

Theoretische Physik IV

WS 10/11

Prof. Dr. Heiko Rieger

15. Februar 2011

Liebe Studenten,
auch in diesem Jahr gibt es ein vorlesungsbegleitendes Skript, welches von Christian Thome und Karsten Schwarz parallel zur Vorlesung geschrieben wird. Trotz größter Bemühungen werden da kleine Fehler im Skript wohl nicht ganz zu vermeiden sein. Daher eine kleine Bitte:

Falls Ihr glaubt einen Fehler entdeckt zu haben oder es sonst eine konstruktive Idee gibt, schreibt uns einfach schnell eine Mail an thome@lusi.uni-sb.de oder corasa@lusi.uni-sb.de mit folgenden Angaben:

1. Datum des Deckblatts (ersetzt Versionsnummer)
2. genaue Beschreibung des Problems (Seite, Zeile, ...)

Danke, Christian und Karsten

Inhaltsverzeichnis

1	Stellung und Aufgaben der statistischen Physik	7
1.1	Ziel der Statistischen Physik	7
1.2	Zur Geschichte der Statistischen Physik	7
2	Wiederholung der Grundbegriffe der Stochastik und Statistik	11
3	Grundlagen der Statistischen Physik	17
3.1	Grundbegriffe der Dynamik und Statistik	17
3.1.1	Der Dichteoperator	17
3.1.2	Klassische Mechanik	19
3.2	Statistische Gesamtheiten	20
3.3	Das thermische Gleichgewicht	24
3.4	Mikrokanonische Gesamtheit	28
3.5	Die kanonische Gesamtheit	29
3.6	Großkanonische Gesamtheit	33
3.7	Mittelwerte und Schwankungen	35
3.8	Die Entropie	35
4	Thermodynamik des Gleichgewichts	41
4.1	Thermodynamische Prozesse	41
4.2	Thermodynamische Größen	44
4.2.1	Intensive Parameter (Felder): T, p, μ	44
4.2.2	Thermodynamische Potentiale	45
4.2.3	Abgeleitete Größen	48
4.3	Thermodynamische Relationen	49
4.4	Thermodynamische Maschinen; (Kreis-)Prozesse	52
4.4.1	Carnot-Prozeß:	53
4.4.2	Expansion ins Vakuum	55
4.4.3	Joule-Thomson-Prozess	56
4.5	Tieftemperaturverhalten: Nernst'sches Theorem (3.Hauptsatz)	58
4.6	Phasengleichgewicht	60
4.6.1	Latente Wärme	62
4.7	Mehrkomponentige Systeme (Lösungen)	63
5	Gleichgewichtseigenschaften makroskopischer Systeme	67
5.1	Die klassische Näherung	68

5.2	Die idealen Gase	71
5.2.1	Klassisches ideales Gas	71
5.2.2	Ideale Quantengase	72
5.3	Verdünnte Systeme aus mehratomigen Molekülen	76
5.3.1	Zweiatomiges Molekül	77
5.4	Freie Fermionen bei tiefen Temperaturen	79
5.4.1	Das ideale Fermi-Gas	83
5.5	Bose-Kondensation	85
5.6	Photonen-Gas als ideales Bose-Gas	89
5.7	Phononen im Festkörper	91
5.7.1	Debye-Modell	92
6	Wechselwirkende Systeme	95
6.1	Virialentwicklung	95
6.2	Van-der-Waals-Gas	97
6.3	Phasenübergänge	100
6.3.1	Ferromagnetismus	102
6.3.2	Molekularfeldtheorie für das van der Waals Gas	108
7	Streuung und Response	111
7.1	Streuung und Response	111
7.2	Korrelations- und Responsefunktionen	115
7.3	Dynamische Suszeptibilität	117
7.4	Dispersionsrelation	119
7.5	Spektraldarstellung	120
7.6	Fluktuations-Dissipationstheorem	121
7.7	Phasenkorrelationsfunktion	124
A	Literaturempfehlungen	127

1 Stellung und Aufgaben der statistischen Physik

Alle bisherigen Theorien waren mikroskopischer Natur:

- a) **klassische** (deterministische) Betrachtung

Mechanik: Lagrange-, Hamiltonformalismus

Die Angabe einer exakten Lösung ist beschränkt auf wenige Freiheitsgrade: das Dreikörperproblem ist schon nicht mehr exakt lösbar. Dem steht beispielsweise die Molekulardynamik gegenüber mit typischerweise $\leq 10^9$ FG $\rightarrow 10^{23}$ FG hoffnungslos

Elektrodynamik: Elektromagnetische Felder besitzen unendlich viele FG bzw. $(L/\lambda_c)^3$. Comptonwellenlänge $\lambda_c = \frac{h}{mc} = 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm} \rightarrow 10^{31}$ FG/cm³. Es handelt sich um eine lineare Theorie (s. Superposition). Wechselwirkungen mit Materie \Rightarrow ist jedoch letztlich nicht-linear.

deterministisches Chaos

- b) **Quantentheorie** (Quanten-Mechanik, Quanten-Elektrodynamik)

eine statistische Theorie, Aussage über Wahrscheinlichkeit von Ereignissen, Lösung der Schrödingergleichung für 10^{20} wechselwirkende FG hoffnungslos

1.1 Ziel der Statistischen Physik

Ziel ist die Erklärung der makroskopischen Eigenschaften (Druck, spezifische Wärme, Leitfähigkeit) von Vielteilchensystemen, wobei man von der mikroskopischen Beschreibung ausgeht - "Wärme", "Temperatur", "Thermisches Gleichgewicht".

Viele FG ($\sim 10^{20}$) sind hier von **Vorteil**: für makroskopisches Verhalten sind die o.g. Details unwesentlich. Die **mikroskopischen Variablen** sind schnell und daher unwichtig, die **makroskopischen Variablen** sind langsam, sind Erhaltungsgrößen und daher wichtig.

1.2 Zur Geschichte der Statistischen Physik

17. Jahrhundert *Ferdinand II* : quantitative Messung der Temperatur (Alkoholthermometer)

18. Jahrhundert *Celsius* : Temperaturskala, *Josef Black* (1728-1799): erste exp. Untersuchungen zum Wärmegleichgewicht sich berührender Körper

- 1738** *Bernoulli* : $p \sim nmv^2$
- 1802** *Gay-Lussac (1778-1850)* : Wärmeausdehnung der Gase (latente Wärme, Wärme als elastische Flüssigkeit)
Benjamin Thompson (1753-1814): Wesensgleichheit von mechanischer-und Wärmeenergie
- 1822** *J.B.J. Fourier (1768-1830)* : Wärmeleitungsgleichung
- 1824** *N.L.S. Carnot* : Arbeitsfähigkeit der Wärme, reversible Kreisprozesse
- 1841** *J.P. Joule* : $Q \sim I^2 R t$ (vom Strom produzierte Wärmemenge)
- 1842-45** *J.R. Mayer* : Äquivalenz von Wärme und Arbeit, Energieerhaltungssatz
- 1847** *H. v. Helmholtz* : modernere Form des Energieerhaltungssatzes (1. Hauptsatz)
- 1848** *W. Thomson (Lord Kelvin)* : Definition der thermodynamischen Temperaturskala über Carnot-Prozess
- 1850** *W. Thomson und H. v. Helmholtz* : 2. Hauptsatz der Thermodynamik
- 1857** *R. Clausius* : Herleitung der Zustandsgleichung für ideale Gase, mittlere freie Weglänge
- 1860** *J.C. Maxwell* : Maxwellsche-Geschwindigkeitsverteilung
- 1865** *R. Clausius* : "Entropie", Neuformulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik
- 1868-71** *L. Boltzmann* : Verallgemeinerung der Maxwell-Verteilung
- 1872** *L. Boltzmann* : H-Theorem
- 1873** *van der Waals* : Zustandsgleichung realer Gase
- 1876** *L. Boltzmann* : Transportgleichung
- 1876** *J.W. Gibbs* : thermodynamische Potentiale
- 1877** *L. Boltzmann* : $S = k \ln W$ (in Worten: statistische Deutung der Entropie)
- 1876/96/1909** *Loschmidt, Zermelo, Mach, Ostwald* : Kritik an der molekularen Basis der kinetischen Gastheorie Boltzmanns: reversible Gleichungen, Poincarésches Wiederkehrtheorem scheinbar nicht vereinbar mit der Irreversibilität makroskopischen Verhaltens
- 1894** *W. Wien* : Strahlung schwarzer Körper
- 1900** *M. Planck* : Strahlungsgesetz
- 1904/11** *W. Nernst/M. Planck* : 3. Hauptsatz der Thermodynamik

- 1916/17** *Chapman/Enskog* : Erweiterung der Boltzmann-Gleichung
- 1924** *Bose/A. Einstein* : Bose-Einstein-Statistik
- 1925/26** *W. Pauli/E. Fermi* : Fermi-Dirac-Statistik
- 1931** *L. Onsager* : Theorie irreversibler Prozesse
- 1937** *L. Landau* : Theorie der Phasenübergänge, Erweiterung auf Supraleiter mit *Ginzburg* 1950
- 1943** *Chandrasekhar, Fowler* : Anwendung stochastischer Methoden in Physik und Astronomie
- 1944** *L. Onsager* : exakte Lösung des 2D Isingmodells (einfaches Modell für Magnetismus und andere kooperative Phänomene)
- 1956** *Bardeen, Cooper, Schrieffer* : Erklärung der Supraleitung als Bosekondensation
- 1956-58** *L. Landau* : Theorie der Fermiflüssigkeiten
- Seit ca. 1960** *Matsubara, Abrikosov, Gorkov, Dzyaloshinskii, ...* : Anwendung quantenfeldtheoretischer Methoden in der Statistischen Physik
- 1966** *Kubo* : Fluktuations-Dissipations-Theorem
- Seit ca. 1970**
- *Haken, Prigogine, ...* : Strukturbildung fern ab vom Gleichgewicht
 - *Wilson, Fisher, Wegner, ...* : Renormierungsgruppenmethode für starkkorrelierte Systeme
 - *Flory, de Gennes, ...* : Behandlung von Polymeren, Flüssigkristallen ... mit statistischen Methoden
 - *Hawking*: Verdampfung Schwarzer Löcher
- Seit ca. 1975** *Hopfield, Amit, ...* : Theorie neuronaler Netzwerke
- Seit ca. 1985** *Bouchaud, ...* : Anwendung von Methoden der Statistischen Physik in der Ökonomie ("Phynance")

2 Wiederholung der Grundbegriffe der Stochastik und Statistik

Aufgabe dieses Kapitels ist es, einen kurzen wiederholenden Überblick über die wichtigsten Begriffe und Konzepte der Stochastik und der Statistik zu geben. Falls Sie sich im Laufe Ihres bisherigen Studiums noch nicht mit dieser Thematik auseinandergesetzt haben, empfiehlt es sich unbedingt die Grundlagenkapitel eines Stochastikbuches durchzuarbeiten (siehe Literaturempfehlung).

Experimente, in denen ein vom Zufall beeinflusstes Ergebnis auftritt, heißen *Zufallsexperimente*. Charakteristisch für jedes Zufallsexperiment ist, dass es mehrere mögliche Ergebnisse liefern kann. Die Menge aller Ergebnisse bezeichnen wir als *Ergebnismenge* Ω . Jedes $\omega \in \Omega$ interpretieren wir als ein mögliches Ergebnis des Zufallsexperimentes. Eine Teilmenge E von Ω wird als *Ereignis* bezeichnet.

Beispiel: Einmaliges Werfen eines Würfels

$$\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

Das Ereignis, dass die gewürfelte Zahl z.B. gerade ist, ist gegeben durch $E = \{2, 4, 6\}$.

Ziel der Wahrscheinlichkeitstheorie, welche das Zufallsexperiment modellieren soll, ist es nun, ein Wahrscheinlichkeitsmaß P , $E \rightarrow P(E)$ festzulegen. $P(E)$ wollen wir als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, dass das Ereignis E eintritt, also ein Element $\omega \in E$ "gewürfelt" wird. Die definierenden Eigenschaften eines (Wahrscheinlichkeits)maßes und daraus folgende Eigenschaften, wie Additivität, Nicht-Negativität, "Monotonie", etc... können u.a. in "Stochastik" von Meintrup u. Schäfer schön nachgelesen werden.

Betrachten wir ein Zufallsexperiment mit $|\Omega| = N$, d.h. es können N verschiedene Ergebnisse $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N$ auftreten. Dieses Experiment wollen wir jetzt M -mal durchführen. Dabei bezeichnen wir mit m_i ($i = 1..N$) die *absolute Häufigkeit* des Auftretens des Ergebnisses ω_i . Dann gilt:

$$\sum_{i=1}^N m_i = M \quad . \quad (2.1)$$

Die (relative) *Häufigkeit* ist nun definiert durch:

$$h_i := \frac{m_i}{M} \quad . \quad (2.2)$$

Aus 2.1 folgt dann unmittelbar: $\sum_i h_i = 1$. Möchte man nun ein Zufallsexperiment sinnvoll modellieren, so sollte gelten:

$$p_i = \lim_{M \rightarrow \infty} h_i, \quad (2.3)$$

mit $P(\{\omega_i\}) = p_i$.

Aus den Eigenschaften eines Wahrscheinlichkeitsmaßes folgt damit unmittelbar:

$$\begin{aligned} p_i &\in [0; 1] \\ \sum_i p_i &= 1. \end{aligned}$$

Analog zu den Wahrscheinlichkeiten p_i für das Auftreten diskreter ω_i kann man für den kontinuierlichen Fall eine *Wahrscheinlichkeitsdichte* $\rho(A)$ definieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass $A \in [A; A + dA]$ ist dann gegeben durch $dP(A) = \rho(A) dA$. Es gilt:

$$\begin{aligned} \rho(A) &\geq 0 \quad \forall A \\ \int \rho(A) dA &= 1 \quad . \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte für diskrete Ergebnisse lässt sich dann mit Hilfe der δ -Distribution schreiben als

$$\rho(A) = \sum_i p_i \delta(A_i - A) \quad . \quad (2.4)$$

Multivariable und zusammengesetzte Ereignisse, bedingte Wahrscheinlichkeiten

Zur Modellierung vieler Zufallsexperimente ist es notwendig, dass es sich bei den Ergebnissen um Tupel handelt. Ein diskretes Beispiel dafür ist das gleichzeitige Werfen zweier verschiedenfarbiger Würfel ($\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}^2$). Ein anderes Beispiel könnten die 3 Koordinaten eines Teilchens sein. Daher ist es sinnvoll den Begriff des Multivariablen Ergebnisses $A = (a_1, a_2, \dots, a_n)$ einzuführen. Für die Normierung erhält man:

$$\int \rho(a_1, a_2, \dots, a_n) da_1 da_2 \dots da_n = 1 \quad .$$

Beispiel: $\rho(\vec{r}, \vec{p}) \underbrace{d^3x d^3p}_{d\mu}$ sei die Wahrscheinlichkeit ein klassisches Teilchen im 6-dim Volumenelement $d\mu$ am Ort \vec{r} mit Impuls \vec{p} zu finden (6-dim μ -Raum).

Für N Teilchen lautet die zugehörige Phasenraumkoordinate $\vec{\Gamma} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$. Die Wahrscheinlichkeit Teilchen 1 um (\vec{r}_1, \vec{p}_1) , Teilchen 2 um (\vec{r}_2, \vec{p}_2) , ..., Teilchen N um (\vec{r}_N, \vec{p}_N) zu finden ist damit gegeben durch $dP(\vec{\Gamma}) = \rho(\vec{\Gamma}) d\Gamma$.

Interessiert man sich nicht für alle Komponenten des Tupels, so erhält man die *reduzierten Wahrscheinlichkeitsdichten* mittels Integration über die "irrelevanten" Komponenten:

$$\begin{aligned}\rho_{n-1}(a_1, a_2, \dots, a_{n-1}) &= \int \rho(a_1, a_2, \dots, a_n) da_n \\ \rho_1(a_1) &= \int \rho(a_1, a_2, \dots, a_n) da_2 \dots da_n \quad .\end{aligned}$$

Beispiele:

- Ortsdichte: $\rho_{\vec{r}}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}, \vec{p}) d^3p$
- Impulsdichte: $\rho_{\vec{p}}(\vec{p}) = \int \rho(\vec{r}, \vec{p}) d^3r$

Bedingte Wahrscheinlichkeiten

$\tilde{\rho}(a_1|a_2)$ bezeichne die Wahrscheinlichkeitsdichte von a_1 unter der Bedingung, dass a_2 sicher feststeht. Es gilt:

$$\rho(a_1, a_2) = \tilde{\rho}(a_1|a_2)\rho_1(a_2) \quad \text{bzw.} \quad P(a_1, a_2) = \tilde{P}(a_1|a_2)P_1(a_2) \quad . \quad (2.5)$$

Allgemein gilt:

$$\rho(a_1, \dots, a_m, a_{m+1}, \dots, a_{m+n}) = \rho(a_1, \dots, a_m | a_{m+1}, \dots, a_{m+n}) \cdot \rho(a_{m+1}, \dots, a_{m+n}) \quad . \quad (2.6)$$

Die Normierung der bedingten Wahrscheinlichkeit bleibt erhalten, also:

$$\int \rho(a_1, \dots, a_m | a_{m+1}, \dots, a_{m+n}) da_1 da_2 \dots da_m = 1 \quad . \quad (2.7)$$

zeitabhängige Wahrscheinlichkeiten, Wahrscheinlichkeitsdichten

z.B.: $\rho_N(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2, \dots, \vec{r}_N, t_N)$

Auch in stationären Systemen oder im thermischen Gleichgewicht können Zeitabhängigkeiten auftreten.

Stationarität: $\rho_N(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2, \dots, \vec{r}_N, t_N) = \rho_N(\vec{r}_1, t_1 + \tau, \vec{r}_2, t_2 + \tau, \dots, \vec{r}_N, t_N + \tau)$ (analog für bed. Wahrscheinlichkeiten)

Erwartungswerte

Der empirische Erwartungswert eines M -mal durchgeführten Zufallsexperimentes ist mit Hilfe der Häufigkeiten definiert als:

$$\bar{A}_{emp} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i A_i = \sum_{l=1}^N \frac{m_l}{M} A_l = \sum_{i=1}^N h_i A_i \quad . \quad (2.8)$$

Im Grenzübergang $M \rightarrow \infty$ erhält man den Erwartungswert von A als:

$$\bar{A} = \sum_{i=1}^N p_i A_i \text{ bzw. } \bar{A} = \int dA A \cdot \rho(A). \quad (2.9)$$

Analog definieren wir den Erwartungswert einer Funktion von A :

$$\overline{f(A)} = \sum_{i=1}^N p_i f(A_i) \text{ bzw. } \overline{f(A)} = \int dA f(A) \cdot \rho(A) \quad .$$

Betrachten wir eine von A , mittels $F = f(A)$ abhängige Zufallsvariable F , so gilt:

$$P(F) = \sum_{i=1}^N p_i \delta_{F, f(A_i)} \text{ bzw. } \rho_F(F) = \int dA \delta(F - f(A)) \rho(A)$$

Der *Median* $A_{\frac{1}{2}}$ ist definiert über folgende Integralgleichung:

$$\int_{-\infty}^{A_{\frac{1}{2}}} dA \rho(A) = \frac{1}{2} \quad .$$

Varianz:

$$(\Delta A)^2 = \overline{(A - \bar{A})^2} = \overline{A^2} - \bar{A}^2 \quad (2.10)$$

Dabei rechnet man das letzte "–" schnell nach, indem man unmittelbar den Ausdruck in die Definition des Erwartungswertes einsetzt und die Linearität des Integrals ausnutzt.

Statistische Unabhängigkeit

Zwei Zufallsgrößen heißen *statistisch unabhängig*, falls gilt:

$$\begin{aligned} \rho_2(A, B) &= \rho_1(A) \cdot \rho_1(B) \\ \Leftrightarrow \tilde{\rho}(A|B) &= \rho(A) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Bemerkung: A, B stat. unabhängig $\Rightarrow \overline{f(A) \cdot g(B)} = \overline{f(A)} \cdot \overline{g(B)}$

Die *Kovarianz* zweier Zufallsgrößen A und B gibt Auskunft über deren statistische Abhängigkeit. Sie ist folgendermaßen definiert:

$$C_{AB} := \overline{(A - \bar{A})(B - \bar{B})} = \int dA dB (A - \bar{A})(B - \bar{B}) \rho(A, B) \quad . \quad (2.12)$$

Falls A, B statistisch unabhängig sind, so gilt: $C_{AB} = 0$

Den *Korrelationskoeffizienten* κ_{AB} möchten wir folgendermaßen definieren:

$$\kappa_{AB} = \frac{C_{AB}}{\Delta A \Delta B} \quad . \quad (2.13)$$

Es gilt: $C_{AA} = (\Delta A)^2$, $C_{BB} = (\Delta B)^2 \Rightarrow \kappa_{AA} = \kappa_{BB} = 1$, sowie $-1 \leq \kappa_{AB} \leq 1$

Zentraler Grenzwertsatz

Normalverteilung:

Eine stetige Zufallsvariable X mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{2}\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}}$ heißt μ - σ -normalverteilt. Dabei ist der Erwartungswert μ und die Varianz σ^2 . Für $\mu = 0$ und $\sigma = 1$ sprechen wir von einer Standardnormalverteilung

Zentraler Grenzwertsatz:

Sei (X_n) eine Folge unabhängig identisch verteilter Zufallsvariablen mit Erwartungswert μ und endlicher Varianz σ^2 . Dann konvergiert die standardisierte Summe

$$S_n = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \mu)}{\sqrt{n}\sigma} \quad (2.14)$$

für $n \rightarrow \infty$ schwach gegen eine standardnormalverteilte Zufallsvariable.

3 Grundlagen der Statistischen Physik

3.1 Grundbegriffe der Dynamik und Statistik

Wir betrachten nun ein System mit $N \sim 10^{23}$ wechselwirkenden Teilchen bzw. $N \sim 10^{23}$ Freiheitsgraden. Diese Zahl ist typisch für ein makroskopisches System. Der **quantenmechanische Zustand** des Systems, im folgenden auch **Mikrozustand** genannt, wird beschrieben durch einen Vektor $|\Psi(t)\rangle$ im Hilbertraum. Im letzten Semester haben Sie gelernt, dass die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (3.1)$$

bei Kenntnis des Anfangszustandes $|\Psi(t=0)\rangle$ vollständig bestimmt ist.

Physikalische Meßgrößen sind die Erwartungswerte von Operatoren \hat{A} , die durch

$$\langle \hat{A} \rangle_{qm} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \quad (3.2)$$

gegeben sind. Der Zustand $|\Psi\rangle$ enthält sehr viele Detailinformationen und Parameter, wie zum Beispiel die Koordinaten der Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; t)$ in der Ortsdarstellung, wobei $N \sim 10^{23}$. Wenn der Zustand des System vollständig bekannt ist, nennt man diesen Mikrozustand einen **reinen Zustand**. Sei nun das Skalarprodukt $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, dann beschreibt $P_\Psi = |\Psi\rangle \langle \Psi|$ den Projektor auf den Zustand $|\Psi\rangle$. Da wir im allgemeinen nicht über alle Detailinformationen verfügen, müssen wir das System durch einen **gemischten Zustand** beschreiben. In einem gemischten Zustand repräsentieren **viele** Mikrozustände $|n\rangle$ mit $\langle n | n \rangle = 1$ das System mit den **Wahrscheinlichkeiten** w_n , die die Bedingung $\sum_n w_n = 1$ erfüllen. Den Mittelwert der Observablen \hat{A} berechnet man als

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n w_n \langle n | \hat{A} | n \rangle \quad (3.3)$$

3.1.1 Der Dichteoperator

Anmerkung zur Notation: Viele der folgenden Aussagen sind sowohl für quantenmechanische Operatoren, als auch für Größen der klassischen Mechanik gültig. Zur Vereinfachung der Schreibweise, werden wir daher weitestgehend auf die besondere Kennzeichnung von Operatoren mittels $\hat{\cdot}$ verzichten.

Wir werden nun den quantenmechanischen Dichteoperator ρ einführen, welcher der Ausgangspunkt vieler Berechnungen in der statistischen Physik ist. Sein klassisches Analogon wird auch Verteilungsfunktion genannt.

Definition:

Der Dichteoperator im **Schrödingerbild** lautet:

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \sum_n w_n |n, t\rangle \langle n, t| \\ \rho(t) &= \sum_n w_n |n\rangle \langle n|\end{aligned}\tag{3.4}$$

Der Dichteoperator ist also nichts anderes, als eine gemittelte Summe von Projektionsoperatoren $|n\rangle \langle n|$, wobei die $|n\rangle$ normiert, aber **nicht** notwendig orthogonal und auch nicht notwendig vollständig sein müssen. Mit Hilfe der Definition der *Spur* eines Operators O , $\text{Sp } O := \sum_{\varphi_m} \langle \varphi_m | O | \varphi_m \rangle$, werden wir uns nun den Mittelwert des Operators A anschauen. Sei $\{|\varphi_m\rangle\}$ eine VONB.

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_n w_n \langle n | A | n \rangle \\ &= \sum_{n, \varphi_m} w_n \langle n | A | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | n \rangle \\ &= \sum_{\varphi_m} \langle \varphi_m | \left(\sum_n w_n |n\rangle \langle n| \right) A | \varphi_m \rangle \\ &= \sum_{\varphi_m} \langle \varphi_m | \rho A | \varphi_m \rangle \\ &= \text{Sp}(\rho A)\end{aligned}\tag{3.5}$$

\Rightarrow Der Dichteoperator charakterisiert einen gemischten Zustand also vollständig. Der Dichteoperator hat dabei folgende Eigenschaften:

- a) ρ ist hermitesch
- b) ρ ist positiv semidefinit, denn $\langle \Psi | \rho | \Psi \rangle = \sum_n w_n |\langle \Psi | n \rangle|^2 \geq 0$
- c) $\text{Sp } \rho = 1$

Man kann zeigen, dass ein Operator ρ mit 1.-3. durch Gleichung 3.4 dargestellt werden kann mit orthonormierten $|n\rangle$ und Eigenwerten w_n . \Rightarrow 1.-3. sind für die Definition des Dichteoperators ausreichend.

Definition: Reiner Fall

Wir betrachten nun den Fall $w_1 = 1$, $w_n = 0$ für $n \neq 1$. Damit erhält man den Dichteoperator $\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi|$ ($|\Psi\rangle = |1\rangle$), für den dann offensichtlich $\rho = \rho^2$ gilt. Der Mittelwert

$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$ entspricht in diesem Fall also dem quantenmechanischen Erwartungswert. Im Gegensatz dazu hat man in der **Quantenstatistik** ein **Gemisch**.

Zeitabhängigkeit: Dynamische Gleichung

Ausgehend von der Schrödingergleichung $i\hbar \frac{d}{dt} |n\rangle = H |n\rangle$ mit dem Hamiltonoperator H kann man die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators ρ berechnen:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho = i\hbar \sum_n w_n (|\dot{n}\rangle \langle n| + |n\rangle \langle \dot{n}|) = H\rho - \rho H$$

$$\Rightarrow \dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (3.6)$$

Gleichung 3.6 bezeichnet man als *von-Neumann-Gleichung*. Diese Gleichung gestattet es, im **Schrödingerbild** $\rho(t)$ zu berechnen, wenn $\rho(t_0)$ (t_0 beliebig, z.B.: $t_0 = 0$) bekannt ist. Der zeitabhängige Mittelwert lautet dann:

$$\langle A \rangle (t) = \text{Sp} (A\rho(t)) \quad .$$

Heisenberg-Bild:

Im Heisenbergbild sind die Zustände $|n\rangle$ zeitunabhängig. Damit ist auch der Dichteoperator $\rho = \rho(0)$ zeitunabhängig. Die Observable $A(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} A e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ hingegen ist im Heisenbergbild zeitabhängig. Damit ergibt sich der Mittelwert dieses Mal als:

$$\langle A \rangle (t) = \text{Sp} (A(t)\rho(0)) \quad . \quad (3.7)$$

3.1.2 Klassische Mechanik

In vielen Fällen kann man von der quantenmechanischen Beschreibung absehen und zum Grenzfall der klassischen Mechanik ($\hbar \rightarrow 0$) übergehen. Hier betrachtet man also N Massenpunkte im \mathbb{R}^3 , die gegenseitig wechselwirken. Ein Mikrozustand zur Zeit t wird dann durch die Angabe der Koordinaten $q_1(t), \dots, q_{3N}(t) \rightarrow \vec{q}(t)$ und Impulse $p_1(t), \dots, p_{3N}(t) \rightarrow \vec{p}(t)$ beschrieben werden, d.h. der Zustand ist durch $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$ charakterisiert. Der Phasenraum (Γ -Raum) ist dann ein $6N$ -dimensionaler Raum aller q_i und p_i . Dem "Reinen Zustand" der Quantenmechanik (also einem Hilbertraumvektor) entspricht nun ein **Phasenpunkt** (p, q) **im Γ -Raum**, der im Zeitverlauf eine Phasentrajektorie beschreibt. Analoge Überlegungen kann man auch für den "Mischzustand" anstellen. In Unkenntnis des exakten Mikrozustandes wird der Zustand des Systems repräsentiert durch viele Phasenpunkte $(p^{(n)}, q^{(n)})$, jeder mit der Wahrscheinlichkeit w_n , wobei wieder $\sum_n w_n = 1$ gilt.

Verteilungsfunktion:

Wie bereits erwähnt, gibt es ein klassisches Analagon zum quantenmechanischen Dichteoperator, nämlich die klassische Verteilungsfunktion, definiert durch:

$$\rho(p, q) = \sum_n \delta(p - p^{(n)}(t)) \delta(q - q^{(n)}(t)) w_n \quad (3.8)$$

mit den Eigenschaften: $\rho(p, q) \geq 0$, $\int dp dq \rho(p, q) = 1$, was den Eigenschaften 1.-3. des Dichteoperators entspricht. Physikalisch deutet man $dw = \rho(p, q) dp dq$ als die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Phasenpunkt in dem Phasenraumelement $dp dq$ um (p, q) herum befindet. Die physikalische Meßgröße ist dann $A = A(p, q)$ und der entsprechende Mittelwert:

$$\langle A \rangle = \int dp dq A(p, q) \rho(p, q). \quad (3.9)$$

Daher charakterisiert die Verteilungsfunktion $\rho(p, q)$ den Mischzustand des Systems vollständig, da wir bei gegebenem $\rho(p, q)$ den Erwartungswert jeder Größe $A(p, q)$ berechnen können.

Zeitentwicklung:

Wir erinnern uns an die klassische Hamiltonfunktion $H(p^{(n)}, q^{(n)})$ mit den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \dot{q}^{(n)} &= \frac{\partial H}{\partial p^{(n)}} \\ \dot{p}^{(n)} &= -\frac{\partial H}{\partial q^{(n)}} \end{aligned}$$

Damit folgt für die Zeitentwicklung der klassischen Verteilungsfunktion:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= -\sum_n w_n \left[\dot{q}^{(n)} \frac{\partial}{\partial q^{(n)}} + \dot{p}^{(n)} \frac{\partial}{\partial p^{(n)}} \right] \delta(p - p^{(n)}(t)) \delta(q - q^{(n)}(t)) \\ &= -\sum_n w_n \left[\frac{\partial H}{\partial p^{(n)}} \frac{\partial}{\partial q^{(n)}} - \frac{\partial H}{\partial q^{(n)}} \frac{\partial}{\partial p^{(n)}} \right] \delta(p - p^{(n)}(t)) \delta(q - q^{(n)}(t)) \\ &= -\left[\frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} \right] =: -\{H, \rho\} \text{ "Poisson-Klammer"} \end{aligned}$$

$$\boxed{\dot{\rho} = -\{H, \rho\}} \quad (3.10)$$

Gleichung 3.10 heißt Liouville-Gleichung und entspricht im quantenmechanischen Fall der von-Neumann-Gleichung. Man muss einfach die Poissonklammer durch den Kommutator ersetzen. ($\{H, \rho\} \rightarrow \frac{i}{\hbar}[H, \rho]$).

3.2 Statistische Gesamtheiten

Wir betrachten nun makroskopische Systeme von Teilchen mit sehr vielen Freiheitsgraden ($\sim 10^{23}$). Prinzipiell genügt ein solches System den Gesetzen der Quantenmechanik

bzw. der klassischen Mechanik. Wie bereits einleitend erwähnt, ist es auf Grund der hohen Anzahl an Freiheitsgraden nicht möglich das System mikroskopisch zu beschreiben. Die auftretenden DGLsysteme lassen sich weder lösen, noch ist es in der Praxis möglich alle Anfangsbedingungen für eine vollständige Lösung zu bestimmen.

Folgerichtig müssen wir auf die "übliche" Beschreibung bei der Modellierung von Systemen mit vielen Freiheitsgraden verzichten. Wir werden zu einer statistischen Beschreibung übergehen, in der nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über Mikrozustände gemacht werden können. Diese Art der Beschreibung erscheint auf den ersten Blick vielleicht ungenau. Tatsächlich ist dies aber kein Problem. Die (experimentellen) Eingriffsmöglichkeiten in ein großes System sind ohnehin beschränkt. Wir sind also gar nicht in der Lage, die ungeheure Menge an Informationen eines Mikrozustandes abzufragen, z.B die Bahnen von 10^{23} Teilchen zu verfolgen.

Typische Messungen an großen Systemen beziehen sich auf Meßgrößen, an denen alle Teilchen beteiligt sind, z.B.:

- spezifische Wärme
- Druck
- Kompressibilität
- elektrische Leitfähigkeit
- elektrische und magnetische Suszeptibilität
- Absorption und Streuung von Licht
- ...

Neben dem Mikrozustand des Systems wollen wir also den *Makrozustand* einführen, der durch wenige Parameter (Freiheitsgrade) bestimmt ist, z.B. Teilchendichte, Druck, Volumen, Energie, etc. Dabei gehören zu einem Makrozustand sehr viele Mikrozustände (z.B. solche mit gleicher Gesamtenergie).

Fazit: Zur Bestimmung eines Makrozustandes lassen wir alle möglichen Mikrozustände zu, die zum gleichen Makrozustand gehören, also die Mikrozustände, die zu den gleichen makroskopischen Größen führen.

Definition: Statistische Gesamtheit (Ensemble): Gesamtheit von Systemen in verschiedenen Mikrozuständen, die alle zum gleichen Makrozustand gehören.

⇒ Eine statistische Gesamtheit wird charakterisiert durch den Dichteoperator ρ (bzw. die Dichtefunktion). Eigenschaften physikalischer Messgrößen erhalten wir durch statistische Mittelungen mit ρ .

Aufgabe der statistischen Physik ist nun die Bestimmung des Dichteoperators (bzw. der Verteilungsfunktion), die den makroskopischen Bedingungen genügt.

Im Folgenden werden die "üblichen" Gründe genannt, welche eine statistische Beschreibung mittels Dichteoperator rechtfertigen:

- a) Makroskopische Systeme sind niemals vollkommen isoliert:
Während der Messung wird ein solches System durch äußere Einflüsse zwischen vielen Mikrozuständen hin und hergeworfen. Daher ist es sinnvoll ein Ensemble von Mikrozuständen zu betrachten. Beispiel: spez. Wärme-Messung an einem Liter Wasser im Topf.
- b) Erfahrung:
Die Messung einer Eigenschaft führt zum gleichen Ergebnis, wenn sie an verschieden großen Substanzmengen ausgeführt wird, sofern die Menge nur groß genug ist und das Ergebnis auf die Menge bezogen wird (z.B. Energie pro Teilchen). Teilt man beispielsweise 10^{23} Teilchen in 10^{13} Untersysteme mit jeweils 10^{10} Teilchen auf, so wird eine Messung am Gesamtsystem im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sein, mit der Mittelung über Messungen an den 10^{13} Untersystemen.
- c) Ergodenproblem: (anhand der klassischen Mechanik)
Führen wir eine Messung über eine charakteristische Zeit T durch, so durchläuft der Phasenraumpunkt (\vec{p}, \vec{q}) des Mikrozustandes innerhalb dieser Zeit einen stetigen Weg im Γ -Raum. Für die zeitliche Mittelung einer Messung innerhalb dieser Zeit ergibt sich somit:

$$\overline{A(\vec{p}, \vec{q})} = \langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt A(\vec{p}(t), \vec{q}(t)) \quad (3.11)$$

Betrachten wir nun das Phasenraumvolumenelement $dp dq$ um (\vec{p}, \vec{q}) . Der Phasenpunkt $(\vec{p}(t), \vec{q}(t))$ durchläuft das Element mehrfach. Die Verweildauer in diesem Phasenraumelement sei Δt . Wir definieren dann:

$$\Delta\omega = \frac{\Delta t}{T} =: \rho(\vec{p}, \vec{q}) dp dq. \quad (3.12)$$

Hieraus folgt für den Mittelwert direkt:

$$\langle A \rangle = \int_0^T \frac{dt}{T} A(\vec{p}(t), \vec{q}(t)) = \int dp dq A(\vec{p}, \vec{q}) \rho(\vec{p}, \vec{q}). \quad (3.13)$$

Somit ist das Zeitmittel gleich dem Ensemblemittel. Das Ergodenproblem besteht darin, nachzuweisen, dass Verteilungen $\rho(\vec{p}, \vec{q})$, die wir später kennenlernen, tatsächlich solchen Zeitmitteln folgen.

Einige Begriffe im Zusammenhang mit ρ

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass die Observable A im Mittel den Meßwert a annimmt, lautet:

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle \equiv \text{Sp} (\rho \delta(a - A)) \quad (3.14)$$

Hieraus folgt direkt die Normierung: $\int_{-\infty}^{\infty} da w_A(a) = 1$ und für eine Funktion $F(A)$ gilt:

$$\langle F(A) \rangle = \int da F(a) w_A(a).$$

Insbesondere gilt für den Mittelwert von A:

$$\langle A \rangle = \int da a w_A(a)$$

und für das n-te Moment von A :

$$\langle A^N \rangle = \int da a^N w_A(a).$$

Die Schwankung um den Mittelwert wird durch

$$\boxed{(\Delta A)^2 \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \geq 0} \quad (3.15)$$

gegeben und die relative Schwankung berechnet sich als:

$$\boxed{\frac{\Delta A}{\langle A \rangle}} \quad (3.16)$$

Je kleiner die relative Schwankung ist, desto seltener ist ein System der Gesamtheit in den Mikrozuständen, für die A wesentlich vom Mittelwert $\langle A \rangle$ abweicht. Wir betrachten später fast ausschließlich Meßgrößen A, die sich als Summen über die N Freiheitsgrade darstellen lassen, das heißt $A = \sum_{i=1}^N A(i)$ (zum Beispiel die kinetische Energie). Für diese wird sich ergeben, dass $\langle A \rangle = \mathcal{O}(N)$ und $(\Delta A)^2 = \mathcal{O}(N)$, weshalb die relative Schwankung von der Ordnung $\frac{\Delta A}{\langle A \rangle} = \mathcal{O}(\frac{1}{\sqrt{N}})$ ist. Die Schwankungen sind sehr klein. Man betrachtet speziell den thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$, so dass

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta A}{\langle A \rangle} = 0.$$

Statistische Unabhängigkeit

Ein System von Teilchen zerfalle in 2 Untersysteme, Untersystem 1 mit den Teilchen 1, 2, ..., N_0 und Untersystem 2 mit den Teilchen $N_0 + 1, N_0 + 2, \dots, N$ mit den Dichteoperatoren ρ_1 bzw. ρ_2 der beiden Untersysteme. Die beiden Untersysteme heißen **statistisch unabhängig**, wenn der Dichteoperator des Gesamtsystems zerfällt:

$$\boxed{\rho_{1+2} = \rho_1 \cdot \rho_2} \quad (3.17)$$

Mathematisch ist diese Tatsache klar, physikalisch gesehen liegt Unabhängigkeit vor, wenn der gegenseitige Einfluß also die Wechselwirkung zwischen Untersystem 1 und 2 verschwindet. Eine einfache Folgerung lautet:

$$\boxed{\ln \rho_{1+2} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2}, \quad (3.18)$$

d.h. $\ln \rho$ ist eine additive Größe, wenn Unabhängigkeit vorliegt. Beim Zusammensetzen von unabhängigen Teilsystemen addieren sich die individuellen $\ln \rho$!

3.3 Das thermische Gleichgewicht

Im Folgenden betrachten wir konservative Systeme, d.h. nicht explizit zeitabhängige Hamiltonoperatoren \hat{H} .

Unter einem *abgeschlossenen System* verstehen wir ein System, welches nicht mit der Außenwelt wechselwirkt. Alle Experimente zeigen, dass jedes (mehr oder weniger) abgeschlossene System im Laufe der Zeit gegen einen stationären Zustand konvergiert. D.h. die Erwartungswerte (makroskopischer) physikalischer Messgrößen streben gegen zeitlich konstante "Gleichgewichtswerte". Diesen stationären Makrozustand nennt man *Zustand des thermischen Gleichgewichts* oder *Gleichgewichtszustand*.

Bemerkung:

Absolut isolierte Systeme sind experimentell nicht zu realisieren (sieht man mal vom ganzen Universum ab). Insbesondere Wärmeaustausch mit der Umgebung ist nie ganz auszuschließen. Außerdem beeinflusst jede Messung das System durch den Kontakt zur Messapparatur. Dennoch zeigt der Vergleich zwischen Experiment und theoretischen Prognosen, dass das Konzept des abgeschlossenen Systems die Wirklichkeit oft hinreichend genau modelliert.

Bestimmung des Dichteoperators des thermischen Gleichgewichts

Für den Erwartungswert eines beliebigen Operators A muß gelten:

$$\langle A \rangle (t) = \text{Sp} (A \cdot \rho(t)) \quad .$$

Im Gleichgewichtszustand verschwindet die zeitliche Ableitung dieses Erwartungswertes, d.h. es gilt hier: $\dot{\rho} = 0$. Setzen wir dies in die von-Neumann-Gleichung (3.6) ein, so erhalten wir

$$\boxed{[H, \rho] = 0} \quad (3.19)$$

als eine Bedingung, welche der Dichteoperator des Gleichgewichts erfüllen muß. Eine weitere Bedingung wurde bereits im letzten Abschnitt erwähnt. Aus der statistischen Unabhängigkeit zweier Teilsysteme folgt für den Dichteoperator des Gesamtsystems:

$$\boxed{\ln \rho_{1+2} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2}, \quad (3.20)$$

Damit ist $\ln \rho$ eine Linearkombination aller möglichen Erhaltungsgrößen $\hat{F}_i (i = 1..k)$, die bei statistischer Unabhängigkeit additiv sind. Eine "nullte" Erhaltungsgröße ist das Volumen des Systems V . Es ist streng additiv beim Zusammensetzen (auch bei stat. Abhängigkeit):

$$V_{1+2} = V_1 + V_2 \quad .$$

Bei statistischer Unabhängigkeit ist eine erste additive Erhaltungsgröße \hat{H} selbst:

$$\hat{H}_{1+2} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad .$$

Dagegen sind \hat{H}^2, \hat{H}^3 , beliebige Funktionen $f(\hat{H})$ zwar Erhaltungsgrößen, allerdings nicht additiv.

Neben $\hat{F}_1 = \hat{H}$ seien $\hat{F}_2, \hat{F}_3, \dots, \hat{F}_k$ weitere additive Erhaltungsgrößen in zwei unabhängigen Teilsystemen:

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{F}_i] &= 0 \\ \hat{F}_{i(1)} + \hat{F}_{i(2)} &= \hat{F}_{i(1+2)} \quad . \end{aligned}$$

Es folgt:

$$\boxed{\ln \rho = aV + \sum_{i=1}^k \lambda_i \hat{F}_i} \quad \text{bzw.} \quad (3.21)$$

$$\boxed{\rho_g = \frac{1}{Z_g} e^{(\sum_{i=1}^k \lambda_i \hat{F}_i)}} \quad . \quad (3.22)$$

Die reellen Parameter λ_i sind dabei frei wählbar. Wegen der Bedingung $\text{Sp}(\rho) = 1$ folgt:

$$\boxed{Z_g = e^{-aV} = \text{Sp} \left(e^{(\sum_{i=1}^k \lambda_i \hat{F}_i)} \right)} \quad . \quad (3.23)$$

Definition:

Der Dichteoperator ρ_g in der Form 3.22 heißt Dichteoperator der (allgemeinen) *großkanonischen Gesamtheit*. Z_g heißt dabei *großkanonische Zustandssumme*.

Die physikalischen Messgrößen \hat{F}_i hängen ab von der Größe des Systems, d.h. der Anzahl der Freiheitsgrade bzw. der Teilchenzahl N bzw. dem Volumen V . So ist z.B. $\hat{H} = \hat{H}_{V,N}$. Dagegen sind die Größen λ_i davon unabhängig, ebenso der Parameter a in 3.21.

Definition:

Eine von der Systemgröße unabhängige Variable heißt *intensive Variable*.

Für die Mittelwerte der Erhaltungsgrößen \hat{F}_i ergibt sich:

$$F_i = F_i(\lambda_i) = \langle \hat{F}_i \rangle = \text{Sp} \left(\rho_g \hat{F}_i \right) = \frac{\text{Sp} \left(e^{(\sum_{i=1}^k \lambda_i \hat{F}_i)} \hat{F}_i \right)}{\text{Sp} \left(e^{(\sum_{i=1}^k \lambda_i \hat{F}_i)} \right)} \quad . \quad (3.24)$$

Es folgt:

$$\boxed{F_i = \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z_g} \quad . \quad (3.25)$$

Gleichung 3.25 stellt eine äußerst wichtige Beziehung zwischen den Messgrößen \hat{F}_i und den intensiven Größen λ_i da.

Anmerkung:

ρ_g und Z_g sind Funktionen der intensiven Größen λ_i und des Volumens V :

$$\boxed{\rho_g = \rho_g(\lambda_i, V), \quad Z_g = Z_g(\lambda_i, V)} \quad (3.26)$$

Zur Praxis: Erhaltungsgrößen \longleftrightarrow Invarianzeigenschaften von \hat{H} unter Symmetrierafos (abgesehen von Spezialfällen) nur für:

- Gesamtenergie H
- Gesamtteilchenzahl N
- Gesamtimpuls \vec{P}
- Gesamtdrehimpuls \vec{M} .

Die Messgrößen \hat{F}_i nehmen keinen scharfen Wert F_i an, sondern es gilt nur Gleichung 3.24. D.h. die großkanonische Gesamtheit enthält Mikrozustände mit unterschiedlichen Eigenwerten der Erhaltungsgrößen \hat{F}_i , z.B. der Energie. In dieser Gesamtheit ist also das System "offen" bezüglich des Austausches der Erhaltungsgrößen mit der Umgebung, z.B. Energie- bzw. Wärmeaustausch, Teilchenaustausch, usw.

Nun können wir uns aber auch auf den Standpunkt stellen, dass bei hinreichend guter Isolierung ein Austausch für $l \in \{1, \dots, k\}$ Erhaltungsgrößen \hat{F}_i praktisch unterbunden bzw. vernachlässigbar wird. D.h. für diese l Operatoren sollte nur ein einziger fester Eigenwert F_i angenommen werden. Dementsprechend können im Ensemble dann auch nur Mikrozustände mit diesem festen Wert F_i auftreten. Ausgehend vom Dichteoperator aus Gl. 3.22 erhalten wir dann durch "Verkleinerung" des großkanonischen Ensembles die sogenannten (allgemeinen) kanonischen Gesamtheiten durch Hinzufügen von δ -Funktionen: $\delta(\hat{F}_i - F_i)$ für $i = 1, \dots, l$, also:

$$\rho_{kan,l} = \alpha \cdot \rho_g \delta(\hat{F}_1 - F_1) \delta(\hat{F}_2 - F_2) \dots \delta(\hat{F}_l - F_l) \quad (3.27)$$

Wegen der δ -Funktionen können die $\hat{F}_1, \dots, \hat{F}_l$ in ρ_g durch die (reellen) Zahlen F_1, \dots, F_l ersetzt werden und dann in die Normierung α absorbiert werden. Der Dichteoperator der kanonischen Gesamtheit hat dann die Form:

$$\boxed{\rho_{kan,l} = \frac{1}{Z_{kan,l}} \prod_{i=1}^l \delta(\hat{F}_i - F_i) e^{(\sum_{i=l+1}^k \lambda_i \hat{F}_i)}} \quad (3.28)$$

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z_{kan,l} = \text{Sp} \left(\prod_{i=1}^l \delta(\hat{F}_i - F_i) e^{(\sum_{i=l+1}^k \lambda_i \hat{F}_i)} \right) \quad (3.29)$$

Den Grenzfall $l = k$ nennen wir die (allgemeine) mikrokanonische Gesamtheit:

$$\rho_{mikro} = \frac{1}{Z_{mikro}} \prod_{i=1}^k \delta(\hat{F}_i - F_i), \quad Z_{mikro} = \text{Sp} \left(\prod_{i=1}^k \delta(\hat{F}_i - F_i) \right) \quad (3.30)$$

Anmerkung: wir haben

$$\begin{aligned} \rho_{kan,l} &= \rho_{kan,l}(F_1, \dots, F_l, \lambda_{l+1}, \dots, \lambda_k, V) \\ Z_{kan,l} &= Z_{kan,l}(F_1, \dots, F_l, \lambda_{l+1}, \dots, \lambda_k, V) \end{aligned}$$

D.h. $\rho_{kan,l}$ und $Z_{kan,l}$ sind Funktionen der $(k-l)$ intensiven Größen λ_i und der l extensiven Messgrößen F_1, \dots, F_l sowie V .

Extensive Größen:

Eine Größe A heißt *extensiv*, wenn für sehr viele Freiheitsgrade, bzw. Teilchenzahl $N = \langle \hat{N} \rangle$ makroskopisch ($\sim 10^{23}$) gilt:

$$A = \mathcal{O}(N), \text{ d.h. } \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} A(N) = a \quad a \neq 0 \quad (3.31)$$

Extensive Größen wachsen also proportional mit der Systemgröße an. Konkret sollten

$$\begin{aligned} \lim \frac{N}{V} &= n, \quad \text{die Teilchendichte} \\ \lim \frac{E}{N} &= \lim \frac{\langle H \rangle}{N} = e \quad \text{die Energiedichte} \end{aligned}$$

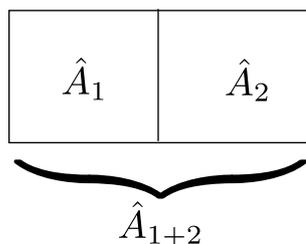
endlich sein. D.h. wir betrachten nur solche Systeme, in denen mit $N \rightarrow \infty$ auch $V \rightarrow \infty$ gilt. Dementsprechend sind "Dichten" meistens auf das Volumen bezogen.

Es gilt:

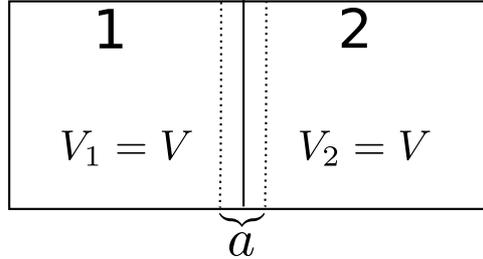
Additive Größen \Rightarrow extensive Mittelwerte

Beispiel: Verdoppelung eines Systems

$$\begin{aligned} V_1 = V_2 = V &\rightarrow V_{1+2} = 2V \\ N_1 = \langle \hat{N}_1 \rangle, N_2 = \langle \hat{N}_2 \rangle &\rightarrow \langle \hat{N}_{1+2} \rangle = N_1 + N_2 \end{aligned}$$



Dann gilt: $|a| = \left| \frac{\langle \hat{A}_{1+2} \rangle}{V_{1+2}} \right| = \left| \frac{\langle \hat{A}_1 \rangle + \langle \hat{A}_2 \rangle}{2V} \right| = \left| \frac{1}{2} (a_1 + a_2) \right| \leq \max(|a_1|, |a_2|)$ für einen Operator $\hat{A}_{1+2} = \hat{A}_1 + \hat{A}_2$. Da bei endlichem Volumen $|a_1|$ und $|a_2|$ endlich sind, bleibt a endlich bei Systemverdoppelung und damit auch für $V \rightarrow \infty$. Speziell für die Energie gilt:



$$H_{1+2} = H_1 + H_2 + W_{12}$$

$$\frac{\langle H_{1+2} \rangle}{V_{1+2}} = \frac{\langle H_1 \rangle}{2V} + \frac{\langle H_2 \rangle}{2V} + \frac{\langle W_{12} \rangle}{2V} \quad (3.32)$$

Bei vollkommener statistischer Unabhängigkeit gilt $W_{12} = 0$. Im Allgemeinen ist dies nicht der Fall. Beschränkt sich der Wechselwirkungsbereich wie oben skizziert nur auf einen endlichen Teilraum, so gilt:

$$\langle W_{12} \rangle \simeq aF ,$$

wobei F die Trennfläche bezeichnet mit $F \sim V^{\frac{2}{3}}$. Daraus folgt:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle W_{12} \rangle}{2V} \simeq \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^{\frac{1}{3}}} = 0 \quad . \quad (3.33)$$

H ist damit also praktisch additiv, die Energie demnach extensiv. Dennoch ist W_{12} gerade wichtig für den Energie-(Wärme)Austausch zwischen den beiden Teilsystemen.

Folgerung:

Die verschiedenen Gesamtheiten (3.22,3.28,3.30) beschreiben alle das thermische Gleichgewicht. Der Unterschied besteht darin, dass die Systeme in verschiedener Weise offen bzw. abgeschlossen sind bezüglich des Austausches von Erhaltungsgrößen. Bei Offenheit können wir Schwankungserscheinungen beschreiben. In diesem Sinne ist die großkanonische Gesamtheit die "beste", da "flexibelste" Beschreibung. In der Realität treten nur H , N und V als Erhaltungsgrößen auf.

3.4 Mikrokanonische Gesamtheit

Seien das Volumen V und die Teilchenzahl N fest. Dann ist H der Hamiltonoperator für festes N und V ebenfalls fest: $H = H_{N,V}$. Anstelle von Gleichung 3.30 haben wir dann den Dichteoperator :

$$\boxed{\rho_m = \frac{1}{Z_m} \delta(E - H) \quad \text{mit} \quad Z_m = \text{Sp}(\delta(E - H))} \quad . \quad (3.34)$$

Wir betrachten also eine statistische Gesamtheit aller Mirozustände gleicher Energie E , die alle gleichwahrscheinlich sind. Merke:

$$\rho_m = \rho(E, V, N); \quad Z_m = Z_m(E, V, N) \quad (3.35)$$

Hierbei ist zu bemerken, dass das Volumen V und die Teilchenzahl N implizit in H enthalten sind. Im mikrokanonischen Ensemble treten als Variablen also drei extensive Größen: E, V, N auf.

Definition: Sei $\Phi(E)$ die Anzahl der Energieeigenwerte mit $H \leq E$.

Mit der Definition der θ -Funktion $\theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$ und den Eigenwerten E_α ergibt sich $\Phi(E)$ dann als

$$\Phi(E) = \sum_{\alpha} \theta(E - E_{\alpha})$$

$$\text{oder} \quad \boxed{\Phi(E) = \text{Sp}(\theta(E - H))} \quad (3.36)$$

Als nächstes definieren wir die **Zustandsdichte**: $\Omega(E) dE$ sei die Anzahl der Zustände zwischen E und $E + dE$

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{\Phi(E + dE) - \Phi(E)}{dE} = \Phi'(E) \\ &= \text{Sp}(\delta(E - H)) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Durch Vergleich mit Gleichung 3.34 sieht man direkt :

$$\Omega(E) = Z_m(E, V, N). \quad (3.38)$$

Da H und N fest sind, erhalten wir direkt $\langle H \rangle = E$; $\langle H^2 \rangle = E^2$; $\langle \hat{N} \rangle = N$ und $\langle \hat{N}^2 \rangle = N^2$. Hieraus folgt also, dass die Schwankungen $(\Delta H)^2 = (\Delta \hat{N})^2 = 0$ verschwinden.

3.5 Die kanonische Gesamtheit

Als eigentliche kanonische Gesamtheit bezeichnet man das Ensemble, in dem das System nur bezüglich H offen ist. Das Volumen V und die Teilchenzahl N liegen fest, d.h. $H = H_{V,N}$. Damit ist auch $n = \frac{N}{V}$ fest. Der Dichteoperator der kanonischen Gesamtheit lautet:

$$\boxed{\rho_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H} = \rho_k(\beta, V, N)}. \quad (3.39)$$

Diesen erhält man, wenn man in Gleichung 3.28 $\lambda_H =: -\beta$ setzt. Die **kanonische Zustandssumme** ergibt sich dann als:

$$\boxed{Z_k(\beta, V, N) = \text{Sp} \left(e^{-\beta H} \right)}. \quad (3.40)$$

Wir haben also zwei extensive Parameter V und N , sowie ein intensives "Feld" β . Die kanonische Gesamtheit gestattet also den Energieaustausch des Systems mit der Umgebung, das heißt es treten auch Energieschwankungen auf. Die mittlere Energie berechnet sich als:

$$\boxed{\langle H \rangle = E = E(\beta, V, N) = \frac{1}{Z_k} \text{Sp} \left(H e^{-\beta \hat{H}} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_k} \quad (3.41)$$

Durch β wird also die mittlere Energie festgelegt. Umgekehrt kann man aber β auch als durch E festgelegt auffassen, das heißt

$$\beta = \beta(E, V, N), \quad (3.42)$$

was man durch Umkehrung von Gleichung 3.41 sieht. Die Umkehrung ist möglich, da

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\beta} &= -\langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2 = -(\Delta H)^2 < 0 \\ &= -\frac{\text{Sp} \left(H^2 e^{-\beta \hat{H}} \right)}{Z_k} - \frac{1}{Z_k^2} \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial \beta} Z_k \right)}_{-\text{Sp} \left(H e^{-\beta \hat{H}} \right)} \text{Sp} \left(H e^{-\beta \hat{H}} \right) = -\langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Wir definieren nun die **Temperatur**:

$$\boxed{T = \frac{1}{\beta k_B}, \quad k_B = 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{Kelvin}}} \quad (3.44)$$

Über Gleichung 3.42 ist die Temperatur damit rein mechanisch definiert: $T = T(E, V, N)$. Die Boltzmannkonstante k_B tritt aus historischen Gründen auf, da man T in K (Gasthermometer) vor der statistischen Physik eingeführt hatte. Die Boltzmannkonstante ist an sich völlig überflüssig, da man T in *erg*-Einheiten (cgs) messen könnte. Die Boltzmannkonstante ist daher keine Naturkonstante wie die Lichtgeschwindigkeit c oder wie das Plancksche Wirkungsquantum \hbar .

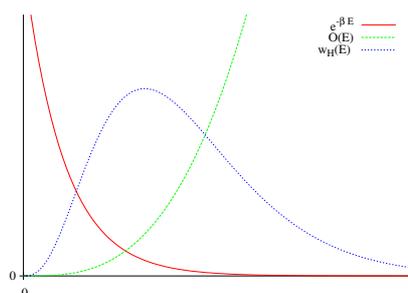
Definition: Energieverteilung (Wahrscheinlichkeit für Energie E):

$$\begin{aligned} w_H(E) &= \langle \delta(E - H) \rangle_{kan} = \frac{1}{Z_k} \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}} \delta(E - H) \right) \\ &= \frac{1}{Z_k} e^{-\beta E} \text{Sp} \left(\delta(E - H) \right) \\ &= \frac{1}{Z_k} e^{-\beta E} \Omega(E) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die mittlere Energie $E = \langle H \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dE' E' w_H(E')$. Da E nun eine extensive Größe und daher von der Ordnung $\mathcal{O}(N)$ ist, gilt auch für die partielle Ableitung nach β : $\frac{dE}{d\beta} = \mathcal{O}(N)$ ist eine extensive Größe. Hieraus lässt sich wieder folgern, dass $(\Delta H)^2 = \mathcal{O}(N)$. Für die relative Schwankung der Energie ergibt sich dann:

$$\frac{\Delta H}{\langle H \rangle} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \longrightarrow 0 \text{ für großes } N \quad . \quad (3.45)$$

Das bedeutet, dass zwar die Energie schwankt, dass aber die Verteilung $w_H(E')$ für große Systeme ein sehr scharfes Maximum haben muss mit einer relativen Breite, die für $N \rightarrow \infty$ verschwindet. Der Grund dafür ist, dass die Zustandsdichte $\Omega(E)$ ungeheuer schnell anwächst (und $e^{-\beta E}$ exponentiell abfällt) mit E . In diesem Fall kann der Mittelwert $E = \langle H \rangle$ (für $N \rightarrow \infty$) durch den wahrscheinlichsten Wert E_m (Maximum von $w(E')$) ersetzt werden.



Da die Zustandssumme Z_k unabhängig von E ist, folgt aus der Max-Bedingung $\frac{dw}{dE} = 0$:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{dw}{dE} &= \frac{1}{Z_k} \left(-\beta e^{-\beta E} \Omega(E) + e^{-\beta E} \Omega'(E) \right) = 0 \\ &\rightsquigarrow -\beta \Omega + \Omega' = 0 \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\boxed{\beta = \beta(E) = \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} = \frac{d}{dE} \ln \Omega(E)} \quad (3.47)$$

β bzw. die Temperatur T ist damit auf die Zustandsdichte des Systems zurückgeführt. Das Energiespektrum für realistische große Systeme ist durch zwei Eigenschaften gekennzeichnet:

- a) Es gibt einen kleinsten Eigenwert E_0 , den Grundzustand.
- b) Nach oben ($E \rightarrow \infty$) ist das Energiespektrum unbeschränkt, wobei die Dichte stark zunimmt.

Da β eine intensive Größe ist, folgt aus Gleichung 3.44, dass $\ln \Omega(E, V, N) = \mathcal{O}(N)$ extensiv sein muss. Daher gilt:

$$\boxed{\Omega(E, V, N) = (\omega(e, n))^N} \quad (3.48)$$

Dabei ist ω eine intensive Funktion der intensiven Variablen $e = \frac{E}{N}$, $n = \frac{N}{V}$. Ω wächst also mit der Systemgröße ($N \rightarrow \infty$) ungeheuer schnell an (exponentiell). Für $\omega \rightarrow \omega' = 1.01\omega$ folgt $\frac{\Omega'}{\Omega} = 1.01^N \approx 10^{4 \cdot 10^{20}}$, wenn $N = 10^{23}$.

Damit $Z_k = \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}$ existiert, muss

$$\boxed{\beta > 0, \text{ d.h. } T \geq 0} \quad (3.49)$$

sein. Die Temperatur ist also eine positive Größe.

Allerdings: Es gibt Systeme (z.B. Spinsysteme), in denen das Energiespektrum auch nach oben beschränkt ist. Für solche Systeme ist dann auch $\beta < 0$ bzw. $T < 0$, also eine negative Temperatur üblich. Sie haben in den Übungen die Gelegenheit, sich mit dieser Problematik auseinanderzusetzen.

Zur Praxis: Die mathematische Handhabung des kanonischen Dichteoperators $e^{-\beta \hat{H}}$ ist einfacher als die des mikrokanonischen $\delta(E - H)$. Daher benutzt man in der Anwendung vorzugsweise die kanonische Gesamtheit, insbesondere bei Systemen der klassischen Mechanik.

Abschließend wollen wir in diesem Kapitel die Frage nach dem Aussehen des Dichteoperators für den Fall tiefer Temperaturen, also $T \rightarrow 0$ stellen. Für die Zustandssumme eines Systems mit nichtentartetem Grundzustand, also: $E_0 < E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$, gilt:

$$Z_k = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (3.50)$$

Damit folgt für den Dichteoperator:

$$\rho_k = \frac{e^{-\beta \sum_j E_j |j\rangle \langle j|}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{\sum_j e^{-\beta(E_j - E_0)} |j\rangle \langle j|}{1 + \sum_{i \neq 0} e^{-\beta(E_i - E_0)}} = \frac{|0\rangle \langle 0| + \sum_{j \neq 0} e^{-\beta(E_j - E_0)} |j\rangle \langle j|}{1 + \sum_{i \neq 0} e^{-\beta(E_i - E_0)}} \quad (3.51)$$

Im ersten Schritt haben wir den Hamiltonoperator in seiner Eigenbasis dargestellt. Im zweiten Schritt wurde der Bruch mit $e^{\beta E_0}$ erweitert und der "nullte" Summand aus den Summen herausgezogen. $T \rightarrow 0$ heißt $\beta \rightarrow \infty$, d.h. die Summen in Zähler und Nenner von 3.51 verschwinden und es bleibt der Dichteoperator des reinen Grundzustandes:

$${}_{(T=0)}\rho_k = |0\rangle \langle 0| \quad (3.52)$$

Dementsprechend folgt für den Energieerwartungswert: ${}_{(T=0)}\langle H \rangle = E_0$

Anmerkung: Komplet analog berechnet man den Fall eine g-fach entarteten Grundzustandes. Man erhält:

$${}_{(T=0)}\rho_k = \sum_{j=1}^g \frac{1}{g} |0_j\rangle \langle 0_j| \quad (3.53)$$

3.6 Großkanonische Gesamtheit

Bei festem Volumen V ist neben Energie-, auch Teilchenaustausch mit der Umgebung möglich (offenes System). Der Teilchenzahloperator \hat{N} besitzt dann die Eigenwerte N und der Hamiltonoperator $H_V(\hat{N})$ die Eigenwerte $E_\alpha(N, V)$. Dann setzen wir neben $\lambda_H = -\beta$ noch $\lambda_N = \beta\mu$.

Definition: Das der Teilchenzahl zugeordnete "Feld" μ (intensive Variable) heißt **chemisches Potential**.

Anstelle von Gleichung 3.22 und 3.23 schreiben wir den Dichteoperator

$$\rho_g = \frac{1}{Z_g} e^{-\beta(H - \mu\hat{N})} \quad (3.54)$$

$$\text{mit } Z_g = e^{-aV} = \text{Sp} \left(e^{-\beta(H - \mu\hat{N})} \right) = \sum_{\alpha, N} e^{-\beta[E_\alpha(N, V) - \mu N]} \quad (3.55)$$

Folgerung: $\rho_g = \rho_g(\beta, \mu, V)$; $Z_g = Z_g(\beta, \mu, V)$ sind Funktionen von den beiden intensiven Variablen β, μ und der extensiven Variable V . Ebenso wie in der kanonischen Gesamtheit gilt: $E = E(\beta) = \langle H \rangle \leftrightarrow \beta = \beta(E)$. Zusätzlich legt μ nun die mittlere Teilchenzahl fest:

$$N = N(\mu, \beta, V) = \langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{Z_g} \text{Sp} \left(e^{-\beta(H - \mu\hat{N})} \hat{N} \right)$$

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_g(\beta, \mu, V) \quad (3.56)$$

und (vergleiche mit Gleichung 3.43)

$$\frac{dN}{d\mu} = \beta(\langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2) = \beta(\Delta \hat{N})^2 > 0 \quad (3.57)$$

Das heißt: $N = N(\mu)$ ist eine umkehrbare Funktion von μ , woraus folgt, dass $\mu = \mu(N)$. Da N extensiv und μ intensiv ist, folgt für das Schwankungsquadrat $(\Delta N)^2 = \mathcal{O}(N)$ und daher für die Schwankung

$$\frac{(\Delta \hat{N})}{N} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (3.58)$$

Druck: Wir können formal einen "Operator" \hat{V} für das Volumen einführen mit den Eigenwerten V . Man setzt dann den Parameter a in Gleichung 3.55 als $a = -\beta p$ an.

Definition: Der intensive Parameter p heißt Druck des Systems.

Diese Definition ist zunächst rein formal. Gleichung 3.54 schreibt sich dann auch als

$$\rho_g = e^{-\beta(H - \mu\hat{N} - p\hat{V})} = \rho_g(p, \beta, \mu) \quad (3.59)$$

mit den 3 intensiven Variablen p, β, μ , was auch manchmal als **Druckgesamtheit** bezeichnet wird.

Aus Gleichung 3.55 folgt im thermodynamischen Limes:

$$\boxed{p = \frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_g(\beta, \mu, V) = p(\mu, \beta)}, \quad (3.60)$$

d.h. der Druck ist eine Funktion von μ und β .

Führt man anstelle $\mu(N)$ durch Umkehrung die Teilchendichte $n = \frac{N}{V} = n(\mu)$ in Gleichung 3.60 ein, so erhält man also aus der großkanonischen Gesamtheit die **Zustandsgleichung**:

$$\boxed{p = p(n, T)} \quad (3.61)$$

Bemerkung: Die Summe in Gleichung 3.55 beginnt mit $N = 0$. Darum gilt: $E_\alpha(N = 0, V) = 0$ und daher

$$Z_g = 1 + \sum_{\alpha, N > 0} e^{-\beta(E_\alpha(N, V) - \mu N)} > 1.$$

Dann folgt direkt, dass $a < 0$ und daher

$$\boxed{p > 0}, \quad (3.62)$$

wie es sein sollte. (Es gibt auch Modelle, bei denen der Druck negativ herauskommt. Dann kollabiert das System in einem Punkt im \mathbb{R}^3 , ist also instabil. Für realistische Systeme ist $p > 0$.)

Eine nützliche Beziehung: Wir betrachten die Gleichung 3.59 $\rho_g = \rho_g(\beta, \mu, p)$ mit 3 intensiven Variablen. Wegen $1 = \text{Sp}(\rho_g) = g(\beta, \mu, p)$ gilt dann für das vollständige Differential:

$$\begin{aligned} dg = 0 &= \left\{ d\beta \frac{\partial}{\partial \beta} + d(\beta\mu) \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} + d(\beta p) \frac{\partial}{\partial(\beta p)} \right\} \text{Sp} \left(e^{-\beta(H - \mu N + pV)} \right) \\ &= -d\beta \langle H \rangle + d(\beta\mu) \langle \hat{N} \rangle - d(\beta p) \langle \hat{V} \rangle \end{aligned}$$

oder

$$\boxed{0 = -(E - \mu N + pV)d\beta + \beta N d\mu - \beta V dp}. \quad (3.63)$$

Dies ist äquivalent mit Gleichung 3.60!

3.7 Mittelwerte und Schwankungen

In der mikrokanonischen Gesamtheit haben die Observablen H, \hat{N}, \hat{V} feste Werte E, N, V bzw. Erhaltungsgrößen \hat{F}_i haben feste Werte F_i . Dahingegen schwanken in der kanonischen Gesamtheit einige \hat{F}_i um extensive Mittelwerte $F_i = \langle \hat{F}_i \rangle = \mathcal{O}(N)$ in

$$\Delta F_i = \mathcal{O}(\sqrt{N}) . \quad (3.64)$$

Konkret ist $\Delta H = \mathcal{O}(\sqrt{N})$ und $\Delta \hat{N} = \mathcal{O}(\sqrt{N})$.

Wir betrachten nun eine beliebige Meßgröße \hat{A} :

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{mkg}} \equiv A_{\text{mkg}} \Rightarrow A(E + (\Delta E)_{\text{mkg}}, N + (\Delta N)_{\text{mkg}}, V), \quad (3.65)$$

d.h. wir eliminieren Felder λ_i zugunsten E, V, N . Unterschiede kommen nur durch Schwankungen ΔE und ΔN zustande.

Wegen $E = \mathcal{O}(N)$ und $\Delta E, \Delta N = \mathcal{O}(\sqrt{N})$ sind ΔE und ΔN für $N \rightarrow \infty$ neben E und N vernachlässigbar. Im thermodynamischen Limes gilt

$$\lim_{N \rightarrow \infty} A(E + (\Delta E)_{\text{mkg}}, N + (\Delta N)_{\text{mkg}}, V) = \lim_{N \rightarrow \infty} A(E, N, V) \quad (3.66)$$

unabhängig von der speziellen Gesamtheit.

\Rightarrow Alle Gesamtheiten sind äquivalent zur Beschreibung von Mittelwerten beliebiger Größen, aber die Gesamtheiten unterscheiden sich bei der Berechnung von Schwankungen !

3.8 Die Entropie

Die Entropie ist ein zentraler Begriff der statistischen Physik.

Definition:

Für einen beliebigen Dichteoperator definieren wir *die Entropie* S mittels

$$S := -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \text{Sp}(\rho \ln \rho) \quad (3.67)$$

In der Informationstheorie (Shannon-Entropie) entspricht die Entropie der negativen Informationsmenge.

Um den Begriff der Entropie verständlicher zu machen, wollen wir uns daher einfach mal eine lange Kette von N Bits vorstellen, welche gleichverteilt die Werte 0 oder 1 annehmen. Die Gleichverteilung sorgt an dieser Stelle dafür, dass die Entropie maximal ist. Möchte ich nun dieses Bitmuster, also die Information, weiterleiten, so muss man im Regelfall (fast) N Bits übertragen.

Da es ja bekanntlich auf der Welt mehr "Nullen" als "Einsen" gibt :-), wollen wir als zweites den Fall betrachten, in dem $p(0) = 0.999$ und $p(1) = 0.001$. Im Mittel gibt es also in einer Kette von $N=1000$ Bits eine "1". Möchte ich nun solche Bitmuster übertragen, so ist es effizienter, einfach die Positionen der wenigen "1" zu übertragen. Ich brauche also

viel weniger Bits, um ein Muster von 1000 Bits zu übertragen. Der Informationsgehalt ist also offensichtlich im ersten Fall größer. Diese Tatsache lässt sich schön mit der üblichen Komprimierungssoftware (zip, tar, ...) zeigen. Eine Datei mit hohem Informationsgehalt lässt sich nur noch unwesentlich komprimieren, eine Datei voller "0" fast vollständig.

Da für die Eigenwerte ρ_ν des Dichteoperators $\hat{\rho}$ gilt $0 \leq \rho_\nu \leq 1$ und da $x \ln(x) \leq 0$ für $x \in]0; 1]$ folgt:

$$S := -k_B \sum_{\nu} \rho_\nu \ln \rho_\nu \geq 0 \quad (3.68)$$

Für einen reinen quantenmechanischen Zustand gilt $\rho_1 = 1$, $\rho_\nu = 0$ ($\nu \neq 1$). Daraus folgt: $S = 0$ im reinen Fall.

Im Allgemeinen hat man nicht die volle Information des reinen Zustandes und es gilt: Je größer S ist, desto größer ist die Unkenntnis des Systems, also die Unordnung.

Bei statistischer Unabhängigkeit ist S additiv, denn mit $\rho_{1+2} = \rho_1 \cdot \rho_2$ folgt :

$$S_{1+2} = -k_B \text{Sp}_{12}(\rho_{1+2} \ln(\rho_{1+2})) = k_B \text{Sp}_1 \text{Sp}_2 \rho_1 \cdot \rho_2 [\ln \rho_1 + \ln \rho_2] \quad (3.69)$$

$$= -k_B [\text{Sp}_1 \rho_1 \ln \rho_1 + \text{Sp}_2 \rho_2 \ln \rho_2] = S_1 + S_2 \quad (3.70)$$

S ist streng additiv wenn die Wechselwirkung W_{12} verschwindet. Wie im Falle der Energie gilt auch hier (auch für $W_{12} \neq 0$), dass S immer extensiv ist, d.h.

$$\boxed{S = \mathcal{O}(N), \text{ für } N \rightarrow \infty} \quad (3.71)$$

Gleichgewichtsentropie

Da S nach 3.67 der Mittelwert von $\ln \rho$ ist, folgt, dass S in allen Gleichgewichtsgesamtheiten den gleichen Wert hat. Aus Gleichung 3.59 $\rho_g = e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N} + p \hat{V})}$ folgt sofort:

$$S = \frac{1}{T} \left(\langle \hat{H} \rangle - \mu \langle \hat{N} \rangle + p \langle \hat{V} \rangle \right) \text{ bzw.}$$

$$\boxed{TS = E - \mu N + pV \quad \text{Duhem - Gibbs - Relation}} \quad (3.72)$$

Nun wollen wir in 3.72 das totale Differential bilden, also:

$$d(TS) = S dT + T dS = dE - \mu dN - N d\mu + p dV + V dp \quad (3.73)$$

Aus 3.63 folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= -(E - \mu N + pV) \underbrace{d\beta}_{=-\beta \frac{dT}{T}} + \beta N d\mu - \beta V dp \\ \Leftrightarrow 0 &= \underbrace{(E - \mu N + pV)}_{\stackrel{3.72}{=} TS} \frac{dT}{T} + N d\mu - V dp \end{aligned}$$

$$\boxed{0 = -S dT - N d\mu + V dp} \quad (3.74)$$

Nutzen wir 3.74 in 3.73, so erhalten wir

$$\boxed{T dS = dE - \mu dN + p dV} \quad (3.75)$$

An späterer Stelle werden wir sehen, dass 3.75 dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik entspricht. Aus 3.75 und 3.47 folgt, dass

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} = k_B \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} = k_B \frac{\partial}{\partial E} (\ln(\Omega(E, V, N))) \quad (3.76)$$

Eine Integration liefert:

$$S = S(E, V, N) = k_B \ln(\Omega(E, V, N)) + \text{const}(N, V) \quad (3.77)$$

S verhält sich also wie der Logarithmus der Zustandsdichte.

Extremaleigenschaften der Entropie

Wir zeigen nun im wesentlichen den 2. Hauptsatz und äquivalente Aussagen dazu. Dafür benötigen wir folgenden mathematischen Hilfssatz:

Hilfssatz: Für 2 beliebige Dichteoperatoren ρ und $\tilde{\rho}$ gilt:

$$\text{Sp}(\tilde{\rho}(\ln \rho - \ln \tilde{\rho})) \leq 0 \quad (3.78)$$

Beweis:

$$\forall x > 0 : \ln x \leq x - 1 \quad (*)$$

Seien $\tilde{\rho} = \sum_{\tilde{n}} P_{\tilde{n}} |\tilde{n}\rangle \langle \tilde{n}|$ und $\rho = \sum_n P_n |n\rangle \langle n|$ die Diagonaldarstellungen der

Dichteoperatoren. Dann gilt:

$$\begin{aligned}
\text{Sp}(\tilde{\rho}(\ln \rho - \ln \tilde{\rho})) &= \sum_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \tilde{\rho} (\ln \rho - \ln \tilde{\rho}) | \tilde{n} \rangle \\
&= \sum_{\tilde{n}} P_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | (\ln \rho - \ln \tilde{\rho}) | \tilde{n} \rangle \\
&= \sum_{\tilde{n}} P_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \ln \left(\frac{\rho}{P_{\tilde{n}}} \right) | \tilde{n} \rangle \\
&= \sum_{\tilde{n}, n, n'} P_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | n \rangle \langle n | \ln \left(\frac{\rho}{P_{\tilde{n}}} \right) | n' \rangle \langle n' | \tilde{n} \rangle \\
&= \sum_{\tilde{n}, n} P_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | n \rangle \langle n | \ln \left(\frac{P_n}{P_{\tilde{n}}} \right) | n \rangle \langle n | \tilde{n} \rangle \\
&\stackrel{*}{\leq} \sum_{\tilde{n}, n} P_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | n \rangle \langle n | \frac{P_n}{P_{\tilde{n}}} - 1 | n \rangle \langle n | \tilde{n} \rangle \\
&= \sum_{\tilde{n}} P_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \frac{\rho}{P_{\tilde{n}}} - 1 | \tilde{n} \rangle \\
&= \sum_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \rho - P_{\tilde{n}} | \tilde{n} \rangle \\
&= \sum_{\tilde{n}} \langle \tilde{n} | \rho - \tilde{\rho} | \tilde{n} \rangle \\
&= \text{Sp}(\rho) - \text{Sp}(\tilde{\rho}) = 0
\end{aligned}$$

Damit ist 3.78 gezeigt.

Betrachten wir nun einen Prozeß in einem System, der in beliebiger Zeit abläuft, beschrieben durch $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}(t)$. Dabei sei der Anfangszustand beliebig, also nicht unbedingt ein Gleichgewichtszustand. Die zeitabhängigen Erwartungswerte für \hat{H} , \hat{N} und \hat{V} sowie die Entropie S sind dann gegeben durch:

$$\begin{aligned}
\tilde{E} &= \text{Sp}(\tilde{\rho} \hat{H}) \\
\tilde{N} &= \text{Sp}(\tilde{\rho} \hat{N}) \\
\tilde{V} &= \text{Sp}(\tilde{\rho} \hat{V}) \\
\tilde{S} &= \text{Sp}(\tilde{\rho} \ln \tilde{\rho})
\end{aligned}$$

Am Ende des Prozesses (Energie, Teilchenzahl und Volumen können sich verändert haben) sei das System dann im Gleichgewicht, beschrieben durch einen großkanonischen

Dichteoperator ρ_g mit Parametern T, μ, p und den Mittelwerten

$$\begin{aligned} E &= \text{Sp}(\rho_g \hat{H}) \\ N &= \text{Sp}(\rho_g \hat{N}) \\ V &= \text{Sp}(\rho_g \hat{V}) \\ S &= \text{Sp}(\rho_g \ln \rho_g) \end{aligned}$$

Die Änderungen seien gegeben durch:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E - \tilde{E} \\ \Delta N &= N - \tilde{N} \\ \Delta V &= V - \tilde{V} \\ \Delta S &= S - \tilde{S} \end{aligned}$$

Dann gilt:

$$\boxed{T\Delta S \geq \Delta E - \mu\Delta N + p\Delta V} \quad (3.79)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \tilde{S} = -k_B \text{Sp}(\tilde{\rho} \ln \tilde{\rho}) &\leq -k_B \text{Sp}(\tilde{\rho} \ln \rho_g) \\ &\stackrel{3.59}{=} \frac{1}{T} \text{Sp}(\tilde{\rho} (\hat{H} - \mu\hat{N} + p\hat{V})) \\ &= \frac{1}{T} (\tilde{E} - \mu\tilde{N} + p\tilde{V}) \\ &= \frac{1}{T} (E - \Delta E - \mu(N - \Delta N) + p(V - \Delta V)) \\ &\stackrel{3.72}{=} S - \frac{1}{T} (\Delta E - \mu\Delta N + p\Delta V) \\ &\Rightarrow \text{Behauptung} \end{aligned}$$

Aus 3.79 folgt:

Theorem:

Jedes mehr oder weniger abgeschlossene System strebt dem Maximum der Entropie zu. D.h. die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist am größten im Gleichgewichtszustand:

$$\boxed{\tilde{S} \leq S_{\text{Gleichg.}} \quad \text{oder} \quad \Delta S \geq 0} \quad (3.80)$$

Grund: Bei Abgeschlossenheit bleiben E, N, V erhalten, d.h. $\Delta E = \Delta N = \Delta V = 0$ und die Erfahrung zeigt, dass ein abgeschlossenes System immer ins Gleichgewicht strebt. Das ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

Eine wichtige Folgerung aus 3.80 ist:

Ein Prozeß im abgeschlossenen System mit $\Delta S > 0$ ist irreversibel.

Bemerkung: Obiges Theorem besagt nur, dass die Entropie am Ende eines Prozesses ihr globales Maximum erreicht. Es besagt nicht, dass $S(t)$ monoton wächst. Dies müßte in der statistischen Physik des Nichtgleichgewichts gezeigt werden oder axiomatisch ins Modell gesteckt werden. Zweiteres ist der Fall.

4 Thermodynamik des Gleichgewichts

Mit den Dichteoperatoren der verschiedenen Gesamtheiten sind alle Hilfsmittel bereitgestellt um die physikalischen Eigenschaften eines makroskopischen Systems, ausgehend von seinem Hamiltonoperator H zu berechnen. Das wird später geschehen. Der Katalog der Beziehungen zwischen den eingeführten thermodynamischen Größen ist aber noch nicht ausgeschöpft. Das soll in diesem Kapitel geschehen.

4.1 Thermodynamische Prozesse

Ein System im Gleichgewicht heißt *thermodynamisches System*. Es wird beschrieben durch wenige Makrovariable:

- extensive Größen: E, S, V, N, \dots
- intensive Größen: p, μ, T

Drei dieser Größen sind unabhängig, definieren einen Zustand; die restlichen sind dann festgelegt als Funktionen der übrigen (gilt für homogene einkomponentige Systeme). Eine solche Beziehung ist zum Beispiel die *Zustandsgleichung*

$$p = p(T, N, V) = p(T, n) \quad n = \frac{N}{V} \quad (4.1)$$

Im Falle des idealen Gases lautet 4.1: $p = \frac{N}{V} k_B T$.

Häufig wählt man als unabhängige Variablen solche, die direkt meßbar sind: V, N, p . Häufig wählt man auch N fest und betrachtet dann noch 2 Variablen, die einen Makrozustand in einem 2-dim Zustandsraum festlegen.

Unter einem thermodynamischen Prozess versteht man die Änderung von einem Zustand (1) in einen anderen (End)Zustand (2) durch Veränderung der äußeren Bedingungen.

Beispiel: Expansion eines Gases: $V_1 \rightarrow V_2 > V_1$ mit $\Delta V = V_2 - V_1$.

Für Zustandsgrößen wie E, S, V, N etc. gilt dann:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \int_1^2 dE \text{ unabhängig vom Weg } 1 \rightarrow 2,$$

d.h. dE ist ein vollständiges Differential!

Man verwendet δ -Differenziale bei infinitesimalen Größen δu , wenn dazu keine Zustandsgröße u existiert.

Beispiel:

$$f(x, y) \Rightarrow df = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx}_{\delta u} + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy}_{\delta v} = \delta u + \delta v$$

$$\rightsquigarrow \Delta u = \int_1^2 \delta u \text{ ist wegabhängig.} \quad (4.2)$$

Energiebilanz: 1. Hauptsatz der Thermodynamik bei infinitesimalen Prozessen gilt:

$$\boxed{dE = \delta Q + \delta A + \delta_N E} \quad (4.3)$$

d.h. Änderungen durch

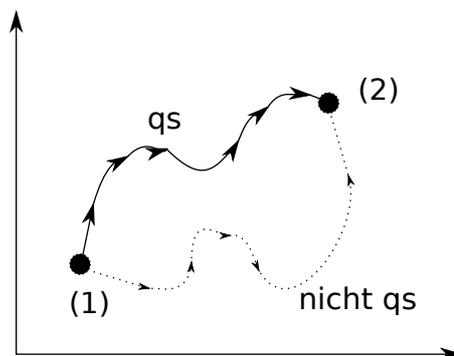
- a) $\delta_N E$: Energieänderung durch Hinzufügen von Teilchen
 $\delta_N E = 0$ falls $dN = 0$
- b) δA : Arbeitsenergie bei Änderung des Volumens durch äußere Kräfte (mech. Druck; elektromagnetische Felder, bisher weggelassen)
 $\delta A = 0$ falls $dV = 0$
- c) δQ : Wärmezufuhr bei Wärmekontakt

Bemerkung: In der axiomatischen Thermodynamik wird durch den 1. Hauptsatz die Zustandsgröße E (innere Energie) axiomatisch eingeführt. Hier ergibt sich 4.3 “lediglich” als Bilanzgleichung.

Definition:

Ein Prozess bei dem nur Gleichgewichtszustände durchlaufen werden heißt *quasistatischer Prozess*. Realisiert werden solche Prozesse, indem die Geschwindigkeit des Prozesses bedeutend kleiner als die Gleichgewichtseinstellzeit gewählt wird.

Ein quasistatischer Prozess lässt sich also in einem Zustandsdiagramm zwischen (1) und (2) eintragen. Nichtquasistatische Prozesse durchlaufen Nichtgleichgewichtszustände. Entsprechende Wege liegen nicht in der Diagrammebene, worauf die punktierte Linie in nachstehender Abbildung hinweisen soll.



Im Gleichgewicht haben wir bereits die Duhem-Gibbs-Relation 3.72 bzw. 3.73 kennengelernt. Diese ist der Energiesatz für quasistatische Prozesse und wir identifizieren:

$$\boxed{T dS = (\delta Q)_{\text{qs}} \quad \mu dN = (\delta_N E)_{\text{qs}} \quad - p dV = (\delta A)_{\text{qs}}} \quad (4.4)$$

Durch Vergleich mit 3.79 in differentieller Form:

$$\boxed{T dS \geq dE - \mu dN + p dV} \quad (4.5)$$

sehen wir, dass für quasistatische Prozesse in 4.5 das Gleichheitszeichen steht.

Definition: Ein Prozess für den in 3.79 bzw. 4.5 das “>” Zeichen steht ist irreversibel. Denn: Wir schließen das System ab, indem wir die Umgebung (gestrichene Größen) hinzunehmen. Am Ende sind System und Umgebung im Gleichgewicht, d.h. $T' = T$, $\mu' = \mu$, $p' = p$ (siehe später).

$$\begin{aligned} dE + dE' &= dN + dN' = dV + dV' = 0 \\ T dS' &\geq dE' - \mu dN' + p dV' = 0 \end{aligned}$$

Addition bei $T > 0$ liefert $dS_{\text{ges}} = dS + dS' > 0$, was wegen 3.80 Irreversibilität bedeutet. Das bedeutet, ein Prozess in einem System ist dann und nur dann reversibel wenn sowohl für das System als auch für die Umgebung, mit der Kontakt besteht, in 4.5 jeweils das Gleichheitszeichen steht.

Folgerung:

Ein quasistatischer Prozess, für den wegen 3.73 in 4.5 das Gleichheitszeichen steht, ist *reversibel*, wenn auch für die Umgebung der Prozess quasistatisch abläuft. Ein reversibler Prozess ist natürlich immer quasistatisch.

Bemerkung:

Der zweite Hauptsatz wird in der axiomatischen Thermodynamik so formuliert: Es gibt eine Zustandsgröße S , so dass bei reversibel geführten Prozessen $dS = \frac{1}{T} (\delta Q)_{\text{rev}}$.

Weitere Definitionen:

- a) quasistatische Prozess mit $\delta Q = 0$ heißen *adiabatisch*. Es folgt: $dS = 0$ und umgekehrt $dS = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$
Adiabatisch heißt eigentlich “wärmedurchlässig”; in leicht verwandelter Bedeutung benutzt man adiabatisch allgemein für Vorgänge, die quasistatisch ablaufen, d.h. langsam gegen interne Relaxationsprozesse.
- b) $dT = 0$: *isotherm*
- c) $dV = 0$: *isochor*
- d) $dp = 0$: *isobar*

4.2 Thermodynamische Größen

4.2.1 Intensive Parameter (Felder): T, p, μ

Aus Gleichung 4.5 folgt direkt

$$\boxed{T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N,V} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}} \quad (4.6)$$

bzw. unsere frühere Beziehung: $\beta = \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} \right)$.

Weiter gilt für das chemische Potential

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad \text{oder} \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}} \quad , \quad (4.7)$$

das chemische Potential ist also diejenige Energie, die ein Teilchen mitbringen muss, um das Gleichgewicht bei festem S, V nicht zu stören. Außerdem gilt:

$$\boxed{p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}} \quad . \quad (4.8)$$

Wir wissen bereits, dass für realistische Systeme $p > 0$ und $T > 0$ ist.

Gleichgewichtsbedingungen:

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist im Gleichgewicht im Maximum.

Wir führen nun eine Einteilung in zwei Untersysteme durch, dann gilt für die extensiven Größen Entropie, Energie, Volumen und Teilchenzahl:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \quad \text{mit} \\ E &= E_1 + E_2 \\ V &= V_1 + V_2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned}$$

Wegen der Abgeschlossenheit des Systems gilt für virtuelle Änderungen:

$$\begin{aligned} 0 &= \delta e_1 + \delta e_2 \\ 0 &= \delta v_1 + \delta v_2 \\ 0 &= \delta n_1 + \delta n_2 \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich die Stationarität der Entropie S :

$$0 = \frac{\delta S}{\delta e_1} = \frac{\delta S_1}{\delta e_1} + \frac{\delta S_2}{\delta e_1} = \frac{\delta S_1}{\delta e_1} - \frac{\delta S_2}{\delta e_2}$$

$$\begin{aligned}
\text{Wegen } \frac{\delta S_1}{\delta e_1} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} \Rightarrow T_1 = T_2 \\
\text{Ebenso: } 0 &= \frac{\delta S_1}{\delta v_1} \Rightarrow p_1 = p_2 \\
0 &= \frac{\delta S_1}{\delta n_1} \Rightarrow \mu_1 = \mu_2
\end{aligned} \tag{4.9}$$

Wärmeaustausch:

Zwei Systeme (1,2) werden in Wärmekontakt gebracht, so dass das Gesamtsystem (1+2) ins Gleichgewicht geht. Bei festem $N_{1,2}$, $V_{1,2}$ ist dann zur Zeit t die Gesamtenergie $E = E_1(t) + E_2(t)$ und die Entropie $S(t) = S_1(E_1(t)) + S_2(E_2(t))$. Nach dem 2. Hauptsatz gilt:

$$\begin{aligned}
0 &< \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial t} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \frac{\partial E_1}{\partial t} \\
\Rightarrow 0 &< \left(\frac{1}{T_1(t)} - \frac{1}{T_2(t)} \right) \frac{\partial E_1}{\partial t} .
\end{aligned}$$

Folgerung: Wenn $T_1 > T_2 \Rightarrow \frac{\partial E_1}{\partial t} < 0$, d.h. Wärme fließt vom System mit höherer Temperatur zum System mit niedriger Temperatur. Diese Erfahrungstatsache folgt also aus dem 2. Hauptsatz. Nach Clausius ist es eine der möglichen äquivalenten Aussagen des 2. Hauptsatzes.

4.2.2 Thermodynamische Potentiale

In der mikrokanonischen Gesamtheit ist ein System durch 3 extensive Größen E, V, N festgelegt:

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

oder nach E aufgelöst:

$$\boxed{E = E(S, V, N)} \tag{4.10}$$

mit der differentiellen Beziehung 3.75

$$\boxed{dE = TdS - pdV + \mu dN} \tag{4.11}$$

Da sich das totale Differential dE durch die Differentiale dS, dV, dN ausdrückt, bezeichnet man S, V, N auch als die natürlichen Variablen von denen E abhängt. Gleichung 4.11 ist auch der Energiesatz für quasistatische Prozesse und T, p, μ ergeben sich direkt als partielle Ableitungen. Andererseits haben wir die integrale Duhem-Gibbs- Beziehung 3.72

$$\boxed{E = TS - pV + \mu N} \tag{4.12}$$

Die Energie bezeichnet man auch als 1. thermodynamisches Potential.

Als weitere thermodynamische Potentiale bezeichnet man die Größen, die man aus Gleichung 4.12 gewinnt, indem man jeweils eine der Kombinationen $TS, pV, \mu N$ in 4.12 auf die linke Seite schafft, bzw. zwei bzw. alle drei. Das ergibt 8 Möglichkeiten; die Transformation heißt Legendre-Transformation. Neben E betrachtet man in der Praxis aber nur 4 andere thermodynamische Potentiale:

(2) Freie Energie:

$$\boxed{F = E - TS = F(T, V, N)} \quad (4.13)$$

mit

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN \quad (4.14)$$

und $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$; $-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$; $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$. Die natürlichen Variablen sind hier T, V, N , die auch die Variablen der kanonischen Gesamtheit sind und es gilt:

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z_k}, \quad \rho_k = e^{\beta(F-H)} \quad (4.15)$$

Dies lässt sich leicht zeigen, denn mit dem kanonischen Dichteoperator folgt:

$$\begin{aligned} \rho_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H} &\Rightarrow S = -k_B \text{Sp}(\rho_k \ln \rho_k) \\ &= k_B \text{Sp}(\rho_k (\ln Z_k + \beta H)) \\ &= k_B \ln Z_k + \frac{1}{T} E \\ &\Rightarrow F = E - TS = -k_B T \ln Z_k \end{aligned}$$

Bedeutung: Eine Arbeitsleistung am System bei konstantem N, T ändert die freie Energie: $(dF)_{T,N} = -pdV$.

(3) Enthalpie:

$$\boxed{\mathcal{H} = E + pV = \mathcal{H}(S, p, N)} \quad (4.16)$$

$$d\mathcal{H} = TdS + Vdp + \mu dN \quad (4.17)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S}\right)_{p,N} = T, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}\right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial N}\right)_{S,p} = \mu$$

Die natürlichen Variablen sind hier S, P und N .

(4) Freie Enthalpie

$$\boxed{G = E - TS + pV = G(T, p, N)} \quad (4.18)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu \quad (4.20)$$

Die natürlichen Variablen der freien Enthalpie sind T, p, N .
Wegen der Gibbs-Duhembeziehung 4.12 hat man :

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p) \quad (4.21)$$

Großkanonisches Potential:

$$\boxed{J = J(T, V, \mu) = E - TS - \mu N} \quad (4.22)$$

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (4.23)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S; \quad \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p; \quad \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N \quad (4.24)$$

Wegen Gleichung 4.12 ist

$$J = -pV \quad . \quad (4.25)$$

Die natürlichen Variablen T, V, μ des großkanonischen Potentials sind auch Variable der großkanonischen Gesamtheit und es gilt:

$$\boxed{J = -k_B T \ln Z_g}; \quad \rho_g = e^{\beta(J-H+\mu\hat{N})} \quad (4.26)$$

Dies kann wieder einfach mit der großkanonischen Zustandssumme gezeigt werden:

$$\begin{aligned} \rho_g = \frac{1}{Z_g} e^{-\beta(H-\mu\hat{N})} &\Rightarrow S = -k_B \text{Sp}(\rho_g \ln \rho_g) = k_B \ln Z_g + \frac{1}{T} E - \frac{\mu}{T} N \\ &\Rightarrow J = E - TS - \mu N = -k_B T \ln Z_g \quad . \end{aligned}$$

J ist also direkt aus der großkanonischen Zustandssumme berechenbar.

Bemerkung: Die Potentiale sind alle extensiv: $\mathcal{O}(N)$. Es folgt:

$$\begin{aligned}
E &= E(S, V, N) = Ne \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) \\
F &= F(T, V, N) = Nf \left(T, \frac{V}{N} \right) \\
G &= G(T, p, N) = Ng(T, p) \Rightarrow \mu = g(T, p) \\
\mathcal{H} &= \mathcal{H}(S, p, N) = Nh \left(\frac{S}{N}, p \right) \\
J &= J(T, V, \mu) = -Vp(T, \mu)
\end{aligned}$$

e,f,g,h kennzeichnen jeweils auf das Teilchen bezogen Potentialdichten.

4.2.3 Abgeleitete Größen

Man interessiert sich zum Beispiel dafür, wieviel Wärme nötig ist, um bei einem quasistatischen Prozeß die Temperatur zu ändern.

Definition: Wärmekapazität (extensive Größe $\mathcal{O}(N)$)

$$c = \frac{(\delta Q)_{qs}}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (4.27)$$

Man kann noch p oder V festhalten (N ist üblicherweise fest):

$$c_{V(N)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (4.28)$$

$$c_{p(N)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,p} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (4.29)$$

Definition: Kompressibilität $\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$ ist eine intensive Größe bei festem N kann man nach T oder S festhalten:

$$\kappa_{T(N)} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad \text{isotherm- im Kontakt m. Wärmebad} \quad (4.30)$$

$$\kappa_{S(N)} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} \quad \text{adiabatisch - abgeschlossen, quasistatisch} \quad (4.31)$$

Definition: Thermischer Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (4.32)$$

ist eine intensive Größe; bei festem N interessiert nur der Fall von festem p . c , κ , α sind die gebräuchlichsten Größen, da sie direkt meßbar sind. Sie sind also experimentell wichtig.

Behauptung:

$$\boxed{c_{V,N} \geq 0} \quad (4.33)$$

Beweis: Ausgehend von Gleichung 3.43 (kanonische Gesamtheit) haben wir:

$$0 \leq (\Delta H)^2 = - \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{V,N} = k_B T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 c_{V,N}$$

Die Wärmekapazität mißt also die Energieschwankungen !!!

Behauptung:

$$\boxed{\kappa_{T,N} \geq 0} \quad (4.34)$$

Beweis: Ausgehend von Gleichung 3.57 (großkanonische Gesamtheit) haben wir:

$$0 \leq \beta (\Delta N)^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Nun folgt mit 3.74 : $0 = -SdT - Nd\mu + Vdp$ mit festem T : $Nd\mu_T = Vdp_T \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,V} = \frac{V}{N}$. Außerdem ist $p = p(T, \frac{V}{N}) \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \left(-\frac{V}{N} \right)$

$$\begin{aligned} 0 \leq \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} \\ &= \frac{V}{N} \left(-\frac{V}{N} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \\ &= \frac{V}{N^2} \frac{1}{\kappa} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \kappa_{T,N} \geq 0$$

4.3 Thermodynamische Relationen

Relationen zwischen thermodynamischen Größen und ihren Ableitungen sollen in diesem Abschnitt diskutiert werden. Die Teilchenzahl N soll dabei immer fest sein, ohne dass dies jedesmal explizit hervorgehoben wird. Die Größen die wir dann betrachten sind Funktionen von zwei Variablen:

$$f = f(x, y); \text{ wobei } (x, y) \text{ für die Größen } \{T, S, p, V, E\} \text{ stehen.} \quad (4.35)$$

a) Integrabilitätsbedingungen:

$$f(x, y) \Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

Da f als hinreichend schön anzusehen ist (zweimal stetig partiell differenzierbar), darf die Reihenfolge partieller Ableitungen vertauscht werden, also:

$$\frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} \quad (4.36)$$

Daraus folgt eine Fülle von Relationen. Die wichtigsten lauten:

$$(1) \quad dF = -S dT - p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} dE &= T dS - p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \end{aligned} \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} \text{und} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right)_T \\ &= T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$(2) \quad dG = -S dT + V dp \Rightarrow - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} \text{und} \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T &= T \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right)_T \\ &= T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \\ &\dots \end{aligned} \quad (4.41)$$

b) Index-Wechsel: Man interessiert sich für Relationen, welche unter Austausch der beim Differenzieren festgehaltenen Größen entstehen, z.B.: $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V + ?$. Hierzu verwendet man die Jacobideterminante!

Definition: Für $f = f(x, y)$ und $g = g(x, y)$ definiert man:

$$\boxed{\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} := \det \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial g}{\partial x}} \quad (4.42)$$

Für $f = f(u, v)$, $g = g(u, v)$, $u = u(x, y)$, $v = v(x, y)$ hat man die Kettenregel

$$\boxed{\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}} \quad (4.43)$$

Den Beweis rechnet man durch Einsetzen direkt nach.

Ein wichtiger Spezialfall ist Folgendes:

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial y}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad (4.44)$$

Nutzen wir diesen Move rückwärts, so erhalten wir die Antwort auf die anfängliche Frage, denn

$$(1) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(T, V)} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (4.45)$$

$$(2) \quad \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S}_{\kappa_S} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}_{\frac{c_p}{c_V}} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}_{\kappa_T} \quad (4.46)$$

Aus 4.46 folgt direkt:

$$\boxed{\frac{c_p}{c_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}} \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} (3) \quad c_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}_{-V\alpha} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}_{V\alpha} \right\} \\ &= c_p - T \frac{V\alpha^2}{\kappa_T} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Aus 4.48 folgt direkt:

$$\boxed{c_p - c_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0} \quad (4.49)$$

Durch Kombination mit 4.46 erhält man

$$\boxed{\kappa_T - \kappa_S = \kappa_T \left(1 - \frac{c_V}{c_p}\right) = TV \frac{\alpha^2}{c_p} \geq 0} \quad (4.50)$$

Insbesondere folgen daraus die Ungleichungen

$$\boxed{c_p \geq c_V \geq 0} \quad (4.51)$$

sowie

$$\boxed{\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0} \quad (4.52)$$

c) Stabilität: Maximum der Entropie gegenüber Variationen

4.4 Thermodynamische Maschinen; (Kreis-)Prozesse

Für viele technische Anwendungen lässt man ein System (Arbeitssubstanz) einen Prozess durchlaufen, bei dem Arbeit geleistet werden soll. Nun gilt im allgemeinen $\delta A + p dV \geq 0$, denn bei Kräftegleichgewicht haben wir $\delta A = -p \delta V$. Eine Volumenverkleinerung, $dV < 0$, erfordert immer zugeführte Arbeit, so dass $\delta A = -p \delta V$. Andererseits kann $dV > 0$ bei einem Prozess sein, ohne dass Arbeit geleistet wird: $\delta A = 0 \Rightarrow p dV > 0$, z.B. bei der freien Expansion eines Gases. Bei konstanter Teilchenzahl gilt $dN = 0$, woraus $\delta_N E = 0$ folgt. Zusammen mit den Gleichungen 4.3, 4.5 und 4.53 ergibt sich

$$T dS \geq \delta Q + (\delta A + p dV) \geq \delta Q \quad .$$

Bei Reversibilität gilt $T dS = (\delta Q)_{rev}$, woraus $(\delta A)_{rev} = -p dV$ folgt und umgekehrt, wenn kein Kräftegleichgewicht herrscht, gilt $\delta A + p dV > 0$, woraus $T dS > \delta Q$, also ein irreversibler Prozeß folgt.

Wir betrachten nun periodisch arbeitende Maschinen (Motoren, Dampfmaschinen, Wärmepumpen, etc.) die Kreisprozesse durchlaufen. Bei konstantem N betrachten wir Prozesse im p, V bzw. T, S Diagramm:

Wir unterscheiden zwischen quasistatischen Kreisprozessen, die ganz in der Ebene liegen und irreversiblen Kreisprozessen, bei denen Teile des Weges nicht in der Ebene liegen.

Wir betrachten nun quasistatische Kreisprozesse. Bei diesen gilt:

$$F(TS) = \oint T dS = \oint \delta Q = Q \quad , \quad (4.53)$$

hierbei ist Q die bei einem Umlauf aufgenommene Wärmemenge.

$$F(pV) = \oint p dV = \oint (-\delta A) = -A = W \quad (4.54)$$

Dabei ist W die vom System geleistete Arbeit, $A = -W$ ist die dem System zugeführte Arbeit. Wegen $dE = \delta Q + \delta A$ und $\oint dE = 0$ folgt $Q = W$. Bei einem Rechtsprozeß gilt: $\circlearrowright \rightarrow F = \oint \dots > 0 \Rightarrow Q = W > 0$. Bei einem Linksprozeß gilt: $\circlearrowleft \rightarrow F = \oint \dots < 0 \Rightarrow Q = W < 0$.

Bei einem Rechtsprozeß leistet das System Arbeit an der Umgebung und man spricht von einer Arbeitsmaschine. Bei einem Linksprozeß liefert dahingegen das System Wärme an die Umgebung und es handelt sich um eine Wärmepumpe oder eine Kühlmaschine. Kreisprozesse bestehen im Allgemeinen aus Teilkombinationen von Isothermen, Adiabaten, Isobaren und Isochoren.

Wirkungsgrad: Aufteilung der Wärme

$$Q = \oint \delta Q = \int_{\delta Q > 0} \delta Q + \int_{\delta Q < 0} \delta Q = Q_1 - Q_2, \quad Q_{1,2} > 0$$

Q_1 ist die zugeführte Wärme und Q_2 ist die abgegebene Wärme.

Arbeitsmaschinen (Rechtsprozeß): $Q_1 - Q_2 = W > 0$.

Wirkungsgrad:

$$\eta_{(Arb.)} = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \geq 0 \quad (4.55)$$

Wärmemaschinen (Linksprozeß): $A (= -W) = Q_2 - Q_1 > 0$

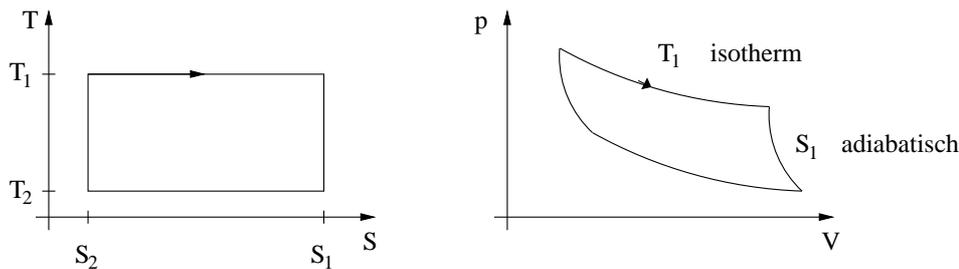
Heizeffektivität:

$$\eta_{(Wärme)} = \frac{\text{abgegebene Wärme}}{\text{aufgenommene Arbeit}} = \frac{Q_2}{A} = \left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right)^{-1} \geq 1 \quad (4.56)$$

Bei Arbeitsmaschinen sollte möglichst $\eta_A \rightarrow 1$ gelten. Bei Wärmemaschinen sollte η_W möglichst groß sein. Einfache Umwandlung von Energie in Wärme beim üblichen Heizen mit $Q_1 = 0$ bedingt $\eta_W = 1$, ist also nicht effektiv.

4.4.1 Carnot-Prozeß:

Der Carnot-Prozeß ist historisch wichtig bei der Entwicklung der Thermodynamik.



Es gilt $T dS = (\delta Q)_{qs}$

$$Q_1 = \oint_{\delta Q > 0} \delta Q = T_1(S_1 - S_2) \hat{=} \text{zugeführte Wärme an Reservoir } T_1$$

$$Q_2 = - \oint_{\delta Q < 0} \delta Q = T_2(S_1 - S_2) \hat{=} \text{abgeführte Wärme an Reservoir } T_2$$

Somit erhalten wir den Wirkungsgrad

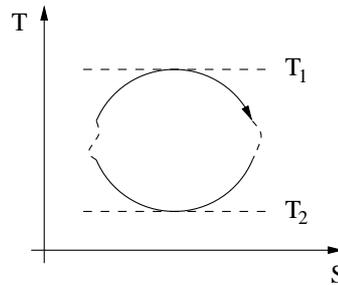
$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \quad (4.57)$$

für $T_2 > 0$.

Der Wirkungsgrad wäre ideal ($=1$), wenn man mit $T_2 = 0$ arbeiten könnte ($T_2 = 0$ ist aber nicht erreichbar).

Wir beweisen folgenden Satz über „maximale Arbeitsleistung“:

Satz: Der Carnot-Wirkungsgrad ist größer als der Wirkungsgrad jedes anderen Prozesses, der zwischen den Extremtemperaturen T_1 und T_2 verläuft.



Wie angedeutet kann der Prozess auch irreversible (nicht quasistatische) Anteile enthalten. (Das System ändert seine Entropie beim Umlauf dann nicht, aber in der Umgebung ist $(\Delta S)_{\text{Umgeb.}} > 0$.)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \stackrel{4.54}{\Rightarrow} 0 = \oint dS \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\delta Q < 0} \frac{\delta Q}{T}$$

Wir schätzen die Integrale ab, wobei die Integration im Uhrzeigersinn erfolgt:

$$\int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T} \geq \int_{\delta Q > 0} \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \int_{\delta Q < 0} \frac{-\delta Q}{T} \leq \int_{\delta Q < 0} \frac{-\delta Q}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Also folgt:

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1}$$

Damit gilt für den Wirkungsgrad dieses Prozesses

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}} \quad (4.58)$$

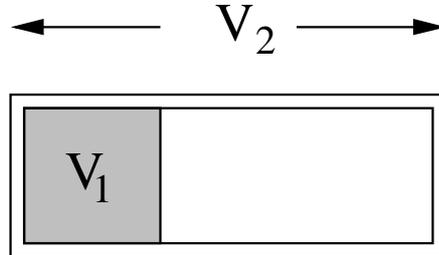
Das Gleichheitszeichen gilt dann und nur dann, wenn

- a) $T dS = \delta Q$, d.h. reversibler bzw. quasistatischer Prozess
- b) Wärme immer nur bei konstanter Temperatur zugeführt bzw. abgeführt wird.

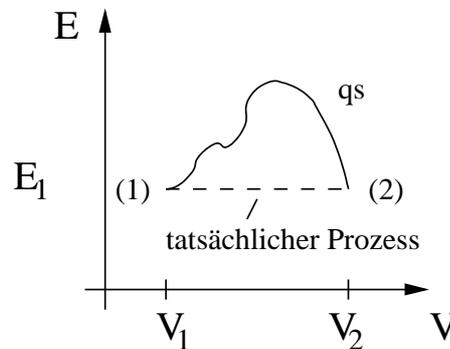
Zur Ergänzung und als Beispiele berechnen wir noch 2 Prozesse.

4.4.2 Expansion ins Vakuum

Durch plötzliches Entfernen einer Wand expandiert ein Gas frei in ein größeres Volumen:
 $V_1 \rightarrow V_2 > V_1$



$$\delta Q = \delta A = 0 \quad \Rightarrow \quad dE = 0 : E_1 = E_2$$



In einem E, V -Diagramm ist der Prozess natürlich irreversibel (punktiert) bzw. nicht quasistatisch. Da die Änderung der **Zustandsgrößen** wegunabhängig ist, können wir solche Änderungen berechnen, indem wir einen quasistatischen Weg einschlagen (also nicht den tatsächlichen Weg!).

Wir können z.B. die Entropieerhöhung bei Variation des Volumens und konstanter Energie berechnen:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

Den Integrand $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$ gewinnen wir aus dem 1. Hauptsatz:

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV$$

Daraus folgt für die Entropieerhöhung:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{p}{T} dV > 0 \quad (4.59)$$

Ebenso können wir auch die Temperaturänderung angeben:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_1^2 \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E dV$$

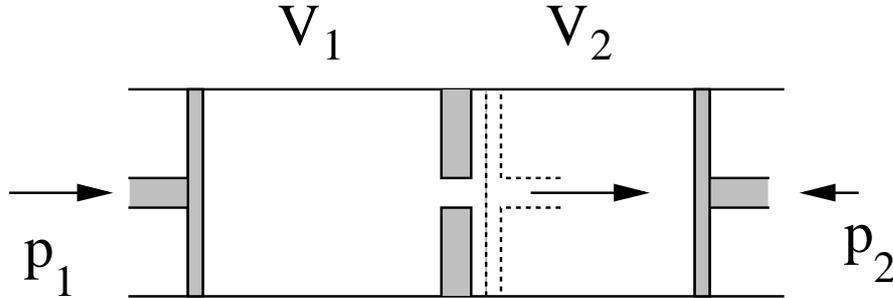
mit

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E &= \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, E)} \cdot \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, T)} \\ &= -\frac{1}{c_V} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \stackrel{(4.38)}{=} \frac{1}{c_V} \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right) \end{aligned} \quad (4.60)$$

Für die explizite Rechnung brauchen wir dann eine Zustandsgleichung, z.B. das **ideale Gas**: $p = \frac{N}{V} k_B T$. Für dieses gilt:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{Nk_B}{V} dV = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta T &= 0 \quad \text{da} \quad p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (4.61)$$

4.4.3 Joule-Thomson-Prozess



Ein Gas wird über ein Drosselventil vom Anfangsdruck p_1 auf den Enddruck $p_2 < p_1$ entspannt. Der Prozess wird stationär betrieben, d.h. links ist p_1 konstant durch Nachschieben des Stempels, rechts ist p_2 konstant; er ist aber **irreversibel** (Reibungsverluste im Ventil). Das Ganze ist thermisch isoliert. Wegen $\delta Q = 0$ ist $dE = \delta A$. Es folgt:

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 dE = \int_1^2 \delta A = A_1 + A_2$$

Hierbei verringert sich V_1 kontinuierlich, wohingegen V_2 wächst:

$$A_1 = \int_{V_1}^0 -p_1 dV = p_1 V_1 ; A_2 = \int_0^{V_2} -p_2 dV = -p_2 V_2$$

A_1 und A_2 kann man als quasistatisch betrachten, das **Ventil** ist aber nicht quasistatisch.

$$E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1 \quad \text{oder} \quad \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_2$$

Beim Joule-Thomson-Prozess ist also die **Enthalpie** konstant
($\mathcal{H} = \mathcal{H}(S, p)$).

Wir untersuchen nun das Verhalten der Entropie: aus $d\mathcal{H} = T dS + V dp$ ergibt sich
 $dS = \frac{d\mathcal{H}}{T} - \frac{V}{T} dp$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\mathcal{H}} dp = - \int_1^2 \frac{V}{T} dp > 0$$

da $\frac{V}{T} > 0$ und $dp < 0$. D.h. die Entropie wächst bei diesem Prozess, der somit irreversibel ist.

Wie sieht es mit der Temperatur aus?

$$T_2 - T_1 = \int_1^2 dT = \int_1^2 \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\mathcal{H}} dp$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{\mathcal{H}} &= \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, \mathcal{H})} = \frac{\partial(T, \mathcal{H})}{\partial(p, T)} \cdot \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, \mathcal{H})} \\ &= - \frac{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_p} = \frac{V}{c_p} (\alpha T - 1) \end{aligned} \tag{4.62}$$

denn es ist:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_p \stackrel{(4.29)}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c_p$$

und

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \right)_p}_{=T} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}_{=-V\alpha} + \underbrace{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right)_S}_{=V} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T}_{=1} = -V(\alpha T - 1)$$

Da $c_p/V > 0$ haben wir mit $dp < 0$ zwei Fälle zu unterscheiden:

- a) Temperaturerhöhung, wenn $\alpha < \frac{1}{T}$
 b) Temperaturerniedrigung, wenn $\alpha > \frac{1}{T}$

Bei Gasen (und Flüssigkeiten) ist für tiefe Temperaturen $\alpha > 1/T$. Daher dient der Joule-Thomson-Prozess (evtl. kaskadenförmig wiederholt) zur Verflüssigung. ($\rightarrow CO_2$ als Feuerschutzmittel)

Beim idealen Gas:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{Nk_B}{pV} = \frac{1}{T} \Rightarrow T_2 = T_1 !$$

Dann gilt aber auch $p_1V_1 = p_2V_2$ und somit $E_2 = E_1$, d.h. wir beobachten hier keinen Effekt. Dahingegen ist es interessant reale Gase zu betrachten (Linde-Prozess).

4.5 Tieftemperaturverhalten: Nernst'sches Theorem (3.Hauptsatz)

Da die spezifische Wärme c_V positiv ist ($c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \geq 0$) kann man direkt folgern, dass E (bei konstantem Volumen V) eine monoton wachsende Funktion von T ist.

Als Nullpunkt $T = 0$ definiert man das System im Zustand kleinstmöglicher Energie $E = E_0$, welche die Grundzustandsenergie ist. Eventuell ist dieser Grundzustand entartet, d.h. es existieren g Zustände mit der Energie E_0 ($g \geq 0$). Projektor auf diesen Zustandsraum sei $P_0 (= P_0^2)$ mit $\text{Sp}(P_0) = g$. Der Dichteoperator maximaler Entropie ist $\rho(T = 0) = \frac{1}{g}P_0 =: \rho_0$ mit der daraus resultierenden Entropie $S(T = 0) = -k_B \text{Sp}(\rho_0 \ln \rho_0) = k_B \ln g$.

Im Allgemeinen ist $g = 1$, d.h. der Grundzustand ist eindeutig (nicht bei Gläsern, frustrierten Systemen). Also gilt:

$$\boxed{S = 0 \text{ für } T = 0 \text{ bei beliebigen } V, N} \quad (4.63)$$

Wenn $g > 1$, dann ist bei realen Systemen höchstens $g = \mathcal{O}(N)$. Hieraus folgt direkt, dass die Entropie $S(T = 0) = \mathcal{O}(\ln N) = \text{subextensiv}$, oder als extensive Größe ist $S = 0$. Für die Entropiedichte gilt:

$$\Delta = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{O}(\ln N)}{N} = 0 .$$

Nernst-Theorem:

Die Entropie jedes realistischen Systems verschwindet bei $T = 0$ für beliebige N, V .

In der axiomatischen Thermodynamik wird diese Aussage als Erfahrungssatz (3. Hauptsatz) eingeführt.

Folgerungen:

- a) Verschwinden des thermischen Ausdehnungs-Koeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \stackrel{(4.45)}{=} \frac{\alpha}{\kappa_T} = 0 \quad \text{bei } T = 0 \quad (4.64)$$

denn:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \stackrel{(4.40)}{=} - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \stackrel{(4.37)}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

mit $S(T = 0, p) = 0$ - unabhängig von p, V, N .

- b) Verschwinden der Wärmekapazität: $c_x (x = p, V)$

$$c_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial S}{\partial (\ln T)} \right)_x \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

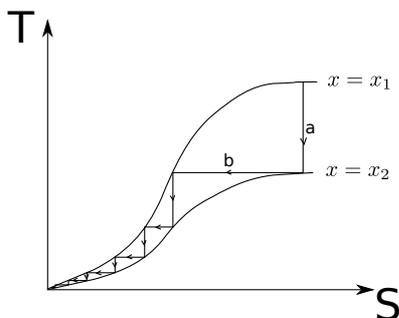
Da $\frac{\partial S}{\partial T}$ integrierbar bei $T = 0$, folgt:

$$c_x(T = 0) = 0 \quad (4.65)$$

Üblicherweise gilt: $C_x \sim T^\epsilon (\epsilon > 0)$ für $T \rightarrow 0$. Somit: $\frac{\partial S}{\partial T}$ integrierbar $\rightarrow \frac{\partial S}{\partial T} < \frac{a}{T} \Rightarrow S < T^\epsilon, \epsilon > 0$.

- c) **Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes**

Wähle Zustandsvariable x ; durch Variation von x innerhalb **endlicher**, fester Grenzen $x_1 \leq x \leq x_2$ (z.B. Volumen, Druck, ...) soll $T = 0$ erreicht werden.



Im T, S -Diagramm verlaufen diese Prozesse zwischen 2 Kurven $x = x_{1,2}$, die wegen des 3. Hauptsatzes gemeinsam bei $(S = 0, T = 0)$ einmünden: a) Adiabatische Änderung \Rightarrow Abkühlung, b) Erniedrigung von S durch Wärmeabgabe, was bei Abwesenheit eines kälteren Bades bestenfalls bei konstantem T erfolgen kann.

Um $T = 0$ zu erreichen, muss man den Vorgang daher unendlich oft wiederholen: \Rightarrow **Unmöglichkeit!**

4.6 Phasengleichgewicht

Erfahrung: p, T, N legen wegen möglicher Nebenbedingungen den thermodynamischen Zustand noch nicht eindeutig fest; z.B.: $N = 10^{23}$ H₂O-Moleküle, $p = 1$ atm, $T = 373^\circ\text{K}$ können sowohl im Zustand “**Wasser**” als auch im Zustand “**Dampf**” existieren (unterschiedliche Werte für Dichte, Kompressibilität, etc.)

Allgemein kann dieselbe Substanz bei geeigneten Werten der intensiven Variablen in (zwei oder mehr) verschiedenen Phasen vorliegen. Die wichtigsten sind:

fest, flüssig, gasförmig

Weitere Unterteilungen, die man diesbezüglich treffen kann, sind:

- verschiedene Kristallstrukturen, ferromagnetisch-paramagnetisch
- supraleitend-normalleitend, superfluid-normalflüssig, etc.

Daraus ergeben sich **zwei Fragenkreise**:

- 1.) Wie werden verschiedene Phasen im Formalismus der phänomenologischen Thermodynamik beschrieben? Was folgt durch Anwendung der Hauptsätze? Welches sind die Bedingungen für räumliche Koexistenz bzw. Übergänge zwischen Phasen?
- 2.) Kann die Existenz verschiedener Phasen aus der mikroskopischen Theorie heraus (d.h. aus dem Hamiltonoperator und der Dichtematrix) begründet werden?

Zu 2.): Grundsätzlich ist es möglich, wengleich schwierig \rightarrow aktuelle Forschung. Deshalb wollen wir uns hier mit dem **1. Fragenkreis** beschäftigen:

Im einfachsten Fall handelt es sich um ein einkomponentiges System (eine Substanz), die in zwei Phasen auftritt. Evtl. können beide räumlich nebeneinander existieren (z.B. Eisberg im Wasser).

Wir betrachten ein inhomogenes System, bestehend aus 2 homogenen Untersystemen, den einzelnen Phasen. Die Dampfphase sei durch E_1, V_1, N_1 , die flüssige Phase durch E_2, V_2, N_2 beschrieben. Wie wir weiter oben schon gesehen haben, addieren sich im **Gleichgewicht** die Entropien der Teilsysteme:

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

Wie wir im 0.Hauptsatz schon festgehalten haben, gilt auch hier

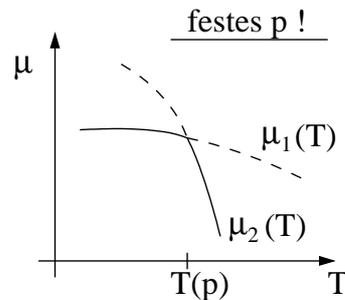
$$T_1 = T_2 \quad p_1 = p_2 \quad N_1 = N_2$$

Wählen wir p, T, N als unabhängige Variable, so folgt, dass die freie Enthalpie pro Teilchen in beiden Untersystemen übereinstimmen müssen:

$$\boxed{\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)} \quad (4.66)$$

Was unterscheidet dann aber beide Phasen?

Die Phasen unterscheiden sich in der Abhängigkeit des chemischen Potentials von den unabhängigen Variablen: $\mu_i = \mu_i(p, T)$!



Bei verschiedenen Funktionen μ_1 und μ_2 gibt es somit Gleichgewicht nur entlang einer Linie (Kurve).

$$p = p(T) \quad (4.67)$$

Wir bezeichnen die Kurven für verschiedene Gleichgewichte:

Flüssigkeit-Gas:	Dampfdruckkurve
Flüssigkeit-Festkörper:	Schmelzkurve
Gas-Festkörper:	Sublimationskurve

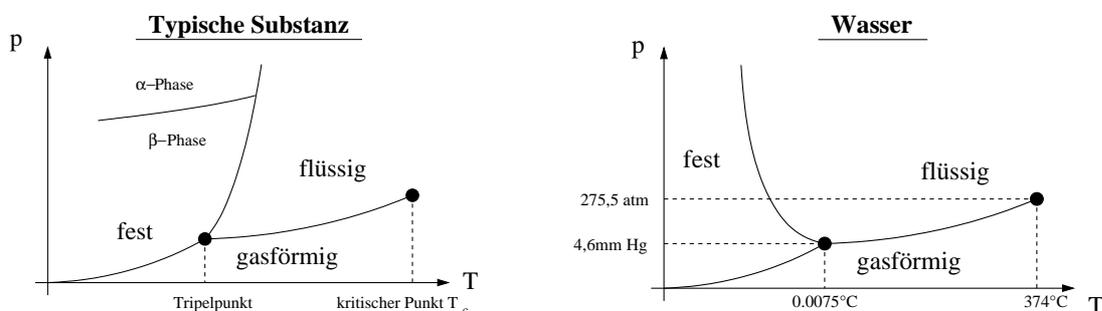
Sind alle 3 Phasen im Gleichgewicht, so gilt:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T) \quad (4.68)$$

d.h. es verbleibt nur ein einzelner Punkt in der p, T -Ebene: **Tripelpunkt**.

Für 4 und mehr Phasen einer Substanz gibt es kein Gleichgewicht, da $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$ nicht erfüllbar ist.

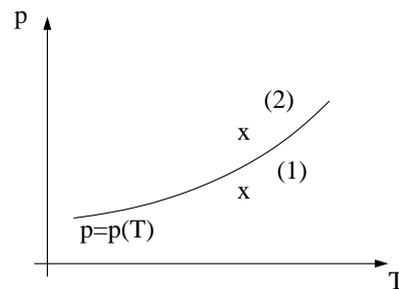
Die Gleichgewichtsverhältnisse stellt man im **Phasen-** oder **Zustandsdiagramm** dar:



Auf den Kurven $p = p(T)$ koexistieren 2 Phasen, im Tripelpunkt 3 Phasen! Im kritischen Punkt verschwindet der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit, für $(T > T_c)$ ist kein Unterschied mehr vorhanden. Außerhalb der Kurve gibt es im Gleichgewicht nur 1 Phase!

4.6.1 Latente Wärme

Bei reversibler Umwandlung einer Phase in eine andere muss man im Allgemeinen Wärme Q zuführen bzw. abführen. Wir unterscheiden dabei **Sublimationswärme**, **Schmelzwärme**, **Verdampfungswärme**.



Ist das System vollständig in Phase 1 oder 2, so ist die Entropie gegeben durch $S_1 = Ns_1(p, T)$ bzw. $S_2 = Ns_2(p, T)$

$$Q = \int_1^2 (\delta Q)_{qs} = \int_1^2 T dS = T(S_2 - S_1) \quad (4.69)$$

Die Latente Wärme pro Teilchen ist somit: $q = \frac{Q}{N} = T(s_2 - s_1)$.

Es gilt allgemein (jeweils für $S = S_{1,2}$, $V = V_{1,2}$, $\mu = \mu_{1,2}$):

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0$$

Hieraus folgern wir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{1,2}}{\partial T} \right)_p &= -\frac{S_{1,2}}{N} = -s_{1,2} \\ \left(\frac{\partial \mu_{1,2}}{\partial p} \right)_T &= \frac{V_{1,2}}{N} = v_{1,2} \end{aligned} \quad (4.70)$$

$v_{1,2}$ ist die spezifische Volumen in Phase 1 bzw. 2.

Im Gleichgewicht gilt $p = p(T)$ und $\mu_1(T, p(T)) = \mu_2(T, p(T))$. Wir leiten diese Beziehung nach der Temperatur T ab:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dT} &= \frac{d\mu_2}{dT} \\ \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} &= \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} \end{aligned} \quad (4.71)$$

oder:

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{q(T)}{T(v_2 - v_1)} \quad (4.72)$$

Dies ist die **Clausius-Clapeyron-Gleichung**. Der Anstieg der $p(T)$ -Kurven bestimmt sich also aus der latenten Wärme, der Temperatur und der Änderung des spezifischen Volumens.

Anmerkung: Verdampfungswärme ≥ 0 , Sublimationswärme ≥ 0 , Schmelzwärme ≥ 0 (Ausnahme: He⁴).

$$\begin{aligned} \text{Wenn } v_2 \geq v_1 &\Rightarrow \text{ positiver Anstieg von } p(T) \\ \text{Wenn } v_2 \leq v_1 &\Rightarrow \text{ negativer Anstieg von } p(T) \end{aligned}$$

Beim Verdampfen und Sublimieren ist immer $v_2 \geq v_1$. Beim Schmelzen ist im Allgemeinen $v_2 \geq v_1$, außer beim Wasser (und wenigen anderen Substanzen)

Speziell betrachten wir den Übergang **fest,flüssig (1) \rightarrow gasförmig (2)**. Im Allgemeinen: $v_2 \gg v_1$; behandelt man weiter den Dampf als ideales Gas, also $pv = k_B T$ mit $v = \frac{V}{N}$, so folgt aus (4.72)

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{q}{Tv_2} = \frac{qp}{k_B T^2}$$

Setzt man weiter in grober Näherung $q(T) = q_0$, so ergibt sich als Lösung der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$p(T) = p_0 e^{-\frac{q_0}{k_B T}} \quad (4.73)$$

4.7 Mehrkomponentige Systeme (Lösungen)

Wir verallgemeinern unsere bisherigen Betrachtungen auf den Fall von K Teilchensorten, die nicht ineinander umwandelbar sind, d.h. physikalisch homogene Gemische, z.B. Luft: O₂, N₂, ... Somit ist **jeder Teilchenzahloperator \hat{N}_i Erhaltungsgröße** mit:

$$\hat{N} = \sum_{i=1}^K \hat{N}_i$$

Jede Komponente hat dann ein eigenes chemisches Potential μ_i , so dass der Dichteoperator folgendermaßen abzuwandeln ist:

$$\mu \hat{N} \rightarrow \sum_{i=1}^K \mu_i \hat{N}_i \quad (4.74)$$

bzw.

$$\mu N \rightarrow \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \quad \text{mit } N = \langle \hat{N} \rangle, N_i = \langle \hat{N}_i \rangle$$

a) Thermodynamische Beschreibung:

Die Potentiale sind jetzt Funktionen der N_i bzw. μ_i . Der Energiesatz für quasistatische Prozesse lautet dann

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (4.75)$$

und für die Duhem-Gibbs-Relation schreiben wir:

$$\begin{aligned} 0 &= -SdT + Vdp - \sum_i N_i d\mu_i \\ E &= TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \end{aligned} \quad (4.76)$$

Die freie Enthalpie ist nun eine Funktion aller K Teilchenzahlen:

$$G = G(N, p, T) \rightarrow G(p, T, N_i) \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j} \quad (4.77)$$

Definition: **Konzentration**

Mit $N = \sum_i N_i$ definieren wir die Größe c_i

$$c_i := \frac{N_i}{N} \quad (4.78)$$

Somit haben wir $K-1$ unabhängige Variablen, da $\sum_i c_i = 1$. Für die freie Enthalpie erhalten wir (Extensivität)

$$G = Ng(\underbrace{p, T, c_i}_{K+1 \text{ Variablen}})$$

Da $G = E - TS + pV$ folgt aus (4.76)

$$G(T, p, N_i) = \sum_i \mu_i N_i = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} N_i \quad (4.79)$$

Für die 1-komponentigen Systeme galt: $\mu(p, T) = g(p, T)$. Das gilt jetzt nicht mehr!

Großkanonisches Potential:

$$J = J(T, V, \mu_i) = E - TS - \sum_i \mu_i N_i = -pV \quad (4.80)$$

$$\text{mit } \beta J = -\ln Z_g, \quad Z_g = \text{Sp} \left(e^{-\beta(H - \sum_i \mu_i \hat{N}_i)} \right)$$

b) Phasengleichgewicht:

Wir betrachten wieder 2 Untersysteme:

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_{i1}) + S_2(E_2, V_2, N_{i2})$$

Natürlich gilt: $T_1 = T_2 = T$, $p = p_1 = p_2$. Aufgrund der Konstanz von N_i für jede Komponente gilt jetzt aber auch:

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_{i1}} = \frac{\partial S_2}{\partial N_{i2}} \Rightarrow \mu_{i1} = \mu_{i2} \quad (4.81)$$

Jedes chemische Potential ist gleich in allen Teilbereichen. Doch auch weiterhin gilt, dass $\mu_i \neq \mu_j$ für $i \neq j$, da die Teilchensorten unabhängig voneinander sind.

Wir betrachten jetzt: K **Substanzen** und r **Phasen**. Im Allgemeinen sind in jeder Phase $(1, 2, \dots, r)$ alle K Sorten vorhanden. Das Phasengleichgewicht bedingt: T konstant, p konstant

$$\begin{aligned} \text{Sorte 1: } \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)} \leftarrow \text{Phasen} \\ \text{Sorte 2: } \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(r)} \\ &\vdots \\ \text{Sorte K: } \mu_K^{(1)} &= \mu_K^{(2)} = \dots = \mu_K^{(r)} \end{aligned} \quad (4.82)$$

Das chem. Potential ist jeweils eine Funktion der intensiven Variablen p, T, c_i :

$$\mu_i^{(s)} = \mu_i^{(s)}(p, T, c_i^{(s)}) \quad s = 1, \dots, r \quad (4.83)$$

Wir haben also $K(r-1)$ Bedingungsgleichungen aus (4.82) für $2+r(K-1)$ Variablen: T, p und für jede der $s = 1, \dots, r$ Phasen $K-1$ Konzentrationen $c_i^{(s)}$ - $K-1$ wegen $\sum_i c_i^{(s)} = 1$.

Lösbarkeit: $K(r - 1) \leq 2 + r(K - 1)$ oder

$$0 \leq 2 + K - r =: f \quad \text{Freiheitsgrade} \quad (4.84)$$

Gibbs'sche Phasenregel

f ist somit die Variablenzahl, die man vorgeben kann. Speziell:

- 1 Komponente $K = 1$: $f = 3 - r$

1	Phase	$r = 1$:	$f = 2$	z.B.	p, T
2	Phasen	$r = 2$:	$f = 1$	z.B.	$p(T)$
3	Phasen	$r = 3$:	$f = 0$		Tripelpunkt

- 2 Komponenten $K = 2$: $f = 4 - r$ z.B. $O_2 - N_2$ -Gemisch
Möglichkeit für $r = 1, 2, 3, 4$ Phasen, miteinander zu koexistieren

c) Anwendung auf verdünnte Lösungen:

Ein Stoff sei in geringer Menge in 2 Phasen eines Lösungsmittels vorhanden: verdünnte Lösung (z.B. Salz in Wasser bzw. Eis).

Für die reine Substanz haben wir $\mu = \mu(p, T)$, für die Lösung $\bar{\mu}(p, T, c)$. Es sei $c \ll 1$!

Es gilt:

$$\bar{\mu}(p, T, c) = \mu(p, T) - k_B T c \quad (4.85)$$

mit $c \rightarrow 0$.

Hinweis: Der letzte Teil dieses Abschnitts wird nach dem Übungsblatt online gestellt.

5 Gleichgewichtseigenschaften makroskopischer Systeme

Die **Aufgabe** dieses Kapitels ist die Berechnung der Zustandssumme und dann der thermodynamischen Eigenschaften für ein konkretes System. Die Dynamik wird durch den Hamiltonoperator beschrieben, für ein einkomponentiges System wechselwirkender Teilchen etwa durch:

$$H = \sum_{n=1}^{3N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_{3N})$$

Hieraus folgen die kanonische und die großkanonische Zustandssumme:

$$Z_{k,N} = \text{Sp}_N \left(e^{-\beta H_N} \right)$$
$$Z_g = \text{Sp} \left(e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \right) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_{k,N} e^{\beta \mu N}$$

Obwohl H oft explizit angegeben werden kann, hat man große mathematische Schwierigkeiten, die Spurbildung und die Integrale bei so vielen Freiheitsgraden exakt auszuführen. Im Allgemeinen gibt es zwei Möglichkeiten:

- a) Man studiert nur vereinfachte Modelle.
- b) Man verwendet Näherungsverfahren, die in Grenzfällen anwendbar sind.

Beispiele für solche Näherungen sind:

- die klassische Näherung, $\hbar \rightarrow 0$, anwendbar bei $T \rightarrow \infty$
- die Virialentwicklung, Dichte $n = \frac{N}{V} \rightarrow 0$, anwendbar bei verdünnten Gasen
- die Hochtemperaturnäherung, $\frac{1}{T} \rightarrow 0$, Spinsysteme für $T \rightarrow \infty$
- die Quasiteilchenentwicklung, $T \rightarrow 0$, Tieftemperaturphysik
- bei kleiner Wechselwirkung die idealen Gase.

Wir diskutieren zuerst die klassische Näherung und dann die idealen Gase.

5.1 Die klassische Näherung

Im Prinzip sollte jedes reale System quantenmechanisch beschrieben werden. Häufig spielen Quanteneffekte keine Rolle, so dass die Dynamik der klassischen Mechanik ausreichend ist. Den formalen Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik erreicht man, in dem man das Plancksche Wirkungsquantum \hbar gegen 0 streben lässt, $\hbar \rightarrow 0$. Die Quantenmechanik eines Teilchens wird beschrieben durch Operatoren $\hat{A} = A(\hat{p}, \hat{x})$ mit $[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}$, wobei für die Orts- und Impulseigenzustände gilt:

$$\begin{aligned} \hat{x}|x\rangle &= x|x\rangle, & \int dx |x\rangle\langle x| &= 1, & \langle x'|x\rangle &= \delta(x-x') \\ \hat{p}|p\rangle &= p|p\rangle, & \int \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle\langle p| &= 1, & \langle p'|p\rangle &= 2\pi\hbar\delta(p-p') \quad \text{mit } \langle x|p\rangle = e^{\frac{ipx}{\hbar}} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Die Zuordnung zur klassischen Größe funktioniert dann nach Wigner wie folgt:

$$A(p, x) := \langle p|\hat{A}|x\rangle\langle x|p\rangle. \quad (5.2)$$

Speziell gilt für $\hat{B} = f_1(\hat{p}) \cdot f_2(\hat{x})$

$$B(p, x) = \langle p|f_1(\hat{p})f_2(\hat{x})|x\rangle\langle x|p\rangle = f_1(p) \cdot f_2(x) |\langle x|p\rangle|^2 = f_1(p) \cdot f_2(x)$$

und daher :

$$\begin{aligned} \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) &\rightarrow H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \\ \text{Hamiltonoperator} &\rightarrow \text{Hamiltonfunktion} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Für den Kommutator zweier Operatoren $\hat{A} = A(\hat{p}, \hat{x})$, $\hat{B} = B(\hat{p}, \hat{x})$ zeigt man allgemein (den Beweis sollten Sie zu Übungszwecken selbst durchführen !!!)

$$\langle p|[\hat{A}, \hat{B}]|x\rangle\langle x|p\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial(A, B)}{\partial(p, x)} + \mathcal{O}(\hbar^2) \equiv \frac{\hbar}{i} \{A, B\} + \mathcal{O}(\hbar^2) \quad (5.4)$$

mit der Poissonklammer $\{A, B\} = \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p}$.

Folgerung: Im klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$ können wir Kommutatoren weglassen oder die Nichtvertauschbarkeit vergessen.

$$\Rightarrow e^{-\beta\hat{H}} = e^{-\beta H(\hat{p}, \hat{x})} \longrightarrow e^{-\beta H(p, x)}$$

Für ein Teilchen wird im klassischen Grenzfall die kanonische Zustandssumme zu:

$$Z = \text{Sp} \left(e^{-\beta\hat{H}} \right) = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p|e^{-\beta\hat{H}}|x\rangle\langle x|p\rangle = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(p, x)} (1 + \mathcal{O}(\hbar))$$

Definition: Klassische Verteilungsfunktion

$$\rho(p, x) := \langle p | \hat{\rho} | x \rangle \langle x | p \rangle \frac{1}{2\pi\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{e^{-\beta H(p, x)}}{Z_{kl}} \quad (5.5)$$

mit

$$Z_{kl} = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(p, x)}, \quad (5.6)$$

so dass

$$\int dp dx \rho(p, x) = 1 \quad (5.7)$$

Im klassischen Grenzfall verbleibt also ein $\frac{1}{\hbar}$, das im wesentlichen von der Normierung herrührt. Bei der Berechnung von Mittelwerten fällt dieses \hbar weg, denn

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \text{Sp} (A(\hat{p}, \hat{x}) \hat{\rho}) = \frac{1}{Z_{kl}} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} A(p, x) e^{-\beta H(p, x)} \\ &= \frac{\int dp dx A(p, x) e^{-\beta H}}{\int dp dx e^{-\beta H}} = \int dp dx A(p, x) \rho(p, x) = \langle A \rangle \end{aligned}$$

Die bisherigen Unterschiede zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik stammen von der Nichtvertauschbarkeit der Operatoren. Eine zweite Quelle für Quantenkorrekturen sind Symmetriekorrelationen bei identischen Teilchen. Für N identische Teilchen setzen wir $\vec{x} = (x_1, \dots, x_{3N})$ $\vec{p} = (p_1, \dots, p_{3N})$ mit den Zuständen $|\vec{p}\rangle = |p_1\rangle |p_2\rangle \dots |p_{3N}\rangle$, $|\vec{x}\rangle = |x_1\rangle \dots |x_{3N}\rangle$.

Physikalische Zustände: Nur solche Zustände sind verwirklicht, die bei Teilchenvertauschung entweder totalsymmetrisch (Bosestatistik) oder totalantisymmetrisch (Fermi-statistik) sind:

$$|\vec{p}\rangle_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}_N} (\pm 1)^{\mathcal{P}_N} \mathcal{P}_N |\vec{p}\rangle. \quad (5.8)$$

Dabei ist \mathcal{P}_N eine Permutation der Teilchen $1, 2, \dots, N$. Für alle Permutationen gilt $1^{\mathcal{P}} = 1$. Für $(-1)^{\mathcal{P}}$ gilt: $(-1)^{\mathcal{P}} = \begin{matrix} 1 & \text{bei gerader Permutation} \\ -1 & \text{bei ungerader Permutation} \end{matrix}$.

Die Summe in Gleichung 5.8 läuft über alle $N!$ möglichen Permutationen. Für zwei Bose(Fermi) Teilchen in einer Dimension zum Beispiel:

$$|\vec{p}\rangle_s = |p_1 p_2\rangle_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [|p_1\rangle_1 |p_2\rangle_2 \pm |p_2\rangle_1 |p_1\rangle_2]$$

Die Normierung der physikalischen Zustände $|\vec{p}\rangle_s$ ist gerade so, dass für einen Operator \hat{A} gilt:

$$\text{Sp} (\hat{A}) = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} {}_s \langle p | \hat{A} | p \rangle_s. \quad (5.9)$$

Schieben wir nichtsymmetrische Zustände $|\vec{x}\rangle$ ein, mit $1 = \int d^{3N} x |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|$, so erhalten wir

$$\text{Sp}(\hat{A}) = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} {}_s\langle \vec{p} | \hat{A} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle_s \Rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} A(p, x), \quad (5.10)$$

wenn $A(p)$ symmetrisch in den p_1, p_2, \dots, p_{3N} ist, denn es ist $\lim_{\hbar \rightarrow 0} |\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle_s|^2 = 1$.
Damit gilt für die klassische kanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_k &= \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H(p,x)} \\ H(p, x) &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(x_1, \dots, x_{3N}) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Damit haben wir zwei Überbleibsel aus der Quantenmechanik: a) $\frac{dp \, dx}{2\pi\hbar}$ für jeden Freiheitsgrad, b) den Faktor $\frac{1}{N!}$. Beide rühren vom dem richtigen Abzählen her. Dem Volumenelement $2\pi\hbar = h$ im Phasenraum entspricht ein Zustand, $\frac{1}{N!}$ sorgt dafür, dass Zustände, die durch Teilchenvertauschung auseinander hervorgehen, nur einmal gezählt werden.

Eine einfache Impulsintegration $\int_{-\infty}^{\infty} dp \, e^{-\frac{p^2}{\alpha}} = \sqrt{\pi\alpha}$ liefert aus Gleichung 5.11 :

$$Z_{kl}(T, V, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int dx_1 \dots dx_{3N} e^{-\beta V(x_1, \dots, x_{3N})} \quad (5.12)$$

mit der potentiellen Energie $V(\vec{x})$ für N Teilchen und der **thermischen de Broglie-Wellenlänge**

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (5.13)$$

Mit dem Kriterium für die klassische Näherung ($\hbar \rightarrow 0$) folgt nun, dass λ sehr viel kleiner als jede andere typische Längenskala des Systems, wie beispielsweise der mittlere Teilchenabstand, die Reichweite des Potentials, etc., sein muss. Offensichtlich ist dies für genügend hohe Temperaturen immer erfüllt. Die klassische Beschreibung (5.12) reduziert sich auf die Berechnung des Konfigurationsintegrals $\int d^{3N}x \, e^{-\beta V(x)}$, was im Allgemeinen schwierig ist.

Die **großkanonische Zustandssumme** lautet im klassischen Fall

$$Z_{g,kl} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{k,kl}(T, V, N) = e^{\beta pV} \equiv e^{-\beta J} \quad (5.14)$$

mit der **Fugazität** $z = e^{\beta\mu}$.

5.2 Die idealen Gase

Definition:

Unter einem *idealen Gas* verstehen wir ein Vielteilchensystem ohne Teilchen-Teilchen Wechselwirkung.

Streng genommen gibt es natürlich keine idealen Gase, sie sind zum einen nützliche (berechenbare) Modelle, zum anderen sind sie Grenzfälle realistischer Systeme. In der Quantenmechanik werden die idealen Gase nochmal disjunkt in 2 Klassen zerlegt, nämlich:

- Bose-Teilchen: Teilchen mit ganzzahligem Spin und total-symmetrischen Zuständen
- Fermi-Teilchen: Teilchen mit halbzahligem Spin und total-antisymmetrischen Zuständen

(vgl. Pauli 1940-1942: Theorem von Spinstatistik)

Daher werden wir in einem späteren Abschnitt zwischen idealen Fermigasen und idealen Bosegasen unterscheiden. Zuerst wollen wir aber das klassische Gas näher untersuchen.

5.2.1 Klassisches ideales Gas

Sowohl Fermi- als auch Bosegase gehen über in das klassische ideale Gas, falls

$$n\lambda^3 \ll 1 \quad \text{mit } n = \frac{N}{V} \quad (5.15)$$

$$5.12 \Rightarrow \boxed{Z_K(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N} \quad (5.16)$$

Mit der Stirling-Formel $\ln N! = N \ln \left(\frac{N}{e} \right) + \mathcal{O}(\ln N)$ folgt:

$$\boxed{F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_K = Nk_B T \ln \left(\frac{n\lambda^3}{e} \right)} \quad (5.17)$$

Daraus folgt mit $\lambda \propto T^{-\frac{1}{2}}$ die thermische Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases:

$$\boxed{p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} = nk_B T} \quad (5.18)$$

Weiter gilt:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left(-\ln \left(\frac{n\lambda^3}{e} \right) + \frac{3}{2} \right) \quad (5.19)$$

$$E = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (5.20)$$

$$\mathcal{H} = E + pV = \frac{5}{2} Nk_B T \quad (5.21)$$

$$c_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk_B, \quad c_p = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = \frac{5}{2} Nk_B \quad (5.22)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}, \quad \kappa_T = \frac{1}{p}, \quad \kappa_S = \kappa_T \frac{c_V}{c_p} = \frac{3}{5p} \quad \text{usw.}$$

Dieselben Ergebnisse folgen aus der großkanonischen Rechnung:

$$Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_K = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = e^{\frac{zV}{\lambda^3}} \quad (5.23)$$

$$\Rightarrow \beta pV = -\beta J(T, V, N) = \ln Z_g = \frac{zV}{\lambda^3}$$

$$\Rightarrow N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} \Rightarrow \boxed{z = e^{\beta\mu} = n\lambda^3} \quad (5.24)$$

Das Kriterium für klassische Näherung bedeutet daher:

$$\boxed{z = n\lambda^3 \ll 1} \quad (5.25)$$

$$(5.26)$$

d.h. für das chemische Potential gilt: $\mu \rightarrow -\infty$. Bei festem λ (d.h. fester Temperatur) geht jedes Teilchensystem bei hinreichender Verdünnung ($n \rightarrow 0$) in ein klassisches Gas über.

Bemerkung: Obige Ergebnisse müssen sich für $z \rightarrow 0$ aus der folgenden Berechnung der idealen Quantengase wieder ergeben.

5.2.2 Ideale Quantengase

In gewisser Verallgemeinerung unserer bisherigen Definition wollen wir ein ideales Gas folgendermaßen kennzeichnen:

- Der Gesamtzustand zerfalle in ein Produkt von "Ein-Teilchen-Zuständen".
- Die Gesamtenergie sei die Summe von Einteilchenenergien.

In Formeln bedeutet dies:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N\rangle = |\nu_1\rangle |\nu_2\rangle \dots |\nu_N\rangle \\ H &= h(\nu_1) + h(\nu_2) + \dots + h(\nu_N) \end{aligned} \quad (5.27)$$

Dabei sind die $\{\nu\}$ "Einteilchenquantenzahlen". $\{\nu\}$ enthält immer $(p_x, p_y, p_z) = p$, den Gesamtimpuls des "freien Teilchens", daneben aber auch innere Quantenzahlen, z.B. für Teilchen mit Spin s die Spinquantenzahl $\sigma = -s, -s+1, \dots, s$; im Allgemeinen ist $s = \frac{1}{2}$. Weitere Quantenzahlen ergeben sich beispielsweise für Atome bzw. Moleküle, die neben dem Gesamtimpuls p noch innere Anregungen besitzen. Wir schreiben dann $\{\nu\} = (p, \nu_i)$.

Wenn wir im Folgenden von Einteilchenenergien $\epsilon(\nu)$ sprechen, so können wir diese aus $h(\nu) |\nu\rangle = \epsilon(\nu) |\nu\rangle$ gewinnen; dies erfordert jedoch zunächst die Lösung des 1-Teilchen-Problems!

Wir wissen aus der Quantenmechanik, dass es für identische Teilchen nur totalantisymmetrische (Fermi-) bzw. totalsymmetrische (Bose-) Zustände gibt. Das heißt offenbar, dass wir 1-Teilchen-Zustände mit Besetzungszahlen versehen können, so dass

$$\begin{aligned} \text{Fermiteilchen: } n_\nu &= (0, 1) \text{ höchstens einfach besetzbar (Pauli-Verbot)} \\ \text{Boseteilchen: } n_\nu &= (0, 1, 2, \dots, \rightarrow \infty) \text{ beliebig besetzbar} \end{aligned}$$

Die Nichtunterscheidbarkeit wird dadurch berücksichtigt, dass wir nur die Besetzungszahlen n_ν angeben und den entsprechenden Zustand dann nur einmal zählen. Wir geben also gerade nicht an, in welchem Zustand sich ein bestimmtes Teilchen befindet.

Dann folgt für den Hamiltonoperator eines Vielteilchenzustands mit jeweils n_ν Teilchen mit Einteilchenenergie $\epsilon(\nu)$

$$H = \sum_{\nu} \epsilon(\nu) n_\nu \quad (5.28)$$

Der Teilchenzahloperator lautet

$$\hat{N} = \sum n_\nu \quad (5.29)$$

Beides zusammen bezeichnet man als **Besetzungszahldarstellung** bzw. **2. Quantisierung**.

Wir berechnen die thermodynamischen Eigenschaften von idealen Quantengasen aus dem großkanonischen Potenzial:

$$\begin{aligned}
 Z_g &= \text{Sp} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) \\
 &= \sum_{\{n_\nu\}} e^{-\beta \left(\sum_\nu [\epsilon(\nu) - \mu] n_\nu \right)} = \sum_{\{n_\nu\}} \prod_\nu e^{-\beta [\epsilon(\nu) - \mu] n_\nu}, \quad z = e^{\beta\mu} \\
 &= \sum_{\{n_\nu\}} \prod_\nu \left(z e^{-\beta\epsilon(\nu)} \right)^{n_\nu} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_N} \underbrace{a_1^{n_1} a_2^{n_2} \dots a_N^{n_N}}_{a_\nu = z e^{-\beta\epsilon(\nu)}} \quad (5.30) \\
 &= \left(\sum_{n_1} a_1^{n_1} \right) \cdot \left(\sum_{n_2} a_2^{n_2} \right) \cdot \dots \cdot \left(\sum_{n_N} a_N^{n_N} \right) \\
 &= \prod_\nu \left\{ \sum_n \left(z e^{-\beta\epsilon(\nu)} \right)^n \right\}
 \end{aligned}$$

Mit $n = 0, 1$ für Fermionen und $n = 0, 1, \dots, \infty$ für Bosonen folgt:

$$Z_g(T, V, N) = \begin{cases} \prod_\nu [1 + z e^{-\beta\epsilon(\nu)}] & \text{Fermi} \\ \prod_\nu \left[\frac{1}{1 - z e^{-\beta\epsilon(\nu)}} \right] & \text{Bose} \end{cases} \quad (5.31)$$

Das großkanonische Potenzial lautet also:

$$\beta J(T, V, N) = -\beta p V = \begin{cases} -\sum_\nu \ln (1 + z e^{-\beta\epsilon(\nu)}) & \text{Fermi} \\ \sum_\nu \ln (1 - z e^{-\beta\epsilon(\nu)}) & \text{Bose} \end{cases} \quad (5.32)$$

Die Teilchenzahl gewinnen wir daraus wieder durch partielle Ableitung:

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \begin{cases} \sum_\nu [e^{\beta(\epsilon(\nu) - \mu)} + 1]^{-1} & \text{Fermi} \\ \sum_\nu [e^{\beta(\epsilon(\nu) - \mu)} - 1]^{-1} & \text{Bose} \end{cases} \quad (5.33)$$

Mit Hilfe des Dichteoperators sind wir auch in der Lage die mittleren Besetzungszahlen zu berechnen:

$$\begin{aligned}
 \langle n_\nu \rangle = \text{Sp} (n_\nu \rho) &= \frac{\text{Sp} \left(n_\nu e^{-\beta \sum_i (h(i) - \mu)} \right)}{\text{Sp} \left(e^{-\beta \sum_i (h(i) - \mu)} \right)} \\
 &= \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \underbrace{\left[-\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} \left(e^{-\beta \sum_i (h(i) - \mu)} \right) \right]}_{=J} \quad (5.34)
 \end{aligned}$$

$$\langle n_\nu \rangle = \frac{\partial J}{\partial \epsilon(\nu)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\nu) - \mu)} \pm 1} \quad (5.35)$$

wobei \pm in folgender Weise zu interpretieren ist: $+\hat{=}$ Fermi und $-\hat{=}$ Bose.

Die Formeln (5.31) bzw. (5.32) bestimmen die gesamte Thermodynamik eines idealen Quantengases.

Wir werten hier nun die **Impulssumme** aus: Sei $g(\epsilon)$ beliebig (vgl. z.B. (5.32)).

$$\sum_{\nu} g(\epsilon(\nu)) = \sum_p \sum_{\nu_i} g(\epsilon(p, \gamma_i)) = \sum_{\vec{p}} G(\vec{p}) \quad (5.36)$$

Diese Impulssumme hatten wir schon als Integral geschrieben, und zwar

$$\sum_{\vec{p}} G(\vec{p}) = \text{Sp}_{\vec{p}} \left(G(\hat{p}) \right) = \int \frac{d^3 p d^3 x}{(2\pi\hbar)^3} G(\vec{p}) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p G(\vec{p}) \quad (5.37)$$

Also:

$$\sum_{\vec{p}} \dots \Rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \dots, \quad V = \int_V d^3 x \quad (5.38)$$

Dies läßt sich auch folgendermaßen verstehen:

Im endlichen Volumen $V = L^3$ (Kubus) haben wir ebene Wellen $e^{ipx/\hbar}$ als Zustände. Mit periodischen Randbedingungen in jeder Richtung (x, y, z) gilt

$$e^{ipx/\hbar} = e^{ip(x+L)/\hbar} \Rightarrow pL = 2\pi\hbar n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.39)$$

Also: Diskrete Impulse $p = \frac{2\pi\lambda}{L}n$ mit $\Delta p = \frac{2\pi\lambda}{L}\Delta n = \frac{2\pi\lambda}{L}$, da $\Delta n = 1$.

Grenzprozess:

$$\sum_p \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} = \sum_p \left(\frac{L}{2\pi\lambda} \right)^3 \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \dots \rightarrow \frac{V}{(2\pi\lambda)^3} \int d^3 p \quad (5.40)$$

Einatomiges (strukturloses) Gas

Die Einteilchenquantenzahl besteht in diesem Fall lediglich aus dem Impuls $\{\nu\} = (p)$, insbesondere gibt es keine inneren Quantenzahlen. Die Einteilchenenergie schreibt sich dann wie üblich $\epsilon(\nu) = \epsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$.

Aus (5.38) folgt:

$$\beta J = \mp \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \ln \left[1 \pm z e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right] \quad (5.41)$$

Speziell folgt daraus für $z \rightarrow 0$ (d.h. bei extremer Verdünnung)

$$-\beta J = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p z e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{V \cdot z}{\lambda^3} \quad (5.42)$$

Wegen $N = -\partial J/\partial\mu = z \cdot V/\lambda^3$ ist $z = N/V\lambda^3 = n\lambda^3$, d.h. $z \propto n =$ Dichte!

$$J = -k_B T \frac{V \cdot z}{\lambda^3} = -k_B N T = -pV$$

Bei extremer Verdünnung geht also jedes ideale Quantengas in das klassische ideale Gas über.

Mit $z \rightarrow 0 \Rightarrow \beta\mu = \ln z \rightarrow -\infty$, d.h.: **Das chemische Potential wird beliebig negativ für extreme Verdünnungen.**

5.3 Verdünnte Systeme aus mehratomigen Molekülen

Wir betrachten ein Gas aus mehratomigen Molekülen. Bei hinreichender Verdünnung, $z = \lambda^3 n \ll 1$ können wir dann von der Molekül-Molekül-Wechselwirkung absehen.

- Einteilchenquantenzahlen: $\{\nu\} = (\vec{p}, \nu_i)$
- Einteilchenenergien: $\epsilon(\nu) = \frac{p^2}{2M} + \epsilon_i$

i für innere Freiheitsgrade, M Gesamtmasse, $\epsilon_i =$ interne Anregungsenergie

Aus (5.32) folgt dann

$$\begin{aligned} -\beta J(T, V, \mu) &= \beta pV = \sum_{\vec{p}} \sum_{\nu_i} (\pm) \ln \left[1 \pm z e^{-\beta p^2/2M - \beta \epsilon_i} \right] \\ &= z \left(\sum_{\vec{p}} e^{-\frac{\beta p^2}{2M}} \right) \underbrace{\left(\sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \right)}_{=Z_i} + \mathcal{O}(z^2) \\ &= \frac{zV}{\lambda^3} Z_i + \mathcal{O}(z^2) \end{aligned}$$

$Z_i = Z_i(T)$ ist die Zustandssumme der inneren Anregungen. Analog zu oben gilt:

$$N = \frac{\partial J}{\partial \mu} = -\frac{\partial z}{\partial \mu} \frac{\partial J}{\partial z} = z \frac{\partial}{\partial z} (-\beta J) = \frac{zV}{\lambda^3} Z_i = -\beta J = \beta pV$$

Wir erhalten somit wieder die Zustandsgleichung des idealen Gases (klassisch)

$$p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T \tag{5.43}$$

nun aber mit $z = \lambda^3 n Z_i^{-1}$.

Man kann nun zeigen, dass sich die freie Energie in zwei Anteile aufspalten lässt: “translatorische” freie Energie des klassischen idealen Gases und F_i die “innere” freie Energie. Mit $z = \lambda^3 n \cdot Z_i^{-1} \Rightarrow \beta\mu = \ln z = \ln(\lambda^3 n) - \ln Z_i$:

$$\beta F(T, V, N) = -\beta pV + \beta\mu N$$

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= Nk_B T \ln \left(\frac{\lambda^3 n}{e} \right) - Nk_B T \ln Z_i(T) \\ &= F_{\text{transl.}}(T, V, N) + F_i(T, N) \end{aligned} \quad (5.44)$$

Bei Zimmertemperatur sind die elektronischen Freiheitsgrade in Molekülen thermisch noch nicht angeregt. Man kann sich auf die Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade beschränken.

5.3.1 Zweiatomiges Molekül

Speziell betrachten wir ein zweiatomiges Molekül mit $\epsilon_i = \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}}$

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} \quad \epsilon_{\text{vib}} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

I Trägheitsmoment, $j = 0, 1, 2, \dots$, ω Schwingungsfrequenz, $n = 0, 1, 2, \dots$

$$Z_i = \sum_{\nu_i} e^{-\beta\epsilon_i} = Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}} \quad \Rightarrow \quad F_i = F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}}$$

mit

$$F_{\text{rot}} = -Nk_B T \ln Z_{\text{rot}}, \quad F_{\text{vib}} = -Nk_B T \ln Z_{\text{vib}}$$

a) Rotationsanteil:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)}{2} \frac{\Theta_r}{T}}$$

mit der charakteristischen Temperatur $\Theta_r = \frac{\hbar^2}{k_B I}$

$\rightarrow T \ll \Theta_r$: Rotation kaum angeregt

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-\Theta_r/T} + 5e^{-3\Theta_r/T} + \dots$$

$\rightarrow T \gg \Theta_r$: Eulersche Summenformel

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} dj f(j) + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \dots$$

liefert

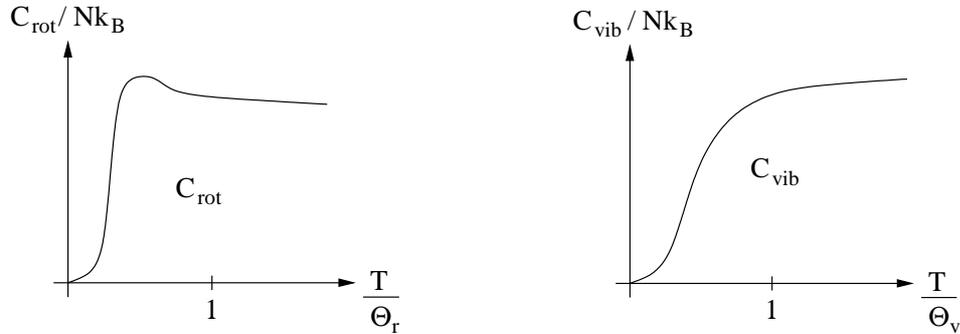
$$Z_{\text{rot}} = 2 \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + \mathcal{O}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)$$

Also

$$\begin{aligned}
 F_{\text{rot}} &= -Nk_B T \begin{cases} 3e^{-\Theta_r/T} + \mathcal{O}(e^{-2\Theta_r/T}) & T \ll \Theta_r \\ \ln \frac{2T}{\Theta_r} + \mathcal{O}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right) & T \gg \Theta_r \end{cases} \\
 S_{\text{rot}} &= -\frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial T} = Nk_B \begin{cases} 3\frac{\Theta_r}{T} e^{-\Theta_r/T} & T \ll \Theta_r \\ \ln \frac{2T}{\Theta_r} + 1 & T \gg \Theta_r \end{cases} \\
 E_{\text{rot}} &= F_{\text{rot}} + T S_{\text{rot}} = Nk_B \begin{cases} 3\Theta_r e^{-\Theta_r/T} & T \ll \Theta_r \\ T - \frac{1}{6}\Theta_r & T \gg \Theta_r \end{cases}
 \end{aligned}$$

Wärmekapazität:

$$C_r = T \frac{\partial S_{\text{rot}}}{\partial T} = Nk_B \begin{cases} 3\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 e^{-\Theta_r/T} & T \ll \Theta_r \\ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{\Theta_r^2}{T^2}\right) & T \gg \Theta_r \end{cases}$$



b) Vibrationsanteil: $\hbar\omega =: k_B\Theta_v$, im Allgemeinen $\Theta_r < \Theta_v$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{vib}} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\Theta_v}{T}(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\frac{\Theta_v}{T}}}{1 - e^{-\frac{1}{2}\frac{\Theta_v}{T}}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\Theta_v}{2T}\right)} \\
 F_{\text{vib}} &= Nk_B T \left(\frac{1}{2} \frac{\Theta_v}{T} + \ln\left(1 - e^{-\Theta_v/T}\right) \right) \\
 S_{\text{vib}} &= -\frac{\partial F_{\text{vib}}}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} - \ln\left(1 - e^{-\Theta_v/T}\right) \right) \\
 C_{\text{vib}} &= T \frac{\partial S_{\text{vib}}}{\partial T} = Nk_B \begin{cases} \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{-\Theta_v/T} & \Theta_v \gg T \\ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 & \Theta_v \ll T \end{cases}
 \end{aligned}$$

Mit $C_{\text{transl.}} = \frac{3}{2} Nk_B$ folgt:

$$\frac{C_{\text{gesamt}}}{Nk_B} \sim \begin{cases} \frac{3}{2} & T \ll \Theta_r < \Theta_v \\ \frac{5}{2} & \Theta_r \ll T \ll \Theta_v \\ \frac{7}{2} & \Theta_v \ll T \end{cases}$$

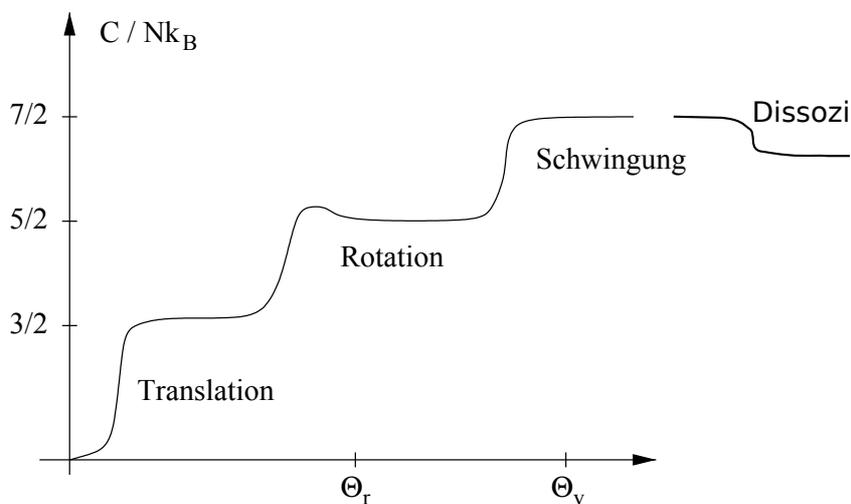
Man macht folgende Beobachtungen:

Für $T \ll \Theta_v$, T aber hinreichend groß, so dass noch die klassische Näherung gilt, sind weder Rotation noch Vibration angeregt.

Dann werden erst die beiden Rotationen des Moleküls angeregt mit der mittleren Energie $E_{\text{rot}} = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ (Gleichverteilungssatz).

Schließlich kommen die Vibrationsfreiheitsgrade hinzu. Hier liefert die "kinetische Energie" + potentielle Energie mw^2x^2 jeweils $\frac{1}{2} k_B T$.

Bei höchster Temperatur dissoziiert das Molekül. Beide Atome liefern dann jeweils $\frac{3}{2} k_B T \Rightarrow 3 k_B T$ zu C , d.h. $\frac{1}{2} k_B T$ weniger als das Molekülgas.



5.4 Freie Fermionen bei tiefen Temperaturen

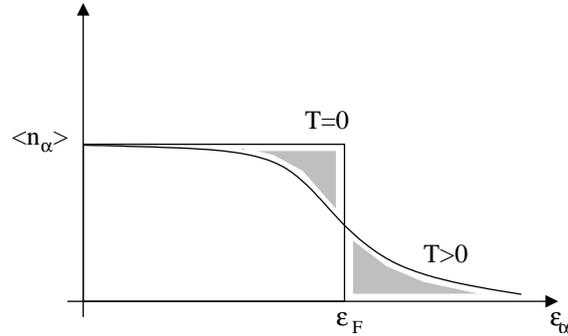
Für hohe Temperaturen ist λ_β klein, d.h. freie Fermionen verhalten sich wie ein ideales Gas (+ Korrekturen). Uns interessiert hier der Fall tiefer Temperaturen $\Leftrightarrow \lambda_\beta \geq a = (V/N)^{1/3}$. Die mittlere Besetzungszahl eines (Einteilchen-)Zustandes $|\alpha\rangle$ ist durch die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben:

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \Theta(\mu - \epsilon_\alpha)$$

Das heißt für $T \rightarrow 0$ werden alle Zustände bis zur **Fermikante** ϵ_F aufgefüllt.

$$\epsilon_F = \mu(T = 0)$$

Bei $T > 0$ kommt es zur Aufweichung der Fermikante.



Definition: **Einteilchenzustandsdichte** $\rho(\epsilon)$

Die Zahl der Einteilchen-Zustände mit $\epsilon_\alpha \in [\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ ist $N\rho(\epsilon)d\epsilon$. Für freie Fermionen (nicht-relativistisch) gilt zudem: $\epsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m$

$$N\rho(\epsilon)d\epsilon = \frac{V}{h^3} \int_{\epsilon < \epsilon_{\vec{p}} < \epsilon + d\epsilon} d^3\vec{p} = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp$$

bzw. mit $\vec{p}^2 = 2m\epsilon$

$$\rho(\epsilon) = \frac{V}{N} \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \quad (5.45)$$

wobei $\epsilon \geq 0$ und $V/N = a^3$ ist. Bei gegebenem N folgt das chemische Potenzial aus der **Teilchenzahlerhaltung**:

$$\frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = 1$$

Bei $T = 0$ gilt

$$1 = a^3 \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \sqrt{\epsilon} \Theta(\mu - \epsilon)}_{= \int_0^{\mu} d\epsilon \sqrt{\epsilon} = \frac{2}{3} \mu^{3/2}}$$

$$\mu_0 = \left[a^3 \frac{\pi}{3h^3} (2m)^{3/2} \right]^{-2/3} \quad (5.46)$$

Definition: Fermi-Temperatur

Die **Fermitemperatur** ist durch $k_B T_F = \epsilon_F$, der **Fermiimpuls** durch $p_F^2/2m = \epsilon_F$ gegeben. Für Elektronen im Metall: $(p_F/\hbar)^3 = 3\pi^2 n \sim 10^{24} \text{cm}^{-3}$ (mit $n = N/V$), $\epsilon_F \sim 10^{11} \text{erg} \Rightarrow T_F \sim 10^4 - 10^5 \text{K}$

Für die weitere Auswertung entwickeln wir die Differenz

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} - \Theta(\mu - \epsilon) \quad (5.47)$$

für tiefe Temperaturen (sog. **Sommerfeld-Entwicklung**).

Hierzu betrachten wir für beliebige Funktionen $f(x)$ das Integral:

$$I := \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon f(\epsilon) \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} - \Theta(\mu - \epsilon) \right) \quad (5.48)$$

Setze $\epsilon = \mu + x$:

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^0 dx f(\mu + x) \left(\frac{1}{e^{\beta x} + 1} - 1 \right) + \int_0^{\infty} dx f(\mu + x) \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \\ &= \int_0^{\infty} dx \frac{f(\mu + x) - f(\mu - x)}{e^{\beta x} + 1} \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2f^{(2k-1)}(\mu)}{(2k-1)!} \underbrace{\int_0^{\infty} dx \frac{x^{2k-1}}{e^{\beta x} + 1}}_{=:(2k-1)! \eta(2k) T^{2k}} \\ &= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) f^{(2k-1)}(\mu) T^{2k} \\ &= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) T^{2k} \underbrace{\int d\epsilon \delta(\mu - \epsilon) f^{(2k-1)}(\epsilon)}_{\int d\epsilon \delta^{(2k-1)}(\mu - \epsilon) f(\epsilon)} \end{aligned} \quad (5.49)$$

Hierbei ist $\eta(2) = \frac{\pi^2}{12}$, $\eta(4) = \frac{7\pi^4}{720} \dots$

Damit erhält man die Sommerfeld-Entwicklung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} &= \Theta(\mu - \epsilon) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \eta(2k) T^{2k} \delta^{(2k-1)}(\mu - \epsilon) \\ &\approx \Theta(\mu - \epsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \delta'(\mu - \epsilon) + \mathcal{O}(T^4) \end{aligned} \quad (5.50)$$

Nun benutzen wir (5.50), um das chemische Potential bei tiefen Temperaturen auszurechnen. Wegen der Teilchenzahlerhaltung gilt:

$$\begin{aligned}
 0 &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \left\{ \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} - \Theta(\epsilon_F - \epsilon) \right\} \\
 &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) \left\{ \Theta(\mu - \epsilon) - \Theta(\epsilon_F - \epsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \delta'(\mu - \epsilon) \right\} \\
 &\approx \int_{\epsilon_F}^{\mu} \rho(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 \rho'(\mu) \\
 &\approx (\mu - \epsilon_F) \rho(\epsilon_F) + \rho'(\epsilon_F) \left[\frac{1}{2} (\mu - \epsilon_F)^2 + \frac{\pi^2}{6} T^2 \right]
 \end{aligned} \tag{5.51}$$

Also:

$$\boxed{\mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} T^2 \frac{\rho'(\epsilon_F)}{\rho(\epsilon_F)} + \mathcal{O}(T^4)} \tag{5.52}$$

$\mu(T) = \epsilon_F(1 - \pi^2/12(k_B T/\epsilon_F)^2 + \mathcal{O}(T^4/\epsilon_F^4))$, da $\rho'(\epsilon_F)/\rho(\epsilon_F) = 1/(2\epsilon_F)$. $k_B T/\epsilon_F \sim 10^{-4}$ für Elektronen bei Zimmertemperatur. Es sei noch einmal betont, dass dieses Ergebnis für nicht-relativistische Fermionen gilt.

Aus der Gleichheit der schraffierten Flächen und $N \propto \int_0^{\infty} d\epsilon \sqrt{\epsilon} \langle n_{\epsilon} \rangle$ folgt, **dass μ abnehmen muss, wenn T wächst.**

Analog gilt für die Energie

$$\begin{aligned}
 \frac{E - E_0}{N} &= \int_{\epsilon_F}^{\mu} d\epsilon \epsilon \rho(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon \rho(\epsilon) \delta'(\epsilon) \\
 &= \frac{\pi^2}{6} T^2 \rho(\epsilon_F) + \mathcal{O}(T^4) \propto T^2
 \end{aligned}$$

Für $k_B T \ll \epsilon_F$ finden wir also

$$\boxed{\frac{E - E_0}{N} \propto T^2} \tag{5.53}$$

und somit gilt für die spezifische Wärme

$$\frac{1}{N} C = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \rho(\epsilon_F) \cdot T + \mathcal{O}(T^3) = \gamma \cdot T + \mathcal{O}(T^3) \tag{5.54}$$

$$\boxed{\frac{C}{N} \propto T} \quad (5.55)$$

Die spezifische Wärme ist also **linear** in der Temperatur T . γ ist die **Sommerfeld-Konstante**.

5.4.1 Das ideale Fermi-Gas

Wir betrachten nun ein Gas spinloser Fermionen in einem Kubus der Länge L : Die Quantenzahlen ν entsprechen dann den Impulseigenwerten \underline{p} . Wie sieht dann die Zustandsgleichung dieses Systems aus (vgl. Bosegas)?

$$\begin{aligned} pV &= \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln \left(1 + z e^{-\beta p^2/2m} \right) & z &= e^{\beta\mu} \\ &\xrightarrow{L \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 + z e^{-\beta p^2/2m} \right) \end{aligned} \quad (5.56)$$

Wir definieren die Funktion $f_s(z)$.

$$f_s(z) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-z)^n}{n^s} \quad (5.57)$$

Dann lautet die Zustandsgleichung

$$\frac{pv}{k_B T} = \frac{v}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (5.58)$$

Aus $N = -\partial J/\partial\mu$ und $z f'_s(z) = f_{s-1}(z)$ folgt dann

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z) \quad (5.59)$$

Im folgenden sei nun z fest. Es ist $E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_g(\beta, V, z)$ und $\ln Z_g = pV/k_B T$. Mit $V/\lambda^3 \propto \beta^{-3/2}$ und $V/\lambda^3 f_{5/2}(z) = pV\beta$:

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\frac{pV}{k_B T} \right) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \right) = \frac{3}{2} \beta^{-1} \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} pV \quad (5.60)$$

Es gilt also

$$\boxed{E = \frac{3}{2} pV} \quad (5.61)$$

wie beim klassischen idealen Gas und auch beim idealen Bose-Gas.

Wir betrachten noch den Grenzfall $z \rightarrow 0$ (hohe Temperatur oder geringe Dichte):

$$\begin{aligned} f_{3/2}(z) &= z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(z^3) = \frac{\lambda^3}{v} \\ \Rightarrow z &= \frac{\lambda^3}{v} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^3\right) \end{aligned} \quad (5.62)$$

Wir setzen dies in (5.58) ein und erhalten die **Zustandsgleichung** für $z \ll 1$:

$$\frac{pV}{k_B T} = \frac{v}{\lambda^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \mathcal{O}(z^3) \right) = 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \mathcal{O}\left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^2 \quad (5.63)$$

Dies liefert die 1. Quantenkorrektur; **der Druck des Fermigas ist also durch das Pauli-Verbot erhöht gegenüber dem klassischen Fall.**

Wegen

$$\frac{pv}{k_B T} = \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \quad (5.64)$$

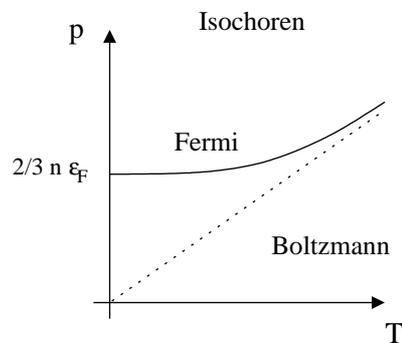
und nach Einsetzen von μ (siehe Übung) erhält man

$$pv = \frac{2}{3} \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\epsilon_F}\right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right) \quad (5.65)$$

d.h.

$$pv = \frac{2}{3} \epsilon_F > 0 \quad (5.66)$$

für $T \rightarrow 0$



5.5 Bose-Kondensation

Für ein ideales Quantengas aus (strukturlosen) Bosonen hatten wir

$$\begin{aligned}
\beta J &= -\beta pV = \sum_{\nu} \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon(\nu)}) \\
&= \frac{V}{h^3} \int d^3p \ln(1 - ze^{-\beta p^2/2m}) \\
&= -\frac{V}{h^3} 4\pi \int dp p^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n} e^{-\beta p^2 n/2m} \\
&= -\frac{V}{h^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n} \underbrace{4\pi \int dp p^2 e^{-\beta p^2 n/2m}}_{=\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta n}}^3} \\
&= -\frac{V}{\lambda_{\beta}^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}} = -N \left(\frac{a}{\lambda_{\beta}}\right)^3 g_{5/2}(z)
\end{aligned} \tag{5.67}$$

wobei ν die Summe über die Einteilchenquantenzahlen ist. Weiter haben wir folgende Bezeichnungen gewählt: $a^3 = V/N = v$, $\lambda_{\beta} = h/\sqrt{2\pi mT}$ und

$$g_s(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^s}$$

Die Entwicklung des Logarithmus ist wegen $z \leq 1$ möglich ($\mu \leq 0$). Diese Bedingung an z müssen wir stellen, damit der Druck reell bleibt. Außerdem muss die Besetzung des Grundzustandes $\langle n_0 \rangle$ positiv sein:

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{z}{1 - z} \geq 0 \tag{5.68}$$

Somit gilt die folgende Zustandsgleichung

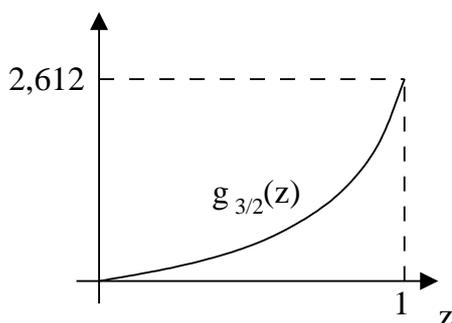
$$\boxed{\frac{pv}{k_B T} = \frac{v}{\lambda_{\beta}^3} g_{5/2}(z)} \tag{5.69}$$

Die Teilchenzahl berechnen wir wieder durch partielle Ableitung, wobei wir berücksichtigen, dass $z g'_s(z) = z \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^{n-1}}{n^{s-1}} = g_{s-1}(z)$:

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = -\beta z \frac{\partial J}{\partial z} = N \frac{v}{\lambda_{\beta}^3} z g'_{5/2}(z)$$

Somit finden wir

$$\frac{\lambda_{\beta}^3}{v} = g_{3/2}(z) \tag{5.70}$$



Wie wir wissen, ist $z \leq 1$, d.h. (5.70) lässt sich nur lösen, solange $\lambda_\beta^3/v \leq g_{3/2}(1) = 2.612$ ist. λ_β^3/v , das von T und der Dichte abhängt, kann aber beliebig groß gemacht werden.

Lösung: Der Übergang zum Impulsintegral in (5.67) ist nur dann unproblematisch, wenn $z < 1$, denn $z = 1$ führt zu Schwierigkeiten, wenn $\epsilon(\nu) \rightarrow 0$ (Grundzustand). Also: Nehme $\epsilon(\nu = 0)$ -Term (Grundzustand) explizit mit:

$$\begin{aligned} \beta J = -\beta pV &= \ln(1-z) + N \frac{v}{\lambda_\beta^3} g_{5/2}(z) \\ N = -\beta z \frac{\partial J}{\partial z} &= +\frac{z}{1-z} + N \frac{v}{\lambda_\beta^3} g_{3/2}(z) \end{aligned} \quad (5.71)$$

Das heißt, statt (5.70) erhalten wir nun

$$\boxed{\frac{\lambda_\beta^3}{v} = g_{3/2}(z) + \lambda_\beta^3 \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}} \quad (5.72)$$

Damit der neue Beitrag $\lambda_\beta^3 \cdot \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{z(V)}{1-z(V)} > 0$, muss $\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z}$ von der Ordnung N sein für $N \rightarrow \infty$ ($V \rightarrow \infty$).

Die **Fugazität** z nähert sich dem Wert 1 in entsprechender Weise:

$$z = \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle n_0 \rangle + 1} = 1 - \mathcal{O}\left(\frac{1}{V}\right) = 1 - \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \quad (5.73)$$

Wir definieren

$$\boxed{\eta := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle n_0 \rangle}{N}}, \quad (5.74)$$

den Bruchteil der Teilchen, die das $\vec{p} = 0$ ($\epsilon_0 = 0$)-Niveau besetzen. Es gilt dann

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \underbrace{\frac{z}{1-z}}_{\langle n_0 \rangle} = \frac{\eta}{v} \quad (5.75)$$

und somit auch

$$\frac{\lambda_\beta^3}{v} = g_{3/2}(z) + \frac{\lambda_\beta^3}{v} \eta \quad (5.76)$$

Für $\lambda_\beta^3/v > g_{3/2}(1)$ besetzt also ein endlicher Bruchteil η der Bosonen das tiefste Energieniveau \rightarrow **Bose-Einstein-Kondensation** (Phasenübergang). Der Phasenübergang setzt ein, wenn $\lambda_\beta \approx$ mittlerer Teilchenabstand.

Die kondensierte Phase ist vorhanden für $T < T_c$ mit

$$k_B T_c(v) = \frac{2\pi\hbar^2/m}{[vg_{3/2}(1)]^{2/3}} \quad (5.77)$$

oder für das Volumen $v < v_c$ mit

$$v_c(T) = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)} \quad (5.78)$$

Aus (5.76) folgt

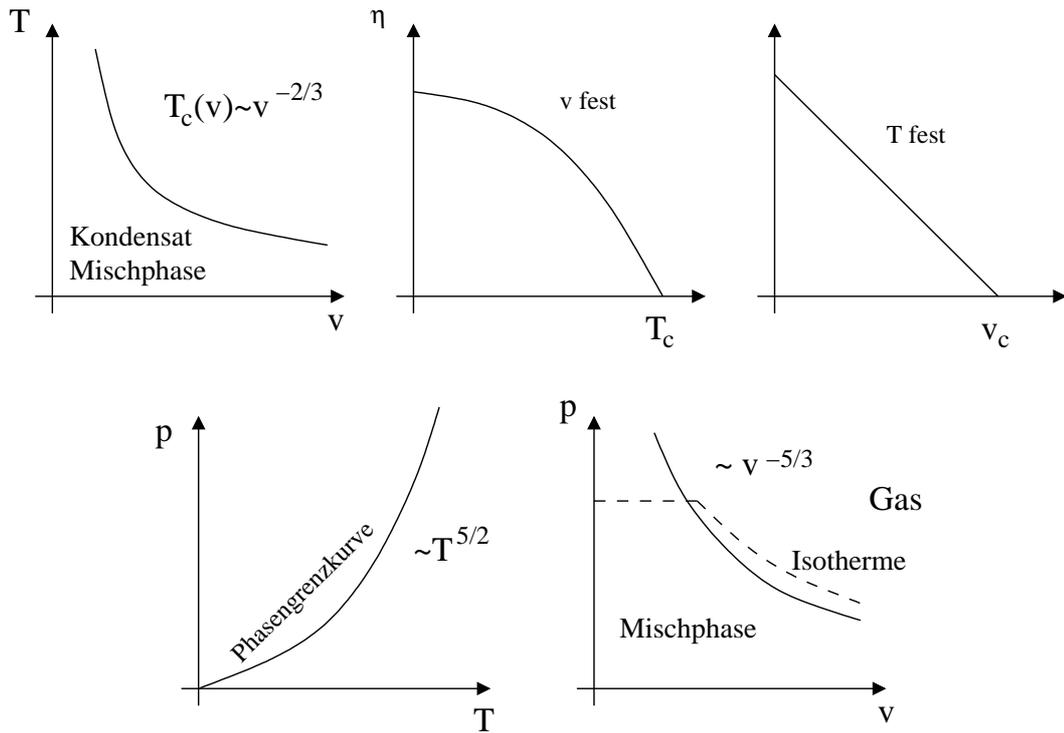
$$\eta = 1 - \frac{vg_{3/2}(1)}{\lambda_\beta^3} = 1 - \frac{v}{v_c} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (5.79)$$

Die Herleitung von (5.69) bleibt gültig, da der ($\vec{p} = 0$)-Term keinen Beitrag für $N \rightarrow \infty$ liefert:

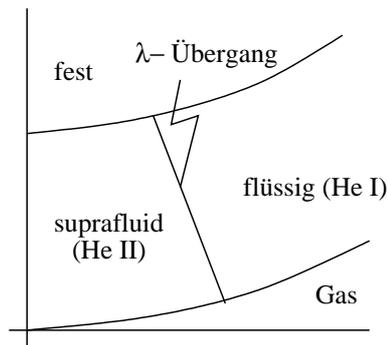
$$\frac{pv}{k_B T} = \frac{v}{\lambda_\beta^3} g_{5/2}(z) + \underbrace{\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \overbrace{\ln(1-z)}^{\sim \ln V}}_{v \cdot \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln V = 0} \quad (5.80)$$

Also gilt für den Druck

$$p = \frac{k_B T}{\lambda_\beta^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) & v > v_c \\ g_{5/2}(1) & v < v_c \end{cases} \quad (5.81)$$



Bei ${}^4\text{He}$ sind die Atome auch Spin-Null-Teilchen, d.h. sie genügen der Bosestatistik. Allerdings wird die suprafluide Phase von ${}^4\text{He}$ nur schlecht durch das hier betrachtete Modell **nicht**-wechselwirkender Bosonen beschrieben: Nur ca. 6% der ${}^4\text{He}$ -Atome sind nach heutigem Kenntnisstand bei $T = 0$ im $\vec{p} = 0$ -Zustand, nicht 100% wie bei der Bose-Kondensation. (Grund: Abstoßung der ${}^4\text{He}$ -Atome - Wechselwirkungen wichtig).



Phasendiagramm von ${}^4\text{He}$

5.6 Photonen-Gas als ideales Bose-Gas

Als spezielles Bosegas betrachten wir nun die Hohlraumstrahlung - Photonen. Deren Wechselwirkung können wir vernachlässigen → **freie Teilchen**.

Wichtige Eigenschaft: Teilchenzahl N ist keine Erhaltungsgröße; Photonen entstehen und vergehen spontan (Absorption und Emission). Also gibt es kein chemisches Potenzial:

$$\boxed{\mu = 0} \quad (5.82)$$

Folgerung: Freie Energie $F = F(T, V)$ identisch mit dem großkanonischen Potenzial $J = J(T, V, \mu = 0)$; Fugazität hat den Wert

$$z = e^{\beta\mu} = 1 \quad (5.83)$$

Einteilchenenergie $\epsilon(\vec{k}) = \hbar\omega_{\vec{k}} = cp = \hbar ck$, wobei \vec{k} der Ausbreitungsvektor ist. Wir betrachten nun einen Kubus der Kantenlänge L mit periodischen Randbedingungen. Also

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{m}, \quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2$$

Als innere Quantenzahl kommt die Polarisationsrichtung hinzu → 2 Einstellmöglichkeiten. Mit den Besetzungszahlen $n_{\vec{k}}^{(i)} = 0, 1, 2, \dots \infty$ ($i = 1, 2$) lautet die Energie

$$H = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} n_{\nu} \rightarrow \sum_{\vec{k}, i} \epsilon(\vec{k}) n_{\vec{k}}^{(i)} \quad (5.84)$$

Mit $z = 1$ gilt für das großkanonische Potenzial

$$\beta J(T, V) \equiv \beta F(T, V) = \sum_{\vec{k}, i} \ln \left[1 - e^{-\beta\epsilon(\vec{k})} \right] = 2 \sum_{\vec{k}} \ln \left[1 - e^{-\beta\epsilon(\vec{k})} \right] \quad (5.85)$$

Wir überführen die Summe wieder in ein Integral und setzen $x = \beta\hbar ck$

$$\begin{aligned} \beta F &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} dk k^2 \ln \left[1 - e^{-\beta\hbar ck} \right] \\ &= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \underbrace{\int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x})}_{-\pi^4/45} = -\frac{\pi^2}{45} V \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \end{aligned} \quad (5.86)$$

Mit $\sigma = \pi^2 k_B^4 / 60 \hbar^3 c^2 = 5.67 \cdot 10^{-5}$ erg/sec cm² K (Stefan-Boltzmann-Konstante) folgen hieraus

$$\begin{aligned}
 F &= -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \\
 S &= -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3 \\
 E &= F + TS = 4 \frac{\sigma}{c} VT^4 \\
 C_V &= \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = 16 \frac{\sigma}{c} VT^3 \propto T^3 \\
 p &= -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 = \frac{1}{3} \frac{E}{V}
 \end{aligned} \tag{5.87}$$

Beachte: Beim nichtrelativistischen idealen Gas gilt für den Druck $p = 2/3 \cdot E/V$. Die mittlere Besetzungszahl

$$\langle n_{\vec{k}}^{(i)} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\vec{k}}} - 1} \tag{5.88}$$

heißt **Bose-Verteilungsfunktion**. Es gilt

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \tag{5.89}$$

d.h. bei $T = 0$ sind keine Photonen vorhanden.

Wie ist die mittlere Energiedichte E/V über das Photonenspektrum verteilt? Mit

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, i} \hbar \omega_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}}^{(i)} \rangle \delta(\omega - \omega_{\vec{k}}) \tag{5.90}$$

können wir für die Energiedichte schreiben

$$\frac{E}{V} = \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \tag{5.91}$$

Überführen wir die Summe in ein Integral

$$\rho(\omega) = \frac{1}{8\pi^3} 2 \int d^3k \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \delta(\omega - ck) \tag{5.92}$$

so folgt das **Planck-Gesetz**

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \tag{5.93}$$

Wir können nun zwei Grenzfälle betrachten

- $\hbar\omega \ll k_B T$

$$\rho \approx k_B T \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad \text{Rayleigh-Jeans} \quad (5.94)$$

- $\hbar\omega \gg k_B T$

$$\rho \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta\hbar\omega} \quad \text{Wien} \quad (5.95)$$

Das Maximum der Planck-Verteilung wird durch

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \max \quad (5.96)$$

festgelegt. Es folgt hieraus das **Wien'sche Verschiebungsgesetz**

$$\hbar\omega_{max} = 2.82k_B T \quad (5.97)$$

5.7 Phononen im Festkörper

Atome bzw. Moleküle im Festkörper führen kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage aus \rightarrow **Phononen**. Mit einem Atom pro Einheitszelle haben N Atome $3N$ mechanische Freiheitsgrade $\rightarrow 3N$ harmonische Oszillatoren mit Frequenzen ω_i ($i = 1, \dots, 3N$). In harmonischer Näherung ist also die Energie gerade

$$H = E_0 + \sum_{i=1}^{3N} \hbar\omega_i n_i \quad (5.98)$$

mit der Grundzustandsenergie E_0 (Energie des ruhenden Gitters). Die niedrigliegenden Boseanregungen sind durch die Phononenbesetzung $n_i = 0, 1, 2, \dots$ gegeben. **Auch hier gibt es keine Teilchenzahlerhaltung**. Somit haben wir wieder

$$F(T, V) = J(T, V) = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} \left(e^{-\beta\hat{H}} \right) \quad (5.99)$$

Die mittlere Energie ist

$$E = E_0 + \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} \langle n_{\nu} \rangle \quad \text{mit} \quad \langle n_{\nu} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\nu}} - 1} \quad (5.100)$$

Der Einteilchenzustand $\nu = (\vec{k}, s)$ ist charakterisiert durch einen Ausbreitungsvektor \vec{k} einer ebenen Welle und einen inneren Freiheitsgrad s , der für eine longitudinale und zwei transversale Schwingungen steht. Wir definieren die **Zustandsdichte** $z(\omega)$ mit

$$\int_0^{\infty} d\omega z(\omega) = 1 \quad (5.101)$$

durch die Forderung

$$3Nz(\omega)d\omega := \text{Anzahl der Frequenzen } \omega_i \text{ zwischen } \omega \text{ und } \omega + d\omega \quad (5.102)$$

Damit ist

$$E = E_0 + 3N \int_0^\infty d\omega z(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (5.103)$$

Im Grenzfall $\vec{k} \rightarrow 0$ entsprechen die Phononen den Schallwellen:

$$\omega(\vec{k}, s) = \begin{cases} c_l|\vec{k}| = c_l k & \text{longitudinale Schallgeschwindigkeit } c_l \\ c_t|\vec{k}| = c_t k & \text{transversale Schallgeschwindigkeit } c_t \end{cases} \quad (5.104)$$

Ersetzen wir wieder Summation durch Integration, so können wir für die definierende Eigenschaft der Zustandsdichte schreiben

$$\begin{aligned} 3Nz(\omega)d\omega &= \sum_{\vec{k},s}^{\omega < \omega(\vec{k},s) < \omega+d\omega} 1 = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int^{\omega < \omega(\vec{k},s) < \omega+d\omega} d^3k \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \omega^2 d\omega \end{aligned} \quad (5.105)$$

und mit

$$\frac{3}{c^3} = \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \quad (5.106)$$

folgt

$$z(\omega) = \frac{V/N}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad \text{für } \omega \rightarrow 0 \quad (5.107)$$

5.7.1 Debye-Modell

Debye nimmt an, dass (5.107) auch für größere ω gilt. Aufgrund der Normierung der Zustandsdichte, muss dann gelten

$$z(\omega) = \begin{cases} \frac{V/N}{2\pi^2 c^3} \omega^2 & \text{für } \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_D \end{cases} \quad (5.108)$$

ω_D gewinnen wir aus der Normierung selbst:

$$1 = \int_0^\infty d\omega z(\omega) = \frac{V/N}{2\pi^2 c^3} \frac{\omega_D^3}{3} \quad (5.109)$$

Somit erhalten wir

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 c^3 \frac{N}{V} \quad (5.110)$$

Definieren wir die **Debye-Temperature** Θ_D durch $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D$, so folgt für die Energie

$$E - E_0 = 3Nk_B T \cdot \mathcal{I} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad \text{mit} \quad \mathcal{I}(z) = \frac{3}{z^3} \int_0^z dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (5.111)$$

Nun betrachten wir wieder zwei Grenzfälle:

- hohe Temperaturen $T \gg \Theta_D \rightarrow \mathcal{I}(z) \approx 1 + \mathcal{O}(z)$

$$E(T) - E_0 = 3Nk_B T \left[1 + \mathcal{O} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right], \quad C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B \quad (5.112)$$

Wärmekapazität k_B pro (mechanischen) Freiheitsgrad \rightarrow **Gesetz von Dulong-Petit**

- tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_D \rightarrow \mathcal{I}(z) \approx \frac{\pi^4}{5} \frac{1}{z^3}$

$$E(T) - E_0 = \frac{3\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^4}{\Theta_D^3} \propto T^4, \quad C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^3}{\Theta_D^3} \propto T^3 \quad (5.113)$$

Dieses T^3 -**Gesetz** für die Gitterwärmekapazität ist charakteristisch für Festkörper und experimentell bestens bestätigt.

Anmerkung: Wenn mehr als ein Atom pro Gitterzelle vorhanden ist, so gibt es optische Phononen mit höherliegenden Frequenzen und wenig Dispersion. Hier verwendet man häufig das *Einstein-Modell*.

6 Wechselwirkende Systeme

6.1 Virialentwicklung

Das Problem wechselwirkende Teilchen in einem großen System qualitativ zu beschreiben ist kompliziert. Der einfachste Fall tritt auf bei der Beschreibung realer Gase im Grenzfall großer Verdünnung, wo wir klassisch rechnen können. Betrachten wir N Atome mit der Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (6.1)$$

Die großkanonische Zustandssumme ist dann

$$Z_g(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_k(T, V, N) \quad (6.2)$$

Dabei ist die kanonische Zustandssumme

$$Z_k(T, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^3} \underbrace{\int_V d^{3N}r e^{-\beta \sum_{i<j} v_{ij}}}_{Q(T, V, N)} \quad (6.3)$$

Q heißt Konfigurationsintegral. Für kleine Dichten $n = \frac{N}{V}$ ist $z = e^{\beta\mu} = \lambda^3 n \ll 1$. Daher eignet sich z sehr gut als Entwicklungsparameter. Es gilt:

$$\begin{aligned} -\beta J &= \beta pV = \ln Z_g = \ln (1 + zZ(1) + z^2Z(2) + z^3Z(3) + \mathcal{O}(z^4)) \\ &= zZ_1 + z^2Z_2 + z^3Z_3 + \mathcal{O}(z^4) \end{aligned} \quad (6.4)$$

mit $Z_1 = Z(1) = \frac{V}{\lambda^3}$, $Z_2 = Z(2) - \frac{1}{2}Z(1)^2$, $Z_3 = \dots$. Damit erhält man für die Teilchenzahl:

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = -z \frac{\partial \beta J}{\partial z} = zZ_1 + 2z^2Z_2 + 3z^3Z_3 + \mathcal{O}(z^4) \quad (6.6)$$

In der niedrigsten Ordnung gilt: $z = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{V} \lambda^3 = n \lambda^3 \Rightarrow zZ_1 = N - 2Z_2(n\lambda^3)^2 + \mathcal{O}(n^3)$. Damit erhält man:

$$p = nk_B T [1 + b(T)n + c(T)n^2 + \mathcal{O}(n^3)] \quad (6.7)$$

Dies ist der Beginn der sogenannten Virialentwicklung der Zustandsgleichung nach Potenzen von n . Der Name der Entwicklung stammt daher, dass sie zuerst aus dem Virialsatz hergeleitet wurde. Die Koeffizienten $b(T)$, $c(T)$, ... heißen 2., 3., ... *Virialkoeffizient*. Es gilt:

$$b(T) = -V \frac{Z_2}{Z_1^2} = -V \left[\frac{Z(T, V, 2)}{Z_1^2} - \frac{1}{2} \right]. \quad (6.8)$$

Mit $Z(T, V, 2) = \frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^6} \int d^3r_1 d^3r_2 e^{-\beta v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} = \frac{V}{2\lambda^6} \int d^3r e^{-\beta v(\vec{r})}$ folgt:

$$b(T) = -\frac{1}{2} \int d^3r f(\vec{r}), \quad f(\vec{r}) = e^{-\beta v(\vec{r})} - 1 \quad (6.9)$$

f wird als die ‘‘Mayer’’- f -Funktion bezeichnet. Die 2-Teilchenwechselwirkung \vec{r} bestimmt also den 2. Virialkoeffizienten. Falls \vec{r} für $r \rightarrow \infty$ stark genug abfällt, konvergiert das Integral in 6.9, d.h. die Virialentwicklung existiert im thermodynamischen Limes ($V \rightarrow \infty$). Umgekehrt kann man aus der Messung der Virialkoeffizienten auf die Wechselwirkung schließen.

Modelle für reale Gase

- Man betrachtet häufig das Lennard-Jones Potential $v(\vec{r}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$ oder auch Potentiale der Form $v(\vec{r}) = \bar{\epsilon} \left[e^{\frac{a-r}{\sigma_1}} - \left(\frac{\sigma_2}{r}\right)^6 \right]$ mit 2 bzw. 4 anpaßbaren Parametern. Für $r \rightarrow \infty$ ist $v \propto -\frac{1}{r^6}$ die van-der-Waalswechselwirkung. 2 Moleküle induzieren gegenseitig Dipole, die zu einem Dipol-Dipol-Potential ($\frac{1}{r^3} \cdot \frac{1}{r^3}$) führen. Durch Berechnung von 6.9 und Anpassung an das Experiment findet man für das Lennard-Jones Potential:

Gas	σ [Å]	$\frac{\epsilon}{k_B}$
He	2.56	10.2
Ne	2.78	34.9
Arg	3.4	120
Kr	3.6	171
Xe	4.1	221

- Häufig betrachtet man auch harte Kugeln mit schwacher Anziehung, d.h. das Potential ist gegeben durch:

$$v_K(r) = \begin{cases} \infty & r \leq 2r_0 \\ -|v| & r > 2r_0 \end{cases} \quad \rightarrow \quad f(r) = \begin{cases} -1 & r \leq 2r_0 \\ -\beta v(r) & r > 2r_0 \end{cases} \quad (6.10)$$

Es folgt: $b(T) = B - \frac{a}{k_B T}$ mit

$$b = -\frac{1}{2} \int_{r \leq 2r_0} d^3 r f(r) = \frac{16\pi}{3} r_0^3 = 4 \text{ Eigenvolumen des Moleküls} \quad (6.11)$$

$$-\frac{a}{k_B T} = -\frac{1}{2} \int_{r > 2r_0} d^3 r f(r) \rightarrow a = -\frac{1}{2} \int_{r > 2r_0} d^3 r v(r) \geq 0 \quad (6.12)$$

Bemerkungen:

1. Für harte Kugeln lassen sich noch 2 weitere Virialkoeffizienten analytisch berechnen.
2. Für geladene Teilchen (Coulombpotentiale) fällt $v(r) \propto \frac{1}{r}$ ab. Eine Virialentwicklung existiert also nicht.

6.2 Van-der-Waals-Gas

Gemäß der Klassifikation von Phasenübergängen nach **Ehrenfest** gilt:

Ein Phasenübergang ist von **n -ter Art oder Ordnung**, wenn die $(n-1)$ -ten Ableitungen der thermischen Potentiale stetig sind und die n -ten Ableitungen am Phasenübergang eine Diskontinuität zeigen oder divergieren.

Typisch sind Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung.

Zur Illustration betrachten wir das van-der-Waals-Gas, das beschrieben wird durch die Gleichung

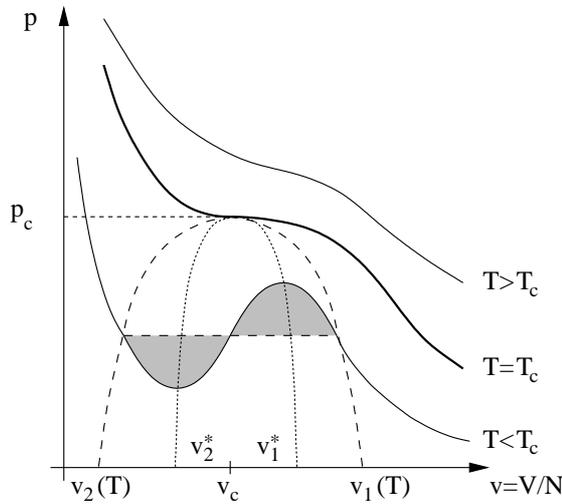
$$\left(p + \frac{A}{v^2} \right) (v - B) = T \quad (6.13)$$

wobei $v = V/N$. Die für das jeweilige Gas charakteristischen Konstanten A und B lassen sich aus den kritischen Werten von Temperatur, Volumen und Druck bestimmen (s.u.).

Vergleichen wir das van-der-Waals-Gas mit dem idealen Gas, so stellen wir folgende Ersetzungen fest:

- 1) $v \rightarrow v - B$ Abnahme des pro Teilchen zur Verfügung stehenden Volumens, wobei B als Molekülvolumen zu betrachten ist
- 2) $p \rightarrow p + \frac{A}{v^2}$ Absenkung des Druckes durch schwache langreichweitige Anziehung zwischen den Molekülen.

Isothermen des van-der-Waals-Gases:



- $T > T_c$: Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_p > 0 \rightsquigarrow$ Gas **stabil**
- $T < T_c$: κ_T ist zwischen $v_1^*(T)$ und $v_2^*(T)$ negativ! \rightsquigarrow System **instabil**

Instabilität bei Abkühlung unter T_c . Bedingung für T_c selbst:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T_c} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T_c} = 0$$

Hieraus ergeben sich die kritischen Werte für Temperatur, Volumen und Druck.

$$v_c = 3B \quad p_c = \frac{A}{27B^2} \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{A}{B} \quad (6.14)$$

Kritischer Punkt

Beachte: Wie immer $T_c \hat{=} k_B T_c$!! Somit ist $T_c/p_c \cdot v_c = 8/3 = 2.7$ also eine universelle Konstante. Experimentell: kugelförmige Moleküle ≈ 3.4

Mit Hilfe der dimensionslosen Größen: $\tilde{v} = v/v_c$, $\tilde{p} = p/p_c$, $\tilde{T} = T/T_c$ erhalten wir die reduzierte van-der-Waals-Gleichung, die universelle Gültigkeit besitzt, d.h. unabhängig von A und B ist.

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) (3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T} \quad (6.15)$$

Reduzierte van-der-Waals-Gleichung

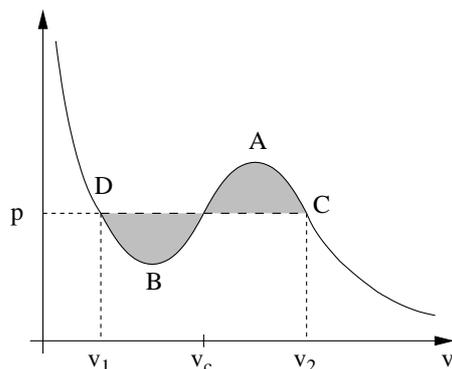
Van-der-Waals-Gas unterhalb von T_c

Entlang der Isothermen zwischen v_1^* und v_2^* ist das System nicht stabil, weshalb diese Teile der Isothermen nicht eingenommen werden können.

Alternative:

- System zerfällt in zwei Phasen $i = 1, 2$ unterschiedlicher Dichte, deren Zustand jeweils durch einen Punkt auf den stabilen Abschnitten der Isothermen beschrieben wird. Wir nennen Phase 1 "flüssig", Phase 2 "gasförmig" ($v_{fl} < v_g$)

Dann gelten wieder folgende Gleichgewichtsbedingungen: $T_{fl} = T_g = T$, $p_{fl} = p_g = p_0$, $\mu_{fl} = \mu_g = \mu$, d.h. insbesondere, dass die Isotherme im Zweiphasengebiet durch $p = \text{constant}$ charakterisiert ist.



Für $v_1(T) < v < v_2(T)$ ist die freie Energie die Summe der freien Energien der Untersysteme (vernachl. Grenzflächenterme $\propto N^{2/3}$):

$$F(T, N, V) = N_1 f(T, v_1) + N_2 f(T, v_2) \quad (6.16)$$

Es gilt

$$\begin{aligned} N_i \mu_i &= \frac{\partial G}{\partial N_i} N_i \\ &= \frac{\partial F}{\partial N_i} N_i + \frac{\partial(p_0 V)}{\partial N_i} N_i \\ &= f(T, v_i) N_i + p_0 v_i N_i \end{aligned} \quad (6.17)$$

Wegen $\mu_1 = \mu_2$ folgt:

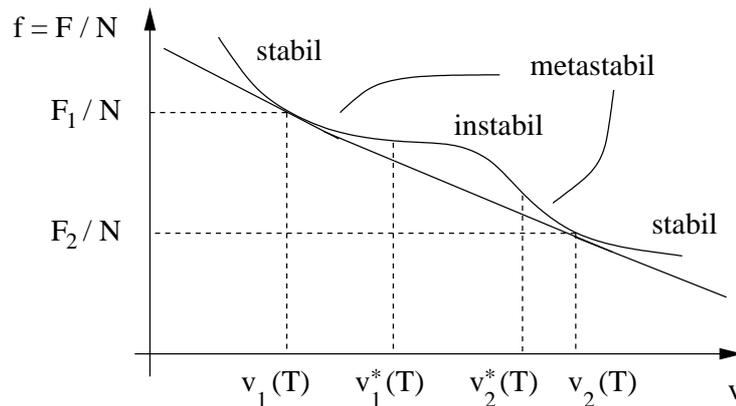
$$p_0(v_2 - v_1) = f(T, v_1) - f(T, v_2) = \int_{v_2}^{v_1} \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T dv = \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv \quad (6.18)$$

Hierbei haben wir den Integrationsweg entlang der Isothermen D, B, A, C gewählt. D.h. p_0 muss so gelegt werden, dass der schraffierte Flächeninhalt (s. Abbildung) oberhalb und unterhalb der Horizontalen gleich groß ist. Dies nennt man die **Maxwellkonstruktion**.

Die Integration der van-der-Waals-Gleichung führt auf

$$f(T, v) = -T \ln(v - B) + \frac{A}{v} + \text{const.} \quad (6.19)$$

Zudem können wir aus der Gleichung (6.18) den folgenden Kurvenverlauf für die freie Energie im Bereich $T < T_c$ ablesen:



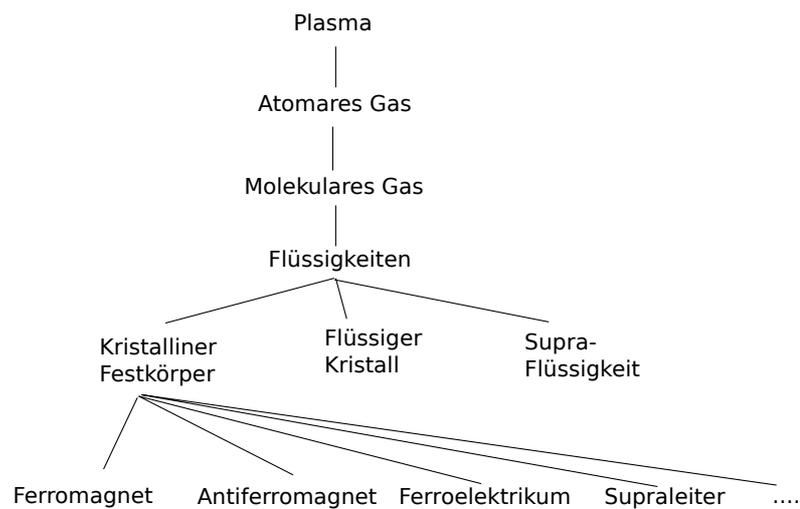
Gemäß (6.18) besitzt die Gerade zwischen v_1 und v_2 die Steigung $-p_0$. Die Abschnitte $v_1 < v < v_1^*$ und $v_2 < v < v_2^*$ der Isothermen beschreiben metastabile Zustände: Lokal gilt zwar $\kappa_T > 0$, aber die freie Energie lässt sich durch Phasenseparation weiter absenken! \rightarrow Keimbildung der jeweils anderen Phase, Oberflächenterm ist wichtig.

Der Phasenübergang im van-der-Waals-Gas ist 1. Ordnung, da v von v_1 nach v_2 springt und somit als erste Ableitung des Potentials $G(T, N, p)/N = g(T, p)$ einen Sprung der Ableitung eines Potentials verursacht. Dieser verschwindet bei $T = T_c$.

An T_c aber divergiert $\kappa_T = -\left.\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}\right|_T$, d.h. **die Koexistenzlinie als Linie von Phasenübergängen 1. Ordnung endet in einem Phasenübergang 2. Ordnung**. Mehr zu Phasenübergängen \rightarrow später.

6.3 Phasenübergänge

In der Natur kommen folgende Phasen vor:



Zwischen diesen finden Phasenübergänge statt. Daneben findet man auch Phasenübergänge in flüssigen Lösungen durch Entmischung oder in Mischkristallen, Legierungen und bei Wasserstoff in Metallen durch Bildung von Überstrukturen und Ausscheidung von Komponenten.

Verschiedene Phasen unterscheiden sich durch verschiedene Symmetrie-Eigenschaften. Meist ist die bei tieferen Temperaturen stabilere Phase weniger symmetrisch. Beim Übergang vom Gas zum Kristall geht beispielsweise die Translationssymmetrie verloren, beim Phasenübergang vom Para- zum Ferromagneten geht die Drehsymmetrie im Spinraum verloren. Die Symmetrie des Hamiltonians \hat{H} führt dann zu einer Symmetrie des Dichteoperators $e^{-\beta\hat{H}}$, welche zur Folge hat, dass alle Zustände, die durch Symmetrieeoperationen hervorgehen gleichberechtigt sind. Eine kleine unsymmetrische Störung \hat{H}' bricht dann die Symmetrie. Die quantitative Beschreibung erfolgt durch den Ordnungsparameter des Phasenübergangs. Dieser verschwindet in der symmetrischen, ungeordneten Phase und misst in der unsymmetrischen, geordneten Phase die "Ordnung".

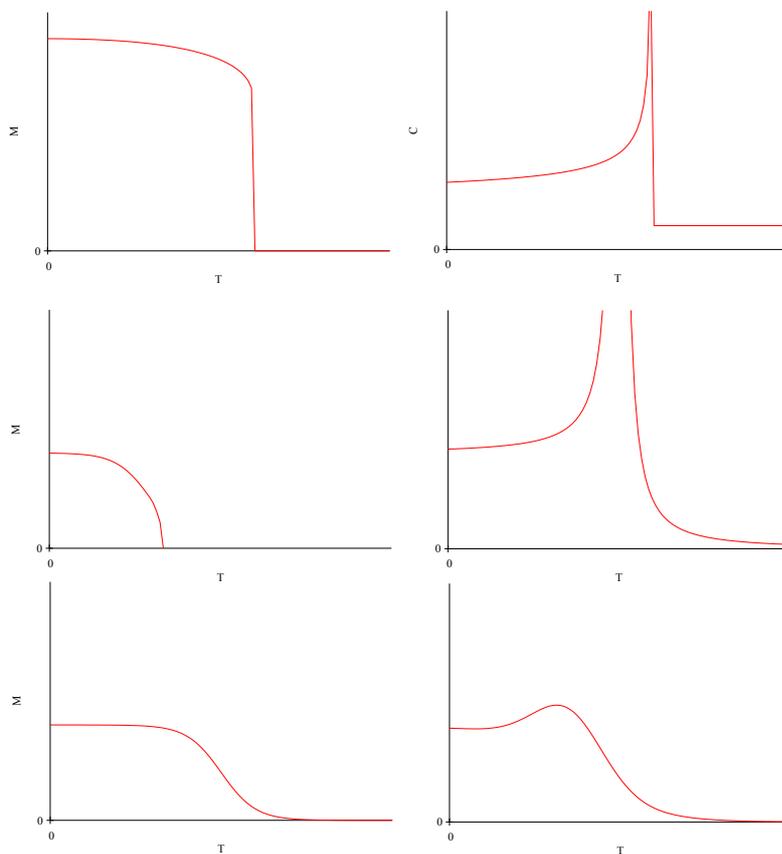


ABBILDUNG 6.1: Aufgetragen sind hier links die Ordnungsparameter und rechts die spezifische Wärme. Die erste Zeile zeigt einen Phasenübergang 1. Ordnung, die mittlere einen kontinuierlichen Phasenübergang und die untere einen unscharfen Phasenübergang.

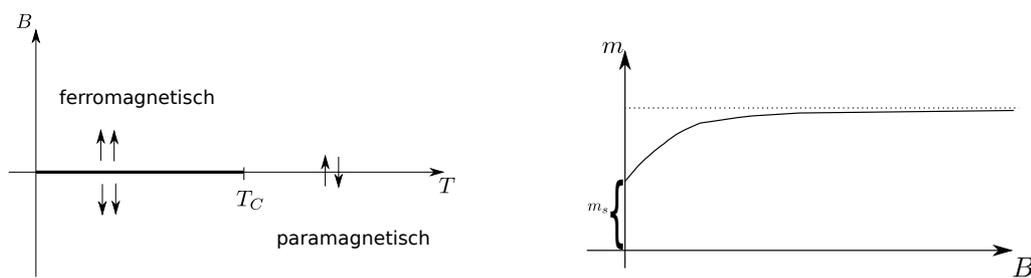
Die Abbildung zeigt die verschiedenen Klassen von Phasenübergängen. Beim Phasenübergang 1. Ordnung ändert sich der Ordnungsparameter unstetig und es ist latente Wärme vorhanden, welche proportional zum Volumen ist. Diese Vorgänge werden durch die Clausius-Clapeyron und ähnliche Gleichungen beschrieben. Phasenübergänge zweiter Ordnung haben dahingegen einen kritischen Punkt T_c , hier ändert sich der Ordnungsparameter stetig. Die spezifische Wärme divergiert für $V \rightarrow \infty$, aber es gibt keine latente Wärme. Es gibt große Fluktuationen verschiedener thermodynamischer Größen, welche man als kritische Phänomene bezeichnet. Singularitäten in Suszeptibilität und spezifischer Wärme folgen Potenzgesetzen mit sogenannten kritischen Exponenten, man spricht von Universalität der Phasenübergänge.

Beispiel: kontinuierliche Phasenübergänge

Substanz	Ordnungsparameter	konjugiertes Feld	Suszeptibilität	kritische Mode
Ferroelektrikum	P	E	χ_{el}	transversales optisches Phonon
Ferromagnet	M	B	χ_{mag}	Magnon Spindiffusion
Supraflüssigkeit	$\langle \Psi \rangle$	φ	$\frac{\partial \langle \Psi \rangle}{\partial \varphi}$	zweiter Schall Wärmediffusion
Flüssigkeit-Gas	$n - n_c$	$\mu - \mu_c$	κ	Dichtefluktuationen

Statische Eigenschaften der Phasenübergänge werden in den Skalengesetzen erfasst. Dynamische Eigenschaften des Phasenübergangs sind das singuläre Anwachsen der Suszeptibilität, "weiche Anregungen" (soft modes), was dazu führt, dass die charakteristische Frequenz gegen Null geht.

6.3.1 Ferromagnetismus



Für positive B zeigt das System Magnetisierung in positive z -Richtung, für negative B in negative z -Richtung; bei $B = 0$ ist keine Richtung ausgezeichnet, das System entwickelt eine Symmetrie (Rotation), da alle Richtungen gleichberechtigt sind. Es sollte daher Null-Magnetisierung resultieren. Tatsächlich bleibt die Magnetisierung bei $+m_s$ hängen,

wenn wir von $B > 0$ kommen; wenn wir aber von $B < 0$ kommen bleiben wir bei $-m_s$ hängen. Ein Phasenübergang findet genau dann statt, wenn es zu einer spontanen Symmetriebrechung kommt. Eine kleine Änderung von B von $-0 \rightarrow +0$ ändert M von $-m_s$ nach $+m_s$. Hier liegt eine drastische Response-Singularität vor. Diese Phänomene treten alle für $T < T_c$ auf; für $T > T_c$ ist $M_\rho = 0$, $J(B, T)$ ist analytisch B und T . Der Endpunkt der Singularität ist der kritische Punkt.

Kritisches Verhalten. Beschreibung in der Weiss'schen Näherung. Wir betrachten nun die Molekularfeldnäherung für den Hamiltonian:

$$H = - \sum_{i,j} \frac{1}{2} J(r_i - r_j) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - b \sum_i S_{i,z} \quad (6.20)$$

mit $g\mu_B = 1$.

Hilfreich ist folgende Idee: Greifen wir einen Spin \vec{S}_i heraus, so ist die Wirkung der Umgebung ähnlich der eines Hilfsmagnetfeldes, das sich zum äußeren Feld addiert, d.h.:

$$B \rightarrow B_{eff} = B + B' = B + \lambda m \quad (6.21)$$

Das Hilfsfeld ist selbst proportional zur Magnetisierung ! Das ist natürlich eine Näherung, da der Nachbarspin $S_{i,z}$ verschiedene Werte annehmen kann, also nicht fest gleich m ist. Was vernachlässigen wir ? Wir vernachlässigen, dass die Größe $S_{i,z} - m = S_{i,z} - \langle S_{i,z} \rangle$ fluktuiert. Zum Quantitativen: $S_{i,z} = (S_{i,z} - m) + m$, $m = \langle S_{i,z} \rangle$! Eingesetzt in den Hamiltonian, sieht man:

$$H = - \sum_{i,j} \frac{1}{2} J(r_i - r_j) \left[\underbrace{S_{i,x}S_{j,x} + S_{i,y}S_{j,y} + (S_{i,z} - m)(S_{j,z} - m)}_{\text{quadrat.Fluktuationen} \approx 0} + m(S_{i,z} + S_{j,z}) - m^2 \right] - B \sum_i S_{i,z} \quad (6.22)$$

Mit $v_0 = \sum_j^{i \text{ fest}} J(r_i - r_j)$ (unabhängig von i wegen der Translationsinvarianz) folgt für den Hamiltonian:

$$H \approx \frac{N}{2} v_0 m^2 - B_{eff} \sum_i S_{i,z}, \quad B_{eff} = B + v_0 m \quad (\rightarrow \lambda \equiv v_0) \quad (6.23)$$

Das ist die Molekularfeldnäherung für H ! Diese erinnert an freie Spins im äußeren Feld B_{eff} . Mit $M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_k$, $Z_k = (e^{\beta B/2} + e^{\beta B/2})^N$ folgt sofort:

$$m = \frac{M}{N} = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta B_{eff}}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{\beta}{2} (B + v_0 m) \right]. \quad (6.24)$$

Diese Gleichung hat eventuell mehrere Lösungen. Wenn es mehrere Lösungen gibt, ist die stabile Lösung die, für die das Potential J minimal wird. Das bedeutet auch, dass man gerade so gewählt wird, dass $\frac{\partial J(B, m, T)}{\partial m} = 0 \rightarrow m = m(B, T)$ liefert.

Beweis: Für $H = \frac{N}{2} v_0 m^2 - (B + v_0 m) \sum_i S_{i,z}$ ist

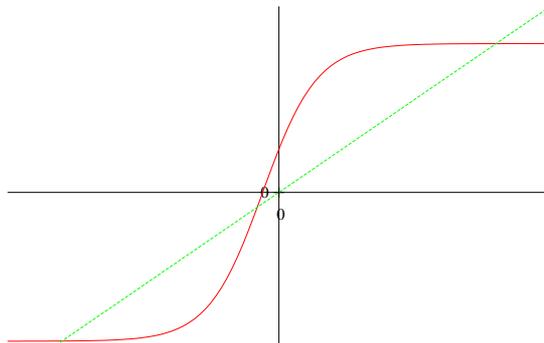
$$\left(-\frac{1}{\beta} \ln Z_g \right) = J = \frac{N}{2} v_0 m^2 - \frac{N}{\beta} \ln \left[2 \cosh \frac{\beta}{2} (v_0 B + v_0 m) \right] \quad (6.25)$$

bei unbestimmten m ! Die Minimalbedingung $\frac{\partial J}{\partial m} = 0$ liefert dann:

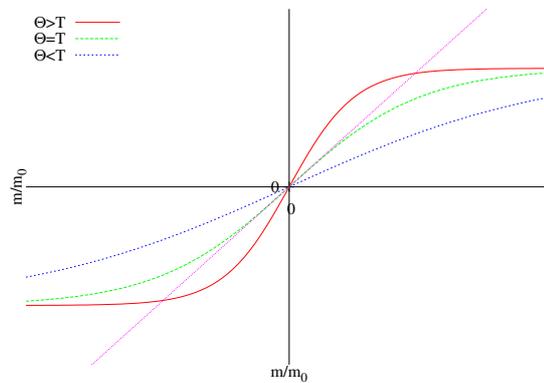
$$0 = Nv_0m - \frac{N}{\beta} \frac{2 \sinh \dots}{2 \cosh \dots} \cdot \frac{\beta}{2} v_0 \rightarrow m = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta}{2} (B + v_0m), \quad (6.26)$$

wie erwartet.

Graphisch: $B > 0$



Für $B > 0$ gibt es eindeutig $m > 0$. Wenn B klein wird, verkleinert sich m . Frage: Kann bei $B = 0$ ein $m_0 > 0$ resultieren? Setze: $B = 0$

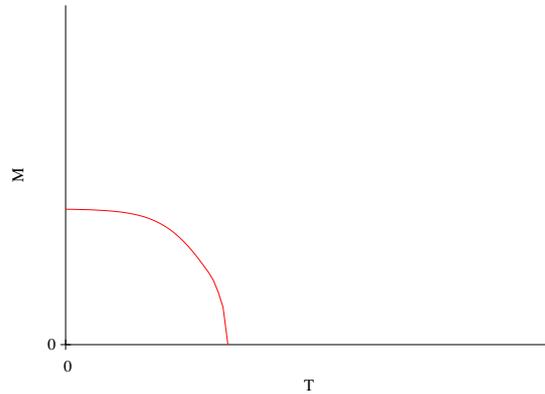


$$m = \frac{1}{2} \tanh \frac{\beta v_0}{2} m, \quad m_0 = \frac{1}{2}$$

$$\frac{m}{m_0} = \tanh \frac{\Theta}{T} \frac{m}{m_0}, \quad \Theta = \frac{v_0}{4}$$

Für $\Theta < T$ gibt es nur die eine Lösung $m = 0$ für $B = 0$. Für $\Theta > T$ gibt es eine nichttriviale Lösung $m_s > 0$, d.h. unterhalb Θ haben wir eine spontane Magnetisierung

(Symmetriebrechung) \rightarrow Ferromagnetismus. Graphisch ergibt sich: $\Theta = T_c$ ist der kritische Punkt.



Bei $T \searrow T_c$ bereitet sich das System darauf vor, einen Phasenübergang zu vollziehen, d.h. sich spontan zu ordnen mit: $m_s > 0$ bzw. $m_s < 0$.

Wir merken uns: die Weiss'sche Näherung, die ja gerade Fluktuationsgrößen in H vernachlässigt, wird schlecht bei T_c .

Verhalten in der Umgebung von $\Theta = T = T_c$: Da $m_s \rightarrow 0$ bei T_c können wir J nach m entwickeln: kleine Größen: $m, B, T - T_c$!

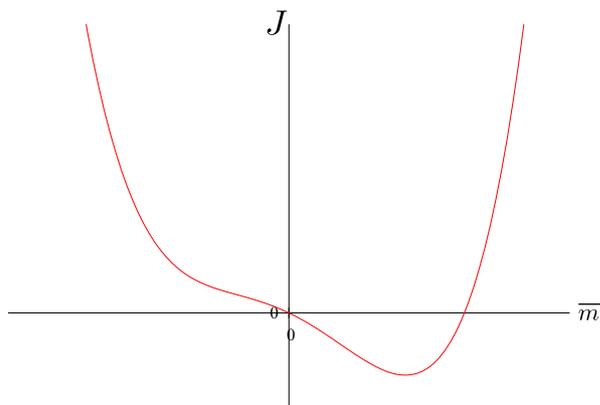
$$\Rightarrow J = \frac{N}{2} v_0 m^2 - \frac{N}{\beta} \ln 2 - \frac{N}{\beta} \ln \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{2} \right)^2 (B + v_0 m)^2 + \mathcal{O}(m^4) \right], \bar{m} = \frac{m}{m_0} = 2m$$

$$\Rightarrow \frac{J}{N} = \frac{J_0}{N} + \frac{T_c}{2} \left[1 - \frac{T_c}{T} \right] \bar{m}^2 + b(T) \bar{m}^4 - \frac{T_c}{T} B \bar{m}$$

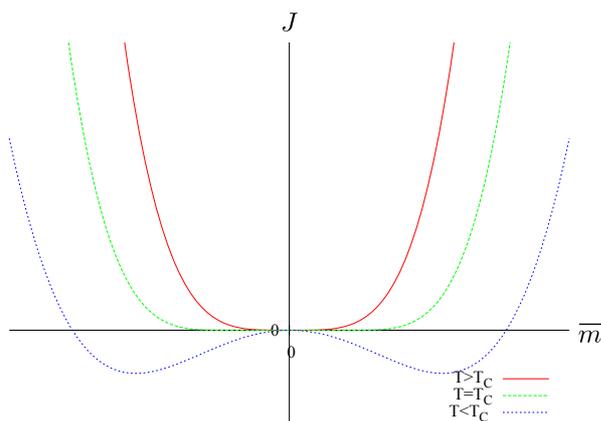
Landauentwicklung bei T_c :

$$\varphi = \frac{J - J_0}{N} = \frac{1}{2} (T - T_c) \bar{m}^2 + b \bar{m}^4 - B \bar{m} \quad (6.27)$$

mit $b > 0$! \bar{m} bestimmt sich aus $\frac{\partial J - J_0}{\partial m} = 0$.
Für $B > 0$:

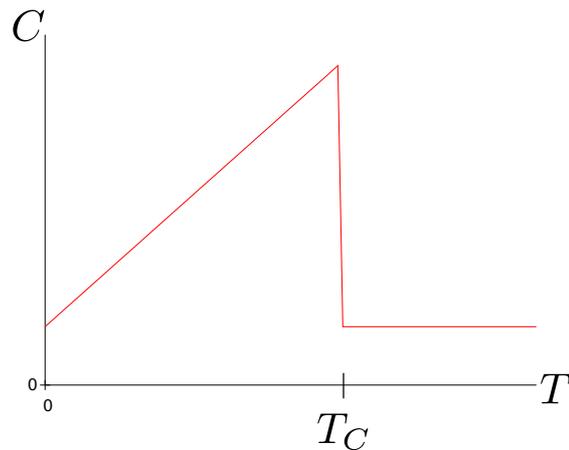


Für $B = 0$:

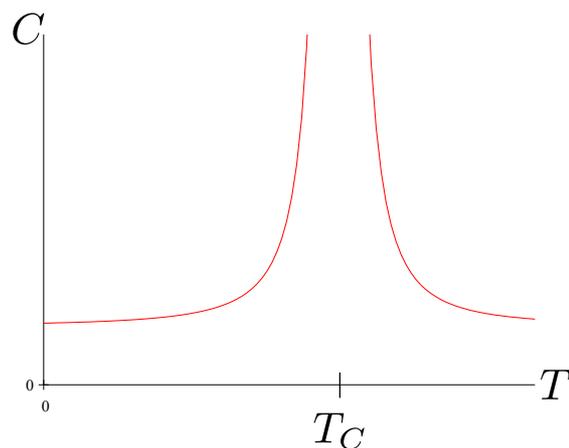


Im Falle von $T < T_c$ liegt eine Entartung zwischen den beiden Minima vor, was eine Nichteindeutigkeit des Phasenübergangs zur Folge hat. Kritische Exponenten nahe T_c :

- a) Spezifische Wärme: $C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 J}{\partial T^2}$. Da $\frac{\partial \varphi}{\partial m} \rightarrow \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{1}{2} \bar{m}^2 l \begin{cases} \equiv 0 & T > T_c \\ \neq 0 & T < T_c \end{cases}$
- Für $B = 0$ gilt für $T < T_c$: $\bar{m}^2 = \frac{T_c - T}{2b} \rightarrow \bar{m} = \frac{1}{\sqrt{2b} \sqrt{T_c - T}}$.
- Also: $C = C_0 - T \frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} = \begin{cases} C_0 - \frac{T}{2} \frac{\partial}{\partial T} \frac{T_c - T}{2b} & T < T_c \Rightarrow C_0 + \frac{T_c}{4b} \\ C_0 & T > T_c \Rightarrow C_0 \end{cases}$, d.h. C zeigt einen Sprung !



Tatsächlich verhält sich C wie $C \propto C_0 + (T - T_c)^{-\alpha}$, mit $\alpha > 0 \rightarrow$ Divergenz mit kritischem Exponenten α ! Die Molekularfeldnäherung hat $\alpha \equiv 0$, also einen Sprung!!! Das ist falsch!



b) Magnetisierung: Bei $B = 0$ für $T \lesssim T_c$ gilt: $\bar{m} = \frac{1}{\sqrt{2b}}(T_c - T)^{\frac{1}{2}}$ in Molekularfeldnäherung. Allgemein gilt: $\bar{m} \propto (T_c - T)^\beta$. Der kritische Exponent ist meistens $\neq \frac{1}{2}$, z.B.: $\beta = \frac{1}{8}$ im zweidimensionalen Ising-Modell (bestimmte Onsager-Lösungen).

c) Suszeptibilität $\chi(T) = \left. \frac{\partial \bar{m}}{\partial B} \right|_{B=0}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \bar{m}} = 0 &\rightarrow (T - T_c)\bar{m} + 4b\bar{m}^3 - B = 0 \\ (T - T_c)\chi + 12b\bar{m}^2\chi &= 1 \\ \rightarrow \chi &\simeq \frac{1}{T - T_c + 12b\bar{m}} = \frac{1}{Sb} \frac{1}{T_c - T} \end{aligned}$$

Allgemein gilt $\chi \simeq \frac{1}{|T-T_c|^\gamma}$ mit kritischem Exponenten γ . In der Molekularfeldnäherung ist $\gamma = 1$, was im allgemeinen falsch ist!

d) $T = T_C: \bar{m} = \bar{m}(B) \rightarrow \bar{m}^3 = \frac{B}{4b} \rightarrow \bar{m} \simeq |B|^{\frac{1}{3}}$.

Allgemein $\bar{m} = |B|^{\frac{1}{\delta}}$ mit kritischem Exponenten δ , in der Molekularfeldnäherung ist $\delta = 3$, im Allgemeinen ist das falsch, wie beispielsweise im zweidimensionalen Ising-Modell mit $\delta = 15$!

Fazit: Das Verhalten thermodynamischer Größen am kritischen Punkt wird durch kritische Exponenten beschrieben. Die Molekularfeldnäherung ist eine im allgemeinen qualitative Beschreibung der Phasennübergänge, aber zu grob, da Fluktuationen vernachlässigt werden. Diese werden wichtig am kritischen Punkt und führen zu Abweichungen in den kritischen Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ von den Molekularfeldwerten. In letzter Zeit gibt es bei dieser Problematik große Fortschritte durch die Renormierungsgruppen (siehe Wilson!).

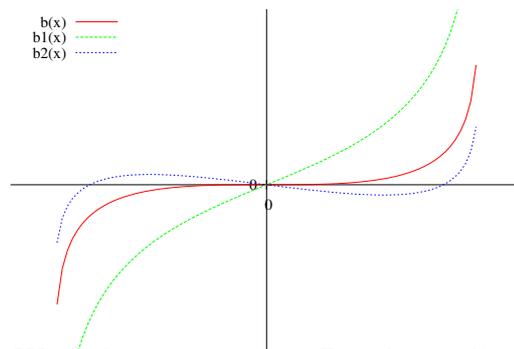
6.3.2 Molekularfeldtheorie für das van der Waals Gas

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Ferromagnetismus besprochen und die Selbstkonsistenzgleichung für ein wechselwirkendes Spinsystem (Weiss) eingeführt. Diese lautete:

$$M = \tanh \beta(B + v_0 M) \quad (6.28)$$

Durch einfache Umformung erhalten wir daraus eine Gleichung für das B-Feld in Abhängigkeit von der Magnetisierung:

$$B = k_B T \operatorname{artanh}(M) - v_0 M \quad (6.29)$$



Für das van der Waals Gas existiert eine Beziehung, die eine ähnliche Struktur aufweist:

$$\mu = k_B T \left\{ \ln \frac{\lambda^3 n}{1 - bn} + \frac{bn}{1 - bn} \right\} - 2an \quad (6.30)$$

Diese Beziehung werden wir nun herleiten:

Die Zustandsgleichung des van der Waals Gases lautet:

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) &= T \\ p &= \frac{T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \end{aligned}$$

Außerdem gilt die Beziehung:

$$p = - \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T \quad (6.31)$$

$$\rightsquigarrow \boxed{f = -T \ln(v - b) - \frac{a}{v}} + \text{const.} (= : \ln \lambda^3) \quad (6.32)$$

Damit folgt dann für das chemische Potential:

$$\begin{aligned} \mu &= pv + f \\ &= \frac{Tv}{v - b} - \frac{a}{v} - T \ln \lambda^3 (v - b) - \frac{a}{v} \\ &= T \left\{ \frac{\frac{1}{n}}{\frac{1}{n} - b} - \ln \lambda^3 \left(\frac{1}{n} - b \right) \right\} - \frac{2a}{v} \\ &= T \left\{ \frac{1}{1 - bn} + \ln \frac{\lambda^3 n}{1 - bn} \right\} - 2an \end{aligned}$$

$$v_c = 3b \Rightarrow n_c = \frac{1}{3b} \quad (T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b})$$

$$\rightsquigarrow \mu_c = \mu_c(T) = k_B T \left(\ln \frac{\lambda^3}{2b} + \frac{3}{2} \right) - \frac{2a}{3b} \quad (6.33)$$

7 Streuung und Response

7.1 Streuung und Response

Betrachte Vielteilchensystem (Festkörper, Flüssigkeit, Gas) und zeitabhängiges Feld $E e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)}$
 \rightsquigarrow Induzierung einer "Polarisation":

$$\underbrace{P(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)}}_{\text{Periodizität d. streuenden Feldes}} \quad \underbrace{P(\mathbf{k}, 2\omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-2\omega t)} + P(2\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)} + \dots}_{\text{nichtlineare Effekte}}$$

Lineare Suszeptibilität (Eigenschaft der ungestörten Probe):

$$\chi(\mathbf{k}, \omega) := \lim_{E \rightarrow 0} \frac{P(\mathbf{k}, \omega)}{E}$$

Streuexperimente (mit Teilchen!):

(Wellenlänge der Teilchen vergleichbar mit zu untersuchenden Strukturen)

Energie vergleichbar mit Anregungsenergien der Quasiteilchen.

z.B. Neutronenstreuung mit thermischen Neutronen (aus Kernreaktionen)
 $(\lambda \approx 0.18 \text{ nm}$ für $E = 25 \text{ meV} \approx 290 \text{ K})$.

Inelastischer Streuquerschnitt

H_0 : Hamilton-Operator des Vielteilchensystems

Koordinaten der Teilchen des Vielteilchensystems \mathbf{x}_α (Ort und andere)

\mathbf{r}, m_s : Ort, Spin des streuenden Teilchens

m : Masse des streuenden Teilchens

$$\rightsquigarrow H = H_0 + \frac{P^2}{2m} + W(\{x_\alpha\}, \mathbf{r})$$

wobei $P^2/2m = E_{\text{kin}}$ des Streuteilchen und $+W(\{x_\alpha\}, \mathbf{r})$ Wechselwirkung zwischen Substanz und Streuteilchen.

In zweiter Quantisierung

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \frac{P^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''\sigma'\sigma''} a_{\mathbf{k}'\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}''\sigma''} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}'')} W^{\sigma'\sigma''}(\{x_\alpha\}, \mathbf{r}) \\ &= H_0 + \frac{P^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''\sigma'\sigma''} a_{\mathbf{k}'\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}''\sigma''} W_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^{\sigma'\sigma''}(\{x_\alpha\}) \end{aligned}$$

$a_{\mathbf{k}'\sigma'}^+$ erzeugt Streuteilchen mit \mathbf{k}', σ'
 $a_{\mathbf{k}''\sigma''}$ vernichtet Streuteilchen mit \mathbf{k}'', σ''

Eigenzustände von H_0 : $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$

Skizze fehlt !!

Inelastische Streuung

Impulsübertrag: $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$

Energieübertrag: $\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 - k_2^2)$

Anfangszustand $|\mathbf{k}_1, m_{s_1}, n_1\rangle$ ($|n_1\rangle$ Zustand d. Prob. am Anfang)

Endzustand $|\mathbf{k}_2, m_{s_2}, n_2\rangle$ ($|n_2\rangle$ Zustand d. Prob. am Ende)

Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit (n. goldene Regel):

$$\Gamma(\mathbf{k}_1, m_{s_1}, n_1 \rightarrow \mathbf{k}_2, m_{s_2}, n_2) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}_2, m_{s_2}, n_2 | W | \mathbf{k}_1, m_{s_1}, n_1 \rangle|^2 \cdot \delta(E_{n_1} - E_{n_2} + \hbar\omega)$$

wobei gilt: $\langle \mathbf{k}_2, m_{s_2}, n_2 | W | \mathbf{k}_1, m_{s_1}, n_1 \rangle = W_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1}^{m_{s_1} m_{s_2}}(\{x_\alpha\})$

und $\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 - k_2^2)$.

Verteilung der Anfangszustände $|n_1\rangle$ der Probe: $p(n_1) \geq 0$ mit $\sum p(n_1) = 1$

Verteilung der Spinzustände m_{s_1} des Streuteilchens: $p_s(m_{s_1})$ mit $\sum_{m_{s_1}} p_s(m_{s_1}) = 1$

Falls nur \mathbf{k}_2 (und nicht m_{s_1}) gemessen wird:

$$\Gamma(\mathbf{k}_1 \rightarrow \mathbf{k}_2) = \sum_{n_2 n_1} \sum_{m_{s_1} m_{s_2}} p(n_1) p_s(m_{s_1}) \Gamma(\mathbf{k}_1 m_{s_1} n_1 \rightarrow \mathbf{k}_2 m_{s_2} n_2)$$

(Doppelt) Differentieller Streuquerschnitt pro Atom:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} d\Omega d\epsilon = \frac{\text{Wahrsch. f. Übergang in } d\Omega d\epsilon/s}{\text{Anzahl d. Streuer} \times \text{Fluss d. einfallenden Teilchen}}$$

Normierungsvolumen: L^3 , Anzahl der Streuer = N , Raumwinkelelement i.d. gestreut wird $d\Omega$, Fluss der einfallenden Teilchen = Betrag der Stromdichte d. einfallenden Teilchen.

Zustände d. einfallenden Teilchens $\psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}} \Rightarrow$ Stromdichte $j(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \nabla\psi^*\psi) = \frac{\hbar\mathbf{k}_1}{mL^3}$ also $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} d\Omega d\epsilon = \frac{1}{N} \frac{mL^3}{\hbar k_1} \Gamma(\mathbf{k}_1 \rightarrow \mathbf{k}_2) \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3k_2$

$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3k_2 =$ Zahl der Endzustände von \mathbf{k}_2 im Intervall d^3k_2

Bem. Systeme im Gleichgewicht: $p(n_1) = \frac{e^{-\beta E_{n_1}}}{Z}$ (von Dichtematrix $\rho = \frac{e^{-\beta H_0}}{Z}$).

Wegen $\delta(\omega) = \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t}$ enthält der Streuquerschnitt den Faktor

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i(E_{n_1} - E_{n_2} + \hbar\omega)t/\hbar} \langle n_1 | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_\alpha} | n_2 \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt e^{i\omega t} \langle n_1 | e^{iH_0 t/\hbar} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_\alpha} e^{-iH_0 t/\hbar} | n_2 \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt e^{i\omega t} \langle n_1 | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_\alpha(t)} | n_2 \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow S_{\text{ink}}^{\text{koh}}(\mathbf{k}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi\hbar} e^{i\omega t} \frac{1}{N} \sum_{\alpha\beta} \langle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_\alpha(t)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_\beta(0)} \rangle \begin{pmatrix} 1 \\ \delta_{\alpha\beta} \end{pmatrix}$$

wobei koh bzw. ink $\hat{=}$ kohärente bzw. inkohärente dynamische Strukturfunktion (enth. elastischen ($\omega = 0$) und inelastischen ($\omega \neq 0$) Anteil. Hier ist $\langle .O. \rangle = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \langle n | O | n \rangle = S_p(\rho O)$.

Mit dem Dichteoperator für das System des Streuzentrums:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha(t))$$

Fourier-Trafo

$$\rho_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3x e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} \rho(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\alpha=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_\alpha(t)}$$

$$\Rightarrow S_{\text{koh}}(\mathbf{k}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi\hbar} e^{i\omega t} \frac{V}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rangle$$

wobei $\rho_{\mathbf{k}}(t) \hat{=}$ Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion, $\hbar\mathbf{k} \hat{=}$ Impulsübertrag, $\omega \hat{=}$ Energieübertrag des Neutrons an das System.

Anwendung: Streuung an Festkörpern zur Bestimmung der Gitterdynamik

Ein-Phonon-Streuung: Resonanzen bei $\pm\omega_{t_1}(\mathbf{k})$, $\pm\omega_{t_2}(\mathbf{k})$, beides transversale Phononen und $\pm\omega_l(\mathbf{k})$ longitudinale Phononen.

Breite der Resonanzen: Lebensdauer der Phononen

Hintergrund: Mehrphononenstreuung

Intensität der Resonanzen: Hängt über Skalarprodukt von \mathbf{k} von Polarisationsvektor der Phononen und dem sog. Debye-Waller-Faktor und Streugeometrie ab.

Streuquerschnitt \longleftrightarrow Korrelationsfunktion des Vielteilchensystems

I.f.: Korrelationsfunktion \longleftrightarrow Response-Funktion

Mit $\epsilon = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m}$ folgt $d\epsilon = \frac{\hbar^2 k_2}{m} dk_2$ oder $d^3 k_2 = \frac{m}{\hbar} k_2 d\epsilon d\Omega$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_2^2 L^6}{k_1 N} \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ m_{s_1} m_{s_2}}} p(n_1) p(m_{s_1}) |\langle \mathbf{k}_1 m_{s_1} n_1 | W | \mathbf{k}_2 m_{s_2} n_2 \rangle|^2 \delta(E_{n_1} - E_{n_2} + \hbar\omega)$$

Spezialfall: Neutronenstreuung (ungeladene Teilchen)

↪ Streuung nur an den Kernen

Reichweite Kernkräfte: $R \approx 10^{-12} \text{ cm} \Rightarrow K_1 R \approx 10^{-4} \ll 1 \Rightarrow$ nur s -Wellen-Streuung

⇒ WW kann durch effektives Pseudopotential dargestellt werden.

$$W(x) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha \delta(x_\alpha - x)$$

mit $a_\alpha \hat{=}$ Streulänge der Kerne (Bornsche Näherung)

↪ unabhängig vom Spin m_{s_1} !

$$\Rightarrow \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon} d\Omega d\epsilon = \frac{k_2}{k_1} \frac{1}{N} \sum_{n_1 n_2} p(n_1) \left| \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha \langle n_2 | e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_\alpha} | n_1 \rangle \right|^2 \delta(E_{n_1} - E_{n_2} + \hbar\omega)$$

Beachte

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1 | W | \mathbf{k}_2 \rangle &= \frac{2\pi\hbar^2}{mL^3} \int d^3 x e^{-i\mathbf{k}_1 \mathbf{x}} \sum_{\alpha} a_\alpha \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha) e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{x}} \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{mL^3} \sum_{\alpha} a_\alpha e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{x}_\alpha} \end{aligned}$$

Es ist

$$\left| \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha \langle n_2 | e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_\alpha} | n_1 \rangle \right|^2 = \sum_{\alpha, \beta} a_\alpha a_\beta \langle n_1 | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}_\alpha} | n_2 \rangle \langle n_2 | e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_\beta} | n_1 \rangle \delta(E_{n_1} - E_{n_2} + \hbar\omega)$$

Mittlung über Isotope mit verschiedener Streulänge.

Annahme: Position der Isotope statistisch unabhängig verteilt

⇒

$$\begin{aligned} \text{mit } \bar{a} &:= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha; \quad \overline{a^2} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha^2 \\ \overline{a_\alpha a_\beta} &= \begin{cases} \overline{a^2} & \text{für } \alpha \neq \beta \\ \bar{a}^2 & \text{für } \alpha = \beta \end{cases} \end{aligned}$$

⇒ Zerlegung des Streuquerschnitts in **kohärenten** und **inkohärenten** Teil.

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} &= A_{\text{koh}} S_{\text{koh}}(\mathbf{k}, \omega) + A_{\text{ink}} S_{\text{ink}}(\mathbf{k}, \omega) \\ A_{\text{koh}} &= \bar{a}^2 \frac{k_2}{k_1}; \quad A_{\text{ink}} = (\bar{a}^2 - \bar{a}^2) \frac{k_2}{k_1} \\ S_{\text{koh}} &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha\beta} \sum_{n_1 n_2} p(n_1) \overbrace{\langle n_1 | e^{-i\mathbf{kx}\alpha} | n_2 \rangle \langle n_2 | e^{i\mathbf{kx}\beta} | n_1 \rangle}^{\text{Amplitude superponieren, Interferenz}} \delta(E_{n_1} - E_{n_2} + \hbar\omega) \\ S_{\text{ink}} &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{n_1 n_2} p(n_1) \underbrace{|\langle n_1 | e^{-i\mathbf{kx}\alpha} | n_2 \rangle|^2}_{\text{Intensitäten superponieren, keine Interferenz}} \delta(E_{n_1} - E_{n_2} + \hbar\omega) \end{aligned}$$

S_{koh} beschreibt Korrelationen verschiedener Atome

S_{ink} beschreibt Auto-Korrelationen

7.2 Korrelations- und Responsefunktionen

H_0 Hamiltonoperator eines Vielteilchensystems, zeitunabhängig.

Schrödingergleichung: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H_0 |\psi, t\rangle$

Formale Lösung:

$$|\psi, t\rangle = \underbrace{e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}}_{=: U(t, \omega)} |\psi, t_0\rangle$$

Heisenberg-Bild:

$$\begin{aligned} \text{Zustand } |\psi_H\rangle &= |\psi, t_0\rangle && \text{zeitunabhängig,} \\ \text{Operator } A(t) &= \psi_0^\dagger(t, t_0) A U_0(t, t_0) && \text{zeitabhängig} \\ &\left(\frac{d}{dt} A(t) = \frac{1}{\hbar} [H_0, A(t)] \right) \end{aligned}$$

Dichtematrix:

$$\begin{aligned} \rho &= Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}_0} \quad ; \quad Z = Sp e^{-\beta H_0} \\ \rho_{gk} &= Z_{gk}^{-1} e^{-\beta(H_0 - \mu N)} \quad Z_{gk} = Sp e^{-\beta(H_0 - \mu N)} \\ \text{Mittelwert : } \langle O \rangle &= Sp(\rho O) \end{aligned}$$

Korrelationsfunktion:

$$\begin{aligned} C_{AB}(t, t') : &= \langle A(t) B(t') \rangle \\ &= Sp(\rho e^{iH_0 t/\hbar} A e^{-iH_0 t/\hbar} e^{iH_0 t'/\hbar} B e^{-iH_0 t'/\hbar}) \\ &= Sp(\rho e^{iH_0(t-t')/\hbar} A e^{-iH_0(t-t')/\hbar} B) \\ &= C_{AB}(t - t', 0) \Rightarrow \quad \text{zeitl. Translationsinvarianz.} \end{aligned}$$

Def.:

$$\left. \begin{aligned} G_{AB}^>(t) &:= \langle A(t) B(0) \rangle \\ G_{AB}^<(t) &:= \langle B(0) A(t) \rangle \end{aligned} \right\} \rightsquigarrow \text{Fourier-Trafo: } G_{AB}^>(\omega) = \int dt e^{i\omega t} G_{AB}^>(t)$$

$$\begin{aligned} \rightsquigarrow G_{AB}^>(\omega) &= \int dt e^{i\omega t} Sp(\rho e^{iH_0 t/\hbar} A e^{-iH_0 t/\hbar} B) \\ &= \int dt e^{i\omega t} \sum_{n,m} \langle n | \frac{e^{-\beta H_0}}{Z} e^{iH_0 t/\hbar} A | m \rangle \langle m | e^{-iH_0 t/\hbar} B | n \rangle \\ &= \int dt e^{i\omega t} \frac{1}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} e^{iE_n t/\hbar} \langle n | A | m \rangle e^{-iE_m t/\hbar} \langle m | B | n \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle \int dt e^{it(\frac{E_n - E_m}{\hbar} + \omega)} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow G_{AB}^>(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle 2\pi\delta\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} + \omega\right) \quad (7.1)$$

$$\text{und } G_{AB}^<(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle 2\pi\delta\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} + \omega\right) \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow G_{AB}^>(\omega) &= G_{BA}^<(\omega) \\ G_{AB}^<(\omega) &= G_{AB}^>(\omega) e^{-\beta\hbar\omega} \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\rightarrow \stackrel{m \leftrightarrow n}{=} \frac{1}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_m} \langle m | B | n \rangle \langle n | A | m \rangle 2\pi\delta\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} + \omega\right) \quad (7.4)$$

$$\Rightarrow E_m = E_n + \hbar\omega \quad (7.5)$$

z.B.

$$\begin{aligned} A = \rho_{\mathbf{k}}, \quad B = \rho_{-\mathbf{k}}, \quad \rho(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\alpha=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(t)) \quad \text{Dichteoperator} \\ \rho_{\mathbf{k}}(r) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\alpha=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\alpha(t)} \end{aligned}$$

Fourier-Trafo der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion: $\langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(t) \rangle$

Streutheorie \Rightarrow Kohärenter Streuquerschnitt

$$S_{\text{koh}}(\mathbf{k}, \omega) = \int \frac{dt}{2\pi\hbar} e^{i\omega t} \frac{V}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(t) \rangle$$

Wegen (7.3) also

$$\begin{aligned} S_{\text{koh}}(\mathbf{k}, -\omega) &= e^{-\beta\hbar\omega} S_{\text{koh}}(-\mathbf{k}, \omega) \\ &= S_{\text{koh}}(\mathbf{k}, \omega) \quad \text{für spiegelinvariante Systeme} \end{aligned}$$

\Rightarrow Anti-Stokes-Linien (Energieabgabe des Streuobjektes) um $e^{-\beta\hbar\omega}$ schwächer als Stokes-Linien (Energieaufnahme).

Für $T \rightarrow 0$ $S_{\text{koh}}(\mathbf{k}, \omega < 0) \rightarrow 0$
(System im GZ, kann keine Energie an das Streuteilchen abgeben).

7.3 Dynamische Suszeptibilität

Betrachte Vielteilchensystem, auf das eine äußere Kraft $F(t)$ einwirkt, die an den Operator B koppelt:

$$H = H_0 + H'(t) \quad ; \quad H'(t) = - \underbrace{F(t)}_{c\text{-Zahl}} \cdot \bar{B} \quad (7.6)$$

Für $t \leq t_0$: $F(t) = 0$, System im Gleichgewicht.

Frage: Was ist die Antwort des Systems auf die Störung (7.6)?

Mittelwert von A zur Zeit t :

$$\begin{aligned} \underbrace{\overline{A(t)}}_{=\langle A(t) \rangle} &= Sp(\rho_S(t)A) = Sp(U(t, t_0) \rho_S(t_0) U^+(t, t_0) A) \\ &= Sp(\rho_S(t_0) U^+(t, t_0) A U(t, t_0)) \\ &= Sp\left(\frac{e^{-\beta H_0}}{Z} U^+(t, t_0) A U(t, t_0)\right) = \langle U^+(t, t_0) A U(t, t_0) \rangle = e^{-iH(t-t_0)/\hbar} \end{aligned}$$

Da bei t_0 Gleichgewicht, ist $\rho_S(t_0) = e^{-\beta H_0} / Z$.

$U(t, t_0)$ lässt sich störungstheoretisch in WW-Darstellung berechnen.

Es ist $i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H U(t, t_0)$.

Ansatz:

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} U'(t, t_0) \\ \Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} U'(t, t_0) &= e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} \underbrace{(-H_0 + H)}_{=H'(t)} U' \\ \text{Also } i\hbar \frac{d}{dt} U'(t, t_0) &= H'_I(t) U'(t, t_0) \\ H'_I(t) &= e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} H' e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} \end{aligned}$$

“Wechseldarstellung von H' ”.

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow U'(t, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_I'(t') U'(t', t_0) \\
 &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_I'(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' + \int_{t_0}^{t'} dt'' H_I'(t') H_I'(t'') + \dots \quad (7.7) \\
 &= \mathcal{T} e \left\{ \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_I'(t') \right\}
 \end{aligned}$$

mit $\mathcal{T} \hat{=}$ Zeitordnungsoperator (letzte Zeile wird im folgenden nicht gebraucht, daher keine detaillierte Herleitung des zeitgeordneten Produkts).

Für die **lineare** Antwort brauchen wir nur die ersten beiden Terme in (7.7).

$$\begin{aligned}
 \rightsquigarrow \langle A(t) \rangle &= \langle U'^{\dagger}(t, t_0) e^{+iH_0(t-t_0)/\hbar} A e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} U'(t, t_0) \rangle_0 \\
 &= \left\langle \left(1 - \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_I'(t') \right) e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} A e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} \left(1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_I'(t') \right) \right\rangle_0 \\
 &= \underbrace{\langle e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} A e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} \rangle_0}_{=S_P\left(\frac{e^{-\beta H_0}}{Z} e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} A e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}\right)=S_P\left(\frac{e^{-\beta H_0}}{Z} A\right)=\langle A \rangle_0} \\
 &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle [e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} A e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}, \underbrace{H_I'(t')}_{=e^{iH_0(t-t')/\hbar} H' e^{-iH_0(t-t')/\hbar} = -B(t') \cdot F(t')}] \rangle_0
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle A(t) \rangle = \langle A \rangle_0 - \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle [A(t), B(t')] \rangle_0 F(t')$$

Anfangszeitpunkt $t_0 \rightarrow -\infty$ (u.U. $F(t')$ erst später einschalten) \Rightarrow

$$\begin{aligned}
 \Delta \langle A(t) \rangle &:= \langle A(t) \rangle - \langle A \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{AB}(t-t') F(t') \\
 \text{mit } \chi_{AB}(t-t') &:= \frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle_0
 \end{aligned}$$

χ_{AB} Suszeptibilität oder lineare Response-Funktion, $\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$

$\Theta(x)$ sorgt für Kausalität.

Fourier-Trafo der dynamischen Suszeptibilität

$$\chi_{AB}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{izt} \chi_{AB}(t) \quad z \text{ Komplex}$$

Betrachte langsam eingeschaltete Störung ($\epsilon \rightarrow 0, \epsilon > 0$)

$$\begin{aligned} H' &= -(BF_{\omega} e^{-i\omega t'} + B^+ F_{\omega}^* e^{i\omega t'} e^{\epsilon t'}) \\ \Rightarrow \Delta \langle A(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' \left(\chi_{AB}(t-t') F_{\omega} e^{-i\omega t'} + \chi_{AB^+}(t-t') F_{\omega}^* e^{i\omega t'} \right) \underbrace{e^{\epsilon t'}}_{\xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 1} \\ &= \chi_{AB}(\omega) F_{\omega} e^{-i\omega t} + \chi_{AB^+}(-\omega) F_{\omega}^* e^{-i\omega t} \end{aligned}$$

$F_{\omega} \hat{=}$ Wirkung der periodischen Störung auf $\Delta \langle A(t) \rangle$ proportional zur Kraft.

Resonanzen in der Suszeptibilität: Starke Reaktion auf die Kraft bei der entsprechenden Frequenz.

7.4 Dispersionsrelation

Kausalität $\Rightarrow \chi_{AB}(t) = 0$ für $t < 0$

$\Rightarrow \chi_{AB}(z)$ ist analytisch in der oberen Halbebene (wg. $e^{-Imz \cdot t}$ in Fourier-Trafo)

$\Rightarrow \chi_{AB}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_C dz' \frac{\chi_{AB}(z')}{z'-z}$ (Cauchy)

Figur fehlt!! \leftarrow Integrationsweg in der oberen komplexen Halbebene trägt nichts bei, wenn $\chi_{AB}(z')$ hinreichend schnell abfällt.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \chi_{AB}(z) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\chi_{AB}(x')}{x'-z} \\ \rightarrow \\ \text{für reelles } x \quad \chi_{AB}(x) &= \lim_{x \rightarrow 0} \chi_{AB}(x+i\epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{dx'}{2\pi i} \frac{\chi_{AB}(x')}{x'-x-i\epsilon} \\ \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx'}{2\pi i} \frac{f(x')}{x'-x-i\epsilon} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{x-\epsilon} \frac{dx'}{2\pi i} + \int_{x+\epsilon}^{+\infty} \frac{dx'}{2\pi i} \right) \frac{f(x')}{x'-x} + \frac{1}{2} \underbrace{\oint \frac{dz}{2\pi i} \frac{f(z)}{z-x}}_{=f(x)} \\ &= P \int \frac{dx'}{2\pi i} \frac{f(x')}{x'-x} + \frac{1}{2} dx' f(x') \delta(x-x') \end{aligned}$$

d.h. formal:

$$\frac{1}{x' - x - i\epsilon} = P \left(\frac{1}{x' - x} \right) + \pi i \delta(x' - x)$$

d.h.

$$\begin{aligned} \chi_{AB}(x) &= P \int \frac{dx'}{2\pi i} \frac{\chi_{AB}(x')}{x' - x} + \frac{1}{2} \chi_{AB}(x) \\ \Rightarrow \chi_{AB}(x) &= \frac{1}{\pi i} P \int dx' \frac{\chi_{AB}(x')}{x' - x} \end{aligned}$$

d.h.

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \chi_{AB}(x) &= \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{\pi i} P \int dx' \frac{i \operatorname{Im} \chi_{AB}(x') + \operatorname{Re} \chi_{AB}(x')}{x' - x} \right\} \\ &= \frac{1}{\pi} P \int dx' \frac{i \operatorname{Im} \chi_{AB}(x')}{x' - x} \end{aligned}$$

siehe Übung \Rightarrow

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \chi_{AB}(w) &= \frac{1}{\pi} P \int dw' \frac{\operatorname{Im} \chi_{AB}(w')}{w' - w} \\ \operatorname{Im} \chi_{AB}(w) &= -\frac{1}{\pi} P \int dw' \frac{\operatorname{Re} \chi_{AB}(w')}{w' - w} \end{aligned}$$

mit dem Cauchyschen Hauptwert

$$P \int dx' \frac{f(x')}{x' - x} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{x-\epsilon} dx' + \int_{x+\epsilon}^{\infty} dx' \right) \frac{f(x')}{x' - x}$$

7.5 Spektraldarstellung

Def.: Dissipative Antwort $\chi''_{AB}(t) = \frac{1}{2\hbar} \langle [A(t), B(0)] \rangle$,

Fourier-Trafo: $\chi''_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \chi''_{AB}(t)$.

Wegen $\Theta(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \frac{i}{\omega + i\epsilon}$ folgt

$$\chi_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \Theta(t) 2i \chi''_{AB}(t) \quad (7.8)$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi''_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} \quad (7.9)$$

$$= \frac{1}{\pi} \underbrace{P \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\chi''_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega}}_{=: \chi'_{AB}(\omega)} + i\chi''_{AB}(\omega) \quad (7.10)$$

d.h. $\chi_{AB}(\omega) = \chi'_{AB}(\omega) + i\chi''_{AB}(\omega)$

Zerlegung nach Real- und Imaginärteil, wenn $\chi''_{AB}(\omega)$ reell.

7.6 Fluktuations-Dissipationstheorem

$$\begin{aligned} \text{Wg. } \chi''_{AB}(t) &= \frac{1}{2\hbar} \{ \langle A(t)B(0) \rangle - \langle B(0)A(t) \rangle \} \\ \text{folgt } \chi''_{AB}(\omega) &= \frac{1}{2\hbar} \{ G_{AB}^>(\omega) - \underbrace{G_{AB}^<(\omega)}_{=G_{AB}^>(\omega) e^{-\beta\hbar\omega}} \} \end{aligned}$$

also

$$\chi''_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} G_{AB}^>(\omega) (1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

das sog. FDT (Fluktuations-Dissipations-Theorem)

bzw. mit (7.9)

$$\chi_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{G_{AB}^>(\omega') (1 - e^{-\beta\hbar\omega'})}{\omega' - \omega - i\epsilon} \quad (7.11)$$

Klassischer Grenzfall: $\beta\hbar\omega \ll 1$ (\leftarrow Frequenz- und Temperaturbereich)

$$\Rightarrow \chi''_{AB}(\omega) = \frac{\beta\omega}{2} G_{AB}^>(\omega)$$

d.h.

$$\chi_{AB}(\omega = 0) = \beta \int \frac{d\omega'}{2\pi} G_{AB}^>(\omega') = \beta G_{AB}^>(t = 0)$$

wobei $\chi_{AB}(\omega = 0) \hat{=}$ statische Suszeptibilität und $G_{AB}^>(t = 0) \hat{=}$ Gleichzeitige Korrelationsfunktion von A und B .

Der Name FDT liegt nahe, da $G_{AB}(\omega)$ ein Maß für Korrelationen von Fluktuationen von A und B ist und χ_{AB}'' die Dissipation ($\star\star\star$) beschreibt.

Ad ($\star\star\star$): Betrachte eine Störung der Form $H' = \Theta(t)(A^+ F e^{-i\omega t} + A F^* e^{i\omega t})$, wobei F eine c -Zahl. Goldene Regel für die Übergangsrate pro Zeiteinheit vom Zustand n in den Zustand m :

$$\Gamma_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \{ \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) |\langle m | A^+ F | n \rangle|^2 + \delta(E_m - E_n + \hbar\omega) |\langle m | A F^* | n \rangle|^2 \}$$

\Rightarrow Leistung der äußeren Kraft (= pro Zeiteinheit absorbierte Energie)

$$\begin{aligned} W &= \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \Gamma_{n \rightarrow m}(E_m - E_n) \\ &= \frac{2\pi}{Z} \left\{ \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n | A | m \rangle \langle m | A^+ | n \rangle |F|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \cdot \overbrace{\frac{E_m - E_n}{\hbar}}^{=\omega} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n | A^+ | m \rangle \langle m | A | n \rangle |F|^2 \delta(E_m - E_n + \hbar\omega) \cdot \underbrace{\frac{E_m - E_n}{\hbar}}_{=-\omega} \right\} \\ &= \omega \{ G_{AA^+}^>(\omega) - G_{A^+A}^<(\omega) \} |F|^2 = \omega \chi_{AA^+}'' + (\omega) \cdot |F|^2 \end{aligned}$$

Bsp. Harmonischer Kristall

Annahme: Bravais-Gitter mit einem Atom pro EZ (Elementarzelle), ??
Gleichgewichtslage der Gitterpunkte:

$$\mathbf{a}_n = \begin{pmatrix} n_x \cdot a_x \\ n_y \cdot a_y \\ n_z \cdot a_z \end{pmatrix}$$

mit $n_{x,y,z} = 1, \dots, N_{x,y,z}$ und $N_x \cdot N_y \cdot N_z$.

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$$

Indizierung der Atome bzw. Gitterplätze

Auslenkung des Atoms \mathbf{n} aus Gleichgewichtslage:

$$\mu_{\mathbf{n}} = \mathbf{x}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}$$

Hamiltonian in elastischer Approximation: (Entwicklung der pot. Energie um Gleichgewichtslage)

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\hat{p}_{\mathbf{n}}^2}{2\mu} + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \hat{\mu}_{\mathbf{n}} \mathbf{D}_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \hat{\mu}_{\mathbf{n}'} \quad \text{mit} \quad \hat{p}_{\mathbf{n}} = \nabla_{\mu_{\mathbf{n}}}$$

Diagonalisiere die quadratische Form der elastischen Energie durch Einführung von **Normalkoordinate** Q .

$$\hat{\mu}_{\mathbf{n}} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_{\mathbf{n}}} \epsilon(\mathbf{k}, \lambda) \hat{Q}_{\mathbf{k}, \lambda} \quad (7.12)$$

wobei \mathbf{k} die Wellenzahl und $\epsilon(\mathbf{k}, \lambda)$ der Polarisationsvektor mit $\lambda = 1, 2, 3$ ist und $k_i = n_i \frac{2\pi}{N_i a_i}$ mit periodischen Randbedingungen.

↔

$$\hat{H} = - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\lambda^2}{2} \Delta_Q + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_{\mathbf{k}, \lambda}^2 Q_{\mathbf{k}, \lambda}^2$$

Def.: Erzeuger und Vernichter wie beim harmonischen Oszillator

$$\hat{Q}_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\lambda}{2\omega_{\mathbf{k}, \lambda}}} (a_{\mathbf{k}, \lambda} + a_{\mathbf{k}, \lambda}^+) \quad (7.13)$$

↔

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \lambda \omega_{\mathbf{k}, \lambda} a_{\mathbf{k}, \lambda}^+ a_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2}$$

Dynamische Suszeptibilität der Auslenkungen

$$\chi^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [u_{\mathbf{n}}^i(t), u_{\mathbf{n}'}^j(0)] \rangle \quad (7.14)$$

$$\text{bzw.} \quad \chi^{mij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) = \frac{1}{2\hbar} \langle [u_{\mathbf{n}}^i(t), u_{\mathbf{n}'}^j(0)] \rangle \quad (7.15)$$

d.h. $\chi^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) = 2i \chi^{mij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t)$. N.b.: $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$ statt \mathbf{n}, \mathbf{n}' wegen räumlicher Translationsinvarianz.

7.7 Phasenkorrelationsfunktion

Def.: $D^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) = \langle u_{\mathbf{n}}^i(t) u_{\mathbf{k}}^j(0) \rangle$

Einsetzen von (7.13) in (7.12), und dies (\hat{u} ausgedrückt in a, a^+) in (7.15):

$$\begin{aligned} \chi^{'ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) &= \frac{1}{2\hbar} \frac{1}{NM} \sum_{\substack{\mathbf{k}-\lambda \\ \mathbf{k}'-\lambda'}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{n}}+i\mathbf{k}'\mathbf{a}_{\mathbf{n}'}} \epsilon^i(\mathbf{k}, \lambda) \epsilon^j(\mathbf{k}', \lambda') \\ &\quad \times \frac{\lambda}{\sqrt{4\omega_{\mathbf{k},\lambda}\omega_{\mathbf{k}',\lambda'}}} \langle a_{\mathbf{k},\lambda}(t) + \mathbf{a}_{\mathbf{k},\lambda}^+(t), (a_{\mathbf{k}',\lambda'}(0)) \rangle \end{aligned}$$

mit $a_{\mathbf{k},\lambda}(t) = e^{-i\omega_{\mathbf{k},\lambda}t} a_{\mathbf{k},\lambda}$

[n.b. für $H = \hbar\omega a^+ a$ ist $a(t) = e^{+i\omega t a^+ a} e^{-i\omega t a^+ a}$, also

$$\langle n|a(t)|m \rangle = e^{+i\omega(n-m)t} \underbrace{\langle n|a|m \rangle}_{\approx \delta_{n,m-1}} = e^{-i\omega t} \langle n|a|m \rangle]$$

ist

$$\begin{aligned} & [a_{\mathbf{k},\lambda}(t), a_{-\mathbf{k},\lambda}^+(t), a_{\mathbf{k}',\lambda'}(0)] \\ &= [a_{-\mathbf{k},\lambda}^+(t), a_{\mathbf{k}',\lambda'}(0)] + [a_{\mathbf{k},\lambda}(t), a_{\mathbf{k}',\lambda'}(0)] \\ &= -e^{-i\omega_{\mathbf{k},\lambda}t} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\xi,\lambda'} + e^{i\omega_{\mathbf{k},\lambda}t} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\xi,\lambda'} \\ \Rightarrow \chi^{'ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) &= \frac{1}{4NM} \sum_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})} \epsilon^i(\mathbf{k}, \lambda) \underbrace{\epsilon^{*j}(\mathbf{k}, \lambda)}_{= \epsilon^j(-\mathbf{k}, \lambda)} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k},\lambda}} (e^{-i\omega_{\mathbf{k},\lambda}t} - e^{i\omega_{\mathbf{k},\lambda}t}) \end{aligned}$$

im Bravais-Gitter sind Polarisationsvektoren reell

$$\rightsquigarrow \chi^{'ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) = \frac{-i}{2NM} \sum_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})} \frac{\epsilon^i(\mathbf{k}, \lambda) \epsilon^j(\mathbf{k}, \lambda)}{\omega_{\mathbf{k},\lambda}} \sin(\omega_{\mathbf{k},\lambda}t)$$

Es ist $\chi^{'ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) = 2i \Theta(t) \chi''^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) = 2i \Theta(t) \chi^{''ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t)$,

$$\rightsquigarrow \chi^{'ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) = \frac{1}{NM} \sum_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})} \frac{\epsilon^i(\mathbf{k}, \lambda) \epsilon^j(\mathbf{k}, \lambda)}{\omega_{\mathbf{k},\lambda}} \sin(\omega_{\mathbf{k},\lambda}t) \Theta(t)$$

$$\begin{aligned} \text{bzw. } \chi^{'ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', t) &= \frac{1}{NM} \sum_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})} \frac{\epsilon^i(\mathbf{k}, \lambda) \epsilon^j(\mathbf{k}, \lambda)}{\omega_{\mathbf{k},\lambda}} \underbrace{\int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \sin(\omega_{\mathbf{k},\lambda}t)} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{k},\lambda} + i\epsilon} - \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k},\lambda} + i\epsilon} \right\} \end{aligned}$$

n.b.

$$\frac{1}{i} \int_0^{\infty} dt e^{i\tilde{\omega}t} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{i} \int_0^{\infty} dt e^{i\tilde{\omega}t} e^{-\epsilon t} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} -\frac{1}{i} \frac{1}{i\tilde{\omega} - \epsilon t} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{i\tilde{\omega} + \epsilon t}$$

räumliche Fourier-Trafo:

$$\begin{aligned}
 \chi^{ij}(\mathbf{q}, \omega) &= \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{a}_n} \chi^{ij}(\mathbf{n}, \omega) \\
 &= \frac{1}{2NM} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \underbrace{\sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{a}_n(\mathbf{k}-\mathbf{q})}}_{=N \delta_{\mathbf{k}, \lambda}} \frac{\epsilon^i(\mathbf{k}\lambda) - \epsilon^j(\mathbf{k}\lambda)}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda}} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{k}, \lambda} + i\epsilon} - \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k}, \lambda} + i\epsilon} \right\} \\
 &= \frac{1}{2NM} \sum_{\lambda} \frac{\epsilon^i(\mathbf{q}, \lambda) \epsilon^j(\mathbf{q}, \lambda)}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda}} \left\{ \frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{k}, \lambda} + i\epsilon} - \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k}, \lambda} + i\epsilon} \right\}
 \end{aligned}$$

Für die Zerlegung

$$\chi^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', \omega) = \chi'^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', \omega) + i\omega \chi''^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', \omega)$$

folgt

$$\begin{aligned}
 \chi'^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', \omega) &= \frac{1}{2NM} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'})} \frac{\epsilon^i(\mathbf{k}\lambda) - \epsilon^j(\mathbf{k}\lambda)}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda}} \times \left\{ P\left(\frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{k}, \lambda}}\right) - \left(\frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k}, \lambda}}\right) \right\} \\
 \chi''^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', \omega) &= \frac{1}{2NM} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'})} \frac{\epsilon^i(\mathbf{k}\lambda) - \epsilon^j(\mathbf{k}\lambda)}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda}} \times \pi \{ \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}, \lambda}) - \delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}, \lambda}) \}
 \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned}
 \chi'^{ij}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{2NM} \sum_{\lambda} \frac{\epsilon^i(\mathbf{q}, \lambda) \epsilon^j(\mathbf{q}, \lambda)}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda}} \times \left\{ P\left(\frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{k}, \lambda}}\right) - \left(\frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k}, \lambda}}\right) \right\} \\
 \chi''^{ij}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{1}{2NM} \sum_{\lambda} \frac{\epsilon^i(\mathbf{q}, \lambda) \epsilon^j(\mathbf{q}, \lambda)}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda}} \times \pi \{ \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}, \lambda}) - \delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}, \lambda}) \}
 \end{aligned}$$

Phonon-Korrelationsfunktion kann man entweder direkt berechnen oder mittels FDT aus χ .

$$\begin{aligned}
 D^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', \omega) &= 2\hbar \frac{e^{\beta\lambda\omega}}{e^{\beta\lambda\omega} - 1} \chi''^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', \omega) \\
 &= 2\hbar (1 + n(\omega)) \chi''^{ij}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', \omega) \\
 &= \frac{\pi\hbar}{NM} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'})} \frac{\epsilon^i(\mathbf{q}, \lambda) \epsilon^j(\mathbf{q}, \lambda)}{\omega_{\mathbf{k}, \lambda}} \\
 &\quad \{ (1 + n_{\mathbf{k}, \lambda}) \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}, \lambda}) - n_{\mathbf{k}, \lambda} \delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}, \lambda}) \}
 \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned}
 D^{ij}(\mathbf{q}, \omega) &= 2\hbar(1 + n(\omega)) \chi^{ij}(\mathbf{q}, \omega) \\
 &= \frac{\pi\lambda}{NM} \sum_{\lambda} \frac{\epsilon^i(\mathbf{q}, \lambda)\epsilon^j(\mathbf{q}, \lambda)}{\omega_{\mathbf{q},\lambda}} \{(1 + n_{\mathbf{q},\lambda})\delta(\omega - \omega_{\mathbf{q},\lambda}) - n_{\mathbf{q},\lambda}\delta(\omega + \omega_{\mathbf{q},\lambda})\}
 \end{aligned}$$

Def.: $n_{q,\lambda} = \langle a_{q,\lambda}^+ a_{q,\lambda} \rangle = \frac{1}{e^{\beta\lambda\omega_q} - 1}$ mittlere thermische Besetzungszahl für Phononen q, λ .

Die Phonon-Resonanzen in $D^{ij}(q, \omega)$ sind scharfe, δ -artige Spitzen für ein q an den Stellen $\pm\omega_{q,\lambda}$.

Entwicklung der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion (\leftarrow Neutronenstreuquerschnitt) enthält Phononen-Korrelationsfunktion D^{ij} .

\rightsquigarrow Anregungen des Vielteilchensystems (hier Phononen) äußern sich als Resonanzen im Streuquerschnitt.

WW der Phononen miteinander und mit anderen Anregungen im System (z.B. Elektronen im Metall)

\rightarrow Dämpfung der Phononen

$\hat{=}$ Ersetzung von ϵ durch endliche Dämpfungskonst. $\gamma(q, \lambda)$

\Rightarrow Phononenresonanzen bekommen endl. Breite.

A Literaturempfehlungen

- Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik; U. Krengel
- Stochastik ; Meintrup, Schäffler
- Statistische Physik ; Schwabl
- Theoretische Physik V; Reineker, Schulz, Schulz
- Theoretische Physik VI; Nolting
- Theoretische Physik V; Landau-Lifshitz
- Theorie der Wärme; Brenig
- Statistische Physik und Theorie der Wärme; Reif
- A modern course in Statistical Physics; Reichl