahl N im Volumen V und mit Energie im Intervall $(E - \Delta, E)$.

Für kleines Δ kann man $\Omega(E, N, V) - \Omega(E - \Delta, N, V)$ auch verstehen als die Größe der Oberfläche im Phasenraum mit der Energie E mal einer kleinen Breite die durch Δ parametrisiert wird. Man kann für kleine Δ entwickeln

$$\Omega(E, N, V) - \Omega(E - \Delta, N, V) \approx \frac{\partial \Omega(E, N, V)}{\partial E} \Delta.$$

Die Gibbs-Entropie wird

$$S_G(Q_{\text{mc}}) = \ln \left(\frac{\partial \Omega(E, N, V)}{\partial E} \Delta \right).$$

Wir sehen hier auch dass eine multiplikative Änderung, $\Delta \rightarrow c\Delta$, die Entropie um eine additive Konstante ändert, $S_G(Q_{\text{mc}}) \rightarrow S_G(Q_{\text{mc}}) + \ln(c)$. Als eine differentielle Entropie ist die Gibbs-Entropie in der klassischen Theorie nur bis auf eine solche additive Konstante wohl definiert.

Energieoberfläche im Phasenraum

Man kann auch die Energie strikt auf einen Wert fixieren, $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$. Dazu schreiben wir zunächst die bereits gefundene Verteilung für $\Delta > 0$ in der Form

$$Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Delta}{\Omega(E, N, V) - \Omega(E - \Delta, N, V)} \times \begin{cases} \frac{1}{\Delta} & E - \Delta < H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

und diskutieren den Limes $\Delta \rightarrow 0$. Der erste Term wird dann zum Inversen einer Ableitung, der zweite zur Dirac'schen Deltafunktion. Wir bekommen also

$$Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \left(\frac{\partial \Omega(E, N, V)}{\partial E} \right)^{-1} \delta(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E).$$

Hier ist die mikroskopische Verteilungsfunktion konstant auf der Phasenraumoberfläche konstanter Energie.

Energievolumen im Phasenraum

Schliesslich untersuchen wir noch die Variante einer oberen Schranke an die Energie $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E$. Hier ergibt sich die Verteilungsfunktion direkt als

$$Q_{\text{mc}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Omega(E, N, V)} \Theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})),$$

und die Gibbs-Entropie ist

$$S_G(Q_{\text{mc}}) = \ln(\Omega(E, N, V)).$$

4.2 Oberfläche versus Volumen im Phasenraum

Je nachdem wie man die Energie genau fixiert ergeben sich verschiedene Werte der Gibbs-Entropie. Für die Energieschale $E - \Delta < H < E$, die Energieoberfläche $H = E$, und das Volumen $H < E$ haben wir für S_G die drei Ausdrücke

$$\ln(\Omega(E, N, V) - \Omega(E - \Delta, N, V)), \quad \ln \left(\frac{\partial \Omega(E, N, V)}{\partial E} \Delta \right), \quad \ln(\Omega(E, N, V)),$$

gefunden. Tatsächlich sind alle drei Ausdrücke im thermodynamischen Limes sehr vieler Freiheitsgrade N equivalent. Dies liegt daran dass $\Omega(E, N, V)$ sehr stark mit E anwächst, typischerweise $\Omega(E, N, V) \sim E^{\alpha N}$, wobei α eine Zahl der Größenordnung eins und N die Zahl der Freiheitsgrade etwa von der Größenordnung 10^{23} ist. Damit ist $\Omega(E, N, V)$ immer sehr viel größer als $\Omega(E - \Delta, N, V)$ und es gibt praktisch keinen Unterschied zwischen dem Volumen der Energieschale und dem Volumen der Energiekugel. Man kann sagen: Fast alle Zustände in der Phasenraumkugel $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E$ befinden sich an der Oberfläche.

Außerdem gilt mit den Gesetzen großer Zahlen

$$\ln \left(\frac{\partial \Omega(E, N, V)}{\partial E} \Delta \right) = \ln \left(\frac{\alpha N \Delta}{E} \Omega(E, N, V) \right) \approx \ln(\Omega(E, N, V)),$$

Somit besteht praktisch kein Unterschied zwischen den drei Beschreibungen.

4.3 Klassisches einatomiges ideales Gas

Phasenraumvolumen und Entropie

Als ein Beispiel betrachten wir nun ein klassisches, einatomiges ideales, also wechselwirkungsfreies Gas in einem Volumen V . Der Hamiltonian ist

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}.$$

Unser erstes Ziel ist die Berechnung des Phasenraumvolumens,

$$\Omega(E, N, V) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \Theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int d^{3N}p \Theta\left(2mE - \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^2\right).$$

Die Impulsintegration geht über ein Volumen in der Form einer $3N$ -dimensionalen Kugel mit dem Radius $\sqrt{2mE}$. Man kann das Integral in verallgemeinerten Kugelkoordinaten ausführen,

$$\int d^{3N}p \Theta\left(2mE - \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^2\right) = \Omega_{3N} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp p^{3N-1} = \frac{\Omega_{3N} (2mE)^{3N/2}}{3N},$$

wobei Ω_d die Oberfläche der Einheitskugel in d Dimensionen ist.

Einheitsvolumen in d Dimensionen

Um eine Formel für Ω_d abzuleiten führen wir ein d -dimensionales Gaussintegral auf zwei Arten aus, zunächst in kartesischen Koordinaten, dann in Polarkoordinaten,

$$\int d^d x e^{-x^2} = \pi^{d/2} = \Omega_d \int_0^\infty dx x^{d-1} e^{-x^2} = \frac{\Omega_d}{2} \int_0^\infty dt t^{\frac{d}{2}-1} e^{-t} = \frac{\Omega_d}{2} \Gamma(d/2).$$

Das führt auf die Formel

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} = \frac{2\pi^{d/2}}{(\frac{d}{2}-1)!}.$$

Hierbei ist $\Gamma(z)$ die Euler'sche Gamma Function, mit den Eigenschaften $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ für $\text{Re}(z) > 0$ und

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad \Gamma(n+1/2) = \frac{(2n)!}{n! 4^n} \sqrt{\pi},$$

für nicht-negative ganze Zahlen n . Damit ergeben sich in der Tat die bekannten Spezialfälle

$$\Omega_1 = 2, \quad \Omega_2 = 2\pi, \quad \Omega_3 = 4\pi, \quad \Omega_4 = 2\pi^2.$$

Phasenraumvolumen und Entropie

Zusammengefasst finden wir für das klassische ideale Gas das normierte Phasenraumvolumen

$$\Omega(E, N, V) = \frac{\Omega_{3N} (2mE)^{3N/2} V^N}{3N h^{3N} N!} = \frac{\left[\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} E^{3/2} V\right]^N}{(3N/2)! N!}.$$

Die Entropie folgt daraus direkt als

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= S_G(Q_{\text{mc}}) = \ln(\Omega(E, N, V)) \\ &= N \ln\left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} E^{3/2} V\right) - \ln((3N/2)!) - \ln(N!). \end{aligned}$$

Für mache Zwecke ist es günstig die letzten beiden Logarithmen mit der bereits bekannten Stirlingformel

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \mathcal{O}(1/N),$$

abzuschätzen. Nach etwas Algebra ergibt sich dann zu führende Ordnung für große N

$$S(E, N, V) = N \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{e^{5/2}}{(3/2)^{3/2}} \frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} \right).$$

Einteilchenverteilung

Wir kennen jetzt die mikrokanonische Phasenraumverteilung für N Teilchen,

$$Q(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = e^{-S(E, N, V)} \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})),$$

mit dem Phasenraumvolumen

$$e^{S(E, N, V)} = \Omega(E, N, V) = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N} N!} \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})).$$

Ein schöne Frage die wir jetzt beantworten können ist: was ist die marginalisierte Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(\mathbf{p}_1) d^3 p_1$ ein einzelnen Teilchen bei einem Impuls \mathbf{p}_1 zu finden?

Dazu integrieren wir über den Ort dieses Teilchens sowie Orte und Impulse aller anderen Teilchen,

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}) &= \int \frac{d^3 q_1 d^3 q_2 \cdots d^3 q_N d^3 p_2 \cdots d^3 p_N}{h^{3N} N!} Q(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \\ &= \frac{V}{Nh^3} \frac{\Omega(E - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}, N-1, V)}{\Omega(E, N, V)}. \end{aligned}$$

Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Für das Phasenraumvolumen $\Omega(E, N, V)$ setzen wir jetzt den gefundenen Ausdruck ein,

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}_1) &= \frac{V}{Nh^3} \frac{\left[\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (E - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m})^{3/2} V \right]^{N-1} (3N/2)! N!}{\left[\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} E^{3/2} V \right]^N (3N/2 - 3/2)! (N-1)!} \\ &= \frac{1}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{(E - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m})^{\frac{3(N-1)}{2}} (3N/2)!}{E^{\frac{3N}{2}} (3N/2 - 3/2)!}. \end{aligned}$$

Aus der Stirlingformel kann man für sehr große N

$$\frac{(3N/2)!}{(3N/2 - 3/2)!} \rightarrow \left(\frac{3N}{2} \right)^{3/2}$$

abschätzen. Außerdem gilt ebenfalls für große N

$$\begin{aligned} \frac{(E - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m})^{\frac{3(N-1)}{2}}}{E^{\frac{3(N-1)}{2}}} &\approx \left(1 - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2mE} \right)^{\frac{3N}{2}} = \left(1 - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m(2E/3N)^{\frac{3N}{2}}} \right)^{\frac{3N}{2}} \\ &\rightarrow \exp \left(-\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m(2E/3N)} \right). \end{aligned}$$

Zusammenfassend ergibt sich dann mit der Abkürzung

$$\beta = \frac{3N}{2E},$$

die nach James Clerk Maxwell (1831 – 1879) und Ludwig Eduard Boltzmann (1844 – 1906) benannte Verteilung,

$$w(\mathbf{p}_1) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} \right).$$

Im aktuellen Kontext parametrisiert β das Inverse der Energie pro Teilchen. Später werden wir sehen dass $\beta = 1/T$ auch die inverse Temperature ist.

4.4 Ergodische Systeme

Wir erwähnen noch kurz eine konzeptionelle Überlegung zur Gültigkeit der mikrokanonischen Beschreibung in der klassischen Physik. Die Frage ist warum ein System thermalisieren sollte, also gut durch die Verteilung maximaler Entropie beschrieben werden kann, obwohl ja aufgrund die Liouville-Theorems die Phasenraumverteilung nur umsortiert wird, die Gibbs-Entropie aber erhalten bleibt.

Man bezeichnet ein klassisches System als *ergodisch*, wenn es die folgende *Quasi-ergodenhypothese* erfüllt:

Jede Trajektorie, abgesehen von einer Menge vom Maß Null, kommt jedem Punkt des relevanten Phasenraums beliebig nahe.

Dies ist oft, aber nicht immer der Fall. Falls die Ergodenhypothese erfüllt ist gilt *Zeitmittel gleich Ensemblemittel* mit der mikrokanonischen Verteilung

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} Q_{\text{mk}}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) f(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)).$$

Mit anderen Worten, ein zeitlicher Mittelwert über einen makroskopischen Zeitraum kann auch mit der mikrokanonischen Verteilungsfunktion beschrieben werden. Dies kann als eine Begründung der statistischen Beschreibung im Rahmen der klassischen Physik gesehen werden.

4.5 Mikrokanonische Gesamtheit quantenmechanisch

Dichtematrix

In der quantenmechanischen Beschreibung entspricht die mikrokanonische Gesamtheit einer Dichtematrix. Mit Eigenzuständen des Hamiltonoperators $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ gilt

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\Omega(E)} \sum_n [\Theta(E - E_n) - \Theta(E - \Delta - E_n)] |n\rangle \langle n| \\ &= \frac{1}{\Omega(E)} [\Theta(E - H) - \Theta(E - \Delta - H)]. \end{aligned}$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer in der ersten Zeile ist gleich eins wenn $E - \Delta < E_n < E$, und die zweite Zeile gilt als Operatorausdruck auch in anderen Basen.

Mikrokanonische Zustandssumme

Die von Neumann-Entropie kann man für diesen Zustand leicht ausrechnen,

$$S(E) = S(\rho) = -\text{Tr}\{\rho \ln(\rho)\} = \ln(\Omega(E)).$$

Dabei ist $\Omega(E)$ wieder durch die Normierungsbedingung

$$\text{Tr}\{\rho\} = 1,$$

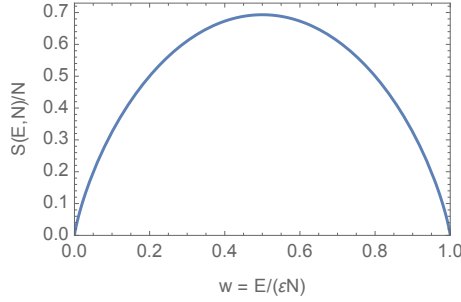


Figure 2: Entropie pro Freiheitsgrad für ein Zwei-Niveau System.

festgelegt,

$$\Omega(E) = e^{S(E)} = \text{Tr}\{\Theta(E - H) - \Theta(E - \Delta - H)\}.$$

Dies entspricht der Anzahl quantenmechanischer Zustände im Intervall $(E - \Delta, E)$. Je nach Situation können Ω und S neben der Energie E auch von weiteren Parametern wie der Teilchenzahl N oder dem Volumen V abhängen.

Die Breite der Energieverteilung Δ ist etwas beliebig wie im klassischen Fall kann man für große System alternativ auch mit der Energiekugel $H < E$ arbeiten, da sowieso fast alle Zustände eine Energie in der Nähe der oberen Grenze haben.

4.6 Paramagnetische Spins

Wir diskutieren jetzt als ein weiteres Beispiel noch ein System bestehend aus N quantenmechanischen Untersystemen mit jeweils zwei Zuständen, $|0\rangle$ mit Energie $E = 0$ und $|1\rangle$ mit Energie $E = \varepsilon$. Ein Beispiel wären Spins in einem Magnetfeld, oder Atome die entweder im Grundzustand oder dem ersten angeregten Zustand sein können. Ein Makrozustand ist hier charakterisiert durch die Anzahl der Untersysteme N , sowie seine Energie E .

Um einen Mikrozustand zu beschreiben führen wir die Besetzungszahl n_j für das Untersystem mit Index j ein. Diese hat die möglichen Werte $n_j = \pm 1$. Im mikrokanonischen Ensemble sind hier alle Zustände möglich, und gleich wahrscheinlich, für die $E/\varepsilon = n_1 + \dots + n_N$ gilt,

$$\rho = \frac{1}{\Omega(E, N)} \sum_{n_1=\pm 1} \dots \sum_{n_N=\pm 1} \delta_{E/\varepsilon, n_1+\dots+n_N} |n_1\rangle\langle n_1| \dots |n_N\rangle\langle n_N|.$$

Die Zustandssumme

$$\Omega(E, N) = e^{S(E, N)} = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!},$$

entspricht hier der Anzahl Möglichkeiten n Untersysteme aus N auszuwählen. Für $N, n \gg 1$ kann dies mit der Stirlingformel vereinfacht werden zu

$$S(E, N) = \ln(N!) - \ln(n!) - \ln((N-n)!) \approx -N \left[\frac{n}{N} \ln\left(\frac{n}{N}\right) + \frac{N-n}{N} \ln\left(\frac{N-n}{N}\right) \right],$$

wobei $n = E/\varepsilon$ ist. Als Funktion von $w = n/N = E/(\varepsilon N)$ ergibt sich also

$$S(E, N)/N = -[w \ln(w) + (1-w) \ln(1-w)].$$

Dies ist eine Funktion die zunächst mit w bzw. E ansteigt bevor sie bei $w = 1/2$ ein Maximum hat und dann wieder zu Null abfällt. Dieses Verhalten kann bei endlichen Systemen auftreten, den

sowohl der Grundzustand mit $E = 0$ wie auch der maximal angeregte Zustand mit $E = N\varepsilon$ sind hier reine Zustände mit verschwindender Entropie.

In unendlichen Systemen wächst die Entropie normalerweise mit wachsender Energie immer weiter an.

5 Gleichgewicht

5.1 Gleichgewichtsbedingung bei Energieaustausch

Startpunkt für die Beschreibung im Rahmen des mikrokanonischen Ensembles war ein isoliertes System bei fest vorgegebener Entropie. In der Realität hat man es aber oft mit Situationen zu tun in denen Energie ausgetauscht werden kann.

System mit zwei Untersystemen

Wir betrachten ein Gesamtsystem welches wir in zwei Untersysteme A und B aufteilen. Man sollte sich hier beide Untersysteme als makroskopisch vorstellen, und kann etwa an eine räumliche Aufteilung denken oder an zwei Phasen die durch eine geeignete Oberfläche getrennt sind.

Wir nehmen an dass die beiden Untersysteme weder klassisch korreliert noch quantenmechanisch verschränkt sind, also das Gesamtsystem in einem Produktzustand ist,

$$\rho = \rho_A \otimes \rho_B.$$

Diese Annahme ist nicht-trivial, und die bedeutet dass in keinem der Untersysteme Information über das jeweilige andere System vorhanden sein soll, oder, mit anderen Worten, dass die *gegenseitige Information* verschwindet, $I(A, B) = 0$.

Entropie des Gesamtsystems

Um die von-Neumann-Entropie des Gesamtsystems zu berechnen können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen dass sowohl

$$\rho_A = \sum_j P_j^A |j^A\rangle \langle j^A|,$$

wie auch

$$\rho_B = \sum_k P_k^B |k^B\rangle \langle k^B|,$$

diagonal sind. Dann ist die Dichtematrix für das Gesamtsystem

$$\rho = \sum_j \sum_k P_j^A P_k^B |j^A\rangle \langle j^A| |k^B\rangle \langle k^B|.$$

Die von-Neumann Entropie des Gesamtsystems ist dann die Summe

$$S(\rho) = - \sum_j \sum_k P_j^A P_k^B \ln(P_j^A P_k^B) = - \sum_j \sum_k P_j^A P_k^B [\ln(P_j^A) + \ln(P_k^B)] = S(\rho_A) + S(\rho_B),$$

der Entropien der Untersysteme.

Für gegebene Parameter E_A, N_A und V_A sowie E_B, N_B und V_B sind die Entropien $S_A(E_A, N_A, V_A) = S(\rho_A)$ und $S_B(E_B, N_B, V_B) = S(\rho_B)$ maximal wenn es sich bei ρ_A und ρ_B um mikrokanonische Dichtematrizen handelt.

Hamiltonian für Energieaustausch

Wir nehmen an dass sich der Hamiltonian in der Form

$$H = H_A + H_B + H_{AB},$$

schreiben lässt. Dabei stehen H_A und H_B für die beiden Untersysteme, und H_{AB} ist ein Wechselwirkungsterm. Letzterer ist wichtig für den Energieaustausch zwischen beiden Untersystemen. Wir werden allerdings annehmen dass dieser Term im Vergleich zu den beiden anderen klein ist und vernachlässigt werden kann. Damit teilt sich die Energie additiv auf, $E = E_A + E_B$, und wir nehmen an dass dies auch für die Teilchenzahl und das Volumen der Fall ist, $N = N_A + N_B$ und $V = V_A + V_B$.

Maximale Entropie

Wenn es einen Energieaustausch zwischen den Systemen A und B gibt muss die Gesamtentropie

$$S = S_A(E_A, N_A, V_A) + S_B(E_B, N_B, V_B), \quad (5.1)$$

auch bezüglich der Aufteilung der Energie $E = E_A + E_B$ maximal sein. Wegen $E_B = E - E_A$ benötigen wir für das Maximum

$$\frac{\partial}{\partial E_A} S = \frac{\partial}{\partial E_A} S_A(E_A, N_A, V_A) - \frac{\partial}{\partial E_B} S_B(E_B, N_B, V_B) = 0.$$

Daraus folgt: Für zwei Systeme A und B im Energieaustausch müssen im Gleichgewichtszustand die Ableitungen der Entropien nach der Energie übereinstimmen,

$$\frac{\partial}{\partial E_A} S_A(E_A, N_A, V_A) = \frac{\partial}{\partial E_B} S_B(E_B, N_B, V_B).$$

Ganz ähnlich kann man argumentieren wenn es mehrere Untersysteme diesen Typs gibt. Die Ableitungen der Entropie nach der Energie müssen jeweils übereinstimmen.

5.2 Definition der Temperatur

Bei der Größe $\partial S/\partial E$ handelt es sich um das inverse der Temperatur! Dies lässt sich leicht mit den bereits gefunden Ausdrücken für das klassische ideale Gas überprüfen.

Man kann die Temperatur sogar definieren über die Ableitung der Entropie eines mikrokanonischen Zustandes,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E}. \quad (5.2)$$

Aus unseren Überlegungen folgt dass diese Größe in der Tat für verschiedene Untersysteme übereinstimmen muss wenn sich diese im thermischen Gleichgewicht (maximale Entropie) bei möglichem Austausch von Energie befinden.

Nullter Hauptsatz

In der phänomenologischen Diskussion der Thermodynamik formuliert man manchmal den “nullten Hauptsatz der Thermodynamik”:

Stehen zwei Systeme jeweils mit einem dritten im thermodynamischen Gleichgewicht, so stehen sie auch untereinander im Gleichgewicht. Diejenige Zustandsgröße, die bei diesen Systemen übereinstimmt, ist die Temperatur.

Wir haben diesen jetzt aus der informationstheoretischer Sicht aus dem Prinzip der maximalen Entropie, und der Bedingung verschwindender gegenseitiger Information zwischen den beiden Untersystemen, abgeleitet.

Einheiten

Wir arbeiten aktuell in natürlichen Einheiten in denen die Entropie S dimensionslos ist. In diesem Fall hat die Temperatur nach der oben stehenden Definition die gleichen Einheiten wie die Energie, $[T] = [E]$, also etwa Joule. Allgemeiner ist es in der Thermodynamik üblich die Entropie mit dem konstanten Faktor $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ zu multiplizieren. In diesem Fall wird die Temperatur in Kelvin angegeben. In jedem Fall dient k_B zur Umrechnung zwischen den Einheiten.

Absolute Temperatur

In realistischen Systemen wächst die Gleichgewichtsentropie $S(E, N, V)$ mit der Energie an. Dem entsprechend liefert die Definition in Gleichung (5.2) einen nicht-negativen Wert für die Temperatur $T \geq 0$ und diese wird absolut, also nicht etwa nur bis auf eine additive Konstante, festgelegt.

Eine Ausnahme bilden hier Systeme mit nach oben begrenzter Energie, etwa Spinsysteme. Hier kann $\partial S/\partial E$ sowohl positiv wie negativ sein und dem entsprechend können hier formal, wenn man solche Systeme isoliert betrachtet, auch negative Temperaturen vorkommen.

5.3 Mechanisches Gleichgewicht

Wir betrachten jetzt eine Situation in der die beiden Untersysteme A und B auch ihr Volumen ändern können, bei festgehaltenem Gesamtvolumen $V = V_A + V_B$. Man kann sich hier eine bewegliche Wand oder Membrane zwischen den beiden Untersystemen vorstellen. Ähnlich wie zuvor beim Energieaustausch suchen wir nun nach einem Maximum der Gesamtentropie (5.1) bezüglich V_A mit $V_B = V - V_A$,

$$\frac{\partial}{\partial V_A} S = \frac{\partial}{\partial V_A} S_A(E_A, N_A, V_A) - \frac{\partial}{\partial V_B} S_B(E_B, N_B, V_B) = 0.$$

Dies führt zu der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial}{\partial V_A} S_A(E_A, N_A, V_A) = \frac{\partial}{\partial V_B} S_B(E_B, N_B, V_B).$$

Um zu erkennen um welche Größe es sich hierbei handelt brauchen wir noch zwei Zwischenüberlegungen.

Abhängigkeit der Entropie von externen Parametern im Hamiltonan

Wir betrachten eine Situation in welcher der Hamiltonian von einem externen Parameter λ abhängt, $H(\lambda)$. Natürlich hängt auch die Entropie im Gleichgewicht von diesem Parameter ab. Wir haben im mikrokanonischen Ensemble

$$S(E, \lambda) = \ln(\text{Tr}\{\Theta(E - H(\lambda))\}).$$

Daraus ergibt sich durch Ableiten auf beiden Seiten

$$dS(E, \lambda) = e^{-S(E, \lambda)} \text{Tr}\left\{\delta(E - H(\lambda)) \left[dE - \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda\right]\right\}.$$

Hier kann man zwei Dinge beobachten. Erstens gilt

$$\text{Tr}\left\{\delta(E - H) \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda}\right\} = \text{Tr}\{\delta(E - H)\} \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle,$$

und zweitens muss aufgrund der Definition der Temperatur über die Ableitung der Entropie nach der Energie

$$e^{-S(E, \lambda)} \text{Tr}\{\delta(E - H(\lambda))\} = \frac{1}{T},$$

sein. Damit finden wir

$$dS(E, \lambda) = \frac{1}{T} \left[dE - \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda \right].$$

Der Erwartungswert ist hier im mikrokanonischen Zustand bei fester Energie. Dies ist ein wichtiges Resultat und es lässt sich auf viele physikalische Probleme anwenden, etwa die Abhängigkeit der Entropie von einem magnetischen Feld, Rotation, dem Gravitationsfeld usw.

Volumen als externer Parameter

Für ein Quantensystem (etwa eine Flüssigkeit) welches ein extern vorgegebenes Volumen V ausfüllt können wir V auch als einen externen Parameter des Hamiltonian auffassen. Nehmen wir an die Volumen wird begrenzt durch eine Wand in der x - y -Ebene, an der Position $z = z_0$. Es muss im Hamiltonian einen Term für den Effekt der Wand geben, realisiert durch ein Potential $V(z - z_0)$ dass bei $z = z_0$ sehr stark ansteigt. Wir können hier z_0 als einen externen Parameter auffassen über den sich eine Volumenänderung realisieren lässt. Der Erwartungswert

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial z_0} H(z_0) \right\rangle = \left\langle -\frac{\partial}{\partial z} V(z - z_0) \right\rangle$$

entspricht dem Erwartungswert der Kraft in z -Richtung auf die Konstituenten unseres Quantensystems an der Wand. Umgekehrt ist die Kraft pro Einheit Fläche auf die Wand gerade der Druck,

$$p = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \left\langle -\frac{\partial}{\partial z_0} H(z_0) \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial}{\partial V} H \right\rangle.$$

5.4 Differential der Entropie

Wenn wir diese Überlegungen zusammenfassen finden wir

$$\frac{\partial}{\partial V} S(E, N, V) = \frac{p}{T}.$$

Man kann dies auch als eine Definition des Drucks im Rahmen für Gleichgewichtszustände, beschrieben durch die mikrokanonische Verteilung, verstehen

Die Gleichgewichtsbedingung aus der Maximierung der Entropie $S = S_A + S_B$ bezüglich der Größe der Untervolumen ergibt $p_A = p_B$. Dies macht auch mechanisch gesehen Sinn, den wäre der Druck eines Systems größer würde sich dieses Untersystem auf Kosten des anderen ausdehnen indem sich die angenommene beweglich Grenze zwischen beiden Untersystemen verschiebt.

Zusammengefasst haben wir bisher für das Differential der Entropie $S(E, N, V)$ bei fester Teilchenzahl N

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} dE + \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} dV \\ &= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV. \end{aligned}$$

Es stellt sich natürlich die Frage nach der Variation von N , die wir im nächsten Abschnitt gesondert diskutieren werden.

5.5 Stabilität

Wir betrachten noch einmal die Aufteilung in zwei Untersysteme A und B ,

$$S = S_A(E_A, N_A, V_A) + S_B(E_B, N_B, V_B).$$

Wir halten den Teilchenzahlen und die Gesamtenergie $E = E_A + E_B$ sowie das Volumen $V = V_A + V_B$ fest aber diskutieren einen Energieaustausch $E_A \rightarrow E_A + \Delta E$, $E_B \rightarrow E_B - \Delta E$ und eine relative Volumenänderung $V_A \rightarrow V_A + \Delta V$, $V_B \rightarrow V_B - \Delta V$,

$$S(\Delta E, \Delta V) = S_A(E_A + \Delta E, N_A, V_A + \Delta V) + S_B(E_B - \Delta E, N_B, V_B - \Delta V).$$

Wir entwickeln diesen Ausdruck für die Gesamtentropie nun in ΔE und ΔV bis zur quadratischen Ordnung,

$$\begin{aligned}
S(\Delta E, \Delta V) = & S_A(E_A, N_A, V_A) + S_B(E_B, N_B, V_B) \\
& + \left[\frac{\partial S_A(E_A, N_A, V_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial E_B} \right] \Delta E \\
& + \left[\frac{\partial S_A(E_A, N_A, V_A)}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial V_B} \right] \Delta V \\
& + \left[\frac{\partial^2 S_A(E_A, N_A, V_A)}{\partial E_A^2} + \frac{\partial^2 S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial E_B^2} \right] \frac{\Delta E^2}{2} \\
& + \left[\frac{\partial^2 S_A(E_A, N_A, V_A)}{\partial E_A \partial V_A} + \frac{\partial^2 S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial E_B \partial V_B} \right] \Delta E \Delta V \\
& + \left[\frac{\partial^2 S_A(E_A, N_A, V_A)}{\partial V_A^2} + \frac{\partial^2 S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial V_B^2} \right] \frac{\Delta V^2}{2}.
\end{aligned}$$

Im thermischen Gleichgewicht muss S an einem Maximum sein. Zu linearer Ordnung in ΔE und ΔV finden wir nochmal die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{\partial S_A(E_A, N_A, V_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial E_B} = \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = 0,$$

und

$$\frac{\partial S_A(E_A, N_A, V_A)}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B(E_B, N_B, V_B)}{\partial V_B} = \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} = 0.$$

Damit $S(\Delta E, \Delta V)$ bei $\Delta E = \Delta V = 0$ tatsächlich an einem Maximum ist muss zusätzlich noch die Matrix der zweiten Ableitungen, die Hesse-Matrix, negative Eigenwerte haben. Dies gilt unabhängig von der Aufteilung in Untersysteme, das heisst die Matrix

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S(E, N, V)}{\partial E^2} & \frac{\partial^2 S(E, N, V)}{\partial E \partial V} \\ \frac{\partial^2 S(E, N, V)}{\partial E \partial V} & \frac{\partial^2 S(E, N, V)}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

muss am Gleichgewichtszustand negative Eigenwerte haben. Das gleiche Argument funktioniert auch bei festem Volumen $\Delta V = 0$. Daher muss jedenfalls

$$\frac{\partial^2 S(E, N, V)}{\partial E^2} < 0,$$

sein und die zweite Bedingung lässt sich dann mit Hilfe der Determinanten der Hesse-Matrix als

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

ausdrücken. Man sollte diese Ungleichungen als Bedingungen für die Stabilität des Gleichgewichtszustandes auffassen. Wären sie nicht erfüllt könnte Entropie gewonnen werden indem Energie oder Volumen von einem Untersystem in das andere verschoben werden.

5.6 Kanonisches Ensemble

Reduzierte Dichtematrix

Wir betrachten erneut ein System mit zwei Untersystemen A und B und Hamiltonian $H = H_A + H_B$. Für das Gesamtsystem ist die mikrokanonische Dichtematrix

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{mc}} = & e^{-S(E)} [\Theta(E - H_A - H_B) - \Theta(E - \Delta - H_A - H_B)] \\
= & e^{-S(E)} \sum_{j,k} [\Theta(E - E_j^A - E_k^B) - \Theta(E - \Delta - E_j^A - E_k^B)] |j^A\rangle |k^B\rangle \langle k^B| \langle j^A|
\end{aligned}$$

wobei wir in der zweiten Zeile mit Energieeigenzuständen $|j^A\rangle$ für Untersystem A und $|k^B\rangle$ für Untersystem B arbeiten. Der Normierungsfaktor ist durch die Entropie $S(E)$ bestimmt,

$$e^{S(E)} = \text{Tr} \{ \Theta(E - H) - \Theta(E - \Delta - H) \}.$$

Wir wollen nun die reduzierte Dichtematrix ρ_A berechnen indem wir die partielle Spur im Untersystem B bilden,

$$\begin{aligned} \rho_A = \text{Tr}_B \{ \rho_{\text{mc}} \} &= e^{-S(E)} \sum_j \sum_k [\Theta(E - E_j^A - E_k^B) - \Theta(E - \Delta - E_j^A - E_k^B)] |j^A\rangle \langle j^A| \\ &= e^{-S(E)} \sum_j e^{S_B(E - E_j^A)} |j^A\rangle \langle j^A|. \end{aligned}$$

Die Zustandssumme für Untersystem B konnten wir hier durch die zugehörige Entropie S_B ausdrücken.

Entwicklung für kleines Untersystem

Wir nehmen nun an dass das Untersystem A klein im Vergleich zu B ist, in dem Sinne dass $E_j^A \ll E$. In diesem Fall kann man in E_j^A um den Erwartungswert $E_A = \langle H_A \rangle$ entwickeln,

$$S_B(E - E_j^A) = S_B(E - E_A) - \frac{\partial S_B(E)}{\partial E} [E_j^A - E_A] = S_B(E - E_A) - \beta [E_j^A - E_A],$$

mit der inversen Temperatur

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

Höhere Ordnungen können vernachlässigt werden. Für E_j^A können wir den Operator H_A einsetzen,

$$\rho_A = \exp(-S(E) + S_B(E - E_A) + \beta E_A) \exp(-\beta H_A).$$

Der erste Term ist ein Normierungsfaktor, der zweite ein Operator.

Kanonische Dichtematrix

Wir lassen nun den Index A weg und schreiben die Dichtematrix im *kanonischen Ensemble* als

$$\rho = \frac{1}{Z(\beta, N, V)} e^{-\beta H},$$

mit der *kanonischen Zustandssumme*

$$Z(\beta, N, V) = \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \}.$$

Im kanonischen Ensemble ist die Energie nicht fixiert, sondern sie kann fluktuieren. Man kann β als eine Art Lagrange-Multiplikator verstehen mit dem statt einem festen Wert der Erwartungswert der Energie festgelegt wird.

Klassischer Fall

Für ein klassisches System ist die Ableitung ganz ähnlich, und die Phasenraumverteilungsfunktion wird zu

$$Q_c(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z(\beta, N, V)} \exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})),$$

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z(\beta, N, V) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})).$$

5.7 Kanonische Zustandssumme

Kanonische Zustandssumme und Entropie

Es ist nützlich die von-Neumann Entropie der kanonischen Dichtematrix direkt zu berechnen,

$$S = -\text{Tr}\{\rho_c \ln(\rho_c)\} = \text{Tr}\{\rho_c[\beta H + \ln(Z)]\} = \beta \langle H \rangle + \ln(Z).$$

Daraus ergibt sich für die kanonische Zustandssumme

$$Z = e^{S-\beta E} = \text{Tr}\{e^{-\beta H}\}.$$

Man führt auch die *freie Energie* ein als

$$F = E - TS,$$

und hat dann $Z = \exp(-\beta F)$.

Differentiale

Betrachten wir nun auch die Differentiale. Zuvor haben wir bereits $dS = \beta dE + p\beta dV$ gefunden und es ergibt sich damit

$$d \ln(Z) = d(S - \beta E) = \beta dE + p\beta dV - E d\beta - \beta dE = -E d\beta + p\beta dV.$$

Man sollte also $\ln(Z)$ als eine Funktion von β anstatt der Energie E auffassen. Für die freie Energie ergibt sich ähnlich

$$dF = dE - SdT - TdS = dE - SdT - dE - pdV = -SdT - pdV,$$

das heisst wir sollten F als Funktion von T und V verstehen.

Berechnung thermodynamischer Größen aus der kanonischen Zustandssumme

Wir besprechen noch wie man interessante thermodynamische Größen direkt aus der kanonischen Zustandssumme berechnen kann. Wir fangen an mit der Ableitung nach $-\beta$,

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(-\beta)} Z = \frac{1}{Z} \text{Tr}\{H e^{-\beta H}\} = \langle H \rangle = E.$$

Dies ist konsistent mit dem Differential von $\ln(Z)$. Man kann hier weitere Ableitungen nach β nehmen und bekommt höhere Momente,

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^n}{\partial(-\beta)^n} Z = \langle H^n \rangle.$$

Mit anderen Worten, $Z(\beta, N, V)$ erhält sich bezüglich β ganz analog zu einer momentengenerierenden Funktion! Im gleichen Sinne kann man durch Ableitungen von $\ln(Z)$ die Kumulanten generieren, etwa

$$\frac{\partial^2}{\partial(-\beta)^2} \ln(Z) = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \langle H^2 \rangle_c$$

Der Druck lässt sich ebenfalls leicht aus $\ln(Z)$ berechnen,

$$-\frac{\partial}{\partial V} \ln(Z) = p,$$

und die Entropie ist somit

$$S = \ln(Z) + \beta E = \ln(Z) + \beta \frac{\partial}{\partial(-\beta)} \ln(Z).$$

5.8 Wärme und Arbeit

Es lohnt sich das Differential der Entropie bei konstanter Teilchenzahl, $dS = (1/T)dE + (p/T)dV$, nach dE aufzulösen,

$$dE = -pdV + TdS. \quad (5.3)$$

Eine Änderung der Energie eines Gases oder einer Flüssigkeit kann also auf verschiedene Arten realisiert werden. Entweder durch mechanische Arbeit in Form einer Volumenverkleinerung gegen den Druck (Zuführen von Energie), Volumenvergrößerung mit dem Druck (Abführen von Energie) oder durch Zu- oder Abführen von Entropie dS .

Man bezeichnet auch

$$\delta Q = TdS$$

als zugeführte Wärme. Ähnlich ist

$$\delta A = -pdV$$

die am System geleistete mechanische Arbeit. Wenn weder Wärme zu- noch abgeführt wird, also für ein wärmeisoliertes System, und wenn keine Arbeit verrichtet wird, ist die Energie erhalten. Die Energiebilanzgleichung (5.3) ist eine Version des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für feste Teilchenzahl N .

5.9 Zustandsgleichung idealer Gase und barometrische Höhenformel

Kalorische Zustandsgleichung

Gehen wir noch einmal zurück zum idealen einatomigen klassischen Gas. Wir hatten für die Entropie zu führender Ordnung den Ausdruck

$$S(E, N, V) = k_B N \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{e^{5/2}}{(3/2)^{3/2}} \frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} \right).$$

Wir haben noch einen Faktor k_B eingefügt. Durch Ableitung nach der Energie bei fester Teilchenzahl und festem Volumen finden wir

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} = k_B \frac{3N}{2E}.$$

Man bezeichnet

$$E = \frac{3}{2} N k_B T,$$

auch als die *kalorische Zustandsgleichung*.

Thermische Zustandsgleichung

Wir können auch den Druck durch Ableiten der Entropie nach dem Volumen berechnen

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} = k_B \frac{N}{V}.$$

Dies ist die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases die oft in der Form

$$pV = Nk_B T,$$

geschrieben wird. Die kalorische und die thermische Zustandsgleichungen sind in der Herleitung aus dem mikrokanonischen Ensemble direkte Konsequenzen der Gleichung für die Entropie $S(E, N, V)$.

Barometrische Höhenformel

Wir betrachten jetzt noch die klassische kanonische Beschreibung für ein Untersystem welches aus einem einzigen Teilchen besteht. Die Phasenraumverteilungsfunktion ist

$$Q(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z(\beta, V)} \exp\left(-\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right]\right),$$

mit der Normierung

$$Z(\beta, V) = \int \frac{d^3x d^3p}{h^3} \exp\left(-\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right]\right) = (2\pi mT)^{3/2} \int \frac{d^3x}{h^3} \exp(-\beta V(\mathbf{x})).$$

Die Integration über den Ort führt auf die schon zuvor abgeleitete Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$w(\mathbf{p}) = \int \frac{d^3x}{h^3} Q(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k_B T}\right).$$

Alternativ kann man aber auch über die Impulse integrieren und bekommt die Verteilungsfunktion im Ortsraum

$$w(\mathbf{x}) = w_0 \exp\left(-\frac{V(\mathbf{x})}{k_B T}\right).$$

Diese Wahrscheinlichkeitsdichte ist für alle Teilchen gleich, die Teilchenzahldichte $n(\mathbf{x})$ muss also proportional zu $w(\mathbf{x})$ sein. Setzen wir nun noch die Zustandsgleichung idealer Gase in der Form $p = nk_B T$ ein so ergibt sich

$$p(\mathbf{x}) = p(0) \exp\left(-\frac{V(\mathbf{x}) - V(0)}{k_B T}\right).$$

Angewandt auf das Gravitationspotential $V(\mathbf{x}) = mgz$ ist das die *barometrische Höhenformel*.

5.10 Dritter Hauptsatz oder Nernst Theorem

Wir können jetzt auch den dritten Hauptsatz der Thermodynamik, auch bekannt als Nernst Theorem (nach Walther Hermann Nernst (1864 – 1941)), formulieren. In der Formulierung von Max Planck besagt dieser dass die Entropie im Limes verschwindender Temperatur unabhängig von den thermodynamischen Parametern, also konstant wird,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 = \ln(g),$$

wobei g die Entartung des Grundzustandes des Systems ist. Oft ist der Grundzustand nicht entartet, also $g = 1$, und die Entropie geht also gegen Null.

Zum Beweis betrachten wir die kanonische Zustandssumme

$$Z = e^{S-\beta\langle H \rangle} = \text{Tr}\{e^{-\beta H}\} = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

Im letzten Schritt haben wir diskrete Energieniveaus angenommen, und der Index n summiert über Energieeigenzustände. Für $\beta \rightarrow \infty$ sind alle Beiträge mit Energie größer als die Grundzustandsenergie E_0 exponentiell unterdrückt und wir finden

$$e^{S-\beta\langle H \rangle} = g e^{-\beta E_0}.$$

Dies impliziert in der informationstheoretischen Konvention $S \rightarrow \ln(g)$ bzw. in thermodynamischen Einheiten für die Entropie $S \rightarrow S_0 = k_B \ln(g)$.

5.11 Klassischer Gleichverteilungssatz und Virialsatz

Wir diskutieren jetzt noch zwei Aussagen für klassische Systeme die nach der kanonischen Verteilung besetzt sind, also mit der Phasenraumverteilung

$$Q_c(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} H(\mathbf{q}, \mathbf{p})\right).$$

Integralrelationen im klassischen kanonischen Ensemble

Wir starten mit einem Phasenraumintegral

$$\begin{aligned} 0 &= \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N} N!} \frac{\partial}{\partial p_j} [A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) Q_c(\mathbf{q}, \mathbf{p})] = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N} N!} \left[\frac{\partial A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} - \frac{A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T} \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} \right] Q_c(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \\ &= \left\langle \frac{\partial A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} - \frac{A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_B T} \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} \right\rangle \end{aligned}$$

Das erste Integral verschwindet wenn $A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) Q_c(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ für $|p_j| \rightarrow \infty$ hinreichend schnell abfällt. Typischerweise ist dies der Fall da $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ mit dem Impuls ansteigt. Es gilt dann also

$$\left\langle A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} \right\rangle = k_B T \left\langle \frac{\partial A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} \right\rangle,$$

und, unter ähnlichen Annahmen,

$$\left\langle A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_j} \right\rangle = k_B T \left\langle \frac{\partial A(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_j} \right\rangle.$$

Daraus folgt beispielsweise (keine Summe über j impliziert)

$$\left\langle p_j \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial p_j} \right\rangle = k_B T,$$

und, falls $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ schnell genug mit q_j anwächst,

$$\left\langle q_j \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial q_j} \right\rangle = k_B T.$$

Gleichverteilung der potentiellen Energie

Für einen Hamiltonian von der Form

$$H = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + V(\mathbf{q}),$$

ist also im thermischen Gleichgewicht jeder Freiheitsgrad mit der gleichen mittleren kinetischen Energie besetzt,

$$\left\langle \frac{p_j^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Für ein Teilchen im drei-dimensionalen Raum ist also $\langle \mathbf{p}^2 / (2m) \rangle = 3k_B T / 2$. Ganz ähnlich verhält es sich mit der potentiellen Energie, beispielsweise wenn das Potential als harmonisch angenommen werden kann.

Der Gleichverteilungssatz gilt nur in der klassischen Physik. Für das elektromagnetische Feld würde er zur sogenannten Ultraviolett-Katastrophe führen. Jede Feldmode müsste im thermischen Gleichgewichtszustand die gleiche mittlere Energie haben, was erstens insgesamt eine unendliche Energie wäre und zweitens experimentell nicht beobachtet wird. Dieses Problem wurde durch Max Planck durch die Einführung seines Wirkungsquantums gelöst.

Ideales Gas

Für das ideale Gas in einem Volumen V haben wir

$$H = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + V_{\text{Wand}}(\mathbf{x}_n) \right\},$$

wobei $V_{\text{Wand}}(\mathbf{x}_n)$ ein Potential ist dass an den Begrenzungswänden steil ansteigt. Die kalorische Zustandsgleichung, $E = (3N/2)k_B T$, folgt direkt als ein Spezialfall des Gleichverteilungssatzes. Man findet aber auch

$$\sum_n \langle \mathbf{x}_n \cdot \nabla V_{\text{Wand}}(\mathbf{x}_n) \rangle = \int_V d^3x \mathbf{x} \cdot \mathbf{K}(x) = p \int_{\partial V} \mathbf{x} \cdot d\mathbf{A} = p \int_V d^3x \nabla \cdot \mathbf{x} = 3pV.$$

Hierbei ist $\mathbf{K}(x)$ die Kraftdichte die auf die Wände ausgeübt wird. Diese ist an der Oberfläche orthogonal zur Wand nach außen gerichtet, wobei der Betrag dem Druck p entspricht. Im vorletzten Schritt haben wir den Gauss'schen Satz genutzt um das Oberflächenintegral in ein Volumenintegral umzuwandeln. Nach dem Gleichverteilungssatz finden wir damit auch die thermische Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$.

Virialsatz

Wir addieren jetzt noch ein Zwei-Teilchen Wechselwirkungspotential,

$$H = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + V_{\text{Wand}}(\mathbf{x}_n) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N V(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m),$$

und finden

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{l=1}^N \mathbf{x}_l \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_l} \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N V(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \right\rangle &= \left\langle \frac{1}{2} \sum_{l,n,m=1}^N [\delta_{ln} - \delta_{lm}] \mathbf{x}_l \cdot \nabla V(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N [\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m] \cdot \nabla V(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \right\rangle. \end{aligned}$$

Zusammen mit den bereits berechneten Termen finden wir damit das Virialtheorem

$$pV + \left\langle \frac{1}{6} \sum_{n,m=1}^N [\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m] \cdot \nabla V(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \right\rangle = Nk_B T.$$

Das besondere an dieser Gleichung ist dass sie auch für wechselwirkende Gase gültig ist.

5.12 Druck und Enthalpie

Enthalpie

Anstatt das Volumen konstant zu halten kann man einen Behälter auch mit einem Stempel verschließen auf dem ein Gewicht liegt. In diesem Fall wird der Druck konstant bei $p = F/A$ gehalten, wobei $F = mgz$ die Gewichtskraft, und A die Fläche ist. Man definiert die *Enthalpie* als

$$\mathcal{H} = E + pV,$$

und sie entspricht der Summe aus innerer Energie des thermodynamischen Systems und der Potentiellen Energie des Stempels. (Obwohl sich die Buchstaben ähnlich sind sollte man die Enthalpie \mathcal{H} keinesfalls mit dem Hamiltonian verwechseln, den wir im Folgenden als \hat{H} bezeichnen.)

Enthalpie, Teilchenzahl, Druck - Ensemble

Man kann eine Variante des mikrokanonischen Ensembles definieren um die Situation bei konstantem Druck zu beschreiben. An die Stelle der Energie E tritt nun die konstante Enthalpie \mathcal{H} . Außerdem werden die Teilchenzahl N und der Druck p festgehalten, während das Volumen V nun fluktuieren kann.

Die Dichtematrix ist von der Form

$$\rho = e^{-S(\mathcal{H}, N, p)} \Theta(\mathcal{H} - (\hat{H} + p\hat{V})),$$

mit der Zustandssumme

$$e^{S(\mathcal{H}, N, p)} = \text{Tr} \left\{ \Theta(\mathcal{H} - (\hat{H} + p\hat{V})) \right\}.$$

Das Differential der Entropie erhalten wir für feste Teilchenzahl N als

$$dS = \frac{1}{T} d(E + pV) - \frac{V}{T} dp = \frac{1}{T} d\mathcal{H} - \frac{V}{T} dp.$$

Dieses Ensemble kann nach den drei festgehaltenen Größen als *Enthalpie, Teilchenzahl, Druck - Ensemble* bezeichnet werden.

Temperatur, Teilchenzahl, Druck - Ensemble

Es gibt auch eine Variante des kanonischen Ensembles in der konstantes Volumen durch konstanten Druck ersetzt wird. Hier ist die Dichtematrix

$$\rho = \exp\left(\frac{G}{T}\right) \exp\left(-\frac{1}{T}(\hat{H} + p\hat{V})\right),$$

mit der *freien Enthalpie*

$$G = E - TS + pV = \mathcal{H} - TS,$$

und der Zustandssumme

$$\exp\left(-\frac{G}{T}\right) = \text{Tr} \left\{ \exp\left(-\frac{1}{T}(\hat{H} + p\hat{V})\right) \right\}.$$

Das Differential der freien Enthalpie ergibt sich aus dem Differential der Entropie bei fester Teilchenzahl N als

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Die freie Enthalpie $G(T, N, p)$ ist also eine Funktion der Temperatur T , der Teilchenzahl N und des Drucks p . Man kann dieses Ensemble auch als *Temperatur, Teilchenzahl, Druck - Ensemble* bezeichnen.

Für viele chemische Reaktionen ist dieses Ensemble das Richtige. Ein einfaches Beispiel ist das Schmelzen eines Eiswürfels im Wasserglas – hier sind in der Tat Temperatur, Teilchenzahl und Druck nahezu konstant, während sich die Energie und das Volumen bei der Reaktion ändern.

6 Teilchenzahlaustausch

6.1 Gleichgewicht und chemisches Potential

Gleichgewicht mit Teilchenaustausch

Wir erweitern jetzt unsere Überlegungen und erlauben auch Teilchenzahlaustausch zwischen Untersystemen. Anstelle einer trennenden Wand oder Membrane die nur Energieaustausch und relative Volumenänderungen zulässt sind die Untersysteme jetzt so offen dass sich Teilchen vom einen in das andere System bewegen können. Wir starten wieder von einem Gesamtsystem im mikrokanonischen Ensemble, mit zwei Untersystemen A und B , so dass die erhaltene Energie $E = E_A + E_B$ ist, die erhaltene Teilchenzahl $N = N_A + N_B$ und das Volumen $V = V_A + V_B$ ist. Die Gesamtentropie

$$S = S_A(E_A, N_A, V_A) + S_B(E_B, N_B, V_B)$$

muss nun auch bezüglich der Aufteilung von N in N_A und N_B maximiert werden. Streng genommen können nur diskrete Teilchenzahlen auftreten, aber wir nehmen an dass diese Zahlen so groß sind dass es keinen wesentlichen Unterschied zwischen diskreten oder natürlichen Zahlen $N_A, N_B \in \mathbb{N}$ und kontinuierlichen, reellen Zahlen $N_A, N_B \in \mathbb{R}$ gibt.

Wegen $N_B = N - N_A$ führt die Ableitung nach N_A auf

$$\frac{\partial}{\partial N_A} S = \frac{\partial}{\partial N_A} S_A(E_A, N_A, V_A) - \frac{\partial}{\partial N_B} S_B(E_B, N_B, V_B) = 0,$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial N_A} S_A(E_A, N_A, V_A) = \frac{\partial}{\partial N_B} S_B(E_B, N_B, V_B).$$

Zusammenfassend, wenn die Energie, die Teilchenzahl und das Volumen zwischen den Untersystemen aufgeteilt werden können müssen jeweils immer die Ableitungen der Entropie nach Energie, Teilchenzahl und Volumen im Gleichgewicht zwischen verschiedenen Untersystemen übereinstimmen.

Definition des chemisches Potentials

Man definiert nun ganz allgemein

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

wobei μ das *chemische Potential* ist. Damit haben wir die zusätzliche Gleichgewichtsbedingung $\alpha_A = \alpha_B$ oder, da ja auch $T_A = T_B$ sein muss,

$$\mu_A = \mu_B.$$

Für das Differential der Entropie $S(E, N, V)$ haben wir also

$$dS = \beta dE - \alpha dN + \beta p dV$$

oder

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

Man kann daraus auch eine weitere Interpretation des chemischen Potentials ableiten: für konstante Entropie, $dS = 0$ und konstantes Volumen $dV = 0$ gilt

$$dE = \mu dN.$$

Wenn sich die Teilchenzahl um $\Delta N = 1$ ändert ist damit eine Energieänderung $\Delta E = \mu$ verbunden. Mit anderen Worten, das chemische Potential entspricht der Energieänderung beim Hinzufügen eines Teilchens zu einem System im thermischen Gleichgewicht.

Mehrere erhaltene Ladungszahlen

Wir können jetzt auch eine Situation betrachten in der neben der Energie E noch eine Reihe von Ladungen Q_l mit $l = 1, \dots, L$ erhalten sind. Dabei könnte eine Komponente Q_l die elektrische Ladung sein, die ja positiv oder negative Werte annehmen kann aber insgesamt erhalten ist, aber es gibt in der Physik noch eine Reihe ähnlicher Ladungszahlen, etwa die Baryonenzahl, Leptonenzahl, Strangeness, usw. Man kann aber auch Teilchenzahlen als Ladungen auffassen, zum Beispiel ist in der Atomphysik für nicht-radioaktive Elemente die Anzahl der Elektronen und die Anzahl der Atomkerne eines Elements jeweils erhalten, und man kann sich passende Ladungszahlen definieren.

Eine entsprechende Verallgemeinerung des mikrokanonischen Ensembles ordnet festen Werten der Energie E , der Ladungen Q_l und des Volumens V eine Entropie zu,

$$S(E, Q_1, \dots, Q_L, V).$$

Das Differential verallgemeinert sich zu

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu_1}{T}dQ_1 - \dots - \frac{\mu_L}{T}dQ_L + \frac{p}{T}dV.$$

Zu jeder erhaltenen Ladungszahl Q_l gibt es also ein zugehöriges chemisches Potential μ_l . In einem Gleichgewichtszustand mit Ladungsaustausch müssen diese chemischen Potentiale zwischen verschiedenen Phasen übereinstimmen, also etwa das zur elektrischen Ladung konjugierte chemische Potential und das zur Zahl der Atomkerne konjugierte chemische Potential.

Erster Hauptsatz

Das Differential aufgelöst nach dE ergibt eine Form des ersten Hauptsatzes,

$$dE = TdS - pdV + \mu_1dQ_1 + \dots + \mu_LdQ_L.$$

Die innere Energie eines Gleichgewichtssystems kann also durch Zu- oder Abfuhr von Wärme, mechanische Arbeit, oder durch Hinzufügen oder Wegnehmen einer erhaltenen Ladung geändert werden.

Wir werden im folgenden meist mit einer einzigen Ladungszahl $Q = N$ und dem zugehörigen chemischen Potential μ arbeiten. Die Erweiterung auf mehrere Ladungszahlen ist aber einfach möglich.

6.2 Hilbertraum mit variabler Teilchenzahl

Wenn die Teilchenzahl fluktuiert müssen in einem Hilbertraum arbeiten in dem die Teilchenzahl nicht notwendigerweise fest ist. Ein Beispiel ist der Fockraum

$$F = H_0 \oplus H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \oplus \dots,$$

mit den N -Teilchen Hilberträumen H_N . Der Vakuumzustand $|0\rangle$ ist hier in H_0 , und ein allgemeiner Zustand kann aus Superpositionen verschiedener Teilchenzahl bestehen. Beispielsweise ist ein isoliertes radioaktives Atom zu einem festen Zeitpunkt in einer Superposition aus dem Ursprungszustand und dem bereits in die Zerfallsprodukte zerfallenen Zustand.

In diesem Hilbertraum werden die Teilchenzahlen zu selbstadjungierten Operatoren \hat{N} . Eine Dichtematrix kann jetzt natürlich auch Einträge in Sektoren mit verschiedener Teilchenzahl haben und es können die Wahrscheinlichkeit für verschiedene Teilchenzahlen aus der Dichtematrix extrahiert werden.

6.3 Großkanonische Dichtematrix

Mikrokanonische Dichtematrix für zusammengesetztes System

Ganz ähnlich wie beim Übergang vom mikrokanonischen Ensemble zum kanonischen Ensemble ergibt sich für ein offenes System eine neue Form von Wahrscheinlichkeitsverteilung oder Dichtematrix. Wir können etwa wieder mit der mikrokanonischen Dichtematrix für das Gesamtsystem im Energieintervall $E - \Delta < H_A + H_B < E$ bei der Teilchenzahl $N = N_A + N_B$ starten,

$$\rho_{\text{mc}} = e^{-S(E,N)} [\Theta(E - H_A - H_B) - \Theta(E - \Delta - H_A - H_B)] \delta_{N, \hat{N}_A + \hat{N}_B},$$

mit der Zustandssumme

$$e^{S(E,N)} = \text{Tr} \left\{ [\Theta(E - H_A - H_B) - \Theta(E - \Delta - H_A - H_B)] \delta_{N, \hat{N}_A + \hat{N}_B} \right\}.$$

Für die beiden Untersysteme A und B können wir Eigenzustände $|j^A\rangle$ und $|k^B\rangle$ zur Energie und Teilchenzahl finden,

$$\begin{aligned} H_A |j^A\rangle &= E_j^A |j^A\rangle, & \hat{N}_A |j^A\rangle &= N_j^A |j^A\rangle, \\ H_B |k^B\rangle &= E_k^B |k^B\rangle, & \hat{N}_B |k^B\rangle &= N_k^B |k^B\rangle. \end{aligned}$$

In dieser Basis ist die Dichtematrix für das Gesamtsystem

$$\rho_{\text{mc}} = e^{-S(E,N)} \sum_j \sum_k [\Theta(E - E_j^A - E_k^B) - \Theta(E - \Delta - E_j^A - E_k^B)] \delta_{N, N_j^A + N_k^B} |j^A\rangle |k^B\rangle \langle k^B| \langle j^A|.$$

Reduzierte Dichtematrix

Wir bilden jetzt wieder die reduzierte Dichtematrix für das Untersystem A indem wir die partielle Spur über die Freiheitsgrade für Untersystem B ziehen,

$$\begin{aligned} \rho_A &= \text{Tr}_B \{ \rho_{\text{mc}} \} = e^{-S(E,N)} \sum_j \sum_k [\Theta(E - E_j^A - E_k^B) - \Theta(E - \Delta - E_j^A - E_k^B)] \delta_{N, N_j^A + N_k^B} |j^A\rangle \langle j^A| \\ &= e^{-S(E,N)} \sum_j e^{S_B(E - E_j^A, N - N_j^A)} |j^A\rangle \langle j^A|. \end{aligned}$$

Für kleine Untersysteme können wir in E_j^A und N_j^A um die Erwartungswerte $E_A = \langle H_A \rangle$ und $N_A = \langle \hat{N}_A \rangle$ entwickeln,

$$S_B(E - E_j^A, N - N_j^A) \approx S_B(E - E_A, N - N_A) + \frac{1}{T} [E_j^A - E_A] - \frac{\mu}{T} [N_j^A - N_A] + \dots,$$

wobei höhere Ordnungen vernachlässigt werden können. Es ergibt sich die reduzierte Dichtematrix

$$\rho_A = \exp(-S(E, N) + S_B(E - E_A) - \beta E_A + \alpha N_A) \exp(-\beta H_A + \alpha \hat{N}_A).$$

Der erste Term ist ein reiner Normierungsfaktor, nur der zweite Term besteht aus Operatoren.

Großkanonische Dichtematrix

Eingesetzt ergibt sich die großkanonische Dichtematrix für das kleine Untersystem (wir lassen den Index A weg),

$$\rho_{\text{gc}} = \frac{1}{Z_{\text{gc}}(\beta, \alpha, V)} \exp(-\beta H + \alpha \hat{N}).$$

Die von-Neumann Entropie berechnet sich hier direkt als

6.4 Großkanonische Zustandssumme

Die großkanonische Zustandssumme ist definiert als der Normierungsfaktor

$$Z_{\text{gc}}(\beta, \alpha, V) = \text{Tr} \left\{ \exp \left(-\beta H + \alpha \hat{N} \right) \right\}.$$

Die Spur geht hier über einen Hilbertraum mit variabler Teilchenzahl. Aus der direkten Berechnung der von-Neumann Entropie,

$$S(\rho_{\text{gc}}) = -\text{Tr} \{ \rho_{\text{gc}} \ln(\rho_{\text{gc}}) \} = \ln(Z_{\text{gc}}) + \beta \langle H \rangle - \alpha \langle \hat{N} \rangle = \ln(Z_{\text{gc}}) + \beta E - \alpha N,$$

findet man

$$\ln(Z_{\text{gc}}) = S - \beta E + \alpha N.$$

Für das Differential finden wir

$$\ln(Z_{\text{gc}}) = dS - \beta dE - E d\beta + \alpha dN + N d\alpha = -E d\beta + N d\alpha + \beta p dV.$$

Es folgt auch direkt aus der Definition dass sich Momente und Kumulanten der Energie und Teilchenzahl direkt aus Z_{gc} bzw. $\ln(Z_{\text{gc}})$ als Ableitungen nach $-\beta$ und α berechnen lassen, zum Beispiel

$$\langle H^n N^m \rangle = \frac{1}{Z(\beta, \alpha, V)} \frac{\partial^n}{\partial(-\beta)^n} \frac{\partial^m}{\partial(-\beta)^m} Z(\beta, \alpha, V).$$

Großkanonisches Potential

Man definiert sich auch das großkanonische Potential Φ über

$$Z_{\text{gc}} = \exp(-\beta\Phi).$$

Wir finden dann die Relation

$$\Phi = E - TS - \mu N,$$

und das Differential

$$d\Phi = dE - T dS - S dT - \mu dN - N d\mu = -S dT - N d\mu - p dV.$$

Man sollte also Φ als eine Funktion von T , μ und V auffassen, mit

$$\frac{\partial\Phi(T, \mu, V)}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial\Phi(T, \mu, V)}{\partial\mu} = -N, \quad \frac{\partial\Phi(T, \mu, V)}{\partial V} = -p.$$

Manchmal wird $\Phi(T, \mu, V)$ auch nach Lew Davidowitsch Landau (1908 – 1968) als Landaupotential bezeichnet.

6.5 Herleitung über Lagrange-Multiplikatoren

Wir erwähnen noch eine alternative Herleitung der großkanonischen Dichtematrix direkt aus der Maximierung der von-Neumann Entropie bei festgehaltenen Erwartungswerten der Energie und Teilchenzahl. Dazu suchen wir das Maximum von

$$\mathcal{L} = -\text{Tr} \{ \rho \ln \rho \} + \lambda [\text{Tr} \{ \rho \} - 1] - \beta [\text{Tr} \{ \rho H \} - E] + \alpha [\text{Tr} \{ \rho \hat{N} \} - N].$$

Wir haben hier drei Lagrange-Multiplikatoren eingeführt: λ um zu garantieren dass ρ am Maximum normiert ist, β als Lagrange-Multiplikator für den Energieerwartungswert, und α für die Teilchenzahl. Variation $d\mathcal{L} = 0$ der Matrixeinträge der Dichtematrix führt zu

$$\ln \rho = -\beta H + \alpha \hat{N} + \lambda - 1,$$

oder

$$\rho = \exp(-\beta H + \alpha \hat{N} + \lambda - 1).$$

Da λ nur eine Zahl ist die über die Normierungsbedingung festgelegt wird ist dies ist gerade wieder die großkanonische Dichtematrix!

6.6 Großkanonisches Ensemble in der klassischen Theorie

Verallgemeinerter Phasenraum

Im klassischen Fall ist die Herleitung ganz ähnlich. Auch hier arbeiten wir jetzt mit einer verallgemeinerten Form des Phasenraums in dem die Teilchenzahl selbst auch fluktuieren kann. Der verallgemeinerte Zustandsraum P besteht aus der Summe der Phasenräume für feste Teilchenzahl, also

$$P = P_0 + P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Hierbei ist P_N der $6N$ -dimensionale Phasenraum (je eine kombinierte Ortsvariable \mathbf{q} mit $3N$ Komponenten und eine kombinierte Impulsvariable \mathbf{p} mit $3N$ Komponenten in $d = 3$ Dimensionen) für N Teilchen.

Mit anderen Worten, ein Zustand wird nun spezifiziert durch eine ganze Reihe von Phasenraumverteilungen $Q_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ die etwa ansteigend angeordnet werden können $Q_{\text{gc}} = (Q_0, Q_1, Q_2, \dots)$. Die Normierung ist dabei so dass

$$P_N = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} Q_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$$

die Wahrscheinlichkeit ist dass N Teilchen vorliegen. Dabei ist für $N = 0$ einfach $P_0 = Q_0$.

Zudem gilt noch die Gesamt-Normierung

$$\sum_{N=0}^{\infty} P_N = 1.$$

Wenn wir nur an der Anzahl der Teilchen und nicht den Details der Phasenraumverteilung interessiert sind genügen die Wahrscheinlichkeiten P_N , zum Beispiel ist $\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} P_N N$ der Erwartungswert der Teilchenzahl.

Großkanonische Verteilung und Zustandssumme

Die Herleitung des Großkanonischen Ensembles funktioniert im klassischen Fall ganz ähnlich wie in der klassischen Theorie. Es ergibt sich

$$Q_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z_{\text{gc}}(\beta, \alpha, V)} \exp(-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \alpha N),$$

wobei $H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ den Hamiltonian für N Teilchen angibt. Die großkanonische Zustandssumme ist

$$Z_{\text{gc}}(\beta, \alpha, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \alpha N).$$

Ganz ähnlich wie in der Quantenmechanik kann man daraus die thermodynamischen Größen berechnen.

6.7 Ideales Gas

Kanonische Zustandssumme

Wir diskutieren als ein Beispiel noch einmal das ideale Gas mit dem N -Teilchen Hamiltonian

$$H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}.$$

Für feste Teilchenzahl N ist die (kanonische) Zustandssumme ein höher-dimensionales Gauss-Integral,

$$Z_c(\beta, N, V) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N} N!} \exp\left(-\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2mk_B T}\right) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \right]^N.$$

Man bezeichnet auch

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

als thermische Wellenlänge, den ein Teilchen mit Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$ hat eine kinetische Energie der Größenordnung $k_B T$. Damit kann man die kanonische Zustandssumme auch umschreiben als

$$Z_c(\beta, N, V) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N.$$

Großkanonische Zustandssumme

Die großkanonische Zustandssumme ergibt sich als

$$\begin{aligned} Z_{gc}(\beta, \alpha, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_c(\beta, N, V) \exp(\alpha N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\frac{V e^\alpha}{\lambda^3} \right]^N = \exp\left(\frac{V e^\alpha}{\lambda^3}\right) \\ &= \exp\left(\frac{V e^\alpha (2\pi m)^{3/2}}{h^3 \beta^{3/2}}\right). \end{aligned}$$

Der Faktor $z = \exp(\alpha) = \exp(\mu/T)$ wird auch als Fugazität bezeichnet.

Wir können nun leicht das Landaupotential berechnen (in Einheiten mit $k_B = 1$),

$$\Phi(T, \mu, V) = -\ln(Z_{gc})/\beta = -\frac{V \exp(\mu/T) (2\pi m)^{3/2} T^{5/2}}{h^3}.$$

Thermodynamische Größen

Daraus ergibt sich nach den Rechenregeln des großkanonischen Ensembles zum Beispiel die Teilchenzahl

$$N = -\frac{\partial \Phi(T, \mu, V)}{\partial \mu} = -\frac{\Phi(T, \mu, V)}{T} = \frac{V \exp(\mu/T) (2\pi m)^{3/2} T^{3/2}}{h^3} = \frac{V \exp(\mu/T)}{\lambda^3},$$

der Druck

$$p = -\frac{\partial \Phi(T, \mu, V)}{\partial V} = \frac{\exp(\mu/T) (2\pi m)^{3/2} T^{5/2}}{h^3} = -\frac{\Phi(T, \mu, V)}{V}.$$

oder die Entropie

$$S = -\frac{\partial \Phi(T, \mu, V)}{\partial T} = \left[\frac{\mu}{T} - \frac{5}{2} \right] \frac{\Phi(T, \mu, V)}{T} = \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right] \frac{pV}{T}.$$

Die Energie lässt sich im großkanonischen Ensemble über

$$E = \Phi + TS + \mu N,$$

berechnen, und für das ideale Gas führt dies zu

$$E = \left[1 + \frac{\mu}{T} - \frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right] \Phi(T, \mu, N) = -\frac{3}{2} \Phi(T, \mu, V).$$

Man kann leicht nachrechnen dass, in allgemeinen Einheiten, die kalorische Zustandsgleichung $E = (3/2)Nk_B T$ und die thermische Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ des idealen Gases erfüllt sind.

7 Thermodynamische Potentiale

7.1 Legendre-Transformationen mit einer Variablen

Es ist nützlich sich noch einmal an die wesentlichen Eigenschaften der nach Adrien-Marie Legendre (1752 – 1833) benannten Transformation zu erinnern. Wir starten von einer streng konvexen Funktion $f(x)$, also einer Funktion mit der Eigenschaft

$$f(\theta x + (1 - \theta)y) < \theta f(x) + (1 - \theta)f(y),$$

für alle $0 < \theta < 1$. Dann ist die Legendre Transformation definiert als

$$g(u) = \sup_x (ux - f(x)),$$

wobei sup für das Supremum steht. Wegen der strengen Konvexität nimmt $ux - f(x)$ für gegebenes u an einer eindeutigen Stelle $x(u)$ sein globales Maximum an. Es gilt dann

$$g(u) = ux(u) - f(x(u)).$$

Falls eine Funktion $f(x)$ konkav anstatt konvex ist so ist $-f(x)$ wieder konvex und die Legendre-Transformation ist dementsprechend bis auf einige Vorzeichen an passender Stelle ganz ähnlich zu definieren.

Wir nehmen auch an dass $f(x)$ differenzierbar ist. Dann ist das Maximum $x(u)$ bestimmt durch

$$0 = \frac{d}{dx} (ux - f(x)) = u - f'(x),$$

also ist $x = x(u)$ die inverse Funktion zu $u = f'(x)$.

Ableitungen und inverse Legendre-Transformation

Wir berechnen auch die erste Ableitung von $g(u)$,

$$g'(u) = \frac{d}{du} [ux(u) - f(x(u))] = x(u) + ux'(u) - f'(x(u))x'(u) = x(u),$$

und die zweite Ableitung

$$g''(u) = \frac{dx(u)}{du} = \frac{1}{f''(x)}.$$

Strikt konvexe, zweimal differenzierbare Funktionen $f(x)$ können auch über $0 < f''(x) < \infty$ charakterisiert werden. Es gilt dann auch $0 < g''(u) < \infty$, also ist $g(u)$ ebenfalls konvex.

Betrachten wir noch die Legendre-Transformation von $g(u)$,

$$h(x) = \sup_u (xu - g(u)),$$

so finden wir hier als Bedingung für das Supremum

$$0 = \frac{d}{du} (xu - g(u)) = x - g'(u),$$

also ist $u(x)$ die inverse Funktion zur oben definierten Funktion $x(u)$ und somit ergibt sich $h(x) = f(x)$. Für streng konvexe Funktionen ist also die Legendre-Transformation der Legendre-Transformation wieder die ursprüngliche Funktion.

Legendre-Fenchel Transformation

Man kann die Legendre-Transformation auch zu nicht konvexen und nicht differenzierbaren Funktionen $f(x)$ erweitern. In diesem Fall ist $g(u)$ die Legendre-Fenchel-Transformation und die doppelte Transformation $h(x)$ unterscheidet sich im allgemeinen von $f(x)$. Genauer gesagt ist $h(x)$ die konvexe Hülle von $f(x)$.

Mehrere Variable

Es gibt eine Erweiterung der Legendre-Fenchel-Transformation für reelle Funktionen $f(\mathbf{x})$ auf allgemeineren Vektorräumen $\mathbf{x} \in V$. Ist $\mathbf{u} \in V^*$ ein Element des Dualraums zu V , also eine lineare Abbildung $V \rightarrow \mathbb{R}$, so dass $\mathbf{u} \cdot \mathbf{x} \in \mathbb{R}$, so können wir die Legendre-Fenchel-Transformation als

$$g(\mathbf{u}) = \sup_{\mathbf{x}} (\mathbf{u} \cdot \mathbf{x} - f(\mathbf{x})),$$

definieren. Die Eigenschaften sind ganz ähnlich wie im Fall einer Variablen. Für streng konvexe Funktionen $f(\mathbf{x})$ gilt wieder $h(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x})$.

7.2 Thermodynamische Potentiale als Legendre-Transformationen

Verschiedene thermodynamischen Potentiale sind über Legendre-Transformationen miteinander verknüpft. Dies kann auf verschiedene Weise betrachtet werden. Wir starten zunächst mit der Entropie $S(E, N, V)$ als Funktion der Energie E , Teilchenzahl N und Volumen V , mit dem Differential

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

Extensive und intensive Variablen

Die Variablen E , N und V und auch die Entropie S sind extensive Größen, während Temperatur T , chemisches Potential μ und der Druck p intensive Variablen sind. Extensive Variablen sind proportional zur Größe des Systems, während intensive Variablen sich etwa bei einer Verdoppelung der Systemgröße nicht ändern.

Mit anderen Worten, wenn wir die Systemgröße um einen Faktor λ ändern, ändern sich die extensive Variablen um diesen Faktor,

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

während die intensiven Variablen T , μ und p unverändert bleiben.

Gibbs-Duhem-Relation

Die Ableitung obiger Gleichung nach λ an der Stelle $\lambda = 1$ ergibt

$$\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} E + \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} N + \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} V = \frac{1}{T} E - \frac{\mu}{T} N + \frac{p}{T} V = S,$$

oder

$$E + pV = TS + \mu N.$$

Diese Gleichung ist als Gibbs-Duhem-Relation bekannt.

Massieu Potentiale

Von François Massieu (1845 – 1916) wurden zwei Potentiale definiert, als Legendre-Transformationen der Entropie S bezüglich der Variablen E und N . Die erste Massieu-Funktion ist

$$\Psi(\beta, N, V) = S(E, N, V) - \beta E, \quad (7.1)$$

Damit gilt

$$d\Psi = dS - Ed\beta - \beta dE = -Ed\beta - \alpha dN + \frac{p}{T}dV.$$

Bei konstanter Temperatur T , Teilchenzahl N und Volumen V ist das Massieu-Potential Ψ stationär, ähnlich wie dies für die Entropie S bei konstanter Energie E , Teilchenzahl N und Volumen V gilt.

In ähnlicher Weise kann man das zweite Massieu-Potential, auch bekannt als Planck-Funktion, definieren,

$$Y(\beta, N, p/T) = S(E, N, V) - \beta E - \frac{p}{T}V.$$

Per Konstruktion ist das Differential nun

$$dY = -Ed\beta - \frac{\mu}{T}dN - Vd(p/T).$$

Die Funktion Y ist stationär bei Bedingungen konstanter Temperatur, Teilchenzahl N und konstanten Drucks p .

7.3 Legendre-Transformationen der Energie

Heute ist es üblicher mit den Legendre-Transformationen der Energie zu arbeiten. Dazu denken wir uns die Zustandsgleichung $S(E, N, V)$ nach der Energie aufgelöst, $E(S, N, V)$. Das Differential ist

$$dE = TdS + \mu dN - pdV.$$

Natürlich ist dies äquivalent zum Differential der Entropie. Man kann dies auch lesen als: bei konstanter Teilchenzahl und Volumen folgt aus der Maximaleigenschaft der Entropie, dass die Energie stationär sein muss. Die Gibbs-Duhem-Relation impliziert zusätzlich $E = TS - pV + \mu N$.

Enthalpie

Eine Legendre-Transformation bezüglich des Volumens führt zur Enthalpie,

$$\mathcal{H} = E + pV,$$

mit Differential

$$d\mathcal{H} = TdS + \mu dN + Vdp.$$

Bei konstanter Teilchenzahl und konstantem Druck folgt aus der Maximaleigenschaft der Entropie, dass die Enthalpie stationär sein muss. Aus der Gibbs-Duhem-Relation folgt zudem $\mathcal{H} = TS + \mu N$.

Freie Energie von Helmholtz

Eine Legendre-Transformation bezüglich der Entropie führt zur freien Energie von Helmholtz,

$$F = E - TS,$$

mit Differential

$$dF = -SdT + \mu dN - pdV.$$

Bei konstanter Temperatur, Teilchenzahl und Volumen muss die freie Energie stationär sein. Aus der Gibbs-Duhem-Relation folgt $F = -pV + \mu N$.

Freie Enthalpie oder Gibbs freie Energie

Ganz ähnlich führt eine Legendre-Transformation der Energie bezüglich des Volumens und der Entropie zur freien Enthalpie, auch bekannt als Gibbs freie Energie,

$$G = E - TS + pV,$$

mit Differential

$$dG = -SdT + \mu dN + Vdp.$$

In einer Situation mit konstanter Temperatur, Teilchenzahl und Druck muss die freie Enthalpie stationär sein. Aus der Gibbs-Duhem-Relation folgt $G = \mu N$.

Großkanonisches Potential

Startend von der inneren Energie führt eine Legendre-Transformation bezüglich der Entropie und der Teilchenzahl zum Großkanonischen Potential,

$$\Phi = E - TS - \mu N,$$

mit Differential

$$d\Phi = -SdT - Nd\mu - pdV.$$

Das Großkanonische Potential ist bei konstanter Temperatur, chemischem Potential und Volumen stationär. Aus der Gibbs-Duhem-Relation folgt $\Phi = -pV$.

Null-Potential und differentielle Gibbs-Duhem-Relation

Eine Legendre-Transformation der Energie bezüglich der Entropie, der Teilchenzahl und des Volumens führt zum "Null"-Potential,

$$0 = E - TS - \mu N + pV,$$

mit Differential

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

Diese Relation kommt zustande da T , μ und p intensive Variablen sind, und ist als *differentielle Gibbs-Duhem-Relation* bekannt. Man kann diese auch umschreiben als

$$dp = (S/V)dT + (N/V)d\mu = sdT + nd\mu,$$

mit Entropiedichte $s = S/V$ und Teilchendichte $n = N/V$. In diesem Sinne kann für homogene Systeme bei konstanter Temperatur und konstantem chemischen Potential auch der Druck $p(T, \mu)$ als eine Art thermodynamisches Potential betrachtet werden.

Weitere Potentiale

Man kann formal noch zwei weitere Potentiale über Legendre-Transformationen definieren, also

$$B = E - \mu N = TS - pV,$$

mit Differential

$$dB = TdS - Nd\mu - pdV,$$

und

$$C = E - \mu N + pV = TS,$$

mit Differential

$$dC = TdS - Nd\mu + Vdp.$$

Diese Potentiale sind aber weniger nützlich, da mit Teilchenaustausch bei konstantem chemischen Potential normalerweise auch Wärmeübertrag verbunden ist und somit nicht gleichzeitig $d\mu = 0$ und $dS = 0$ gilt. Mit anderen Worten, Wärmeisolation $dS = 0$ impliziert normalerweise auch konstante Teilchenzahl $dN = 0$, und somit treten die Bedingungen für die Potentiale C und D nicht auf.

Energie	$E = E$	$= TS + \mu N - pV$	$dE = TdS + \mu dN - pdV$
Enthalpie	$\mathcal{H} = E$	$+ pV = TS + \mu N$	$d\mathcal{H} = TdS + \mu dN + Vdp$
	$B = E$	$- \mu N = TS - pV$	$dB = TdS - Nd\mu - pdV$
	$C = E$	$- \mu N + pV = TS$	$dC = TdS - Nd\mu + Vdp$
Freie Energie	$F = E - TS$	$= \mu N - pV$	$dF = -SdT + \mu dN - pdV$
Freie Enthalpie	$G = E - TS$	$+ pV = \mu N$	$dG = -SdT + \mu dN + Vdp$
Großkanon. Pot.	$\Phi = E - TS - \mu N$	$= - pV$	$d\Phi = -SdT - Nd\mu - pdV$
Null	$0 = E - TS - \mu N + pV$	$= 0$	$0 = -SdT - Nd\mu + Vdp$

Table 1: Übersicht über die thermodynamischen Potentiale (aus F. Wegner, *Statistische Mechanik*).

7.4 Äquivalenz der Potentiale und Ensembles

Wir haben gesehen dass die verschiedenen thermodynamischen Potentiale über Legendre-Transformationen miteinander verknüpft sind. Im Limes $N \rightarrow \infty$, also für ein makroskopisches System, wird die physikalische Beschreibung in verschiedenen Ensembles (also etwa mikrokanonisch und kanonisch) äquivalent wenn die Legendre-Transformation zwischen den zugehörigen thermodynamischen Potentialen invertierbar ist.

Dies ist der Fall wenn die relevanten Potentiale streng konvex (oder konkav) sind. Dies wiederum ist typischerweise für Systeme mit kurzreichweitiger Wechselwirkung der Fall. Für Systeme mit langreichweitiger Wechselwirkung, wie etwa die Gravitation, können allerdings Abweichungen auftreten, und die Äquivalenz der Ensembles darf nicht vorausgesetzt werden.

7.5 Suszeptibilitäten

Wir diskutieren jetzt einige Größen die sich als Ableitungen thermodynamischer Größen ergeben. Diese Art von Materialeigenschaften werden auch Suszeptibilitäten genannt.

Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist als die Ableitung

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT},$$

definiert. Es ist also $C\Delta T$ die Wärmemenge die erforderlich ist um eine Substanz um einen kleinen Temperaturschritt ΔT zu erwärmen.

Wir müssen noch festlegen welche Größen bei diesem Prozess festgehalten werden. Die Teilchenzahl N soll sich nicht ändern. Zusätzlich könnten wir noch das Volumen festhalten, dann ändert sich beim Erwärmen der Druck, oder wir halten den Druck fest, dann erhöht sich typischerweise das Volumen.

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist

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

Im zweiten Schritt haben wir das Differential der Energie verwendet. Eine Energieänderung bei konstanter Teilchenzahl und konstantem Volumen erfolgt über die Zu- oder Abfuhr von Wärme oder Entropie.

Ähnlich ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,p} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{N,p}.$$

Bei konstantem Druck ändert sich die Enthalpie durch Zu- oder Abfuhr von Wärme.

Die Wärmekapazitäten C_V und C_p sind extensive Größen, skalieren also proportional zur Größe des Systems. Es ist oft praktischer ein Verhältnis anzugeben bei dem die Systemgröße sich wegekürzt, etwa eine Wärmekapazitätsdichte oder die Wärmekapazität pro Masseneinheit. Letzteres wird dann auch als *spezifische Wärme* bezeichnet.

Kompressibilität

Eine weitere wichtige Materialeigenschaft ist die Kompressibilität,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}.$$

Sie definiert wie stark sich das Volumen relativ gesehen bei einer Erhöhung des Drucks ändert. Bleibt dabei die Temperatur und die Teilchenzahl konstant,

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

so spricht man von der *isothermen* Kompressibilität. Wir stattdessen keine Wärme zu- oder abführt, so spricht man von der *adiabatischen* oder *isentropischen* Kompressibilität,

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

Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten

Der *thermische Ausdehnungskoeffizient* beschreibt eine relative Volumenänderung durch Änderung der Temperatur,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{N,p}.$$

Dabei werden Druck und Teilchenzahl festgehalten. Obwohl das gleich Symbol benutzt wird sollte man den Ausdehnungskoeffizienten keinesfalls mit dem Verhältnis μ/T verwechseln.

Auf ähnliche Weise ist der Spannungskoeffizient als eine relative Änderung des Drucks durch eine Temperaturänderung definiert,

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{N,V}.$$

Auch hier muss man eine Verwechslung mit der inversen Temperatur $1/T$ unbedingt vermeiden.

7.6 Maxwell-Relationen

Die Maxwell-Relationen sind Beziehungen zwischen thermodynamischen Ableitungen die sich aus Integrabilitätsbedingungen bzw. der Vertauschbarkeit von partiellen Ableitungen ergeben.

Haben wir eine Funktion $f(x, y)$ mit Differential

$$df = adx + bdy,$$

also

$$a(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y, \quad b(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x,$$

so gilt für die zweiten Ableitungen wenn diese existieren und stetig sind

$$\left(\frac{\partial a(x, y)}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial b(x, y)}{\partial x} \right)_y.$$

Wir können jetzt durch die verschiedenen Differentiale der Potentiale gehen und Maxwell-Relationen ableiten. Aus $dE = TdS + \mu dN - pdV$ ergeben sich etwa die drei Gleichungen,

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

Ähnlich findet man aus $d\mathcal{H} = TdS + \mu dN + Vdp$,

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

aus $dB = TdS - Nd\mu - pdV$,

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

aus $dC = TdS - Nd\mu + Vdp$,

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

aus $dF = -SdT + \mu dN - pdV$,

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

aus $dG = -SdT + \mu dN + Vdp$,

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

aus $d\Phi = -SdT - Nd\mu - pdV$,

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

und schließlich aus $0 = -SdT - Nd\mu + Vdp$,

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

Diese Relationen sind oft nützlich wenn sich eine der beiden Ableitungen leichter berechnen lässt als die andere.

7.7 Homogenitätsrelationen

Aus dem Skalieren extensiver und intensiver Variablen mit der Systemgröße ergeben sich weitere nützliche Relationen.

Extensiven Variable als Funktion einer extensive Variable

Wir starten mit einer extensiven Größe A die als Funktion einer anderen extensiven Größe B und zweier intensiven Variablen x und y geschrieben werden kann, also $A(B, x, y)$. Aus der Skalierungsrelation $A(B, x, y) = (1/\lambda)A(\lambda B, x, y)$ ergibt durch Ableitung nach λ an der Stelle $\lambda = 1$,

$$-A + \left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_{B,x,y} B = 0,$$

oder

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_{x,y} = \frac{A}{B}.$$

Aus dem Differential $dC = TdS - Nd\mu + Vdp$ folgen die Funktionen $N(S, \mu, p)$ und $V(S, \mu, p)$ und wir finden

$$\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{\mu,p} = \frac{N}{S}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{\mu,p} = \frac{V}{S}.$$

Ähnlich folgen aus $dG = -SdT + \mu dN + Vdp$ die Funktionen $S(T, N, p)$ und $V(T, N, p)$ und wir finden

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

und aus $d\Phi = -SdT - Nd\mu - pdV$ die Funktionen $S(T, \mu, V)$ und $N(T, \mu, V)$ so dass

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

Intensive Variable als Funktion zweier extensiver Variablen

Betrachten wir eine intensive Größe x als Funktion zweier extensiven Größen A und B und einer intensiven Größe y , so ergibt sich aus der Ableitung von

$$x(A, B, y) = x(\lambda A, \lambda B, y),$$

an der Stelle $\lambda = 1$,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial A}\right)_{B,y} A + \left(\frac{\partial x}{\partial B}\right)_{A,y} B = 0.$$

Angewandt mit dem Differential $d\mathcal{H} = TdS + \mu dN + Vdp$ ergeben sich die Relationen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{N,p} S + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,p} N = 0, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,p} S + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,p} N = 0,$$

angewandt mit $dB = TdS - Nd\mu - pdV$ ergibt sich,

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

Schließlich kann man die gleiche Idee auf $dF = -SdT + \mu dN - pdV$ anwenden, und findet

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

Extensive Variable als Funktion zweier extensiver Variablen

Schließlich können wir auch eine extensive Größe A als Funktion zweier extensiver Größen B und C und einer intensiven Größe x betrachten, $A(B, C, x)$. Aus der Skalierungsrelation $A(B, C, x) = (1/\lambda)A(\lambda B, \lambda C, x)$ ergibt sich

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_{C,x} B + \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_{B,x} C = A.$$

Dieses Prinzip kann man auf $V(S, N, p)$ anwenden,

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

auf $N(S, \mu, V)$,

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

und schließlich auf $S(T, N, V)$,

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

Damit haben wir alle möglichen Kombinationen von extensiven und intensiven Variablen abgedeckt.

7.8 Jacobi-Determinanten

Es ist beim Umgang mit thermodynamischen Größen oft notwendig zwischen verschiedenen Variablen zu wechseln. Dafür bietet sich die Jacobi-Determinante an. Wir betrachten zwei Funktionen $f(x, y)$ und $g(x, y)$ und definieren

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y,$$

als die Determinante der Jacobi-Matrix.

Elementare Eigenschaften

Aus der Definition ergeben sich eine Reihe nützlicher Eigenschaften. So ist die Jacobi-Determinante antisymmetrisch im mehrfachen Sinne,

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(g, f)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(f, g)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(g, f)}{\partial(y, x)}.$$

Direkt aus der Definition findet man für $g = y$

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y.$$

Kettenregel

Falls x und y wiederum Funktionen von u und v sind, also $x(u, v)$ und $y(u, v)$, so lässt sich die Kettenregel,

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

durch elementare Schritte beweisen.

Es folgt insbesondere für $(u, v) = (f, g)$

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(f, g)} = \left(\frac{\partial f}{\partial f}\right)_g \left(\frac{\partial g}{\partial g}\right)_f - \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_f \left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_f = 1 - 0 = 1,$$

und somit

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \left[\frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)} \right]^{-1}.$$

Setzt man hier noch $g = y$ so folgt

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \left[\frac{\partial(x, y)}{\partial(f, y)} \right]^{-1} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y},$$

und ähnlich

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, y)}{\partial(f, x)} \frac{\partial(f, x)}{\partial(x, y)} = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f}. \quad (7.2)$$

Man kann diese Relationen auch für Funktionen mit zusätzlichen Variablen einsetzen solange diese festgehalten werden.

Jacobi-Determinante für drei Variablen

Alternativ kann man auch Jacobi-Determinanten für drei oder mehr Variablen definieren. Sind etwa $f(x, y, z)$, $g(x, y, z)$ und $h(x, y, z)$ drei Funktionen so ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial(f, g, h)}{\partial(x, y, z)} &= \det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} & \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} & \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z} & \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} & \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} \\ \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{y,z} & \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_{x,z} & \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{x,y} \end{pmatrix} \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{y,z} \\ &\quad + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_{x,z} - \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{y,z} \\ &\quad - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{x,y} - \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_{x,z}. \end{aligned}$$

Wenn eine Variable im Zähler und im Nenner vorkommt ergibt sich wieder der Fall zweier Variablen mit einer zusätzlichen festgehaltenen Größe,

$$\frac{\partial(f, g, z)}{\partial(x, y, z)} = \left(\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z}.$$

Die Eigenschaften sind ansonsten analog zum Fall zweier Variablen.

7.9 Relationen zwischen den Suszeptibilitäten

Spannungskoeffizient, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität

Wir betrachten nun einige Relationen die sich leicht mit Hilfe von Jacobi-Determinanten herleiten lassen. Bei konstanter Teilchenzahl erhält man durch Anwenden von (7.2)

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

Dies impliziert eine Relation zwischen dem Spannungskoeffizienten $\beta = (1/p)(\partial p/\partial T)_{N,V}$, dem Druck p , dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_{N,p}$ und der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_{T,N}$,

$$\beta p = \frac{\alpha}{\kappa_T}.$$

Wärmekapazitäten und Kompressibilitäten

Das Verhältnis von isothermer und isentropischer Kompressibilität können wir mit Jacobi-Determinanten (bei konstanter Teilchenzahl) als

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}}$$

schreiben. In ähnlicher Weise erhalten wir für das Verhältnis der Wärmekapazitäten (wieder bei konstanter Teilchenzahl)

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,p)}}.$$

Die beiden rechten Seiten sind identisch, es gilt

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}.$$

Wärmekapazitäten, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität

Wir betrachten nun nochmal die Wärmekapazitäten (bei konstanter Teilchenzahl),

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)} \frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)} \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \\ &= C_p - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = C_p + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die Maxwell-Relation $(\partial S/\partial p)_{T,N} = -(\partial V/\partial T)_{N,p}$ eingesetzt. Es ergibt sich also mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_{N,p}$ und der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_{T,N}$ die Relation

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}.$$

Aus $\kappa_T C_p - \kappa_T C_V = TV\alpha^2$ und $\kappa_T C_V = \kappa_S C_p$ folgt dann auch

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{TV\alpha^2}{C_p}.$$

Ideales Gas

Für ein ideales Gas hatten wir die kalorische Zustandsgleichung $E = (3/2)Nk_B T$ und die thermische Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ gefunden. Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist daher

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

und die Wärmekapazität bei konstantem Druck, mit der Enthalpie $\mathcal{H} = E + pV = (5/2)Nk_B T$,

$$C_p = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{N,p} = \frac{5}{2}Nk_B.$$

Für die Kompressibilitäten findet man

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = \frac{1}{p}, \quad \kappa_S = \kappa_T \frac{C_V}{C_p} = \frac{3}{5p},$$

und Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten ergeben sich als

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N,p} = \frac{1}{T}, \quad \beta = \frac{\alpha}{p\kappa_T} = \alpha = \frac{1}{T}.$$

Damit sind alle Suszeptibilitäten bestimmt.

7.10 Fluktuationen

Wir untersuchen jetzt noch Fluktuationen in thermodynamischen Größen und stellen einen Zusammenhang zu den Suszeptibilitäten her.

Kanonische Dichtematrix

Im kanonischen Ensemble haben wir die Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{Z_c(\beta, N, V)} \exp(-\beta H),$$

gefunden, mit der Zustandssumme

$$Z_c(\beta, N, V) = \text{Tr} \{ \exp(-\beta H) \},$$

und dem Differential

$$d \ln(Z_c) = -E d\beta - (\mu/T) dN + (p/T) dV,$$

wobei $E = \langle H \rangle$ der Erwartungswert der Energie ist.

Fluktuationen der Energie

Wir können $\ln(Z_c)$ als generierende Funktion für die Kumulanten der Energie auffassen,

$$\begin{aligned} \Delta E^2 = \langle H^2 \rangle_c - \langle H \rangle_c^2 &= \frac{\partial}{\partial(-\beta)^2} \ln(Z_c) = - \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{N,V} \\ &= T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = T^2 C_V. \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite steht wieder eine Suszeptibilität. Damit ist dies ein Beispiel für einen Zusammenhang zwischen Fluktuationen und Suszeptibilitäten. Außerdem finden wir $C_V \geq 0$.

Relative Größe der Fluktuationen

Am obigen Beispiel können wir auch die relative Größe der Fluktuationen der Energie bestimmen,

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{T \sqrt{C_V}}{E}.$$

Die Wärmekapazität ist eine extensive Größe, die Energie ist ebenfalls extensiv, und die Temperatur ist intensiv. Daher gilt

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}},$$

und für makroskopische Systeme sind Fluktuationen relativ gesehen vernachlässigbar. In kleinen Untersystemen können Fluktuationen aber durchaus wichtig sein.

7.11 Stabilität

Erinnern wir uns an die Stabilitätsbedingung bei fester Teilchenzahl und festem Volumen. Damit $S(E, N, V)$ ein Maximum im Gleichgewicht an der Stelle E hat muss die zweite Ableitung negativ sein,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial E} \right)_{N,V} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{N,V} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0.$$

Wir sehen hier ein Beispiel für den Zusammenhang zwischen Stabilität und einer Suszeptibilität, und können außerdem erneut auf $C_V \geq 0$ schließen. Bei konstanter Teilchenzahl und konstantem Volumen sollte die innere Energie E also mit der Temperatur T ansteigen und nicht abfallen.

Auf ähnliche Art lassen sich weitere thermodynamische Stabilitätsbedingung ableiten.

8 Gase und Flüssigkeiten

8.1 Thermodynamik von Flüssigkeiten

Gase und Flüssigkeiten haben meist homogene Gleichgewichtszustände. Anstatt mit Entropie S , Energie E und Teilchenzahl N bietet es sich an mit der Entropiedichte $s = S/V$, der Energiedichte $\varepsilon = E/V$ und der Teilchendichte $n = N/V$ zu arbeiten. Aus dem Differential der Entropie wird

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu}{T}dN + \frac{p}{T}dV = sdV + Vds = \frac{V}{T}d\varepsilon + \frac{\varepsilon}{T}dV - \frac{\mu V}{T}dn - \frac{\mu n}{T}dV + \frac{p}{T}dV.$$

Die Terme proportional zu dV müssen unabhängig von den Änderungen in den Dichten ds , $d\varepsilon$ und dn sein. Das führt zur bereits bekannten Gibbs-Duhem-Relation

$$\varepsilon + p = \mu n + Ts,$$

und zu dem Differential

$$ds = \frac{1}{T}d\varepsilon - \frac{\mu}{T}dn.$$

Das kann man natürlich umschreiben als $d\varepsilon = Tds + \mu dn$. Sämtliche thermodynamischen Größen können aus Ableitungen einer Funktion $s(\varepsilon, n)$ oder $\varepsilon(s, n)$ berechnet werden. Daher wird eine solche Funktion als thermodynamische Zustandsgleichung bezeichnet.

Alternative kann man auch den Druck $p(T, \mu)$ als thermodynamisches Potential verwenden. Aus der Gibbs-Duhem-Relation folgt

$$dp = -d\varepsilon + Tds + sdT + \mu dn + nd\mu = sdT + nd\mu.$$

Dies ist in der Praxis wichtig da $p(T, \mu)$ im großkanonischen Ensemble berechnet werden kann, was oft einfacher ist als die Berechnung von $s(\varepsilon, n)$.

Beispiel ideales Gas

Für das klassische einatomige ideale Gas hatten wir gefunden

$$p(T, \mu) = \frac{\exp(\mu/T)(2\pi m)^{3/2}T^{5/2}}{h^3}.$$

Daraus lassen sich leicht die Entropiedichte und die Teilchendichte berechnen

$$s = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial T}, \quad n = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial \mu},$$

und dann mit der Gibbs-Duhem-Relation auch die Energiedichte $\varepsilon = -p + \mu n + Ts$.

Wärmekapazitätsdichten

Zur Übung leiten wir Ausdrücke für die Wärmekapazitätsdichten $c_V = C_V/V$ und $c_p = C_p/V$ her, wenn $p(T, \mu)$ gegeben ist,

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_n = T \frac{\partial(s, n)}{\partial(T, n)} \\ &= T \frac{\partial(s, n)}{\partial(T, \mu)} \frac{\partial(T, \mu)}{\partial(T, n)} = T \frac{\frac{\partial(s, n)}{\partial(T, \mu)}}{\frac{\partial(T, n)}{\partial(T, \mu)}} = T \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} - \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \mu} \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \mu} \right)}{\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}}, \end{aligned}$$

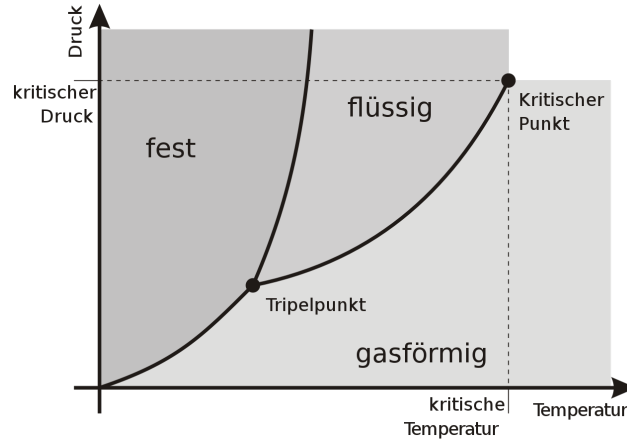


Figure 3: Beispiel für ein Phasendiagramm.

und

$$\begin{aligned}
 c_p &= \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = Tn \left(\frac{\partial(s/n)}{\partial T} \right)_p = Tn \frac{\partial(s/n, p)}{\partial(T, p)} \\
 &= Tn \frac{\partial(s/n, p)}{\partial(T, \mu)} \frac{\partial(T, \mu)}{\partial(T, p)} = T \frac{\partial(s/n, p)}{\partial(T, \mu)} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} - 2 \frac{s}{n} \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \mu} + \frac{s^2}{n^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} \right).
 \end{aligned}$$

Ähnlich kann man mit der Berechnung anderer Suszeptibilitäten verfahren, oder wenn die Zustandsgleichung in einem anderen Ensemble vorliegt.

8.2 Phasendiagramme

Substanzen können in mehreren Phasen auftreten, etwa fest, flüssig, gasförmig. Solche Phasen unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften, etwa in der Teilchenzahldichte, oder Entropiedichte. Es stellt sich die Frage wo die Grenzen zwischen den Phasen liegen, und wie die Übergänge beschaffen sind.

Gleichgewichtsbedingungen

An den Übergangspunkten, etwa von fest nach flüssig, oder von flüssig nach gasförmig gibt es Phasenkoexistenz, es liegen also zwei (oder mehr) Phasen nebeneinander vor. Aus unseren bisherigen Überlegungen wissen wir dass dann die Gleichgewichtsbedingungen

$$T_1 = T_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad p_1 = p_2,$$

gültig sein müssen.

In Phasendiagrammen mit den Achsen p und T , oder T und μ , oder auch p und μ müssen die Phasengrenzen also Kurven sein, dass heißt verschiedene Phasen kommen hier zusammen. Wir konzentrieren uns zunächst auf das p - T -Diagramm, da es für praktische Anwendungen am wichtigsten ist. Ein Beispiel ist in Abbildung 3 gezeigt. Es gibt hier drei Phasen, jeweils durch Phasengrenzen getrennt, sowie einen Tripelpunkt an dem drei Phasen zusammen kommen, und einen kritischen Punkt an dem die Phasengrenze verschwindet. Es können aber auch deutlich mehr Phasen auftreten wie etwa für Helium-4 in Abbildung 4 gezeigt.

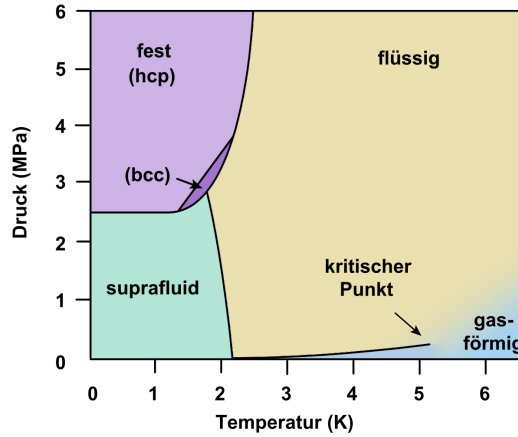


Figure 4: Phasendiagramm von ${}^4\text{He}$.

Phasengrenzkurven

Betrachten wir eine Phasengrenze zwischen zwei Phasen, etwa fest und flüssig. Sind $\mu_1(p, T)$ und $\mu_2(p, T)$, so ist die Phasengrenze durch die Gleichung

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

festgelegt. Dadurch wird die Phasengrenzkurve in der Form $p_{12}(T)$ bestimmt.

Dichten an Phasengrenzen

Dichten wie die Entropiedichte oder die Teilchenzahldichte müssen auf den beiden Seiten der Phasengrenze nicht übereinstimmen, im Gegenteil, die Unstetigkeit bestimmt ja gerade die Phasengrenze. Im großkanonischen Ensemble können also die Ableitungen

$$s = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial T}, \quad n = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial \mu},$$

an den Phasengrenzen unstetig sein, also $s_1 \neq s_2$, und $n_1 \neq n_2$, auch wenn T , μ und p durch die Gleichgewichtsbedingungen übereinstimmen müssen.

An den Übergängen liegt ein Volumenanteil $\lambda_1 = V_1/V$ in der Phase 1, und ein zweiter Volumenanteil $\lambda_2 = V_2/V$ in Phase 2 vor, mit

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} = 1.$$

Beim Übergang von Phase 1 nach Phase 2 ändert sich der Anteil λ_1 entsprechend von $\lambda_1 = 1$ zu $\lambda_1 = 0$. Dabei ändern sich für die gesamte Substanz die mittlere Teilchendichte und die mittlere Entropiedichte als

$$n = \frac{N}{V} = \lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2, \quad s = \frac{S}{V} = \lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2.$$

Am Tripelpunkt verallgemeinert sich dies mit Volumenanteilen λ_1 , λ_2 und λ_3 , so dass $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1$, zu

$$n = \lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2 + \lambda_3 n_3, \quad s = \lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2 + \lambda_3 s_3.$$

Ähnliches gilt auch für die Energiedichte.

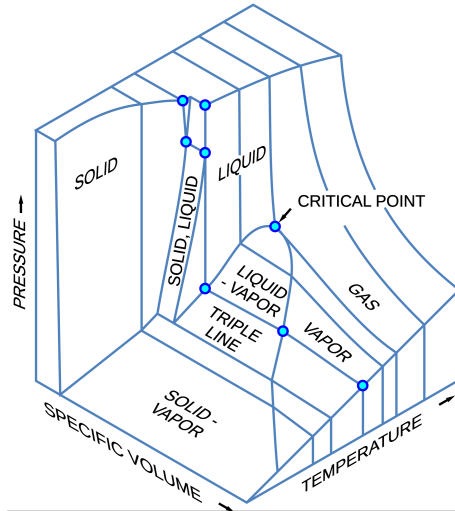


Figure 5: Phasendiagramm mit Achsen Druck p , Temperatur T und der inversen Dichte $1/n$.

Kritischer Punkt

Am kritischen Punkt verschwindet die Phasengrenze. Das bedeutet dass die Differenzen in den Dichten zwischen den Phasen $s_2 - s_1$ und $n_2 - n_1$ hier gegen Null gehen müssen. Der kritische Punkt ist von besonderem Interesse da hier starke Fluktuationen auf allen Längenskalen auftreten.

Druck, Volumen und Temperatur-Diagramm

In einem Diagramm mit den Achsen Druck p , Temperatur T und dem spezifischen Volumen $1/n$ sind die Phasenübergänge in der Richtung $1/n$ ausgedehnt. Die Projektion auf die Achsen Druck und Temperatur ist natürlich das schon besprochene p - T -Diagramm.

8.3 Clausius-Clapeyron Gleichung

Steigung der Phasengrenzkurve im p - T -Diagramm

Wir leiten jetzt eine Gleichung für die Steigung der Phasengrenzkurve im p - T -Diagramm her. Dazu starten wir mit

$$\mu_1(p_{12}(T), T) = \mu_2(p_{12}(T), T),$$

und differenzieren nach T ,

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp_{12}(T)}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp_{12}(T)}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p.$$

Jetzt nutzen wir

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T} = \frac{1}{n},$$

sowie

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(\mu, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\frac{\partial(\mu, p)}{\partial(T, \mu)}}{\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, \mu)}} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T} = -\frac{s}{n}.$$

Damit folgt

$$\frac{1}{n_1} \frac{dp_{12}(T)}{dT} - \frac{s_1}{n_1} = \frac{1}{n_2} \frac{dp_{12}(T)}{dT} - \frac{s_2}{n_2},$$

oder

$$\frac{dp_{12}(T)}{dT} = \frac{\frac{s_2}{n_2} - \frac{s_1}{n_1}}{\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1}}$$

Wenn eine feste Stoffmenge aus N Teilchen durch den Phasenübergang geht ändert sich die Entropie um

$$\Delta S = S_2 - S_1 = N \left(\frac{s_2}{n_2} - \frac{s_1}{n_1} \right),$$

und das Volumen um

$$\Delta V = V_2 - V_1 = N \left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} \right).$$

Damit folgt

$$\frac{dp_{12}(T)}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Dies ist die nach Benoît Paul Émile Clapeyron (1799 – 1864) und Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 – 1888) benannte Gleichung.

Steigung der Phasengrenzkurve im T - μ -Diagramm

Ganz ähnlich lässt sich die Steigung der Phasengrenzkurve im T - μ -Diagramm berechnen. Dazu nutzt man

$$p_1(T_{12}(\mu), \mu) = p_2(T_{12}(\mu), \mu),$$

und erhält nach ähnlichen Schritten wie oben

$$\frac{dT_{12}(\mu)}{d\mu} = -\frac{n_2 - n_1}{s_2 - s_1}.$$

8.4 Latente Wärme

Die latente Wärme ist diejenige Wärmemenge die benötigt wird um eine Substanz (etwa bestehend aus N Teilchen) von der Phase 1 in die Phase 2 überzuführen. Sie ist gegeben durch

$$Q_L = T\Delta S = T(S_2 - S_1).$$

Beispielsweise muss zum Schmelzen von Eis oder zum Verdampfen von Wasser latente Wärme zugeführt werden. Dabei bleibt die Temperatur konstant. Umgekehrt wird latente Wärme frei wenn Wasser gefriert oder Dampf kondensiert. Diese wird dem Material entzogen und an die Umgebung abgegeben, wieder ohne während des Phasenübergangs die Temperatur zu ändern.

8.5 Phasendiagramm und Anomalie von Wasser

In Abbildung 6 ist das Phasendiagramm von Wasser gezeigt. Dieses ist etwas vereinfacht, den man kann noch zwischen verschiedenen Kristallformen des festen Zustandes (Eis) unterscheiden. Es fällt auf dass die Phasengrenze zwischen fest und flüssig $p(T)$ bei moderatem Druck eine negative Steigung aufweist. Nach der Clausius-Clapeyron Gleichung $dp/dT = \Delta S/\Delta V < 0$ bedeutet dies mit $\Delta S > 0$ dass $\Delta V < 0$ sein muss. Mit anderen Worten, Wasser dehnt sich beim Gefrieren aus. Dies ist eine Anomalie von Wasser, die etwa dazu führt dass Eis auf Wasser schwimmt.

Es können weitere Alltagsphänomene durch diese Anomalie erklärt werden. Bringt man ein Stück Eis bei etwas weniger als 0° C an einer Stelle unter erhöhten Druck, so setzt zunächst kurz ein Schmelzvorgang ein. Die dazu nötige Schmelzwärme (latente Wärme) wird aber dem Eis selbst entzogen wodurch es weiter abkühlt und wieder gefriert.

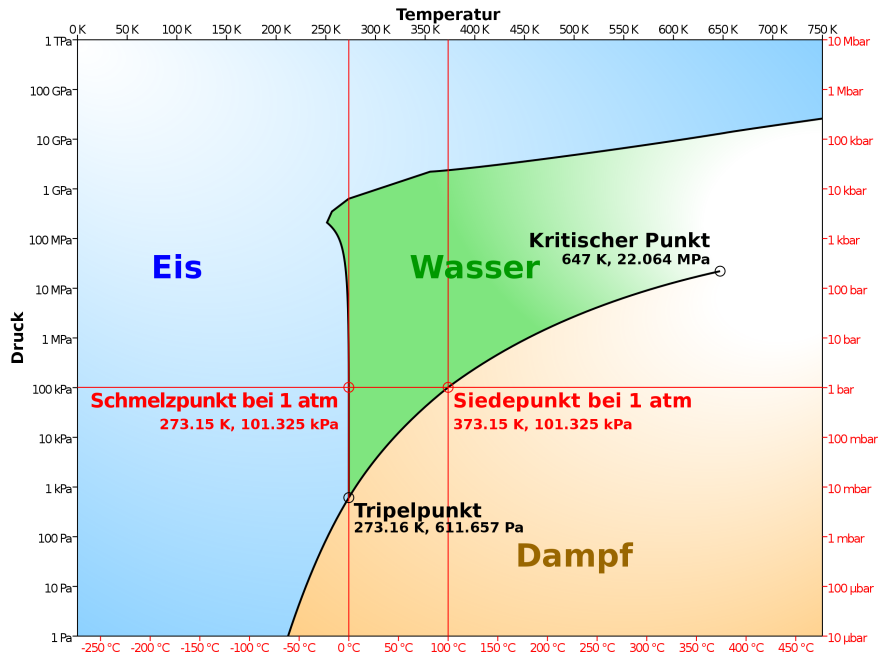


Figure 6: Phasendiagramm von H²O.

Bei Schlittschuhlaufen ermöglicht die Anomalie von Wasser die Bildung einer Gleitschicht zwischen Kufe und Eis. Durch den Druck der Kufe schmilzt das Eis, und die Schmelzwärme wird dem Eis entzogen. Die entstehende dünne Wasserschicht gefriert also schnell wieder.

Beim Zusammendrücken von Schnee wird dieser durch den Druck stellenweise geschmolzen. Bei nachlassendem Druck gefriert das Wasser wieder und verbindet die Schneekristalle zu einer festeren Masse. Gletschereis kann ebenfalls durch Druck schmelzen und wieder gefrieren, was die Bewegung von Gletschern ermöglicht.

9 Thermodynamische Prozesse

9.1 Begriffe

Zur Diskussion thermodynamischer Prozesse sind einige Begriffe nützlich:

- *isobar* ist ein Prozess bei konstantem Druck. $p = \text{const.}$,
- *isochor* ist ein Prozess bei konstantem Volumen, $V = \text{const.}$,
- *isotherm* ist ein Prozess bei konstanter Temperatur, $T = \text{const.}$,
- *isentrop* ist ein Prozess bei konstanter Entropie, $S = \text{const.}$,
- *adiabatisch* ist ein Prozess ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung, $\delta Q = TdS = 0$.

Den Begriff der *extensiven* Variablen (etwa E , N , V , S) als einer Größe die proportional zur Systemgröße, und der *intensiven* Variablen (etwa T , μ , p) als einer Größe die unabhängig von der Systemgröße ist, haben wir bereits kennengelernt.

Quasistatisch, irreversibel und reversibel

Ein *quasistatischer Prozess* ist ein Vorgang der im Vergleich zur typischen Relaxationszeit des Systems von einem Nichtgleichgewichtszustand zum Gleichgewichtszustand sehr langsam abläuft. Dies erlaubt zu jedem Zeitpunkt die Beschreibung als Makrozustand innerhalb des Zustandsraumes der Thermodynamik. Der Vorgang kann dann etwa in einem p - V -Diagramm als Kurve dargestellt werden. Für schneller ablaufenden Prozesse muss man mit typischen Nicht-Gleichgewichtsphänomenen rechnen, wie etwa der Bildung von Schocks oder Turbulenzen.

Ein *irreversibler Prozess* ist ein Vorgang der nicht in umgekehrter Reihenfolge ablaufen kann, etwa ein Übergang von einem Nichtgleichgewichtszustand ins Gleichgewicht. Dabei erhöht sich die Entropie, und nach dem zweiten Hauptsatz ist der Umkehrprozess dann nicht möglich.

Ein *reversibler Prozess* ist ein Vorgang der auch in umgekehrter Reihenfolge ablaufen kann. Dabei muss die Entropie konstant bleiben. Ein reversibler Prozess ist notwendigerweise ein quasistatischer Prozess, es gibt aber auch quasistatische Prozesse die nicht reversibel sind.

9.2 Irreversible Prozesse

Um ein besseres Gefühl für irreversible und reversible Vorgänge zu bekommen, betrachten zunächst eine irreversible Expansion eines Gases auf zwei Arten.

Gay-Lussac Versuch

Hier ist ein Gas in einem Unterbereich mit Volumen V_1 eines Gefäßes eingeschlossen, der durch eine Wand abgetrennt ist. Gas gesamte Gefäß mit Volumen $V = V_1 + V_2$ ist von der Umgebung gegen Wärmeaustausch isoliert. Nun wird die Wand entfernt und das Gas strömt in den gesamten Raum. Nachdem sich nach einiger Zeit wieder ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat werden die thermodynamischen Parameter bestimmt.

Es ist intuitiv klar dass es sich hier um einen irreversiblen Prozess handelt. Mikroskopisch gesehen ist es praktisch ausgeschlossen dass sich alle Teilchen zu einem späteren Zeitpunkt wieder im Volumen V_1 befinden und die Wand wieder eingeschoben werden kann um den Ausgangszustand wiederherzustellen.

Thermodynamik vor und nach der Expansion

Mit Hilfe der Zustandsgleichung, die jeweils vor dem Entfernen der Wand und nach der erfolgten Thermalisierung anwendbar ist, können wir die Änderung der thermodynamischen Parameter bestimmen. Da sich Energie und Teilchenzahl nicht ändern folgt aus $E = (3/2)Nk_B T$ dass die Temperatur vorher und nachher die gleiche ist. Aus $pV = Nk_B T$ folgt dass eine Vergrößerung des Volumens mit einer Abnahme des Drucks verbunden ist.

Um die Änderung der Entropie zu finden nutzen wir den Ausdruck im mikrokanonischen Ensemble

$$S(E, N, V) = Nk_B \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{e^{5/2}}{(3/2)^{3/2}} \frac{E^{3/2} V}{N^{5/2}} \right).$$

Es folgt also

$$\Delta S = S(E, N, V) - S(E, N, V_1) = Nk_B \ln(V/V_1) > 0.$$

Dies entspricht der Abnahme an Information, den für jeden Teilchen ist der Ort nun weniger gut bekannt. Die Entropie ist also trotz Wärmeisolation gestiegen, und der Prozess ist irreversibel.

Quasistatische irreversible Expansion

Man kann auch eine Kolbenkonstruktion betrachten die es erlaubt das Volumen des Gases von V_1 in sehr kleinen Stücken auf $V = V_1 + V_2$ zu vergrößern. Alternative lässt man das Gas gegen einen Reibungswiderstand expandieren, führt aber die Reibungswärme zurück. In diesem Fall ist der Prozess quasistatisch, also können in jedem Schritt thermodynamische Gleichgewichtszustände angenommen werden. Es ist ein Prozess bei konstanter Energie $dE = 0$ und konstanter Teilchenzahl $dN = 0$. Nach der Zustandsgleichung muss auch die Temperatur konstant sein. Die Entropie muss sich aber ändern, denn der Endzustand ist ja wieder der gleiche Gleichgewichtszustand wie nach dem Entfernen der Wand. Es gilt hier $dS > 0$, obwohl keine Wärme ausgetauscht wird, $\delta Q = 0$. Mit anderen Worten es ist

$$TdS > \delta Q = 0,$$

und das ist ein differenzielles Kriterium für die Irreversibilität eines Prozesses.

9.3 Reversible Prozesse

Man kann ein Gas aber auch reversibel expandieren oder komprimieren. Da reversible Prozesse immer quasistatisch sind können wir in jedem Schritt die Zustandsgleichung verwenden. Wir nehmen wieder konstante Teilchenzahl an, $dN = 0$, und denken uns eine Kolbenkonstruktion, lassen das Gas jetzt aber gegen eine Feder expandieren, so dass Arbeit verrichtet wird. Die Feder wird dabei gespannt, nimmt also Energie auf. Allerdings muss die Federkonstante sehr genau auf den Druck und die Größe des Kolbens abgestimmt sein, damit die Expansion tatsächlich quasistatisch, also sehr langsam, abläuft. Um es konkret zu machen betrachten wir wieder ein ideales Gas.

Isotherme Expansion oder Kontraktion

Bei einer isothermen Expansion oder Kontraktion befindet sich das Gas in einem Wärmebad mit konstanter Temperatur T . Aufgrund der thermischen Zustandsgleichung $E = (3/2)Nk_B T$ ist die Energie konstant, $dE = TdS - pdV = 0$. Mit dem Druck

$$p = Nk_B \frac{T}{V},$$

können wir die bei der Expansion vom Volumen V_1 auf V_2 verrichtete Arbeit berechnen,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{Nk_B T}{V} dV = Nk_B T \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right),$$

verrichtet. Damit die Energie konstant bleibt muss also die Wärme

$$Q = W = T\Delta S,$$

mit

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = Nk_B \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right),$$

aus dem Wärmebad zugeführt werden. Die Entropie des Gases ändert sich also, aber die Entropie des Wärmebades ändert sich um den gleichen Betrag, so dass die Gesamtentropie konstant bleibt.

Dieser Prozess ist reversibel wenn die geleistete Arbeit etwa in einer Feder gespeichert wird. Bei der Kompression wird die Wärme wieder an das Wärmebad abgegeben. Die Entropie des Gases ändert sich wieder um den gleichen Betrag, so dass die Gesamtentropie konstant bleibt.

Adiabatische Expansion oder Kontraktion

Nun betrachten wir eine ähnliche Expansion oder Kontraktion, aber ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung, also wäremisoliert oder adiabatisch, $\delta Q = 0$. Bei dieser Art der Expansion wird die Energie $dE = -pdV$ an den Kolben bzw. die Feder abgegeben. Da außerdem $dN = 0$ impliziert der erste Hauptsatz in der Form $dE = TdS - \mu dN - pdV$ hier $dS = 0$. Die Entropie bleibt konstant.

Setzt man die Zustandsgleichungen $E = (3/2)Nk_B T$ und $pV = Nk_B T$ in $dE = -pdV$ ein so ergibt sich $dE = (3/2)Nk_B dT = (3/2)(pV/T)dT = -pdV$ oder

$$\frac{1}{T}dT = -\frac{2}{3V}dV.$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{2/3},$$

sowie mit $pV = Nk_B T$,

$$p = Nk_B \frac{T_1}{V_1} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{5/3}.$$

Diese Gleichungen sind als *Adiabatengleichungen* des idealen Gases bekannt.

Geleistete Arbeit

Die bei der Expansion geleistete Arbeit ist

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} Nk_B \frac{T_1}{V_1} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{5/3} dV = \frac{3}{2}Nk_B T_1 \left[1 - (V_1/V_2)^{2/3}\right].$$

Graphisch entspricht dies der Fläche unter der Adiabatencurve im p - V -Diagramm. In [Abbildung 7](#) ist ein solches p - V -Diagramm für ein expandierendes ideales Gas unter isothermen und adiabatischen Bedingungen dargestellt. Die geleistete Arbeit ist im isothermen Fall größer da während der Expansion Energie aus dem Wärmebad aufgenommen wird.

Grundsätzliches zu reversiblen Prozessen

Reversible Prozesse laufen vergleichsweise langsam ab und könnten praktisch auch in umgekehrter Reihenfolge stattfinden. Dies ist eine Idealisierung. Mit jeder tatsächlichen Bewegung gibt es kleine Reibungsverluste, die zu einer Erhöhung der Entropie führen. Dennoch ist die Idealisierung nützlich. Die Reibungsverluste sind normalerweise proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit eines Prozesses, und wenn dieser langsam genug abläuft können sie praktisch vernachlässigt werden.

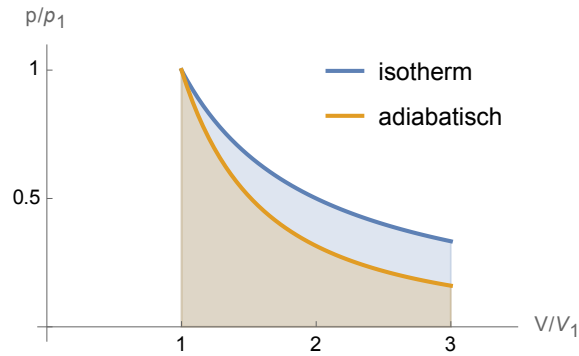


Figure 7: Expandierendes ideales Gas im p - V -Diagramm. Die Fläche unter der Kurve entspricht jeweils der geleisteten Arbeit.

9.4 Adiabaten Gleichungen

Wir diskutieren jetzt adiabatische Zustandsänderungen für ein allgemeines thermodynamisches System. Wir haben bereits die Relationen

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = 1 + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T},$$

abgeleitet. Aus der Definition von $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_{T,N}$ und $\kappa_S = -(1/V)(\partial V/\partial p)_{S,N}$ folgt dann für das Verhältnis $\kappa = C_p/C_V$, auch bekannt als Adiabatenkoeffizient,

$$\kappa = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}} > 1.$$

Für beliebige Substanzen ist also im p - V -Diagramm die Steigung einer Adiabaten $(\partial p/\partial V)_{S,N}$ größer als die einer Isothermen $(\partial p/\partial V)_{T,N}$.

Dies bedeutet dass bei einer Expansion von V_1 auf V_2 die verrichtete Arbeit im isothermen Fall größer ist. Dies ist intuitiv klar, da beim isothermen Fall zusätzliche Wärme aus dem Wärmebad aufgenommen wird.

Wir nehmen nun an dass κ konstant ist. Dies ist für ideale Gase (nicht notwendigerweise einatomig) jeweils in gewissen Temperaturabschnitten der Fall. Außerdem nutzen wir die thermische Zustandsgleichung idealer Gase $pV = Nk_B T$ so dass

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

und somit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} = -\kappa \frac{p}{V}.$$

Diese Differentialgleichung hat die Lösung

$$pV^\kappa = \text{const},$$

und mit $pV = Nk_B T$ folgt noch

$$TV^{\kappa-1} = \text{const}.$$

Für das einatomige ideale Gas ist $\kappa = 5/3$, für das Gasmoleküle aus mehreren Atomen mit zusätzlichen Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden vergrößert sich κ etwas. Für trockene Luft bei moderaten Temperaturen gilt $\kappa \approx 1.4$.

9.5 Kreisprozesse

Grundsätzliche Überlegungen

Wir wollen uns nun überlegen wie es technisch möglich ist Wärme in mechanische Arbeit umzusetzen. Dies soll natürlich so ablaufen dass die Gesetze der Thermodynamik, insbesondere der erste Hauptsatz (Energieerhaltung) und der zweite Hauptsatz (Entropie nimmt nicht ab) eingehalten werden.

Zusätzlich denken wir uns eine Maschine die periodisch arbeitet, also einen Kreisprozess durchläuft. Nach dem Durchlaufen einer Periode soll die Maschine wieder in ihrem Ausgangszustand sein, also insgesamt keine Energie aufgenommen oder abgegeben haben.

Es ist außerdem nützlich von einem, oder mehreren unendlich großen Wärmebädern bei konstanten Temperaturen auszugehen. Mit anderen Worten wollen wir die Rückwirkung der Maschine auf die Wärmebäder vernachlässigen, so dass sich auch nach Entnahme von Wärme aus dem Wärmebad seine Temperatur nicht ändert.

Außerdem beginnen wir unsere Überlegungen mit reversiblen, also quasistatisch ablaufenden Prozessen. In dieser Idealisierung erreichen wir die maximale theoretisch mögliche Effizienz einer Wärmekraftmaschine. Zusätzlich auftretende Reibungsverluste an Energie werden in realen Prozessen die Effizienz weiter verringern.

Aufnahme und Abgabe von Wärme

Wir starten zunächst mit einem Arbeitsmedium welches von einem Wärmebad bei der Temperatur T_2 die Wärme $Q_2 = T_2\Delta S$ aufnimmt. Einen möglichst großen Anteil dieser Energie wollen wir in mechanische Arbeit umsetzen. Allerdings darf insgesamt auch die Entropie der Maschine inklusive Wärmebad nicht abnehmen. Die Maschine muss also im Laufe einer Periode die Entropiemenge ΔS (plus eine eventuell durch Reibung entstandene Entropiemenge) wieder abgeben.

Damit die abgegebene Energiemenge Q_1 bei der Abgabe der Entropie ΔS kleiner ist als die zuvor aufgenommene Wärmemenge brauchen wir ein weiteres Wärmebad bei einer kleineren Temperatur $T_1 < T_2$. An dieses Wärmebad wir die Energiemenge $Q_1 = T_1\Delta S$ abgegeben. Die Differenz der beiden Wärmemengen,

$$W = Q_2 - Q_1 = (T_2 - T_1)\Delta S,$$

kann dann in Zwischenschritten in mechanische Arbeit umgesetzt werden.

Effizienzschranke aus zweitem Hauptsatz

Die Effizienz einer Wärmekraftmaschine ist definiert als der Anteil der aufgenommenen Wärme der in mechanische Arbeit umgesetzt wird,

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}.$$

Wir sehen direkt dass $\eta < 1$ da $Q_1 > 0$ sein muss. Der Limes $Q_1 \rightarrow 0$ könnte bei fester Entropiemenge ΔS nur im hypothetischen Fall $T_1 \rightarrow 0$ erreicht werden.

Aus dem zweiten Hauptsatz lernen wir im aktuellen Kontext dass die im zweiten Schritt an das Wärmebad abgegebene Entropiemenge größer oder gleich der im ersten Schritt aufgenommenen Entropiemenge sein muss,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2 - W}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2}.$$

Gleichheit gilt hier wenn der Prozess reversibel ist. Durch Umstellen ergibt sich daraus die Effizienzschranke

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Es ist wichtig dass hier absolute Temperaturen (etwa in Kelvin) verwendet werden.

Interessanterweise konnten wir diese Schranke ableiten ohne den Prozess näher zu spezifizieren. Die Schranke ist also unabhängig von der Art der Wärmekraftmaschine, solange sie zwischen zwei Wärmebädern mit Temperaturen T_2 und $T_1 < T_2$ arbeitet.

9.6 Carnot-Prozess

Wärmekraftmaschine

Der Carnot-Prozess ist ein spezifischer Kreisprozess mit dem die gerade aufgestellte Effizienzschranke erreicht werden kann. Er besteht aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Zustandsänderungen.

- Wir starten mit einer isothermen Expansion bei der Temperatur T_2 . Dabei wird vom Arbeitsmedium die Entropie ΔS und somit die Wärmemenge $T_2\Delta S$ aus dem ersten Wärmebad aufgenommen.
- Nun kommt eine weitere Expansion, jetzt allerdings adiabatisch/isentrop. Die Temperatur sinkt dabei auf $T_1 < T_2$. Die Entropie des Arbeitsmediums bleibt konstant.
- Bei der Temperatur T_1 folgt nun eine isotherme Kompression, so dass die Entropie ΔS in Form der Wärmemenge $T_1\Delta S$ an das zweite Wärmebad abgegeben wird.
- Schließlich folgt noch eine adiabatische/isentrope Kompression zurück auf das Ausgangsvolumen. Die Temperatur steigt dabei von T_1 auf T_2 . Die Entropie des Arbeitsmediums bleibt wieder konstant.

In Schritt (a) und (b) expandiert das Arbeitsmedium und verrichtet dabei die Arbeit

$$W_a + W_b = \int p_{\text{isotherm}}(V)dV + \int p_{\text{isentrop}}(V)dV > 0.$$

In Schritt (c) und (d) wird das Arbeitsmedium komprimiert, die verrichtete Arbeit,

$$W_c + W_d = \int p_{\text{isotherm}}(V)dV + \int p_{\text{isentrop}}(V)dV < 0,$$

ist also negativ. Die Gesamtarbeit kann man als Summe der vier Teilbeiträge, bzw. als Wegintegral über den Kreisprozess schreiben,

$$W = W_a + W_b + W_c + W_d = \oint p(V)dV.$$

Wenn der Prozess reversibel, also quasistatisch, abläuft kennen wir aus dem ersten Hauptsatz bereits den Betrag der insgesamt vom Arbeitsmedium verrichteten Arbeit,

$$W = (T_2 - T_1)\Delta S,$$

und der Wirkungsgrad saturiert gerade wie Effizienzschranke, $\eta = 1 - T_1/T_2$.

9.7 Wärmepumpe

Der Carnot-Prozess ist reversibel, kann also auch umgekehrt laufen.

- Wir starten wieder mit einer isothermen Expansion bei einer Temperatur T_1 wobei eine Wärmemenge $T_1\Delta S$ aus dem ersten Wärmebad aufgenommen wird.
- Nun folgt eine adiabatische Kontraktion so dass sich die Temperatur auf $T_2 > T_1$ erhöht.

- (c) Im dritten Schritt folgt eine isotherme Kompression bei der die Wärmemenge $T_2\Delta S$ an das zweite Wärmebad, jetzt bei einer höheren Temperatur abgegeben wird.
- (d) Schließlich folgt noch eine adiabatische Expansion so dass die Temperatur wieder auf T_1 abfällt.

In diesem Fall ist die vom Arbeitsmedium verrichtete Arbeit negativ,

$$W = \oint p(V)dV = (T_1 - T_2)\Delta S < 0.$$

Netto wird also mit mechanischer Arbeit Wärme aus dem kälteren Wärmebad auf das wärmere Wärmebad übertragen. Dies ist der Betrieb einer Wärmepumpe.

Die Effizienz einer Wärmepumpe definiert man als das Verhältnis der an das zweite Wärmebad abgegebenen Wärmemenge zur aufgewendeten Arbeit,

$$\eta = \frac{T_2\Delta S}{-W} = \frac{T_2\Delta S}{(T_2 - T_1)\Delta S} = \frac{1}{1 - T_1/T_2} > 1.$$

Es ist also viel sinnvoller eine Wärmepumpe zu betreiben als etwa einen Heizstrahler der die eingesetzte Energie direkt in Wärme umsetzt.

Kältemaschine

Schließlich kann man eine Wärmepumpe auch einsetzen um einem Wärmebad bei der Temperatur $T_1 < T_2$ Wärme zu entziehen, also um zu kühlen. Hier definiert man die Effizienz als das Verhältnis der aufgenommenen Wärmemenge zur aufgewendeten Arbeit,

$$\eta = \frac{T_1\Delta S}{-W} = \frac{T_1\Delta S}{(T_2 - T_1)\Delta S} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}.$$

Für kleine Temperaturdifferenzen $T_2 - T_1 < T_1$ ist dieser Wirkungsgrad größer als eins, wird jedoch kleiner als eins bei größerer Temperaturdifferenz $T_2 - T_1 > T_1$.

9.8 Allgemeine Kreisprozesse

Technisch eingesetzte Kreisprozesse

Es gibt eine ganze Reihe beschriebener reversibler Kreisprozesse also Abfolgen von isobaren, isochoren, isothermen und isentropen die für verschiedene technische Anwendungen eingesetzt werden. Dazu gehören etwa Turbinen, Stirlingmotoren, Ottomotoren, Dieselmotoren, usw. Wir werden diese hier nicht näher diskutieren, die wesentlichen Prinzipien sind aber nun klar. Der Carnot-Prozess spielt eine besondere Rolle da dort der Wirkungsgrad maximal ist.

Allgemeine Wärmekraftmaschine

Betrachten wir nun noch einen allgemeineren Kreisprozess, bei dem der Wärmeaustausch mit der Umgebung irgendwo im Temperaturbereich $T_1 \leq T \leq T_2$ stattfindet, nicht unbedingt nur bei den Maximaltemperaturen T_1 und T_2 des Carnot-Prozesses. Wir können hier zeigen dass die Effizienz eines solchen Prozesses durch die Effizienz des Carnot-Prozesses begrenzt ist.

Es gibt während einer Prozessperiode Abschnitte mit Wärmeaufnahme $\delta Q > 0$ und Wärmeabgabe $\delta Q < 0$. Die Differenz der Wärmemengen kann in Arbeit umgesetzt werden,

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

Aus dem zweiten Hauptsatz folgt dass im Laufe eines Durchgangs mindestens soviel Entropie $dS = \delta Q/T$ abgegeben wie aufgenommen werden muss,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Das Integral kann man für Temperaturen im Bereich $1/T_2 \leq 1/T \leq 1/T_1$ abschätzen durch

$$\frac{1}{T_2} Q_2 - \frac{1}{T_1} Q_1 \leq \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Es folgt daraus

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2},$$

und für den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

Auf der rechten Seite steht gerade wieder der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses. Die Effizienz eines allgemeinen Kreisprozesses ist also durch die Effizienz des Carnot-Prozesses begrenzt.

9.9 Otto-Prozess

Wir besprechen noch den Otto-Prozess, als einen idealisierten Vergleichsprozess für Ottomotoren. In der idealisierten Form wird mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium gearbeitet, und die durch eine Zündkerze ausgelöste Verbrennung wird als schnelle Wärmezufuhr bei konstantem Volumen modelliert. (Beim ansonsten ähnlich aufgebauten Diesel-Prozess ist der Verbrennungsprozess und somit die Wärmezufuhr langsamer und bei konstantem Druck anstatt konstantem Volumen.)

Der Otto-Prozess besteht aus vier Schritten:

- Isentrope Kompression von V_1 auf V_2 , mit entsprechender Steigerung des Drucks entlang der Adiabate $pV^\kappa = \text{const.}$ so dass $p_2 = p_1(V_1/V_2)^\kappa$. Hierzu muss Arbeit von außen aufgebracht werden. Während der Kompression steigt die Temperatur gemäß der Adiabaten Gleichung $TV^{\kappa-1} = \text{const.}$ von T_1 auf $T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1}$.
- Isochore Wärmezufuhr um eine Wärmemenge ΔQ entsprechend einer Entropiemenge ΔS aus der Verbrennung bei konstantem Volumen V_2 . Die Temperatur steigt dabei auf $T_3 = T_2 + \Delta Q/C_V$. Der Druck steigt gemäß der idealen Gas Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ auf $p_3 = p_2(T_3/T_2)$.
- Nun expandiert das Medium isentrop von V_2 zurück auf V_1 , wieder entlang einer Adiabaten mit $pV^\kappa = \text{const.}$. Dabei wird die Arbeit $W_c = -\int_{V_2}^{V_1} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ verrichtet, und die Temperatur sinkt auf $T_4 = T_3(V_2/V_1)^{\kappa-1}$.
- Schließlich folgt noch eine isochore Wärmeabgabe um ,in der Praxis realisiert durch einen Austausch des Arbeitsmediums. Die Temperatur sinkt zurück auf T_1 .

Wirkungsgrad

Im Net-Effekt wird ein Teil der Verbrennungswärme $C_V(T_3 - T_2)$ in mechanische Arbeit umgesetzt, ein anderer in die Abwärme $C_V(T_4 - T_1)$. Aus dem ersten Hauptsatz folgt

$$W = C_V(T_3 - T_2) - C_V(T_4 - T_1).$$

Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis der verrichteten Arbeit zur zugeführten Wärme,

$$\eta = \frac{W}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \left(\frac{T_1}{T_2}\right) \left(\frac{T_4/T_1 - 1}{T_3/T_2 - 1}\right).$$

Aus den Adiabatangleichungen bekommen wir noch

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1}.$$

Daraus folgt insbesondere $T_4/T_1 = T_3/T_2$ und dann für den Wirkungsgrad des Otto-Prozesses

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1}.$$

Der idealisierte Wirkungsgrad moderner Ottomotoren liegt bei etwa 0.35 in the Praxis, etwa im Stadtverkehr, jedoch oft eher im Bereich 0.1.

9.10 Thermodynamik des Erdsystems

Auf unserem Planeten laufen viele Prozesse ab die man thermodynamisch als Verrichtung von Arbeit sehen kann, etwa die Bewegung von Luftmassen, die Bewegung von Wasser in Flüssen und Meeren, aber auch biologische Prozesse, und auch humane Aktivitäten. Wie werden diese Prozesse angetrieben?

Austausch des Erdsystems mit der Umgebung

Zunächst sollten wir uns fragen zu welchem Grad das Erdsystem als abgeschlossen angesehen werden kann. Es wird fast keine Materie mit der Umgebung ausgetauscht, sehr wohl aber Energie und Entropie.

Im folgenden betrachten wir einen zeitlichen Mittelwert, etwa gemittelt über einen Tag oder ein Jahr.

Energiebilanz

In einer Zeiteinheit dt nimmt die Erde Strahlungsenergie dQ_1 mit Temperatur T_1 von der Sonne aufgenommen und Wärmestrahlung mit kleinerer Temperatur $T_2 < T_1$ an das umgebende Weltall abgegeben, $dQ_2 < 0$.

Die Erde ist im wesentlichen in einem stationären Zustand, und nach dem ersten Hauptsatz muss also pro Zeiteinheit genauso viel Energie aufgenommen wie abgegeben werden,

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} + \frac{dQ_2}{dt} = 0.$$

Die im Mittel aufgenommene und wieder abgegebene Leistung kann als etwa $dQ_1/dt = 1,75 \times 10^{17} W$ berechnet werden.

Bei einer etwas genaueren Betrachtung kommen noch zusätzliche kleinere Energieflüsse aus den Gravitationskräften des Mondes und der Sonne hinzu (Gezeitenkräfte), sowie aus radioaktiven Zerfallsprozessen im Erdinneren und einer langsamen Abkühlung des Erdinneren. Diese zusätzlichen Energieflüsse sind aber im Vergleich zu den oben genannten Energieflüssen klein.

Entropiebilanz

Schauen wir uns nun die Entropiebilanz an. Durch die Strahlung der Sonne wird pro Zeiteinheit dt die Entropiemenge $dS = dQ_1/T_1$ aufgenommen, und durch die Abstrahlung an das Weltall wird die Entropiemenge $dS = dQ_2/T_2$ abgegeben. Zusätzlich sind viele der Prozesse auf der Erde

irreversibel, und es wird mit einer Rate σ zusätzliche Entropie erzeugt. Insgesamt muss in einem stationären Zustand die Entropie der Erde aber im Wesentlichen wieder konstant sein,

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T_1} \frac{dQ_1}{dt} + \frac{1}{T_2} \frac{dQ_2}{dt} + \sigma = 0.$$

Der zweite Hauptsatz ist erfüllt: es wird mehr Entropie an das Weltall abgegeben als von der Sonne aufgenommen wird,

$$dQ_2 = -[dQ_1 + \sigma dt].$$

9.11 Kosmologie und Wärmestrahlung

Betrachtet man das Universum so finden sich sehr viele Sterne von ähnlicher Art wie die Sonne. Von Heinrich Wilhelm Olbers (1758 – 1840) stammt die folgende Überlegung:

”Sind wirklich im ganzen unendlichen Raum Sonnen vorhanden, sie mögen nun in ungefähr gleichen Abständen von einander, oder in Milchstrassen-Systeme vertheilt sein, so wird ihre Menge unendlich, und da müsste der ganze Himmel eben so hell sein wie die Sonne. Denn jede Linie, die ich mir von unserem Auge gezogen denken kann, wird nothwendig auf irgend einen Fixstern treffen, und also müsste uns jeder Punkt am Himmel Fixsternlicht, also Sonnenlicht zusenden.”

In der Tat nimmt zwar die Intensität der Strahlung proportional zu $1/r^2$ ab, aber die Anzahl der Sterne in einer Kugelschale mit Radius r nimmt proportional zu r^2 zu. Die Gesamtintensität der Strahlung die von einer Kugelschale mit Radius r kommt ist also proportional zu $r^2/r^2 = 1$. Damit müsste von Sternen bei allen Abständen r , und somit aus allen Richtungen gleich viel Strahlung kommen. Der Himmel müsste also etwa so hell sein wie die Sonne!

In diesem hypothetischen Universum wäre die Strahlung all dieser Sterne im thermischen Gleichgewicht. Damit würde auch die Thermodynamik des Erdsystems nicht mehr funktionieren, den die aufgenommene und abgegebene Strahlung hätte die gleiche Entropie. Dies ist offensichtlich nicht der Fall... was ist die Lösung dieses Paradoxons? Es ist die kosmische Expansion! Das Universum ist nicht statisch, sondern expandiert. Die Strahlung der Sterne wird durch die Expansion rotverschoben und ausgedünnt. Die Strahlung der Sterne ist also nicht mehr im thermischen Gleichgewicht, und das Paradoxon ist gelöst. Durch einen Blick in den Nachthimmel und etwas Nachdenken kann man also schon sehen dass das Universum expandiert.

10 Ideale Quantengase

10.1 Allgemeiner Formalismus

Wir diskutieren in diesem Kapitel ideale, also nicht-wechselwirkende Gase in der quantentheoretischen Beschreibung. Es gibt dafür verschiedenste Anwendungsfälle, auch wenn es die Abwesenheit einer Wechselwirkung in der Realität meist eine Approximation ist. (Ein Wechselwirkungsterm ist auch notwendig damit ein Nicht-Gleichgewichtszustand sich dem thermischen Gleichgewicht annähern kann.) Die hier entwickelte Theorie kann für approximative Beschreibungen bei kleiner Wechselwirkung verwendet werden, auch im Rahmen der Methode der Quasi-Teilchen.

Einteilchenzustände

Wir betrachten ein würfelförmiges Volumen $V = L^3$ und nehmen der Einfachheit wegen periodische Randbedingungen an. Damit sind die normierten Impulseigenzustände für ein einzelnes Teilchen gegeben durch

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar),$$

mit dem Impuls

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \begin{pmatrix} l_1 \\ l_2 \\ l_3 \end{pmatrix},$$

wobei $l_j \in \mathbb{Z}$ diskret ist. Das endliche Volumen und die Randbedingungen führen zu einer Quantisierung des Impulses. Wenn das Teilchen einen Spin S hat muss dieser als eine zusätzliche Quantenzahl, etwa in Form der Projektion auf z -Achse $m \in \{-S, \dots, S\}$, berücksichtigt werden. Ein Einteilchenzustand ist somit von der Form

$$|\alpha\rangle = |\mathbf{p}, m\rangle,$$

wobei wir der Einfachheit wegen den Impuls und die Spinquantenzahl kombiniert haben, $\alpha = (\mathbf{p}, m_S)$.

Es gibt eine diskrete aber unendliche Menge von erlaubten Quantenzahlen α . Man kann sich diesen Index aus l_1, l_2, l_3 und m zusammengesetzt vorstellen, $\alpha = (l_1, l_2, l_3, m)$, und es ist auch möglich über die möglichen Werte im Sinne eines Indizes zu summieren.

Vollständigkeit und Spur

Die Impuls- und Spin-Eigenzustände bilden eine Basis des Hilbertraums für ein Teilchen. Man kann also ein Einselement in diesem Hilbertraum schreiben als

$$\mathbb{1}_1 = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_{\mathbf{p}, m} |\mathbf{p}, m\rangle\langle\mathbf{p}, m| = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-S}^S |\mathbf{p}, m\rangle\langle\mathbf{p}, m|,$$

mit der Orthonormalitätsrelation

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \langle \mathbf{p}, m_S | \mathbf{p}', m'_S \rangle = \delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} \delta_{l_3 l'_3} \delta_{m m'} = \delta_{\alpha \alpha'}.$$

Die Spur eines Operators A_1 in diesem Raum ist

$$\text{Tr}\{A_1\} = \sum_{\alpha} \langle \alpha | A_1 | \alpha \rangle = \sum_{\mathbf{p}, m} \langle \mathbf{p}, m | A_1 | \mathbf{p}, m \rangle.$$

Zweiteilchenzustände für idenische Bosonen

Wir können jetzt Zustände für mehrere Teilchen konstruieren. Fangen wir mit zwei bosonischen Teilchen an welche Eigenzustände mit Impulsen \mathbf{p}_1 und \mathbf{p}_2 und Spinquantenzahlen m_1 und m_2 besetzen. Dann muss die Wellenfunktion symmetrisch bezüglich des Austauschs der beiden sein, also etwa

$$|\alpha_1, \alpha_2\rangle = |\alpha_2, \alpha_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{p}_1, m_1\rangle |\mathbf{p}_2, m_2\rangle + |\mathbf{p}_2, m_2\rangle |\mathbf{p}_1, m_1\rangle).$$

Man kann dies als einen symmetrisierten Basisvektor für den Zweiteilchen-Hilbertraum auffassen.

Hier ist es möglich dass $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2$ und $m_1 = m_2$ ist, es können also mehrere bosonische Teilchen den gleichen Einteilchenzustand besetzen. In diesem Fall ändert sich der Normierungsfaktor,

$$|\alpha_1, \alpha_1\rangle = |\mathbf{p}_1, m_1\rangle |\mathbf{p}_1, m_1\rangle = \frac{1}{2} (|\mathbf{p}_1, m_1\rangle |\mathbf{p}_1, m_1\rangle + |\mathbf{p}_1, m_1\rangle |\mathbf{p}_1, m_1\rangle).$$

Zweiteilchenzustände für idenische Fermionen

Für fermionische Teilchen ist die Wellenfunktion stattdessen antisymmetrisch bezüglich Vertauschung, also etwa

$$|\alpha_1, \alpha_2\rangle = -|\alpha_2, \alpha_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{p}_1, m_1\rangle |\mathbf{p}_2, m_2\rangle - |\mathbf{p}_2, m_2\rangle |\mathbf{p}_1, m_1\rangle).$$

Hier kann jeder Einteilchenzustand nur einmal besetzt werden (Pauli-Prinzip). Für Teilchen mit Spin $1/2$ kann somit jeder Impulszustand \mathbf{p} mit zwei Teilchen besetzt werden, eines mit Spinquantenzahl $m = 1/2$ und eines mit $m = -1/2$.

Mehrteilchenzustände

Nach den gleichen Prinzip lassen sich nun Mehrteilchenzustände konstruieren. Für N fermionische Teilchen ist die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung jeweils zweier Teilchen, und geeignete anti-symmetrisierte Basiszustände sind etwa

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} \text{sign}(\sigma) |\alpha_{\sigma(1)}\rangle \cdots |\alpha_{\sigma(N)}\rangle,$$

wobei $\sigma(1), \dots, \sigma(N)$ eine Permutation von $1, \dots, N$ darstellt, und S_N ist die Menge aller solcher Permutationen, die sogenannte symmetrische Gruppe. Das Vorzeichen $\text{sign}(\sigma)$ ist positiv für gerade Permutationen, also solche Permutationen die sich aus einer geraden Anzahl elementarer Vertauschungen ergeben, und negativ für ungerade.

Für N bosonische Teilchen ist die Wellenfunktion stattdessen symmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen, mit Basiszuständen

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\sigma \in S_N} |\alpha_{\sigma(1)}\rangle \cdots |\alpha_{\sigma(N)}\rangle,$$

mit einer geeigneten Normierungskonstanten \mathcal{N} .

Die unterschiedlichen Symmetrien der fermionischen und bosonischen Wellenfunktionen führen zu unterschiedlichen statistischen Eigenschaften, daher spricht man auch von fermionischer oder bosonischer Statistik. Wir werden dies im Folgenden näher untersuchen.

Besetzungszahlbasis

Die Basiszustände für N identische Teilchen können auch in der Form

$$|n_1, n_2, \dots\rangle$$

angegeben werden. Hierbei bezeichnet n_α die Besetzungszahl des Einteilchenzustandes mit Quantenzahl α . Durch die Gesamtmenge der Besetzungszahlen ist der Quantenzustand vollständig charakterisiert. Man nennt diesen Hilbert-Raum auch Fock-Raum.

Für Bosonen sind die Besetzungszahlen beliebige natürliche Zahlen inklusive Null, $n_\alpha \in \mathbb{N}_0$, für Fermionen hingegen gibt es nur die Besetzungszahlen Null oder Eins, $n_\alpha \in \{0, 1\}$. Zustände unterschiedlicher Besetzungszahlen sind orthogonal,

$$\langle n_1, n_2, \dots | m_1, m_2, \dots \rangle = \delta_{n_1 m_1} \delta_{n_2 m_2} \cdots$$

Für einen N -Teilchen Zustand muss für die Summe

$$n_1 + n_2 + \dots = N,$$

sein.

Spur im N -Teilchen-Hilbertraum

In der Besetzungszahldarstellung wird die Spur eines Operators A_N im N -Teilchen-Hilbertraum zu einer Summe über alle möglichen Besetzungszahlen

$$\text{Tr}\{A_N\} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \delta_{N, n_1 + n_2 + \dots} \langle n_1, n_2, \dots | A_N | n_1, n_2, \dots \rangle.$$

Die Besetzungszahlen werden für Bosonen im Bereich $n_\alpha \in \mathbb{N}_0$ und für Fermionen im Bereich $n_\alpha \in \{0, 1\}$ summiert. Die Summe wird durch das Kronecker-Delta so eingeschränkt dass $n_1 + n_2 + \dots = N$ gilt.

Operatoren und Spur im Fock-Raum

Wir können jetzt auch Operatoren A zulassen welche die Räume mit verschiedenen Teilchenzahlen N verbinden. In der Besetzungszahldarstellung ist ein solcher Operator einfach über die Matrixelemente,

$$\langle n_1, n_2, \dots | A | m_1, m_2, \dots \rangle,$$

definiert. Die Spur ist dann

$$\text{Tr}\{A\} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \langle n_1, n_2, \dots | A | n_1, n_2, \dots \rangle,$$

wobei hier die Summen nicht weiter durch ein Kronecker-Delta auf feste Teilchenzahl eingeschränkt sind.

Hamilton-Operator

Wir arbeiten mit einem Hamilton-Operator für N nicht-wechselwirkende Teilchen in der Form

$$H = \sum_{j=1}^N E_{\alpha_j}.$$

Hier ist E_{α_j} die Energie des j -ten Teilchens im Einteilchenzustand α_j . Beispielsweise gilt im nicht-relativistischen Fall

$$E_\alpha = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0,$$

wobei V_0 eine konstante Energieverschiebung, etwa durch ein äußeres Potential, ist. Für relativistische Teilchen gilt stattdessen

$$E_\alpha = \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + c^4 m^2},$$

mit Lichtgeschwindigkeit c , und im ultrarelativistischen Limes, oder für $m = 0$, wird dies zu

$$E_\alpha = c|\mathbf{p}|.$$

Großkanonische Zustandssumme

Im Prinzip kann die weitere Theorie in verschiedenen Ensembles entwickelt werden, der Zugang über das großkanonische Ensemble ist jedoch am Einfachsten. Im thermodynamischen Limes eines großen Systems sind die verschiedenen Ensembles äquivalent, und die zugehörigen thermodynamischen Potentiale sind über Legendre-Transformationen miteinander verbunden.

Die großkanonische Zustandssumme ist

$$Z_{\text{gc}} = \text{Tr}\{e^{-\beta(H-\mu N)}\} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1, n_2, \dots} \delta_{N, n_1+n_2+\dots} \langle n_1, n_2, \dots | e^{-\beta(H-\mu N)} | n_1, n_2, \dots \rangle.$$

Hier können wir für die Teilchenzahl

$$N = \sum_{\alpha} n_{\alpha},$$

und für die Energie

$$H = \sum_{\alpha} n_{\alpha} E_{\alpha},$$

einsetzen, und erhalten

$$Z_{\text{gc}} = \sum_{n_1, n_2, \dots} \exp\left(-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} [E_{\alpha} - \mu]\right) = \prod_{\alpha} \left\{ \sum_{n_{\alpha}} \exp(-\beta n_{\alpha} [E_{\alpha} - \mu]) \right\}.$$

Im zweiten Schritt haben wir hier ausgenutzt dass die Summen über Besetzungszahlen für die verschiedenen Impuls- und Spinquantenzahlen unabhängig voneinander ausgeführt werden können. Dies ist ein Vorteil des großkanonischen Ensembles.

Summen über Besetzungszahlen für Bosonen und Fermionen

Die Summe über n_{α} ist für Bosonen eine geometrische Reihe,

$$\sum_{n_{\alpha}=0}^{\infty} \exp(-\beta n_{\alpha} [E_{\alpha} - \mu]) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta [E_{\alpha} - \mu])}.$$

Die Konvergenz der Reihe verlangt $\mu < E_{\alpha}$ für alle Quantenzahlen α . Oft bedeutet dies dass das chemische Potential μ für Bosonen kleiner als Null sein muss.

Für Fermionen ist die Summe stattdessen einfach

$$\sum_{n_{\alpha}=0}^1 \exp(-\beta n_{\alpha} [E_{\alpha} - \mu]) = 1 + \exp(-\beta [E_{\alpha} - \mu]).$$

Die Zustandssumme ergibt sich als Produkt dieser Terme für alle möglichen Werte von α .

Großkanonisches Potential

Das großkanonische Potential ergibt sich also Logarithmus der Zustandssumme,

$$\Phi = -k_{\text{B}} T \ln(Z_{\text{gc}}) = \pm k_{\text{B}} T \sum_{\alpha} \ln(1 \mp \exp(-\beta [E_{\alpha} - \mu])).$$

Hier gilt das obere Vorzeichen für Bosonen und das untere für Fermionen. Über das Differential $d\Phi = -SdT - Nd\mu - pdV$ lassen sich daraus verschiedenste thermodynamische Größen berechnen.

Teilchenzahl und mittlere Besetzungszahlen

Die mittlere Teilchenzahl ergibt sich durch Ableiten nach dem chemischen Potential,

$$N = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mu} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\exp(\beta[E_{\alpha} - \mu]) \mp 1}.$$

Hier kann man

$$n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}) = \langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{\exp(\beta[E_{\alpha} - \mu]) \mp 1},$$

als mittlere Besetzungszahl des Einteilchenzustandes α mit der Einteilchenenergie E_{α} interpretieren. Für Bosonen gilt aufgrund von $\mu < E_{\alpha}$ für diese mittlere Besetzungszahl $0 \leq n_{\text{B}}(E_{\alpha}) < \infty$, während für Fermionen $0 \leq n_{\text{F}}(E_{\alpha}) \leq 1$ gilt.

Die folgenden Relationen lassen sich leicht nachrechnen und sind oft nützlich

$$1 \pm n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}) = \frac{1}{1 \mp \exp(-\beta[E_{\alpha} - \mu])}, \quad \frac{1 \pm n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})}{n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})} = \exp(\beta[E_{\alpha} - \mu]).$$

Entropie

Die Entropie folgt durch Ableitung des großkanonischen Potentials nach der Temperatur,

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = \mp k_{\text{B}} \sum_{\alpha} \ln(1 \mp \exp(-\beta[E_{\alpha} - \mu])) + k_{\text{B}} \sum_{\alpha} \frac{\beta[E_{\alpha} - \mu] \exp(-\beta[E_{\alpha} - \mu])}{1 \mp \exp(-\beta[E_{\alpha} - \mu])} \\ &= \pm k_{\text{B}} \sum_{\alpha} \ln\left(\frac{1}{1 \mp \exp(-\beta[E_{\alpha} - \mu])}\right) + k_{\text{B}} \sum_{\alpha} \frac{\beta[E_{\alpha} - \mu]}{\exp(\beta[E_{\alpha} - \mu]) \mp 1} \\ &= \pm k_{\text{B}} \sum_{\alpha} \ln(1 \pm n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})) + k_{\text{B}} \sum_{\alpha} n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}) [\ln(1 \pm n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})) - \ln(n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}))] \\ &= k_{\text{B}} \sum_{\alpha} \{-n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}) \ln(n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})) \pm (1 \pm n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})) \ln(1 \pm n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}))\}. \end{aligned}$$

Das obere Vorzeichen gilt nach wie vor für Bosonen, das untere für Fermionen. Im fermionischen Fall ist die Entropie symmetrisch bezüglich der Transformation $n_{\text{F}} \leftrightarrow (1 - n_{\text{F}})$.

Energie

Die mittlere Energie ergibt sich mit diesen Relationen als

$$\begin{aligned} E &= \Phi + TS + \mu N = \sum_{\alpha} n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}) [k_{\text{B}}T \ln(1 \pm n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})) - k_{\text{B}}T \ln(n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})) + \mu] \\ &= \sum_{\alpha} E_{\alpha} n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}). \end{aligned}$$

Der Ausdruck in der letzten Zeile ist intuitiv gut verständlich wenn $n_{\text{B/F}}(E_{\alpha})$ als mittlere Besetzungszahl des Einteilchenzustandes mit der Energie E_{α} verstanden wird.

Klassischer Limes

Im Fall kleiner mittlerer Besetzungszahlen $n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}) \ll 1$ ergibt sich

$$n_{\text{B/F}}(E_{\alpha}) = \frac{1}{\exp(\beta[E_{\alpha} - \mu]) \mp 1} \approx \exp(-\beta[E_{\alpha} - \mu]) = n_{\text{kl}}(E_{\alpha}).$$

In diesem Limes verhalten sich Bosonen und Fermionen gleich. Aus der bosonischen und fermionischen Quantenstatistik wird in diesem Limes die klassische Boltzmann-Statistik.

Thermodynamische Größen im klassischen Limes

Wir können in führender Ordnung im klassischen Limes für das großkanonische Potential schreiben

$$\Phi = -k_B T \sum_{\alpha} \exp(-\beta[E_{\alpha} - \mu]).$$

Die Teilchenzahl wird zu

$$N = \sum_{\alpha} n_{\text{kl}}(E_{\alpha}) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta[E_{\alpha} - \mu]),$$

die Entropie wird

$$S = -k_B \sum_{\alpha} n_{\text{kl}}(E_{\alpha}) \ln(n_{\text{kl}}(E_{\alpha})) = \frac{1}{T} \sum_{\alpha} [E_{\alpha} - \mu] n_{\text{kl}}(E_{\alpha}),$$

und die Energie wird

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} n_{\text{kl}}(E_{\alpha}).$$

Impulsintegrale

Die Summe über die Einteilchenquantenzahlen wird mit $\Delta p_j = 2\pi\hbar/L$ zu

$$\sum_{\alpha} = \prod_{j=1}^D \left\{ \sum_{l_j=-\infty}^{\infty} \right\} \sum_m = V \prod_{j=1}^D \left\{ \sum_{l_j=-\infty}^{\infty} \frac{\Delta p_j}{2\pi\hbar} \right\} \sum_m \rightarrow V \int \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \sum_m.$$

Wir haben hier die Anzahl der Raumdimensionen D offen gehalten, aber natürlich ist $D = 3$ der wichtigste Fall. Im ersten Schritt haben wir einen zusätzlichen Faktor 1 in geeigneter Form eingeführt, und im zweiten Schritt den Limes $L \rightarrow \infty$ genommen in dem aus der Summe über diskrete Impulse ein kontinuierliches Integral wird.

Spin-unabhängige Dispersionsrelation

Wir nehmen nun an dass die Einteilchenenergie unabhängig von der Spinquantenzahl m ist,

$$E_{\alpha} = E(\mathbf{p}),$$

und führen den (Spin-) Entartungsfaktor $g = 2S + 1$ ein.

Dann ergibt sich für den Druck

$$\begin{aligned} p(T, \mu) &= -\Phi/V = \mp g k_B T \int \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \ln \left(1 \mp \exp \left(-\frac{E(\mathbf{p}) - \mu}{k_B T} \right) \right) \\ &= \frac{g}{(2\pi\hbar)^D D} \int d^D p \frac{\mathbf{p} \cdot \frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}}{\exp \left(\frac{E(\mathbf{p}) - \mu}{k_B T} \right) \mp 1}. \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir jeweils bezüglich einer Impulskoordinate partiell integriert und um die Rotationsinvarianz zu erhalten einen Mittelwert bezüglich der D möglichen Koordinatenachsen genommen.

10.2 Nicht-relativistische Gase

Wir spezialisieren uns jetzt auf eine nicht-relativistische, spin-unabhängige Energie-Impulsrelation der Form

$$E(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

Daraus ergibt sich $\mathbf{p} \cdot \partial E(\mathbf{p}) / \partial \mathbf{p} = \mathbf{p}^2 / m$. Damit können wir den Druck für ein ideales Quantengas mit Entartungsfaktor g in D räumlichen Dimensionen schreiben als

$$p(T, \mu) = \frac{g}{D(2\pi\hbar)^D m} \Omega_D \int_0^\infty dp p^{D+1} \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) \mp 1},$$

wobei

$$\Omega_D = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)},$$

die Oberfläche der Einheitskugel in D Dimensionen ist.

Variablensubstitution

Mit der Fugazität

$$z = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right),$$

und der Variablensubstitution

$$t = \frac{E}{k_B T} = \frac{p^2}{2mk_B T}, \quad \frac{dt}{dp} = \frac{2t}{p},$$

ergibt sich

$$p(T, \mu) = \frac{g\pi^{D/2}(2mk_B T)^{\frac{D+2}{2}}}{2m(2\pi\hbar)^D (D/2)\Gamma(D/2)} \int_0^\infty dt \frac{t^{D/2}}{e^t z^{-1} \mp 1}.$$

Hier kann noch eine Eigenschaft der Riemann'schen Gammafunktion,

$$(D/2)\Gamma(D/2) = \Gamma\left(\frac{D+2}{2}\right),$$

eingesetzt werden, und es ergibt sich die Relation

$$p(T, \mu) = gk_B T \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{D/2} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{D+2}{2}\right)} \int_0^\infty dt \frac{t^{D/2}}{e^t z^{-1} \mp 1}.$$

Polylogarithmus

Die hier auftretenden Integrale lassen sich als Polylogarithmus darstellen. Dieser ist für $|z| < 1$ über eine Reihendarstellung definiert, kann aber zu beliebigen komplexen Argumenten z analytisch fortgesetzt werden und hat dann eine interessante Integraldarstellung,

$$\text{Li}_s(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s} = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dt \frac{t^{s-1}}{e^t z^{-1} - 1}.$$

Somit können die Bose- und Fermi-Integrale geschrieben werden als

$$\frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dt \frac{t^{s-1}}{e^t z^{-1} \mp 1} = \pm \text{Li}_s(\pm z).$$

Wir finden also für den Druck

$$p(T, \mu) = \pm gk_B T \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{D/2} \text{Li}_{(D+2)/2}\left(\pm \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)\right),$$

Hier tritt wieder die thermische Wellenlänge

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\text{B}}T}},$$

auf.

Eigenschaften des Polylogarithmus

Wir notieren hier noch einige nützliche Eigenschaften des Polylogarithmus. Es gilt die Ableitungsregel

$$\frac{d}{dz}\text{Li}_s(z) = \frac{1}{z}\text{Li}_{s-1}(z).$$

An der Stelle $z = 1$ gilt

$$\text{Li}_s(1) = \zeta(s), \quad -\text{Li}_s(-1) = [1 - 2^{1-s}]\zeta(s),$$

mit der Riemann'schen Zetafunktion

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}.$$

In der Nähe von $z = 0$ kann man die definierende Reihendarstellung verwenden, und es gilt in führender Ordnung

$$\text{Li}_s(z) \approx z.$$

Für große Werte $|z| \rightarrow \infty$ gibt es eine asymptotische Entwicklung, mit den führenden Termen

$$-\text{Li}_s(-z) \approx \frac{1}{\Gamma(s+1)} \ln(z)^s + \frac{\pi^2}{6\Gamma(s-1)} \ln(z)^{s-2} + \dots$$

Diese Entwicklung ist insbesondere im fermionischen Fall relevant.

Teilchenzahl-, Entropie- und Energiedichte

Durch Ableiten des Drucks nach dem chemischen Potential kommt man zur Teilchenzahldichte,

$$n(T, \mu) = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial \mu} = g \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{D/2} \text{Li}_{D/2} \left(\pm \exp \left(\frac{\mu}{k_{\text{B}}T} \right) \right).$$

Auf ähnliche Art ergibt sich die Entropiedichte,

$$s(T, \mu) = \left(\frac{D+2}{2} \right) \frac{p(T, \mu)}{T} - \frac{\mu n(T, \mu)}{T}.$$

Die Energiedichte ε ergibt sich daraus mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Relation, $\varepsilon + p = sT + \mu n$ als

$$\varepsilon(T, \mu) = \frac{D}{2} p(T, \mu).$$

Diese Relation gilt für alle einfachen nicht-relativistischen idealen Gase, unabhängig ob es sich um Bosonen, Fermionen oder klassische Teilchen handelt.

10.3 Elektronengas

Elektronen in Festkörpern sind nicht-relativistische Fermionen mit Spin 1/2, es gibt also zwei relevante Spin-Zustände mit $m = \pm 1/2$. Wie überlegen uns nun die Konsequenzen einer Approximation in der Elektronen als quasi-freie Teilchen ohne Wechselwirkung beschrieben werden. In echten Festkörpern kann die Wechselwirkung zwischen Elektronen und den Atomkernen an ihren Gitterplätzen, sowie zwischen den Elektronen, oft nicht vernachlässigt werden, unsere Theorie ist also nur eine erste Annäherung an die Realität.

Grundzustand

Wir starten mit der Beschreibung bei sehr kleinen Temperaturen. Aus der mittleren Besetzungszahl

$$n_F(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1},$$

wird für $T \rightarrow 0$ eine Stufenfunktion,

$$n_F(E) \rightarrow \Theta(\mu - E).$$

Alle Einteilchenzustände mit $E < \mu$ sind besetzt, solche mit $E > \mu$ sind unbesetzt. Die Dichte für $m = 1/2$ und $m = -1/2$ ergibt sich jeweils als Integral über die besetzten Impulse,

$$n_\uparrow = n_\downarrow = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \Theta(\mu - \mathbf{p}^2/(2m)) = \frac{4\pi}{8\pi^3\hbar^3} \int_0^{p_F} dp p^2 = \frac{1}{6\pi^2\hbar^3} p_F^3,$$

wobei der Radius der Kugel besetzter Zustände im Impulsraum,

$$p_F = \sqrt{2m\mu},$$

auch als Fermi-Impuls bekannt ist. Die gesamte Dichte ist $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ und somit gilt bei $T = 0$ für die Elektronendichte

$$n = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3}.$$

Umgekehrt ist der Fermi-Impuls durch die Dichte bestimmt, $p_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar$.

Fermi-Energie und Fermi-Temperatur

Die Einteilchenenergie der gerade noch besetzten Zustände nennt man auch Fermi-Energie,

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

Ähnlich ist die Fermi-Temperatur definiert,

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

Bei $T = 0$ gilt $\mu = E_F = k_B T_F$. Die Existenz einer Fermi-Kugel mit besetzten Zuständen bis zum Fermi-Impuls ist eine Konsequenz des Pauli-Prinzips bzw. der Fermi-Statistik, und somit ein Quanteneffekt. Allgemein werden Quanteneffekte relevant wenn die Temperatur ähnlich groß wie die Fermi-Temperatur oder kleiner ist.

Thermodynamik aus dem Druck

Aus dem allgemeinen Ausdruck für den Druck des idealen Fermigas in $D = 3$ Dimensionen,

$$p(T, \mu) = -g k_B T \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{5/2} \left(-\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \right),$$

erhalten wir für $T \rightarrow 0$ mit der asymptotischen Form des Polylogarithmus für große z ,

$$-\text{Li}_{5/2}(-z) \approx \frac{\ln(z)^{5/2}}{\Gamma(7/2)} = \frac{8 \ln(z)^{5/2}}{15\sqrt{\pi}},$$

für $g = 2$ den Ausdruck

$$p(T = 0, \mu) = 2k_B T \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{5/2} = \frac{2(2m)^{3/2} \mu^{5/2}}{15\pi^2 \hbar^3}.$$

Daraus lässt sich etwa die Elektronendichte als Ableitung erhalten,

$$n = \frac{(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}.$$

Druck bei kleinen Temperaturen

Um die Zustandsgleichung bei kleinen Temperaturen zu bekommen kann man einfach in der asymptotischen Entwicklung des Polylogarithmus für große $|z|$ ein weiteres Glied mitnehmen,

$$-\text{Li}_{5/2}(-z) \approx \frac{8 \ln(z)^{5/2}}{15\sqrt{\pi}} + \frac{\sqrt{\pi} \ln(z)^{1/2}}{12} + \dots$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} p(T, \mu) &= 2k_B T \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{5/2} + \frac{\pi^{3/2}}{3} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{1/2} + \dots \right] \\ &= \frac{2(2m)^{3/2}}{15\pi^2 \hbar^3} \left[\mu^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} (k_B T)^2 \mu^{1/2} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Man kann dies auch aus der durch die Temperatur aufgeweichten Stufenfunktion (Fermi-Verteilung) nach einer Methode von Sommerfeld berechnen.

Entropie und Wärmekapazität bei kleinen Temperaturen

Die Entropiedichte ergibt sich durch Ableiten des Drucks nach der Temperatur,

$$s(T, \mu) = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial T} = \frac{(2m)^{3/2}}{6\hbar^3} k_B^2 T \mu^{1/2} = nk_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}.$$

Wir berechnen noch die Wärmekapazitätsdichte über eine zuvor abgeleitete Relation,

$$c_V = T \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} - \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \mu} \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \mu} \right)}{\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}}.$$

Wenn wir uns auf den führenden Term bei kleinen Temperaturen beschränken können wir den zweiten Term im Zähler vernachlässigen, und erhalten

$$c_V = T \frac{\partial^2 p(T, \mu)}{\partial T^2} = \frac{(2m)^{3/2}}{6\hbar^3} k_B^2 T \mu^{1/2} = nk_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}.$$

Insbesondere ist das Resultat linear in der Temperatur was experimentell getestet werden kann.

10.4 Bose-Einstein-Kondensation

Wir betrachten jetzt nicht-relativistische bosonische Teilchen mit Einteilchenenergie $E = \mathbf{p}^2/(2m)$ in $D = 3$ Dimensionen. Mit der mittleren thermischen Besetzungszahl

$$n_B(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) - 1},$$

folgt die Teilchenzahldichte als

$$n_{\text{therm}}(T, \mu) = g \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} n_B\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{3/2}\left(\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)\right).$$

Hier ist das chemische Potential auf $\mu \leq 0$ eingeschränkt. Dabei ist für feste Temperatur T die Dichte n größer je näher das chemische Potential an $\mu = 0$ kommt. Betrachten wir hier die obere Schranke $\mu = 0$, so ist

$$n_{\text{therm}} \leq g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{3/2}(1) = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2),$$

mit $\zeta(3/2) \approx 2.6124$. Es scheint als gäbe es für vorgegebene Temperatur eine obere Schranke für die Teilchenzahldichte, und es stellt sich die Frage was passiert wenn die Temperatur bei fester Dichte weiter gesenkt wird.

Makroskopische Besetzung des Einteilchen-Grundzustandes

Von Albert Einstein (1879 – 1955) kam, basierend auf Arbeiten von Satyendranath Bose (1894 – 1974), die Einsicht dass die Besetzungszahl der Impulsmode mit $\mathbf{p} = 0$ (Einteilchen-Grundzustand) separat zu behandeln ist. In der Tat divergiert die mittlere Besetzungszahl für verschwindende Einteilchenenergie $E = 0$,

$$n_B(0) = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) - 1} \rightarrow \infty,$$

wenn das chemische Potential sich von unten der Null nähert, $\mu \rightarrow 0$. Dies ist ein Hinweis auf eine makroskopische Besetzung des Einteilchen-Grundzustandes.

In einer Box mit Volumen $V = L^3$ und mit periodischen Randbedingungen ist der Zustand mit der kleinsten Einteilchenenergie einfach räumlich homogen mit $\mathbf{p} = 0$. Gibt es stattdessen ein extern vorgegebenes Potential $V(\mathbf{r})$ so muss die Schrödingergleichung gelöst werden um die Einteilchenenergien für Grundzustand und angeregte Zustände zu bestimmen. Ist bei kleinen Temperaturen der Einteilchen-Grundzustand mit der Wellenfunktion $\phi_0(\mathbf{x})$ mit einer makroskopisch relevanten Teilchenzahl N_0 besetzt, so spricht man von einem *Bose-Einstein-Kondensat*.

Kritische Dichte bzw. Temperatur

Bei großen Temperaturen bzw. kleinen Dichten gibt es keine makroskopische Besetzung des Einteilchen-Grundzustandes. Für vorgegebene Temperatur T setzt Bose-Einstein-Kondensation oberhalb der kritischen Dichte

$$n_c = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2),$$

ein. Für vorgegebene Dichte $n = N/V$ ist der Übergang bei der kritischen Temperatur

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{g\zeta(3/2)} \right)^{2/3}.$$

Dichte mit Kondensatanteil

Für Temperaturen $T < T_c$ gibt es zwei Beiträge zur Teilchenzahldichte,

$$n = n_0 + n_{\text{therm}}.$$

Hier ist $n_0 = N_0/V$ die Teilchenzahl pro Volumen im Einteilchen-Grundzustand, und n_{therm} die Teilchenzahl in allen anderen Zuständen, mit thermischer Besetzung. Der thermische Anteil entspricht dem zuvor abgeleiteten Ausdruck für $\mu = 0$,

$$n_{\text{therm}} = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} n.$$

Der Rest der Dichte wird durch die Kondensatdichte ausgemacht,

$$n_0 = n - n_{\text{therm}} = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right].$$

Bei $T = 0$ entspricht die Kondensatdichte der gesamten Teilchenzahldichte, $n_0 = n$.

Oberhalb der kritischen Temperatur ist $n_0 = 0$ und es gilt $n = n_{\text{therm}}(T, \mu)$, wobei μ wie gewöhnlich als Lagrange-Multiplikator für die Teilchenzahl bzw. Dichte verstanden werden sollte.

Druck

Bei verschwindender Wechselwirkung zwischen den Teilchen trägt der Kondensatanteil nicht zum Druck bei, und es gilt

$$p(T, \mu) = p_{\text{therm}}(T, \mu) = g k_B T \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \text{Li}_{5/2} \left(\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right),$$

mit $\mu = 0$ für $T < T_c$.

Entropiedichte

Die Entropiedichte ergibt sich wieder durch Ableiten des Drucks nach der Temperatur,

$$s(T, \mu) = \frac{\partial p(T, \mu)}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{p(T, \mu)}{T} - \frac{\mu n(T, \mu)}{T},$$

wobei eben $\mu = 0$ für $T < T_c$ zu beachten ist so dass dort

$$s(T, 0) = \frac{3}{2} \frac{p(T, 0)}{T} = g k_B \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) = k_B n \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}.$$

Wärmekapazität

Für $T < T_c$ ergibt sich die Wärmekapazitätsdichte als

$$c_V = \frac{C_V}{V} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_n = \frac{3}{2} s(T, 0).$$

Das Festhalten der Dichte n beim Ableiten bedeutet hier keine Einschränkung, da dies automatisch über die Kondensatdichte n_0 passiert. Sowohl die Entropiedichte als auch die Wärmekapazitätsdichte wachsen bei kleinen Temperaturen mit $T^{3/2}$.

Kompressibilität

Wir betrachten noch die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T.$$

Da der Druck für $T < T_c$ unabhängig von der Dichte wird divergiert formal die Kompressibilität, $\kappa_T = \infty$. Es muss also praktisch kein Druck aufgewandt werden um ein nicht-wechselwirkendes Bose-Einstein-Kondensat zu komprimieren. Wenn repulsive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigt werden ändert sich dies, und die Kompressibilität bleibt endlich.

10.5 Photonengas

Wir betrachten jetzt Lichtteilchen, also Photonen, als nicht-wechselwirkende Teilchen mit bosonischer Quanten-Statistik. Die Einteilchenenergie ist

$$E(\mathbf{p}) = c|\mathbf{p}|.$$

Es gibt zwei Polarisierungen, oder Helizitätszustände, also ist der Entartungsfaktor $g = 2$.

Ein Unterschied zu nicht-relativistischen Materie-Teilchen ist dass es im Fall von Photonen als Anregungen des elektro-magnetischen Feldes keine Symmetrie gibt die eine Erhaltung der Teilchenzahl impliziert. Somit gibt es auch kein chemisches Potential μ das die Teilchenzahl festlegen würde.

Druck

Wir starten die thermodynamische Beschreibung wieder mit dem Druck,

$$\begin{aligned} p(T) &= \frac{g}{3(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{\mathbf{p} \cdot \frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}}{\exp\left(\frac{E(\mathbf{p})}{k_B T}\right) - 1} = \frac{8\pi c}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \frac{p^3}{\exp\left(\frac{c|\mathbf{p}|}{k_B T}\right) - 1} \\ &= \frac{8\pi(k_B T)^4}{3(2\pi\hbar)^3 c^3} \int_0^\infty dt \frac{t^3}{e^t - 1} = \frac{8\pi(k_B T)^4}{3(2\pi\hbar)^3 c^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}. \end{aligned}$$

Entropie- und Energiedichte

Die Entropiedichte ergibt sich daraus als

$$s(T) = \frac{\partial p(T)}{\partial T} = 4 \frac{p(T)}{T} = \frac{4\pi^2}{45} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3} T^3,$$

und schließlich die Energiedichte mit $\varepsilon + p = sT$ als

$$\varepsilon(T) = 3p(T) = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}.$$

Diese Relation ist nach Josef Stefan (1835 – 1893) und Ludwig Boltzmann (1844 – 1906) benannt.

Planck'sches Strahlungsspektrum

Man kann auch nach der Energiedichte ε pro Frequenzintervall fragen, mit der Einteilchenenergie $E = \hbar\omega = c|\mathbf{p}|$,

$$d\varepsilon = 2\hbar\omega n_B(\hbar\omega) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi}{4\pi^3\hbar^3} \frac{\hbar\omega p^2 dp}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}.$$

Dieses Strahlungsspektrum wurde zunächst experimentell beobachtet und dann von Max Planck (1858 – 1947) theoretisch erklärt; als Ausgangspunkt zur Entwicklung der Quantenphysik.

Wien'sches Verschiebungsgesetz

Das Maximum des Spektrums

$$\frac{d\varepsilon}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1},$$

liegt bei $\hbar\omega \approx 2.82k_B T$, eine von Wilhelm Wien (1864 – 1928) empirisch gefundene Relation.

Rayleigh-Jeans-Gesetz

Für kleine Frequenzen ω ergibt sich das Rayleigh-Jeans-Gesetz (nach John Strutt, 3. Baron Rayleigh (1842 – 1919) und James H. Jeans (1877 – 1946)),

$$\frac{d\varepsilon}{d\omega} \approx \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2.$$

Hier tritt die Planck-Konstante \hbar nicht mehr auf, und das Rayleigh-Jeans-Gesetz kann rein klassisch aus dem Gleichverteilungssatz abgeleitet werden. (Dabei wird jede Impulsmode des elektromagnetischen Feldes wie ein klassischer harmonischer Oszillator behandelt und trägt im thermischen Gleichgewicht die Energie $k_B T$.) Es hat allerdings das Problem dass es für große Frequenzen divergiert, so dass die Energiedichte E/V unendlich groß wird. Dieses Problem ist als Ultraviolett-Katastrophe bekannt. Klassische Feldtheorien haben keine konsistenten thermischen Gleichgewichtszustände! Im Ultraviolett-Bereich unterscheidet sich die Quantentheorie von der klassischen Beschreibung wodurch dieses Problem gelöst wird.

11 Phasenübergänge

11.1 Zustandsgleichung wechselwirkender Gase

Konsequenzen aus dem Virial-Theorem

Wir diskutieren jetzt eine Approximation für wechselwirkende Gase, beschränken uns dabei aber auf die klassische Theorie. In Abschnitt 5.11 hatten wir für einen Hamiltonian der Form

$$H = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + V_{\text{Wand}}(\mathbf{x}_n) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N V_2(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m),$$

das Virialtheorem

$$pV + W = Nk_B T,$$

mit dem Wechselwirkungsterm oder Virial

$$W = \left\langle \frac{1}{6} \sum_{n,m=1}^N [\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_n} V_2(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \right\rangle,$$

hergeleitet. Bei der Summe über n und m sollte der Fall $n = m$ ausgeschlossen werden.

Ein typisches Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential hat einen sehr stark abstoßenden Anteil bei kleinen Abständen, der durch einen harten Kern der Atome oder Moleküle modelliert werden kann, und einen langreichweitigeren, anziehenden Anteil. Wir nehmen im Folgenden an dass $V_2(\Delta \mathbf{x})$ bei großen Abständen gegen Null geht.

Umformung des Wechselwirkungsterms

Wir schreiben den Wechselwirkungsterm durch Umorganisation der Ableitungen als

$$W = \left\langle \frac{1}{6} \sum_{n,m}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_n} \cdot \{[\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m] V_2(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m)\} - \frac{1}{6} \sum_{n,m=1}^N V_2(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_n} \cdot [\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m] \right\rangle.$$

Im zweiten Term können wir die Ableitung direkt ausführen, sie führt zu einem Faktor $(\partial/\partial \mathbf{x}_n) \cdot [\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m] = 3$. Dem ersten Term schreiben wir mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\mathcal{P}_2(\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_m)$ für Teilchen n und m als

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{1}{6} \sum_{n,m=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_n} \cdot \{[\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m] V_2(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m)\} \right\rangle \\ &= \frac{1}{6} \sum_{n,m=1}^N \int d^3 x_n d^3 x_m \mathcal{P}_2(\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_m) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_n} \cdot \{[\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m] V_2(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m)\}. \end{aligned}$$

In einer Entwicklung in der Zweiteilchenwechselwirkung kann die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zu führenden Ordnung als Produkt der Einzeteilchenwahrscheinlichkeitsdichten geschrieben werden, $\mathcal{P}_2(\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_m) \approx \mathcal{P}(\mathbf{x}_n) \mathcal{P}(\mathbf{x}_m)$. Die Einzeteilchenwahrscheinlichkeitsdichten sind aber gerade das Inverse Volumen $\mathcal{P}(\mathbf{x}_n) = 1/V$, also unabhängig vom Ort. Damit ergibt die Integration über \mathbf{x}_n einen Oberflächenterm, der aufgrund der Annahme dass $V_2(\Delta \mathbf{x})$ bei großen Abständen gegen Null geht, verschwindet. Wir erhalten damit

$$W = \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N V_2(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \right\rangle.$$

Interessanterweise ist dies gerade das Negative des Erwartungswertes des Wechselwirkungsterms im Hamiltonian.

Mittlerer Wechselwirkungsterm

Die Wechselwirkungsenergie ist offensichtlich proportional zur Anzahl der Teilchenpaare, also dem Quadrat der Teilchenzahldichten, und sollte mit dem Volumen skalieren. Außerdem ist $V_2(\Delta \mathbf{x})$ für ein attraktives Potential negativ. Das motiviert die Approximation

$$W = \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N V_2(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \right\rangle = an^2V,$$

mit einer Material-abhängigen Konstanten a .

Van-der-Waals-Gleichung

Wir erhalten damit als Zwischenschritt mit der Teilchenzahldichte $n = N/V$

$$[p + an^2] V = Nk_B T.$$

Ein etwas phänomenologischer Ansatz den abstoßenden Anteil des Potentials zu modellieren ist die Ersetzung $V \rightarrow V - V_0$, wobei $V_0 = bN$ für das Volumen steht welches durch die undurchdringbaren, harten Kerne eingenommen wird. Damit kommen wir auf die Zustandsgleichung

$$[p + an^2] [V - bN] = Nk_B T.$$

Dies ist die von Johannes Diderik van der Waals (1837 – 1923) vorgeschlagene thermische Zustandsgleichung für reale Gase. Eine andere Motivation dieser Gleichung geht über die sogenannte Virialentwicklung, die wir hier nicht weiter diskutieren wollen.

Ergänzt wird die thermische Zustandsgleichung durch die kalorische Zustandsgleichung, die ebenfalls aus dem Gleichverteilungssatz folgt,

$$E = \langle H \rangle = \sum_{n=1}^N \left\langle \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} \right\rangle - W = \frac{3}{2} Nk_B T - an^2V.$$

11.2 Kompressibilität

Zur weiteren Untersuchung schreiben wir die van-der-Waals-Gleichung in der Form

$$p(T, N, V) = \frac{Nk_B T}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2}.$$

Das Inverse der isotropen Kompressibilität erhalten wir als die Ableitung

$$\frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{NVk_B T}{(V - bN)^2} - 2a \frac{N^2}{V^2} = \frac{nk_B T}{(1 - bn)^2} - 2an^2.$$

Für kleine Temperaturen kann der zweite Term dominieren, und die Kompressibilität kann für gewisse Werte der Dichte n scheinbar negativ werden! Genauer gesagt passiert dies für Dichten in einem mittleren Bereich, denn für sehr kleine n dominiert wieder der erste Term der dort linear in n ist, während der zweite quadratisch ist. Ebenso für Dichten die so groß werden dass bn nahe an 1 kommt. (Bei noch größeren Werten $bn > 1$ ist das Modell nicht mehr anwendbar.)

Eine negative Kompressibilität ist unphysikalisch, und eine solche Phase wäre instabil. Stattdessen bilden sich in dieser Region zwei Phasen, eine mit hoher und eine mit niedriger Dichte, in Koexistenz. Das van-der-Waals-Modell hat also einen Phasenübergang.

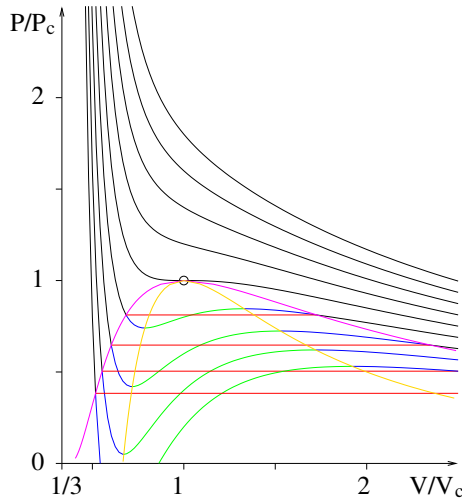


Figure 8: Isothermen des van-der-Waals Modells für verschiedene Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes. In rot sind der Druck nach der Maxwell-Konstruktion entlang des Phasenübergangs eingezeichnet. Die violette Kurve begrenzt den Bereich des Phasenübergangs, und die gelbe Kurve den Bereich instabiler Zustände mit negativer Kompressibilität. (Figur aus F. Wegner: *Statistische Mechanik*).

11.3 Kritischer Punkt

Für große Temperaturen gibt keinen Phasenübergang, für kleine Temperaturen hingegen schon. Um den kritischen Punkt zu finden ab dem ein Phasenübergang auftritt fordern wir das Verschwinden der ersten und zweiten Ableitung des Drucks nach dem Volumen, bei festem T und N ,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} &= -\frac{Nk_B T}{(V-bN)^2} + 2a\frac{N^2}{V^3} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T,N} &= \frac{2Nk_B T}{(V-bN)^3} - 6a\frac{N^2}{V^4} = 0. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen können aufgelöst werden zu

$$n_c = \left(\frac{N}{V} \right)_c = \frac{1}{3b}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Hieraus ergibt sich $n_c k_B T_c / p_c = 8/3$, was mit Experimenten verglichen werden kann und in etwa, jedoch nicht exakt, übereinstimmt.

11.4 Maxwell-Konstruktion

Für kleine Temperaturen $T < T_c$ gibt es entlang des Phasenübergangs zwei Phasen mit unterschiedlichen Teilchenzahl-, Entropie- und Energiedichten. Die Temperatur T , das chemische Potential μ und der Druck p müssen hingegen in den beiden Phasen übereinstimmen. Aus dem Differential $dp = (S/V)dT + (N/V)d\mu$ finden wir für festes T und N

$$Nd\mu = Vdp = d(pV) - pdV,$$

und durch Integration

$$N(\mu_2 - \mu_1) = p(V_2 - V_1) - \int_{V_1}^{V_2} p(T, N, V)dV = 0.$$

Durch diese Bedingung sowie $p_1 = p_2$ werden die dichte und die dünne Phase festgelegt zwischen welchen der Phasenübergang stattfindet. Graphisch gesehen muss also die Fläche unter der Isotherme $p(T, N, V)$ zwischen den beiden Phasen gerade die gleiche sein wie für einen konstanten Druck. Diese Konstruktion ist nach James Clerk Maxwell (1831 – 1879) benannt.

In Fig. 8 sind die Isothermen des van-der-Waals Modells für verschiedene Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes eingezeichnet. Die roten Linien entsprechen dem Druck nach der Maxwell-Konstruktion.

Spinodale

Innerhalb der Koexistenzregion welche durch die Maxwell-Konstruktion bestimmt wird gibt es Regionen mit $dp/dV < 0$ (positive Kompressibilität) und andere mit $dp/dV > 0$ (negative Kompressibilität). Zustände mit negativer Kompressibilität sind instabil, während solche mit positiver Kompressibilität innerhalb der Koexistenzregion metastabil sind. Die Grenze zwischen diesen beiden Regionen wird Spinodale genannt (gelbe Kurve in Fig. 8). Metastabile Zustände (etwa unterkühlt oder überhitzt) können eine gewisse Lebensdauer haben, aber auf großen Zeitskalen gehen sie durch Phasenseparation in stabile Zustände über.

11.5 Universelle Zustandsgleichung

Man kann eine universelle Form der Zustandsgleichung erhalten indem man zu reskalierten Größen

$$\tilde{n} = \frac{n}{n_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}.$$

Wir haben hier auch die kritischen Energiedichte als $\varepsilon_c = (3/2)n_c k_B T_c - a n_c^2 = a/(27b^2)$ eingeführt. Die van-der-Waals-Gleichung wird dann zu

$$[\tilde{p} + 3\tilde{n}^2][3 - \tilde{n}] = 8\tilde{T}\tilde{n}.$$

Diese Gleichung ist unabhängig von den Parametern a und b und damit universell für alle realen Gase gültig die mit einer van-der-Waals-Gleichung beschrieben werden können.

Die kalorische Zustandsgleichung wird in universeller Form zu

$$\tilde{\varepsilon} = 4\tilde{n}\tilde{T} - 3\tilde{n}^2.$$

11.6 Umgebung des kritischen Punktes im van-der-Waals Modell

Um die Region in der Nähe des kritischen Punktes besser zu verstehen schreiben wir

$$\tilde{n} = 1 + \Delta\tilde{n}, \quad \tilde{T} = 1 + \Delta\tilde{T}, \quad \tilde{p} = 1 + \Delta\tilde{p}, \quad \tilde{\varepsilon} = 1 + \Delta\tilde{\varepsilon},$$

und entwickeln die Zustandsgleichung. Wir erhalten aus der van-der-Waals-Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{p} &= \frac{8(1 + \Delta\tilde{T})(1 + \Delta\tilde{n})}{3 - (1 + \Delta\tilde{n})} - 3(1 + \Delta\tilde{n})^2 - 1 \\ &= 4\Delta\tilde{T} + 6\Delta\tilde{T}\Delta\tilde{n} + \frac{3}{2}\Delta\tilde{n}^3 + \dots \end{aligned}$$

und aus der thermischen Zustandsgleichung

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\varepsilon} &= 4(1 + \Delta\tilde{n})(1 + \Delta\tilde{T}) - 3(1 + \Delta\tilde{n})^2 - 1 \\ &= 4\Delta\tilde{T} - 2\Delta\tilde{n} + 4\Delta\tilde{T}\Delta\tilde{n} - 3\Delta\tilde{n}^2. \end{aligned}$$

Wir werden diese Zustandsgleichung nun näher untersuchen um die Thermodynamik in der Nähe des kritischen Punktes besser zu verstehen.

Unterhalb der kritischen Temperatur, also für $\Delta\tilde{T} < 0$, gibt es den Phasenübergang und wir sollten daran denken dass hier die Zustandsgleichung durch die Maxwell-Konstruktion modifiziert werden sollte.

Dampfdruckkurve

Wir suchen zunächst die Relation $p(T)$, die sogenannte Dampfdruckkurve. Wir beobachten dass $\Delta\tilde{p}$ in Abweichung der Dichte vom kritischen Punkt $\Delta\tilde{n}$ nur ungerade Ordnungen enthält. Daher kann zur Bestimmung von $\Delta\tilde{p}(\Delta\tilde{T})$ einfach $\Delta\tilde{n} = 0$ gesetzt werden. Wir erhalten so

$$\Delta\tilde{p} = 4\Delta\tilde{T}.$$

Dichten der flüssigen und gasförmigen Phasen

Nun suchen wir für $\Delta\tilde{T} < 0$ nach den Dichten $\Delta\tilde{n}_{\pm}$ der flüssigen und gasförmigen Phasen als Funktion der Temperatur $\Delta\tilde{T}$. Der Druck ist in beiden Phasen gleich, und entspricht der Dampfdruckkurve, also $\Delta\tilde{p} = 4\Delta\tilde{T}$. Eingesetzt in die van-der-Waals-Gleichung erhalten wir dann

$$6\Delta\tilde{T}\Delta\tilde{n} + \frac{3}{2}\Delta\tilde{n}^3 = 0.$$

Dies ist eine kubische Gleichung in $\Delta\tilde{n}$ mit der trivialen Lösung $\Delta\tilde{n} = 0$ und zwei weiteren Lösungen

$$\Delta\tilde{n}_{\pm} = \pm 2\sqrt{-\Delta\tilde{T}}.$$

Dies sind also die beiden Dichten entlang der Koexistenzlinie. Wir erwarten verschwindet der Dichteunterschied am kritischen Punkt, also für $\Delta\tilde{T} = 0$.

Spinodale

Wir können auch die Spinodale bestimmen, also die Grenze zwischen metastabilen und instabilen Zuständen, bei denen $\partial p/\partial n$ sein Vorzeichen ändert. Letzteres ist proportional zu

$$\frac{\partial\Delta\tilde{p}}{\partial\Delta\tilde{n}} = 6\Delta\tilde{T} + \frac{9}{2}\Delta\tilde{n}^2,$$

und das Vorzeichen ändert sich jeweils bei

$$\Delta\tilde{n} = \pm\sqrt{\frac{3}{4}\sqrt{-\Delta\tilde{T}}}.$$

Das sind also in der Nähe des kritischen Punktes die Kurven der Spinodalen.

Kritische Isotherme

Die Form der kritischen Isotherme, also jener Isothermen die durch den kritischen Punkt geht, erhalten wir mit $\Delta\tilde{T} = 0$ als

$$\Delta\tilde{p} = \frac{3}{2}\Delta\tilde{n}^3.$$

Isotherme Kompressibilität

Wir haben bereits gesehen dass die inverse Kompressibilität $1/\kappa_T$ am kritischen Punkt verschwindet. Um diese in der Nähe des kritischen Punktes zu bestimmen nutzen wir

$$\frac{1}{\kappa_T} = n \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T = p_c \left(\frac{\partial\Delta\tilde{p}}{\partial\Delta\tilde{n}} \right)_{\Delta\tilde{T}} = p_c \left[6\Delta\tilde{T} + (9/2)\Delta\tilde{n}^2 \right].$$

Oberhalb des kritischen Punktes, also für $\Delta\tilde{T} > 0$, können wir hier $\Delta\tilde{n} = 0$ setzen und erhalten

$$\frac{1}{\kappa_T} = 6p_c\Delta\tilde{T} \quad (\Delta\tilde{T} > 0).$$

Unterhalb des kritischen Punktes, also für $\Delta\tilde{T} < 0$, erhalten wir mit $\Delta\tilde{n}^2 = -4\Delta\tilde{T}$ (gültig für beide Phasen),

$$\frac{1}{\kappa_T} = -12p_c\Delta\tilde{T} \quad (\Delta\tilde{T} < 0).$$

Die Kompressibilität divergiert also in jedem Fall bei Annäherung an den kritischen Punkt.

11.7 Kritische Exponenten

In der Nähe des kritischen Punktes können verschiedene thermodynamische Größen durch sogenannte kritische Exponenten charakterisiert werden. Wie haben einige davon im van-der-Waals Modell bestimmt. Kritische Exponenten können experimentell für verschiedenen Materialien bes-

Größe	kritisches Verh.	Temperatur	v.-d.-Waals	Experiment
Dichteunterschied $n_+ - n_-$	$\sim (T_c - T)^\beta$	$T < T_c$	$\beta = 1/2$	$\beta \approx 0.3$
Isotherme Kompressibilität κ_T	$\sim 1/ T - T_c ^\gamma$	$T > T_c, T < T_c$	$\gamma = 1$	$\gamma \approx 1.3$
Kritische Isotherme $p - p_c$	$\sim (n - n_c)^\delta$	$T = T_c$	$\delta = 3$	$\delta \approx 5.0$

timmt werden und sind universell, in dem Sinne das ganze Klassen von Phasenübergängen in verschiedenen Situationen und Materialien die gleichen kritischen Exponenten haben. Flüssigkeits-Gas Phasenübergänge in einfachen Flüssigkeiten fallen in die Ising-Universalitätsklasse. Es zeigen sich deutliche Abweichungen vom van-der-Waals Modell. Letzteres ist ein Beispiel für ein Mean-Field Modell, und für eine realistischere Beschreibung braucht es eine genauere Behandlung von Fluktuationseffekten, etwa mit Hilfe der Renormierungsgruppe oder verwandten Methoden aus dem Bereich der statistischen bzw. Quanten-Feldtheorie.

Mittlerweile sind die kritischen Exponenten der Ising-Universalitätsklasse theoretisch sehr genau bekannt, $\beta = 0.326419(3)$, $\gamma = 1.237075(10)$ und $\delta = 4.78984(1)$ (https://en.wikipedia.org/wiki/Ising_critical_exponents).

11.8 Klassifikation von Phasenübergängen

Von Paul Ehrenfest (1880 – 1933) wurde eine Klassifikation von Phasenübergängen vorgeschlagen: Bei einem Phasenübergang n -ter Ordnung sind thermodynamische Potential (etwa freie Energie, großkanonisches Potential, etc.) als Funktion der Parameter etwa der Temperatur, oder des chemischen Potentials, inklusive der ersten $n - 1$ Ableitungen stetig, erst die n -te Ableitung ist unstetig.

Beispielsweise ist bei Flüssigkeits-Gas Übergang die Dichte n als erste Ableitung des Drucks nach dem chemischen Potential, $n = \partial p(T, \mu) / \partial \mu$, unstetig, genauso die Entropie als Ableitung der freien Energie oder des großkanonischen Potentials nach der Temperatur, $S = -\partial \Phi(T, \mu, V) / \partial T$. Die Differenz in der Entropie in den beiden Phasen bestimmt ja gerade die latente Wärme. Hingegen sind am kritischen Punkt die Teilchenzahldichte n und die Entropie S stetig, aber zweite Ableitungen können unstetig sein.

In der moderneren Theorie unterscheidet man nur noch zwischen Phasenübergängen erster Ordnung mit diskontinuierlichen Dichten wie Teilchenzahl- oder Entropiedichten, und kontinuierlichen Phasenübergängen bei denen die Dichten stetig bleiben.

12 Magnetismus

12.1 Ising Model

Um magnetische Substanzen zu beschreiben studieren wir ein einfaches, klassisches Model für N magnetische Spins, entwickelt von Wilhelm Lenz (1888 – 1957) und Ernst Ising (1900 – 1998). Wir stellen uns ein Gitter in D Dimensionen vor (mit $D = 1$, $D = 2$ oder $D = 3$) und an jedem Gitterpunkt i befindet sich ein Spin mit zwei möglichen Konfigurationen, $s_i = \pm 1$. Der Hamiltonian ist von der Form

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} s_i s_j - h \sum_{j=1}^N s_j.$$

Hier steht h für den Betrag eines externen magnetischen Feldes, und $-hs_j$ modelliert die potentielle Energie des magnetischen Moments $-\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}_j$. Für $h = 0$ ist das Modell invariant unter der globalen Z_2 Symmetrie $s_j \rightarrow -s_j$.

Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, ferromagnetische und antiferromagnetische Ordnung im Grundzustand

Der erste Term $\sim J_{ij}$ induziert eine Wechselwirkung zwischen Spins und hat seinen mikroskopischen Ursprung im Austausch-Term der Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen im Gitter.

Man nimmt meist an dass nur direkt benachbarte Spins (nächste Nachbarn) wechselwirken, also

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \text{falls } i \text{ und } j \text{ nächste Nachbarn sind,} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Eine Summe bei der jedes Paar von nächsten Nachbarn genau einmal vorkommt schreibt man als $\sum_{\langle i,j \rangle}$, und das Ising Model wird zu

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_j s_j.$$

Falls $J > 0$ ist sind parallel ausgerichtete Spins nächster Nachbarn energetisch begünstigt. Der Grundzustand zeigt ferromagnetische Ordnung bei der alle Spins entweder die Konfiguration $s_j = +1$ oder $s_j = -1$ haben. Für $h = 0$ entspricht dies einer spontanen Brechung der Z_2 Symmetrie, das heißt obwohl der Hamiltonian invariant unter $s_j \rightarrow -s_j$ ist, ist es der Grundzustand nicht.

Für $J < 0$ und $h = 0$ sind hingegen entgegengesetzte Spins energetisch begünstigt, und der Grundzustand ist antiferromagnetisch geordnet.

12.2 Erweiterte Thermodynamik mit externem Magnetfeld und Magnetisierung

Ein mikroskopischer Zustand für das Ising Model ist durch die Konfiguration aller Spins s_j gegeben, also etwa $\{+1, -1, +1, +1, -1, \dots\}$. Im kanonischen Ensemble, also bei vorgegebener Temperatur T ist die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Zustand gegeben durch (mit $k_B = 1$)

$$Q[s] = \frac{1}{Z(T, h)} \exp\left(-\frac{H[s]}{T}\right).$$

Die eckigen Klammern stehen für die Gesamtmenge der Spins. Die Zustandssumme $Z(\beta, h)$ ist gegeben durch

$$Z(T, h) = \sum_{\{s_j\}} \exp\left(-\frac{H[s]}{T}\right),$$

mit der Summe über alle möglichen Spin-Konfigurationen,

$$\sum_{\{s_j\}} = \prod_j \left\{ \sum_{s_j = \pm 1} \right\}.$$

Neben der inversen Temperatur $\beta = 1/(k_B T)$ hängt die Zustandssumme auch vom externen Feld h ab. Man findet leicht

$$\frac{\partial}{\partial h} \ln Z(T, h) = \frac{1}{Z(T, h)} \sum_{\{s_j\}} \frac{1}{T} \left[\sum_j s_j \right] \exp\left(-\frac{H[s]}{T}\right) = \frac{1}{T} M,$$

wobei

$$M = Nm = \left\langle \sum_j s_j \right\rangle$$

die Gesamtmagnetisierung ist, und m die zu erwartende Magnetisierung für einen einzelnen Spin.

Freie Energie

Wir führen auch die freie Energie $F(T, h)$ ein, so dass

$$Z(T, h) = \exp\left(-\frac{F(T, h)}{T}\right).$$

Die Ableitung der freien Energie nach der Temperatur ist die Entropie,

$$\frac{\partial}{\partial T} F(T, h) = -S,$$

und zusätzlich gilt

$$\frac{\partial}{\partial h} F(T, h) = -M.$$

Mit anderen Worten, die freie Energie hat das Differential

$$dF = -SdT - Mdh.$$

Die Thermodynamik erweitert sich also um das externe Feld h und die Magnetisierung M als ein konjugiertes Variablenpaar, ähnlich wie etwa μ und N oder p und V . Das Feld h ist dabei eine intensive Größe, während die Magnetisierung M eine extensive Größe ist.

Legendre Transformation

Wir können auch eine Legendre Transformation von $F(T, h)$ studieren,

$$G(T, M) = F(T, h) + hM,$$

so dass

$$dG = dF + Mdh + h dM = -SdT + h dM.$$

12.3 Gitter-Gas Modell

Interessanterweise ist das Ising-Modell äquivalent zu anderen, ähnlich konstruierten, diskreten Modellen. Als ein Beispiel betrachten wir ein Modell für ein wechselwirkendes Gas bei dem die Teilchen Gitterplätze besetzen können. Es wird angenommen dass jeder Gitterplatz maximal einmal besetzt werden kann, etwa weil es eine sehr große repulsive Wechselwirkung bei der Überlappung von Teilchen gibt.

Wir haben hier also Besetzungszahlen $n_j = 0$ oder $n_j = 1$ für jeden Gitterplatz j . Wir nehmen weiterhin an dass es eine Wechselwirkung V_{ij} der Teilchen auf den Gitterplätzen i und j gibt. Der Hamiltonian ist

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} n_i n_j,$$

Für feste Teilchenzahl muss hier noch auf $\sum_j n_j = N$ eingeschränkt werden. Im großkanonischen Ensemble gibt es hingegen ein chemisches Potential μ und wir haben für $\hat{H} = H - \mu N$

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} n_i n_j - \mu \sum_j n_j,$$

ohne weitere Einschränkungen der Besetzungszahlen n_j .

Korrespondenz zum Ising-Modell

Die Korrespondenz zwischen Gitter-Gas Modell und Ising-Modell wird über die Identifizierung

$$n_j = (1 + s_j)/2,$$

realisiert. Damit finden wir

$$\hat{H} = \frac{1}{8} \sum_{i,j} V_{ij} + \frac{1}{4} \sum_{i,j} V_{ij} (s_i + s_j) + \frac{1}{8} \sum_{i,j} V_{ij} s_i s_j - \frac{\mu}{2} \sum_j - \frac{\mu}{2} \sum_j s_j.$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist unabhängig von den Spins und trägt nur eine irrelevante additive Konstante zum Hamiltonian bei. Beim zweiten Term können aufgrund der angenommenen Translationssymmetrie $\sum_j V_{ij} = \sum_i V_{ij} = v$ annehmen. Beim vierten Term ist \sum_j einfach die Anzahl der Gitterplätze. Somit finden wir

$$\hat{H} - \text{const} = \frac{1}{8} \sum_{i,j} V_{ij} s_i s_j - \frac{\mu - v}{2} \sum_j s_j.$$

Mit $J_{jk} = -V_{ij}/4$ und $h = (\mu - v)/2$ ist dies gerade der Hamiltonian des Ising-Modells.

Kontinuumslimes

Im Kontinuumslimes, und für ein unendlich großes Volumen kann man sich vorstellen dass das Gitter-Gas Modell ein einfaches wechselwirkendes Gas modellieren kann. Insbesondere an einem kritischen Punkt wird die Physik durch Fluktuationen auf großen Längenskalen dominiert, und die mikroskopischen Details werden unwichtig. Man kann die Korrespondenz als einen Hinweis sehen dass einfache reale Gase und das Ising Modell in der gleichen Universalitätsklasse bezüglich der kritischen Physik liegen können.

12.4 Mean-Field Theorie

Mean-Field Hamiltonian

Das Ising-Modell lässt sich in $D = 3$ Dimensionen nicht exakt lösen. Wir entwickeln zunächst eine heuristische Mean-Field-Approximation, bei der Fluktuations-Effekte teilweise vernachlässigt werden. Die grundsätzliche Idee ist die Entwicklung

$$s_j = \langle s_j \rangle + \delta s_j = m + \delta s_j,$$

mit der mittleren Magnetisierung $m = M/N$ und die Annahme dass die Fluktuationen δs_j klein sind. Im quadratischen Term haben wir

$$s_i s_j = (m + \delta s_i)(m + \delta s_j) = m^2 + m(\delta s_i + \delta s_j) + \delta s_i \delta s_j,$$

und hier wird der letzte Term vernachlässigt. Damit ergibt sich

$$s_i s_j \approx m^2 + m(\delta s_i + \delta s_j) = m^2 + m(s_i + s_j - 2m) = m(s_i + s_j) - m^2.$$

Der Hamiltonian des Ising-Modells wird damit zum vereinfachten Mean-Field Hamiltonian

$$H_{\text{mf}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \{m(s_i + s_j) - m^2\} - h \sum_j s_j.$$

Wenn jeder Gitterplatz q nächste Nachbarn hat können wir dies schreiben als

$$H_{\text{mf}} = \frac{qN J m^2}{2} - [h + qmJ] \sum_j s_j.$$

Hier gibt es keine Wechselwirkung zwischen den Spins mehr.

Zustandssumme und freie Energie

Die Zustandssumme für den Mean-Field Hamiltonian ist einfach zu berechnen,

$$\begin{aligned} Z &= \exp\left(-\beta \frac{qN J m^2}{2}\right) \sum_{\{s_j\}} \exp\left(\beta [h + qmJ] \sum_j s_j\right) \\ &= \exp\left(-\beta \frac{qN J m^2}{2}\right) \prod_j \left\{ \sum_{s_j=\pm 1} \exp(\beta [h + qmJ] s_j) \right\} \\ &= \exp\left(-\beta \frac{qN J m^2}{2}\right) [2 \cosh(\beta [h + qJm])]^N. \end{aligned}$$

Damit finden wir für die freie Energie pro Gitterplatz

$$F(T, h)/N = -T \ln Z = -T \ln(2 \cosh([h + qJm]/T)) + \frac{qJm^2}{2}.$$

Selbstkonsistente Magnetisierung

Die mittlere Magnetisierung pro Gitterplatz m sollte der Ableitung der freien Energie nach dem externen Feld h entsprechen,

$$m = \frac{M}{N} = -\frac{\partial(F(T, h)/N)}{\partial h} = -\frac{\partial}{\partial h} \left[-T \ln(2 \cosh([h + qJm]/T)) + \frac{qJm^2}{2} \right].$$

Dies ergibt eine Selbstkonsistenzbedingung für m ,

$$m = \tanh\left(\frac{h + qJm}{T}\right),$$

die für gegebene Parameter h/T und qJ/T etwa graphisch gelöst werden kann.

Legendre Transformation

Im Folgenden ist es nützlich die Legendre-Transformation der freien Energie pro Gitterplatz,

$$g(T, m) = \frac{G(T, M)}{N} = \frac{F(T, h) + hM}{N}$$

zu studieren. Durch Einsetzen der Selbstkonsistenzbedingung ergibt sich mit $\cosh(\tanh^{-1}(m)) = (1 - m^2)^{-1/2}$

$$\begin{aligned} g(T, m) &= -T \ln(2) + \frac{T}{2} \ln(1 - m^2) + qJ \frac{m^2}{2} + hm \\ &= -T \ln(2) + \frac{T}{2} \ln(1 - m^2) - qJ \frac{m^2}{2} + \frac{h + qJ}{T} Tm \\ &= -T \ln(2) + \frac{T}{2} \ln(1 - m^2) + Tm \tanh^{-1}(m) - qJ \frac{m^2}{2}. \end{aligned}$$

Die mittlere Magnetisierung ist durch

$$\frac{\partial g(T, m)}{\partial m} = h$$

indirekt bestimmt. Für $h = 0$ suchen wir nach einem Minimum von $g(T, m)$ bezüglich m .

Qualitatives Phasendiagramm

Eine Taylor-Entwicklung für kleine m ergibt

$$g(T, m) = -T \ln(2) + \frac{T - qJ}{2} m^2 + \frac{T}{12} m^4 + \dots$$

Hier ist für $T > qJ$ das globale Minimum bei $m = 0$, während es für $T < qJ$ zwei Minima bei $m = \pm \bar{m}(T)$ gibt. Dies bedeutet eine spontane Brechung der Z_2 Symmetrie $m \rightarrow -m$. Hier gibt es dann einen Phasenübergang erster Ordnung als Funktion des externen Feldes h , denn für $h > 0$ ist immer $m > 0$ und ähnlich für $m < 0$ für $h < 0$. An der Stelle $T = T_c = qJ$ und $h = 0$ befindet sich ein kritischer Punkt an dem die Linie der Phasenübergänge erster Ordnung endet.

Fluktuationseffekte "beyond mean field" könnten dieses qualitative Bild noch ändern, und in $D = 1$ Dimensionen gibt es für $T > 0$ tatsächlich keine spontane Symmetriebrechung. Für $D = 2$ und $D = 3$ Dimensionen ist die Situation aber ähnlich wie hier beschrieben.

Magnetisierungskurve

In der Nähe des kritischen Punktes finden wir für $h = 0$ aus

$$\frac{\partial g}{\partial m} \approx (T - T_c)m + \frac{T_c}{3} m^3 = 0,$$

die nicht-trivialen Lösungen für die Magnetisierung

$$m = \pm \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}}.$$

Kritische Isotherme

Für Temperatur $T = T_c$ finden wir für das externe Feld

$$h = \frac{\partial g}{\partial m} = \frac{T_c}{3} m^3.$$

Magnetische Suszeptibilität

Schließlich bestimmen wir noch die magnetische Suszeptibilität pro Gitterplatz,

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T,$$

und finden an der Stelle $m = 0$

$$\frac{1}{\chi_T} = \frac{\partial^2 g(T, m)}{\partial m^2} = T - T_c.$$

Kritische Exponenten

Zusammenfassend haben wir hier wieder die kritischen Exponenten β , γ und δ in der “mean field” Approximation bestimmt. Die Definitionen sind für das Ising-Modell wie in der folgenden Tabelle. Tatsächlich sind die Exponenten die gleichen wie im van-der-Waals Modell. Eine genauere Beschrei-

Größe	kritisches Verhalten	Temperatur	Ising mean field
Magnetisierungsdifferenz $m_+ - m_-$	$\sim (T_c - T)^\beta$	$T < T_c$	$\beta = 1/2$
Suszeptibilität χ_T	$\sim 1/ T - T_c ^\gamma$	$T > T_c, T < T_c$	$\gamma = 1$
Kritische Isotherme Magnetfeld h	$\sim m^\delta$	$T = T_c$	$\delta = 3$

bung von Fluktuationen durch fortgeschrittene Methoden der statistischen Feldtheorie führt zu den schon zitierten kritischen Exponenten der Ising-Universalitätsklasse.

12.5 Ising-Modell in einer Dimension

Das Ising-Modell in $D = 1$ Raumdimensionen kann exakt gelöst werden. Wir betrachten ein Gitter mit N Gitterplätzen und periodischen Randbedingungen, so dass der Gitterplatz $N + 1$ mit dem Gitterplatz 1 identifiziert wird, $s_{N+1} = s_1$. Die Zustandssumme kann geschrieben werden als

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left(\beta J \sum_{j=1}^N s_j s_{j+1} + \frac{\beta h}{2} \sum_{j=1}^N (s_j + s_{j+1}) \right).$$

Transfermatrix

Wir können die Summen über die Spins $s_j = \pm 1$ also Summen über Matrixindizes verstehen,

$$Z = \sum_{k_1=1}^2 \sum_{k_2=1}^2 \cdots \sum_{k_N=1}^2 T_{k_1 k_2} T_{k_2 k_3} \cdots T_{k_N k_1} = \text{Tr}\{T^N\},$$

mit der 2×2 Transfermatrix

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-h)} \end{pmatrix}.$$

Der Matrixindex $k_j = 1$ entspricht dem Spin $s_j = -1$ und $k_j = 2$ entspricht $s_j = +1$.

Eigenwerte der Transfermatrix und freie Energie

Die Transfermatrix ist symmetrisch und kann durch eine orthogonale Transformation diagonalisiert werden, mit Eigenwerten λ_\pm als Lösungen der charakteristischen Gleichung

$$\det(T - \lambda \mathbb{1}) = (e^{\beta(J+h)} - \lambda)(e^{\beta(J-h)} - \lambda) - e^{-2\beta J} = \lambda^2 - 2e^J \cosh(\beta h)\lambda + e^{2\beta J} - e^{-2\beta J} = 0.$$

Die Lösungen sind mit $\cosh^2(z) + \sinh^2(z) = 1$,

$$\lambda_\pm = e^{\beta J} \cosh(\beta h) \pm \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2(\beta h) + e^{-2\beta J}}.$$

Die Eigenwerte sind reell und positiv, und es gilt $\lambda_+ > \lambda_-$. Damit finden wir für die Zustandssumme

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N.$$

Für große N ist der zweite Term sehr viel kleiner als der erste und kann vernachlässigt werden. Damit finden wir für die freie Energie pro Gitterplatz

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} &= -\frac{T}{N} \ln(Z) = -T \ln(\lambda_+) = -T \ln \left(e^{\beta J} \cosh(\beta h) + \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2(\beta h) + e^{-2\beta J}} \right) \\ &= -J - T \ln \left(\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right). \end{aligned}$$

Magnetisierung

Die mittlere Magnetisierung pro Gitterplatz folgt als Ableitung nach dem externen Feld,

$$m = -\frac{\partial(F/N)}{\partial h} = \frac{\sinh(\beta h) + \frac{\sinh(\beta h) \cosh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}}{\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}} = \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}.$$

Bei $T > 0$ ist dies eine monotone Funktion von h , mit $m \rightarrow \pm 1$ für $h \rightarrow \pm\infty$, und es gibt keine spontane Magnetisierung und keinen Phasenübergang. Für $T = 0$ und $h = 0$ ist die Magnetisierung für $J > 0$ allerdings entweder $m = 1$ oder $m = -1$, und es gibt eine spontane Symmetriebrechung. In einer Dimension ist der kritische Endpunkt des Ising-Modells also bei $T_c = 0$.

13 Diffusion

Wir stellen uns nun die Frage wie Thermalisierungsprozesse, also Übergangsprozesse von Nicht-Gleichgewichtszuständen zu thermischen Gleichgewichtszuständen, zu modellieren sind.

13.1 Brown'sche Bewegung und Langevin-Gleichung

Wir beginnen mit einem einzelnen Teilchen, etwa einem Staubkorn, welches sich in einem Medium bewegt und dabei laufend von Teilchen des Mediums gestoßen wird. Ohne das Medium wäre die Bewegungsgleichung einfach

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -\nabla V(\mathbf{x}),$$

wobei $V(\mathbf{x})$ ein externes Potential ist.

Für das Medium nehmen wir an dass die Konstituenten im eine Geschwindigkeitsverteilung mit verschwindendem Erwartungswert haben, die Fluidgeschwindigkeit also verschwindet. Außerdem nehmen wir an dass die Stöße mit dem Staubkorn voneinander unabhängig sind.

Wir erwarten durch die Stöße im Mittel eine Dämpfung der Geschwindigkeit und zudem eine zufällige Beschleunigung von jedem einzelnen Stoß. Das motiviert den Ansatz einer *Langevin-Gleichung* (nach Paul Langevin (1872 – 1946)),

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -\nabla V(\mathbf{x}) - \frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{x}} + \mathbf{f}(t).$$

Der zweite Term auf der rechten Seite ist ein Dämpfungsterm, parametrisiert durch eine Relaxationszeit τ , der zu einer Reduktion der Geschwindigkeit führt, und der dritte Term eine *stochastischen* Kraft $\mathbf{f}(t)$. Letztere ist keine deterministische Funktion, sondern eine Zufallsvariable, mit der die zusätzlichen Beschleunigungen durch die Stöße modelliert werden.

Stochastische Kraft mit statistischen Symmetrien

Wir nehmen nun an dass die stochastische Kraft $\mathbf{f}(t)$ eine Gaussverteilung hat, vollständig charakterisiert durch einen verschwindendem Erwartungswert,

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0,$$

und eine Korrelationsfunktion

$$\langle f_j(t) f_k(t') \rangle = \delta_{jk} \phi(t - t'),$$

die nur vom Zeitunterschied $t - t'$ abhängt. Damit werden die Rotationsinvarianz und die Translationssymmetrie in der Zeit zwar durch eine einzelne Realisierung der stochastischen Kraft $\mathbf{f}(t)$ gebrochen, bleiben aber als *statistische Symmetrien* erhalten in dem Sinne dass die Verteilung der Zufallsvariable $\mathbf{f}(t)$ invariant unter solchen Transformationen ist.

Die Funktion $\phi(t - t')$ wird typischerweise bei Zeitdifferenzen, die größer sind als die Dauer eines Stoßprozesses, schnell abfallen. Wir interessieren uns hauptsächlich für vergleichsweise große Zeitskalen und modellieren daher

$$\phi(t - t') = \lambda \delta(t - t'),$$

mit einer Konstanten λ . Nur bei sehr kleinen Zeiten gibt es dann eine Korrelation in den stochastischen Kräften,

$$\langle f_j(t) f_k(t') \rangle = \lambda \delta_{jk} \delta(t - t').$$

Integralgleichung für die Geschwindigkeit

Wir konzentrieren uns zunächst auf den freien Fall $V(\mathbf{x}) = 0$, und fassen die Langevin-Gleichung als eine Differenzialgleichung für die Geschwindigkeit $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}}$ auf,

$$\dot{\mathbf{v}} + \frac{1}{\tau}\mathbf{v} = \frac{1}{m}\mathbf{f}(t).$$

Es ist nützlich diese als Integralgleichung um zu schreiben. Dazu nutzen wir die retardierte Green'sche Funktion $G(\Delta t)$ welche der Gleichung

$$\dot{G}(\Delta t) + \frac{1}{\tau}G(\Delta t) = \delta(\Delta t),$$

genügen soll. Die Lösung ist

$$G(\Delta t) = \Theta(\Delta t)e^{-\Delta t/\tau}.$$

Wenn wir jetzt noch die Anfangsbedingung $\mathbf{v}(0) = \mathbf{v}_0$ setzen erhalten wir eine spezielle Lösung der homogenen Gleichung (mit $\mathbf{f}(t) = 0$) als $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0e^{-t/\tau}$ und die allgemeine Lösung der inhomogenen Gleichung als

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0e^{-t/\tau} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' G(t-t')\mathbf{f}(t').$$

Dies ist noch immer eine stochastische Gleichung, da $\mathbf{f}(t)$ eine Zufallsvariable ist. Wegen $\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$ ist der Erwartungswert der Geschwindigkeit einfach

$$\langle \mathbf{v}(t) \rangle = \mathbf{v}_0e^{-t/\tau}.$$

Quadrat der Geschwindigkeit bei gleichen Zeiten

Vom Quadrat der Geschwindigkeit können wir ebenfalls den Erwartungswert bilden,

$$\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = \mathbf{v}_0^2 e^{-2t/\tau} + \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' G(t-t')G(t-t'')\langle \mathbf{f}(t') \cdot \mathbf{f}(t'') \rangle.$$

Die Mischterme verschwinden wegen $\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$. Hier können wir nun die Korrelationsfunktion der stochastischen Kraft, $\langle \mathbf{f}(t') \cdot \mathbf{f}(t'') \rangle = 3\lambda\delta(t-t')$, einsetzen,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle &= \mathbf{v}_0^2 e^{-2t/\tau} + \frac{3\lambda}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' G(t-t')G(t-t'')\delta(t'-t'') \\ &= \mathbf{v}_0^2 e^{-2t/\tau} + \frac{3\lambda}{m^2} \int_0^t dt' G^2(t-t') \\ &= \mathbf{v}_0^2 e^{-2t/\tau} + \frac{3\lambda}{m^2} \int_0^t dt' e^{-2(t-t')/\tau} \\ &= \mathbf{v}_0^2 e^{-2t/\tau} + \frac{3\lambda\tau}{2m^2} (1 - e^{-2t/\tau}). \end{aligned}$$

Für große Zeiten $t \gg \tau$ wird das zu

$$\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle \rightarrow \frac{3\lambda\tau}{2m^2}.$$

Die Relaxationszeit τ ist die typische Zeitskala für die Einstellung es Gleichgewichtszustandes im Impulsraum.

13.2 Einstein-Relation

Bei sehr großen Zeiten erwarten wir Thermalisierung, das heißt die Verteilung der Geschwindigkeiten sollte den Gesetzen der Gleichgewichts-Thermodynamik folgen. Dort wissen wir aus dem Gleichverteilungssatz

$$\frac{1}{2m} \langle \mathbf{p}^2 \rangle = \frac{m}{2} \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Der Vergleich zum oben gefundenen Ergebnis liefert die *Einstein-Relation*

$$\lambda = \frac{2m}{\tau} k_B T.$$

Auf der linken Seite bestimmt λ die Größe von *Fluktuationen*, genauer gesagt Fluktuationen in der Beschleunigung, und auf der rechten Seite bestimmt $1/\tau$ die Stärke von *Dissipation* oder Dämpfung der Geschwindigkeit. Die Einstein-Relation ist damit ein Beispiel für eine *Fluktuations-Dissipations-Relation*.

Korrelationsfunktion der Geschwindigkeiten

Wir berechnen auch noch die Korrelationsfunktion der Geschwindigkeitskomponenten zu verschiedenen Zeiten,

$$\begin{aligned} \langle v_j(t)v_k(t') \rangle &= \langle v_j(0)v_k(0) \rangle e^{-(t+t')/\tau} + \frac{1}{m^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t'} dt_2 G(t-t_1)G(t'-t_2) \langle f_j(t_1)f_k(t_2) \rangle \\ &= \langle v_j(0)v_k(0) \rangle e^{-(t+t')/\tau} + \frac{\lambda}{m^2} \delta_{jk} e^{-(t+t')/\tau} \int_0^t dt_1 \int_0^{t'} dt_2 e^{(t_1+t_2)/\tau} \delta(t_1-t_2). \end{aligned}$$

Wir haben hier zugelassen dass die Geschwindigkeiten zum Anfangszeitpunkt $t = 0$ auch Zufallsvariable mit einer Korrelationsfunktion sind. Wir nehmen ohne Beschränkung der Allgemeinheit $t < t'$ an und können dann die t_2 -Integration mit Hilfe der δ -Funktion durchführen. Anschließend lässt sich auch die t_1 -Integration leicht durchführen,

$$\langle v_j(t)v_k(t') \rangle = \langle v_j(0)v_k(0) \rangle e^{-(t+t')/\tau} + \frac{\lambda\tau}{2m^2} \delta_{jk} e^{-(t+t')/\tau} \left(e^{2\min(t,t')/\tau} - 1 \right).$$

Hier ist $t + t' - 2\min(t, t') = |t - t'|$ und somit ergibt sich

$$\langle v_j(t)v_k(t') \rangle = \left[\langle v_j(0)v_k(0) \rangle - \frac{\lambda\tau}{2m^2} \delta_{jk} \right] e^{-(t+t')/\tau} + \frac{\lambda\tau}{2m^2} \delta_{jk} e^{-|t-t'|/\tau}.$$

Für große Zeiten $t, t' \gg \tau$ kann der erste Term vernachlässigt werden, bzw. er verschwindet wenn am Anfangszeitpunkt $\langle v_j(0)v_k(0) \rangle = \lambda\tau\delta_{jk}/(2m^2)$ angenommen wird. Wir erhalten dann

$$\langle v_j(t)v_k(t') \rangle = \frac{\lambda\tau}{2m^2} \delta_{jk} e^{-|t-t'|/\tau} = \frac{k_B T}{m} \delta_{jk} e^{-|t-t'|/\tau}.$$

Die Geschwindigkeitskomponenten sind nun selbst Zufallsvariable mit einer Korrelationsfunktion die für $|t - t'| \gg \tau$ exponentiell abfällt. In der zweiten Gleichung haben wir die Einstein-Relation eingesetzt und erhalten so eine Korrelationsfunktion die bei $t = t'$ mit dem Gleichverteilungssatz im thermischen Gleichgewicht übereinstimmt.

Korrelationsfunktion der Positionen

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir annehmen dass das Staubkorn zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $\mathbf{x}(0) = 0$ ist. Die Position zum Zeitpunkt t ist dann

$$\mathbf{x}(t) = \int_0^t dt' \mathbf{v}(t').$$

Durch Integration finden wir, ähnlich wie weiter oben für die Geschwindigkeiten,

$$\begin{aligned}\langle x_j(t)x_k(t') \rangle &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t'} dt_2 \langle v_j(t_1)v_k(t_2) \rangle \\ &= \frac{k_B T}{m} \delta_{jk} \int_0^t dt_1 \int_0^{t'} dt_2 e^{-|t_1-t_2|/\tau}.\end{aligned}$$

Für große Zeiten $t, t' \gg \tau$ können wir $e^{-|t_1-t_2|/\tau} \approx 2\tau\delta(t_1-t_2)$ ersetzen und erhalten für $t = t'$

$$\langle x_j(t)x_k(t) \rangle \approx t \frac{2\tau k_B T}{m} \delta_{jk}.$$

Insbesondere wächst der Erwartungswert des Quadrats der Position für große Zeiten linear mit der Zeit,

$$\langle \mathbf{x}(t)^2 \rangle \rightarrow t \frac{6\tau k_B T}{m}.$$

Interessanterweise tritt hier die Relaxationszeit τ multiplikativ auf, die man als typische Zeit verstehen kann die zwischen zwei Stößen vergeht. Je länger diese ist, umso schneller findet die Diffusion im Ortsraum statt. Außerdem tritt die Boltzmann-Konstante k_B auf, und tatsächlich kann letztere über eine Messung der Diffusionsgeschwindigkeit experimentell bestimmt werden.

Zeitentwicklung einer Gauss'schen Einteilchenverteilung

Um Intuition zu gewinnen können wir für die Phasenraumverteilung eines langsamen Teilchens eine Gaussfunktion ansetzen,

$$w(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{\hbar^3}{(\sigma_x(t)\sigma_p(t))^3} \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{2\sigma_x(t)^2} - \frac{\mathbf{p}^2}{2\sigma_p(t)^2}\right).$$

Aus den gefundenen Zeitentwicklungen für $\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = 3\sigma_p(t)^2/m^2$ und $\langle \mathbf{x}(t)^2 \rangle = 3\sigma_x(t)^2$ ergibt sich für die Varianz der Impulskomponenten

$$\sigma_p(t)^2 = \sigma_p(0)^2 e^{-2t/\tau} + \frac{mk_B T}{2} (1 - e^{-2t/\tau}),$$

und für die Varianz der Ortskomponenten bei späten Zeiten

$$\sigma_x(t)^2 = t \frac{2\tau k_B T}{m}.$$

Für große Zeiten $t \gg \tau$ geht $\sigma_p(t)$ schnell gegen den Gleichgewichtswert $\sigma_p(\infty)^2 = mk_B T$ und $\sigma_x(t)^2$ wächst linear mit der Zeit. Wenn das Volumen V endlich ist erwartet man für große Zeiten auch eine Gleichverteilung im Ortsraum.

Differentielle Entropie

Wir berechnen für die Gauss'sche Einteilchenverteilung noch die Gibbs-Entropie,

$$S_G/k_B = - \int \frac{d^3x d^3p}{(2\pi\hbar)^3} w(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) \ln w(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = 3 [1 + \ln(\sigma_x(t)\sigma_p(t)/\hbar)].$$

Die Entropie wächst also bei späten Zeiten logarithmisch mit der Zeit. Dies ist möglich da es sich bei dem langsamen Teilchen nicht um ein abgeschlossenes System handelt, sondern es ja ständig von den Teilchen des Mediums gestoßen wird. Da deren Dynamik nicht genauer aufgelöst wird geht Information verloren.

13.3 Diffusionsgleichung

Wie wir gesehen haben ist die Relaxation zu einer Gleichgewichtsverteilung (Maxwell Verteilung) im Impulsraum deutlich schneller als im Ortsraum. Der Grund für die langsamere Relaxation im Ortsraum ist letztlich mit dem Erhaltungssatz der Teilchenzahl,

$$\frac{d}{dt}n(t, \mathbf{x}) + \nabla \cdot \mathbf{n}(t, \mathbf{x}) = 0,$$

verknüpft. (Hier ist $n(t, \mathbf{x})$ die Teilchendichte und $\mathbf{n}(t, \mathbf{x})$ die Teilchenstromdichte.) Aus dem Erhaltungssatz folgt dass sich die Dichte für vergleichsweise glatte Konfigurationen der Stromdichte, also solchen mit kleiner Ableitung, nur langsam ändern kann.

Man erwartet aus den obigen Überlegungen und Resultaten dass eine inhomogene Verteilung der Dichte durch Diffusion ausgeglichen wird. Das motiviert den Ansatz für die Teilchenstromdichte

$$\mathbf{n}(t, \mathbf{x}) = -D\nabla n(t, \mathbf{x}),$$

mit einer Diffusionskonstanten D . Eingesetzt in den Erhaltungssatz ergibt sich die *Diffusionsgleichung*

$$\frac{\partial}{\partial t}n(t, \mathbf{x}) - D\Delta n(t, \mathbf{x}) = 0,$$

mit dem Laplace-Operator $\Delta = \nabla^2 = \partial_1^2 + \partial_2^2 + \partial_3^2$.

Lösung der Diffusionsgleichung per heat kernel

Die Diffusionsgleichung lässt sich mit Hilfe des *heat kernel* lösen. Dies ist eine Art Green'sche Funktion mit den Eigenschaften

$$\frac{\partial}{\partial t}K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = D\Delta K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}),$$

für $t > 0$ und

$$\lim_{t \rightarrow 0} K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y}).$$

Mit dem Ansatz als Fouriertransformation

$$K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \tilde{K}(t, \mathbf{p})$$

findet man leicht die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{K}(t, \mathbf{p}) = -D\mathbf{p}^2 \tilde{K}(t, \mathbf{p}),$$

mit der Anfangsbedingung $\tilde{K}(0, \mathbf{p}) = 1$. Die Lösung ist ein Gaussian, $\tilde{K}(t, \mathbf{p}) = \exp(-D\mathbf{p}^2 t)$. Die Fouriertransformierte liefert dann im Ortsraum den heat kernel

$$K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2}{4Dt}\right).$$

Damit ist eine spezielle Lösung der Diffusionsgleichung gegeben durch

$$n(t, \mathbf{x}) = K(t, \mathbf{x}),$$

und diese ist bei $t = 0$ komplett bei $\mathbf{x} = 0$ lokalisiert.

Vergleich mit Brown'scher Bewegung

Für den Erwartungswert der quadratischen Teilchenposition finden wir aus der oben konstruierten Lösung der Diffusionsgleichung

$$\langle \mathbf{x}^2 \rangle = \int d^3x \mathbf{x}^2 K(t, \mathbf{x}) = 6Dt.$$

Dies können wir mit dem Resultat aus der Brown'schen Bewegung vergleichen, wo wir für große Zeiten

$$\langle \mathbf{x}^2 \rangle = t \frac{6\tau k_B T}{m}$$

gefunden haben. Daraus folgt eine Gleichung für die Diffusionskonstante,

$$D = \frac{\tau k_B T}{m}.$$

Der Mechanismus der Brown'schen Bewegung führt also auch zu einem Verständnis von Diffusion. Dies ist wiederum die Basis für sehr viele dissipative Prozesse und die damit verbundene Annäherung an thermische Gleichgewichtszustände.