Skript zur Vorlesung
Theoretische Physik III: Statistische Mechanik

C. Toepffer

Überarbeitete Version

GeLaTeXed von Manfred Eberler

22. September 1998

Hinweis:

Ich übernehme für dieses Skript keine Verantwortung, d.h. es können Fehler in Formeln, Texten und Grafiken auftauchen. Es ist ferner keineswegs gewährleistet, daß dieses Skript gepflegt wird. Sollte dieses Skript trotzdem diversen Leuten helfen können, so freut mich das natürlich.
Für berechtigte Kritik, d.h. Hinweise auf Fehler bin ich sehr dankbar.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Grundlagen der Wahrscheinlichkeitstheorie

1.1 Ereignisraum, Wahrscheinlichkeit, Zufallsvariable

Vielteilchensysteme sind im allgemeinen nicht integrabel, d.h. es herrscht ein deterministisches Chaos. Dies äußert sich z.B. in der exponentiellen Empfindlichkeit auf die Anfangsbedingungen, z.B. beim Wurf einer Münze. Das physikalische Interesse liegt in den Mittelwerten und den Schwankungen um die Mittelwerte.

Definition	Beispiel
Der Ereignisraum (sample space) ist die Menge aller sich gegenseitig ausschliessender Ereignisse $S = \{e_1, e_2, e_3 ...\}$	Wurf von zwei Münzen $S = \{ZZ, ZW, WZ, WW\}$
Wahrscheinlichkeit $P(e_m)$, daß das Ereignis e_m bei N gleichartigen Experimenten eintritt $P(e_m) = \lim\limits_{N\to\infty} \frac{N_m}{N}$ N_m=Anzahl der Ereignisse e_m $0 \leq P(e_m) \leq 1 \; \forall \; m$	$P(ZZ) = P(ZW) = P(WZ) = P(WW) = \frac{1}{4}$
Addition von Wahrscheinlichkeiten $P(e_m \text{ oder } e_n) = P(e_m) + P(e_n)$ wobei e_m und e_n einander ausschliessen	Gesucht: P(mind. einmal Zahl) falsch: bei einem Wurf $P(Z) = \frac{1}{2}$, also bei zwei Würfen $P(Z) + P(Z) = 1$ weil falscher Ereignisraum P(mind. eine Zahl) = $P(ZZ) + P(ZW) + P(WZ) = \frac{3}{4}$
Normierung $\sum\limits_S P(e_m) = 1$, weil irgendein Ereignis in diesem Ereignisraum S eintritt	
Multiplikation von Wahrscheinlichkeiten Seien e_n und e_m unabhängig, dann gilt $P(e_n \text{ und } e_m) = P(e_n) * P(e_m)$ Zufallsvariable $X(e_i) = x \epsilon \, \mathbb{R}$	Die Münzen beeinflussen einander nicht, sind also unabhängig $P(ZW)$ =erste Münze Z, zweite W = $P(Z) * P(W) = \frac{1}{2} * \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

1.2 Wahrscheinlichkeitsdichten, Verteilungsfunktionen, Momente, Kumulanten

In diesem Abschnitt erfolgt die Erweiterung auf Ereignisse, die eine kontinuierliche Menge bilden. Eine Zufallsvariable (stochastische Variable) X kann beliebige Werte in einem kontinuierlichen, endlichen oder unendlichen Intervall $S = [x_1, x_2]$ annehmen. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Zufallsvariable X einen Wert aus $[x, x + dx]$ annimmt ist:

$$dP(X) := \lim_{N\to\infty} \frac{dN(x)}{N} \tag{1.1}$$

wenn bei N identischen Messungen der Wert von X dN-mal in $[x, x + dx]$ liegt.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte (oder Wahrscheinlichkeitsfunktion) $w(x)$ für die Zufallsvariable X ist definiert als

$$w(x) := \frac{dP(x)}{dx} \tag{1.2}$$

Existierent mehrere unabhängige Zufallsvariablen, z.B. Ort $\vec{r} = (x, y, z)$ im $\mathbb{R}^3$.
Dann gilt für das Volumenelement $d\tau = d^3r = dxdydz$.

$$w(\vec{r}) = \frac{dP(\vec{r})}{d\tau} \tag{1.3}$$

Für die Wahrscheinlichkeit, daß X Werte zwischen a und b annimmt $P(a \le x \le b)$ gilt das Additionsgesetz unter Beachtung der kontinuierlichen Verteilung:

$$P(a \le x \le b) = \int_a^b dP = \int_a^b w(x)dx \tag{1.4}$$

Beachte dabei, daß $w(x) \ge 0$. Dabei ist eingeschlossen, daß der Fall $w(x) > 1$ eintreten kann.

Die Momente einer Zufallsvariablen X sind definiert als:

$$\overline{X^n} := \int_S x^n w(x)dx \tag{1.5}$$

Für den Mittelwert (Erwartungswert) gilt:

$$\overline{X} = \int xw(x)dx \tag{1.6}$$

Für die quadratische Schwankung (Varianz) gilt:

$$\text{var}X := \overline{X^2} - \overline{X}^2 = \int_S x^2 w(x)dx - \left(\int_S xw(x)dx\right)^2 = \overline{\left(X - \overline{X}\right)^2} \ge 0 \tag{1.7}$$

Die Standardabweichung ist definiert als:

$$\sigma_X := \sqrt{\text{var } X} \tag{1.8}$$

Wenn alle Momente $\overline{X^n}$ bekannt sind, dann kann man $w(x)$ rekonstruiern. Dazu benutzt man die Fouriertransformierte (charakteristische Funktion) von $w(x)$:

$$\varphi(k) = \int_S dx\, e^{ikx} w(x) = \overline{e^{ikx}} \overset{Taylor}{=} \int_S dx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} x^n w(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \overline{X^n} \tag{1.9}$$

Die Fourierrücktransformation

$$w(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk \; e^{-ikx} \varphi(k) \tag{1.10}$$

liefert die Verteilungsfunktion.

$$\overline{X^n} = (-i)^n \left(\frac{d^n \varphi(k)}{dk^n} \right)_{k=0} \tag{1.11}$$

Man kann 1.11 benutzen, um die $\overline{X^n}$ auszurechnen, falls w(x) bekannt ist.

Hinweis: Bei allen Reihen wird die Konvergenz vorausgesetzt. Dazu müssen die $\overline{X^n}$ hinreichend schnell verschwinden.

<u>Kumulantenentwicklung:</u>

$$\varphi(k) = \exp\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(X) \right) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(X) + \frac{1}{2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(X) \right)^2 + \cdots \tag{1.12}$$

Dabei heißen die $C_n(x)$ die Kumulanten von X. Durch Koeffizientenvergleich mit 1.9 erhält man:

$$\begin{array}{rl}
\text{lineares Glied} & \overline{X} = C_1(X) \\
\text{quadratisches Glied} & -\frac{k^2}{2}\overline{X^2} = -\frac{k^2}{2} C_2(X) + \frac{1}{2}(ikC_1(X))^2 \\
& \Rightarrow C_2(X) = \overline{X^2} - \overline{X}^2 = \text{var}\, X \\
\text{kubisches Glied} & C_3(X) = \overline{X^3} - 3\overline{X}\,\overline{X^2} + 2\overline{X}^3
\end{array}$$

Die Kumulantenentwicklung hat die Tendez zur besseren Konvergenz. Man braucht im allgemeinen nur wenige Kumulanten, um eine Verteilung gut zu beschreiben.

1.3 Binomial-, Gauß-,und Poissonverteilung, zentraler Grenzwertsatz

Das Ziel dieses Teiles ist das Ausrechnen von Wahrscheinlichkeitsverteilungen.
Als Modell wird dazu das Münzenwerfen verwendet: 1 Münzwurf hat die Ergebnisse Z mit der Wahrscheinlichkeit p, und W mit der Wahrscheinlichkeit q (d.h. q=1-p)
Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, bei N Würfen n-mal Zahl zu erhalten ?
Der Ereignisraum besteht aus 2^N geordneten Ergebnissen, den sogenannten <u>*Mikrozuständen*</u>.

$$\begin{array}{ll}
N & \\
1 & \underbrace{Z}_{1} \; \underbrace{W}_{1} \\
2 & \underbrace{ZZ}_{1} \; \underbrace{ZW \; WZ}_{2} \; \underbrace{WW}_{1} \\
3 & \underbrace{ZZZ}_{1} \; \underbrace{ZZW \; ZWZ \; WZZ}_{3} \; \underbrace{ZWW \; WZW \; WWZ}_{3} \; \underbrace{WWW}_{1}
\end{array}$$

Dies ist in aller Regel aber uninteressant. (Die Zahlen unter den Kombinationen geben an, wie oft Zahl i-mal vorkommt, i=1, 2, 3).
Die gesuchte Wahrscheinlichkeit $P_N(n)$, bei N Würfen genau n-mal Z zu erhalten, ist proportional zur Anzahl der Mikrozustände zu dem Makrozustand n-mal Zahl bei N Würfen.
An dieser Stelle muß man also den Binomischen Lehrsatz bemühen:

Tabelle für $P_N(n)$:(analog zu obiger Tabelle)

N				
1	p	$(1-p)$		
2	p^2	$2p(1-p)$	$(1-p)^2$	
3	p^3	$3p^2(1-p)$	$3p(1-p)^2$	$(1-p)^3$

Die allgemeine Formel lautet also:

$$P_N(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} = \frac{\overbrace{N!}^{\substack{\text{Zahl aller}\\ \text{Permutaionen}}}}{\underbrace{n!}_{\substack{\text{Zahl aller Permutationen}\\ \text{der Ereignisse Z untereinander}}} \underbrace{(N-n)!}_{\substack{\text{Zahl der Permutationen}\\ \text{der Ereignisse W untereinander}}}} p^n (1-p)^{N-n} \tag{1.13}$$

Die Binomailverteilung ist bereits auf 1 normiert:

$$1 \stackrel{!}{=} \sum_{n=0}^{N} P_N(n) = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \stackrel{\substack{\text{Binomischer}\\ \text{Lehrsatz}}}{=} (p+1-p)^N = 1^N = 1 \tag{1.14}$$

Berechnungen für den Mittelwert (Erwartungswert) für die Häufigkeit des Ergebnisses Z:
1. Moment von n:

$$\overline{n} = \sum_{n=0}^{N} n P_N(n) = \sum_{n=0}^{N} n \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} \frac{\partial p^n}{\partial p} q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \underbrace{\sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n}}_{binomischer Lehrsatz} =$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} = pN = \overline{n} \tag{1.15}$$

2. Moment von n:

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{N} n^2 P_N(n) = \sum_{n=0}^{N} n^2 \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} \left(p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} + p \frac{\partial}{\partial p} \right) p^n q^{N-n} =$$

$$= \left(p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} + p \frac{\partial}{\partial p} \right) \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \stackrel{\substack{\text{Binomischer}\\ \text{Lehrsatz}}}{=} \left(p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} + p \frac{\partial}{\partial p} \right) (p+q)^N =$$

$$= N(N-1)p^2 \underbrace{(p+q)^{N-2}}_{1} + Np \underbrace{(p+q)^{N-1}}_{1} = N(N-1)p^2 + Np = \overline{n^2} \tag{1.16}$$

$$\text{var } n = \overline{n^2} - \overline{n}^2 = N(N-1)p^2 + Np - N^2p^2 = N(p-p^2) = Np(1-p) = Npq \tag{1.17}$$

$$\text{Standardabweichung} \qquad \sigma = \sqrt{\text{var } n} = \sqrt{Npq} \tag{1.18}$$

$$\text{relativer Fehler} \qquad \frac{\sigma}{\overline{n}} = \sqrt{\frac{q}{Np}} = \mathcal{O}(N^{-\frac{1}{2}}) \tag{1.19}$$

Der relative Fehler gibt die Abweichung vom erwarteten Verhältnis $\frac{n}{N} = p$ für das Ergebnis Z an.
Beispiel: Von N=1000 Befragten geben n=48 an, sie wollen die Partei XYZ wählen, der Rest will die Partei XYZ nicht wählen.$\overset{?}{\Rightarrow}$ Wahrscheinlichkeit der Wahl XYZ sei $p = \frac{n}{N} = \frac{48}{1000} = 0.048 = 4.8\%$ Der absolute Fehler, d.h. die Standardabweichung σ beträgt dabei $\sigma = \sqrt{1000 \cdot 0.048 \cdot 0.952} \approx 7$
Das ganze etwas seriöser ausgedrückt lautet dann also: p=(4.8±.7)%

Achtung ! $\overline{n}$ und σ reichen im allgemeinen nicht aus, um die Wahrscheinlichkeitsverteilung voll zu charakterisieren !!!
Bei $p \ll \frac{1}{2}$ oder $(1-p) \ll \frac{1}{2}$, d.h. bei sehr unwahrscheinlichen oder sehr wahrscheinlichen Ergebnissen wird die Binomialverteilung sehr unsymmetrisch.

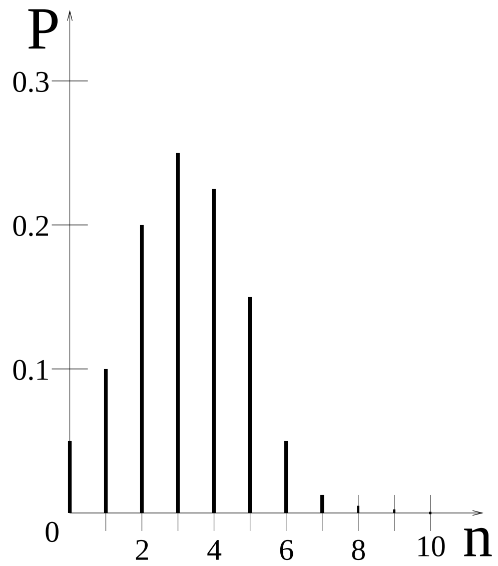


Abbildung 1.1: Der Erwartungswert $\overline{n} = Np = \frac{10}{3}$ ist nahe dem Maximum bei $n_{max} = 3$

Abb. 1.1 zeigt einen Graphen von $P_N(n)$ für $p = \frac{1}{3}$.
Da die $\binom{N}{n}$ in der Regel kompliziert auszurechnen sind, führt man Vereinfachungen ein:

1.3.1 Gaussche- oder Normalverteilung

Voraussetzung: $N \to \infty$, p und 1-p nicht sehr klein, so daß mit $N \to \infty$ auch $Np \to \infty$ und $N(1-p) \to \infty$ gilt.

$$\boxed{\text{Stirling-Formel} \qquad n! = \Gamma(n+1) \overset{n\to\infty}{\sim} \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n} \tag{1.20}$$

Dies setzt man in die Binomialverteilung ein:

$$P_N(n) = \frac{N! p^n (1-p)^{N-n}}{n!(N-n)!} \overset{\substack{N\gg 1 \\ n\gg 1 \\ N-n\gg 1}}{\sim} \frac{\sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N p^n (1-p)^{N-n}}{\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi(N-n)}\left(\frac{N-n}{e}\right)^{N-n}} =$$

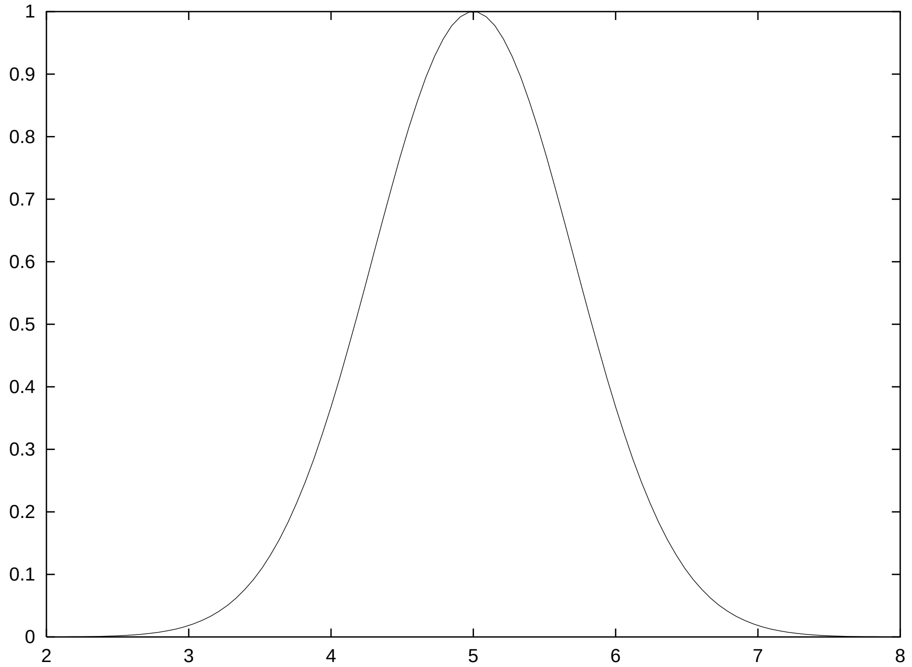


Abbildung 1.2: Eine typische Gaußverteilung

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{n}{N}\right)^{-n-\frac{1}{2}} \left(\frac{N-n}{N}\right)^{n-N-\frac{1}{2}} p^n (1-p)^{N-n} \tag{1.21}$$

Bild 1.2 zeigt eine typische Gaußkurve:
Wenn $N \to \infty$ geht, dann bildet sich ein zunehmend scharfes Maximum bei $\overline{n} = Np$ aus. Man darf die Summanden $\frac{1}{2}$ im Exponenten vernachlässigen und benutzt die Formel $a^b = e^{b \ln a}$.

$$P_N(n) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-n \ln \frac{n}{N} + (n-N) \ln \frac{N-n}{N} + n \ln p + (N-n) \ln(1-p)\right) \tag{1.22}$$

Der wahrscheinlichste Wert n_{max} wird angenommen für

$$P_N(n)|_{n_{max}} = \max \qquad : \qquad \frac{dP_N(n)}{dn} \stackrel{!}{=} 0$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{dP_N}{dn} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \underbrace{\exp(\cdots)}_{>0} \underbrace{\left(-\ln \frac{n}{N} - \frac{nN}{n} + \ln \frac{N-n}{N} + \frac{(n-N)N}{-(N-n)} + \ln p - \ln(1-p)\right)}_{=0 \text{ bei } n=n_{max}} \tag{1.23}$$

$$\ln \frac{(N-n_{max})}{N} \frac{N}{n_{max}} + \ln \frac{p}{1-p} = 0$$

$$\frac{1-p}{p} = \frac{N-n_{max}}{n_{max}}$$

$$p = \frac{n_{max}}{N} \qquad \Rightarrow \qquad n_{max} = Np \text{ ,d.h. Maximium = Mittelwert}$$

Um die Breite der Verteilung zu erhalten, faßt man n als kontinuierliche Variable auf und führt eine Taylorentwicklung mit dem Argument der Exponentialfunktion um n_{max} durch. Dabei sei $\varepsilon = n - \overline{n} = n - n_{max}$

$$P_N(n) = P_N(\overline{n}) \exp\left(-\frac{1}{2}B_2\varepsilon^2 - \frac{1}{6}B_3\varepsilon^3 - \cdots\right) \tag{1.24}$$

Um die Koeffizienten B_k auszurechnen, muß man lediglich 1.22 und 1.24 vergleichen.

$$B_k = -\left.\frac{d^k\left(\sqrt{2\pi N}\ln P_N(n)\right)}{dn^k}\right|_{n=\overline{n}} =$$

$$= -\left.\frac{d^k\left(-n\ln\frac{n}{N} + (n-N)\ln\frac{N-n}{N} + n\ln p + (N-n)\ln(1-p)\right)}{dn^k}\right|_{n=\overline{n}} \tag{1.25}$$

$$\text{k=1:} \qquad -\ln\frac{n}{N} - N + \ln\frac{N-n}{N} + N + \ln p - \ln(1-p)\Big|_{\overline{n}} = 0 \tag{1.26}$$

Dies bedeutet, daß B_1=0 ist, was aber nicht verwundert, da dies so konstruiert worden ist.

$$\text{k=2:} \qquad -\frac{N}{nN} + \frac{N}{-N(N-n)}$$

$$B_2 = -\left(-\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n}\right)\Big|_{\overline{n}} = \frac{1}{Np(1-p)} \tag{1.27}$$

$$\text{k=3:} \qquad \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(N-n)^2}$$

$$B_3 = -\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(N-n)^2}\right)\Big|_{\overline{n}} = -\frac{1-2p}{N^2p^2(1-p)^2} \tag{1.28}$$

$$\text{B}_3 \text{ abschätzen:} \qquad |B_3| < \frac{1}{N^2p^2(1-p)^2} = B_2^2 \tag{1.29}$$

Es verbleibt eine Gaußverteilung $P_N(n) = P_N(\overline{n})\exp\left(-\frac{1}{2}B_2\varepsilon^2\right)$, denn die vernachlässigten Glieder der Ordnung $\mathcal{O}(3)$ sind nur für große ε, d.h. $|\varepsilon| \geq B_2^{-1}$, wichtig, d.h. in den Schwänzen der Verteilung, wo diese ohnehin klein ist. Dies stellt also keine Theorie für seltene Ereignisse dar. Den Vorfaktor $P_N(\overline{n})$ erhält man aus der Normierung:

$$1 \stackrel{!}{=} \int\limits_0^{N\to\infty} P_N(n)dn = P_N(\overline{n}) \underbrace{\int\limits_{-Np\to-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}B_2\varepsilon^2\right)d\varepsilon}_{z=\sqrt{\frac{B_2}{2}}\varepsilon} =$$

$$= P_N(\overline{n})\sqrt{\frac{2}{B_2}} * 2\underbrace{\int\limits_0^{\infty} dz\; e^{-z^2}}_{u=z^2} = P_N(\overline{n})\sqrt{\frac{2}{B_2}}\underbrace{\int\limits_0^{\infty} du\; u^{-\frac{1}{2}}e^{-u}}_{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\pi}} = P_N(\overline{n})\sqrt{\frac{2\pi}{B_2}}$$

$$P_N(\overline{n}) = \sqrt{\frac{B_2}{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Np(1-p)}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{1}{\sigma} \qquad \sigma\text{=Standardabweichung} \tag{1.30}$$

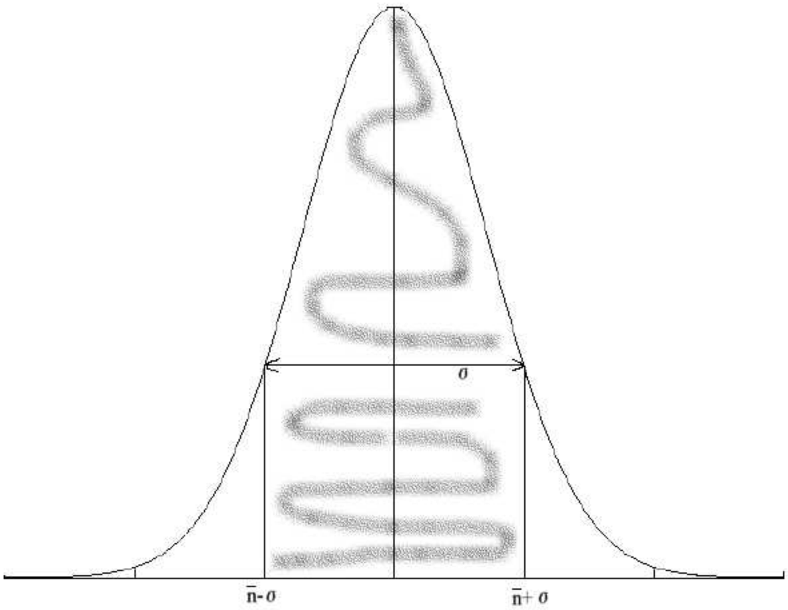


Abbildung 1.3: Die Fehlerfunktion (Erf-Funktion)

$$\boxed{\text{Gauß- oder Normalverteilung} \qquad P_N(n) = \frac{1}{\sigma}\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(n-\overline{n})^2}{\sigma^2}\right)} \tag{1.31}$$

Das Maximum liegt in Bild 1.3 bei $\overline{n}$. Um Unklarheiten aus dem Weg zu räumen: die gesamte Breite beträgt in obigem Bild natürlich 2σ !!
Ferner gilt:

$$\int\limits_{\overline{n}-\sigma}^{\overline{n}+\sigma} P_N(n)dn = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int\limits_{\overline{n}-\sigma}^{\overline{n}+\sigma} dn \exp \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\frac{(n-\overline{n})^2}{\sigma^2}\right)}_{z=\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{n-\overline{n}}{\sigma}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{-\frac{1}{\sqrt{2}}}^{\frac{1}{\sqrt{2}}} dz\, e^{-z^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{\frac{1}{2}\sqrt{2}} e^{-z^2} dz =: \mathrm{erf}\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}\right)$$

$$\mathrm{erf}\left(\frac{1}{2}\sqrt{2}\right) = 0.683 = 68.3\% \tag{1.32}$$

Die erf-Funktion nennt man gemeinhin auch die Fehlerfunktion; der schraffierte Teil der Gaußkurve beträgt also 68.3% der gesamten Fläche.
Die Gaußverteilung wird vollständig durch das erste und zweite Moment, d.h. durch $\overline{n}$ und σ, voll beschrieben.

1.3.2 Poisson-Verteilung

Die Poisson-Verteilung verwendet man für seltene Ereignisse, d.h. $N \to \infty$; $Np \to a \ll N$, wie z.B. beim radioaktiven Zerfall.
Das Maximum liegt bei $\overline{n} = pN = a \ll N$. In der Umgebung des Maximums soll ferner gelten, daß $Np \ll N$. Das Ergebnis davon lautet:

$$P_N(n) = \frac{a^n e^{-a}}{n!} \tag{1.33}$$

Diese Verteilung ist unsymmetrisch und wird vollständig durch das erste Moment $\overline{n} = a$ beschrieben.
Die Standardabweichung beträgt : $\sigma = \sqrt{a}$.
Bild 1.4 zeigt ein typische Verteilung für a=1 und $N \gg 1$.

1.3.3 Zentraler Grenzwertsatz

Die besondere Bedeutung der Gaußverteilung ergibt sich aus dem zentralen Grenzwertsatz, der im folgenden behandelt werden soll.

Sei X eine stochastische Variable mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(x)$ und seien die Momente alle endlich, d.h. $\overline{X^n} < \infty \;\forall\, n\epsilon\, \mathbb{N}_0$. Dann erhält man unabhängig von der genauen Form von $w(x)$ nach N$\gg$1 Messungen eine Gaußverteilung der Messergebnisse von $\overline{X}$ mit einer Standardabweichung $N^{-\frac{1}{2}}\sigma_X$, wobei $\overline{X}$ und σ_X die zu $w_X(x)$ gehörigen Größen sind.
Beweis: Man findet die Wahrscheinlichkeitsverteilung der stochastischen Variablen Y, deren Werte die arithmetischen Mittel der N Messungen sind:

$$y_N = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_N}{N}$$

Dazu betrachtet man eine verschobenen Verteilungsfunktion $w_Y(y_N - \overline{X})$. Die charakteristische Funktion dazu lautet:

$$\Phi^{(N)}(k) := \int dy_N e^{ik(y_N - \overline{X})} w_Y(y_N - \overline{X}) \overset{\text{Hilfssatz}}{=}$$

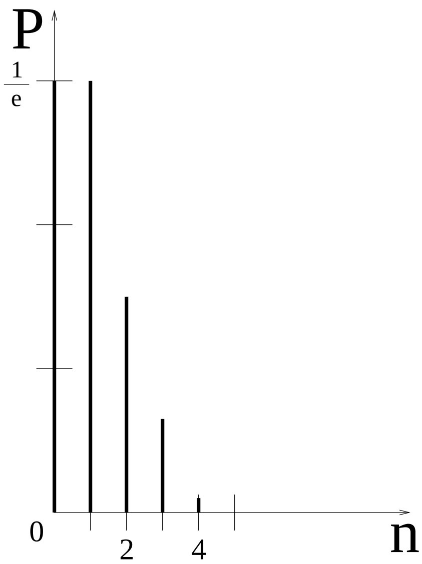


Abbildung 1.4: Poissonverteilung für a=1 und $N \gg 1$

$$= \underset{\text{N-fach}}{\int \cdots \int} e^{\frac{ik}{N}((x_1-\overline{X})+(x_2-\overline{X})+\cdots+(x_N-\overline{X}))} w_X(x_1)\cdot\cdots\cdot w_X(x_N-)dx_1\cdots dx_N$$

$$= e^{-ik\overline{X}} \prod_{m=1}^{N} \underbrace{\int dx\; e^{\frac{ik}{N}} w_X(x-\overline{X})}_{\varphi_X\left(\frac{k}{N}\right)} = \left(e^{-\frac{ik\overline{X}}{N}} \varphi_X\left(\frac{k}{N}\right)\right)^N \tag{1.34}$$

$$\varphi_X(k) = \int e^{ikx} w_X(x)dx$$

Für diesen Beweis benötigt man folgenden Hilfssatz:
Für eine stochastische Variable Y mit den Werten $y_2 - \overline{X} = g(x_1, x_2) - \overline{X} \overset{hier}{=} \frac{x_1+x_2}{2} - \overline{X}$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w_Y(y_2 - \overline{X}) = \int dx_1 dx_2 \delta(y - g(x_1,x_2)) * \underbrace{w_X(x_1,x_2)}_{\substack{=w_X(x_1)w_X(x_2) \\ \text{da unabhängige Messungen}}} \tag{1.35}$$

Für die zugehörige charakteristische Funktion gilt:

$$\delta(y - g(x_1,x_2)) = \frac{1}{2\pi}\int dk\; e^{-ik(y-g(x_1,x_2))}$$

$$w_Y(y_2 - \overline{X}) = \frac{1}{2\pi}\int dk\; e^{iky} \int\int dx_1 dx_2 \underbrace{e^{ikg(x_1,x_2)} w(x_1,x_2)}_{e^{ik\overline{X}}\Phi^{(2)}(k)}$$

$$\Phi^{(2)}(k) = e^{-ik\overline{X}} \int\int dx_1 dx_2 e^{ikg(x_1,x_2)} \underbrace{w(x_1,x_2)}_{w(x_1)w(x_2)} \overset{\substack{g(x_1,x_2)= \\ \frac{x_1+x_2}{2}}}{=} e^{-ik\overline{X}} \int dx_1 e^{\frac{ikx_1}{2}} w_X(x_1) \int dx_2 e^{\frac{ikx_2}{2}} w_X(x_2)$$

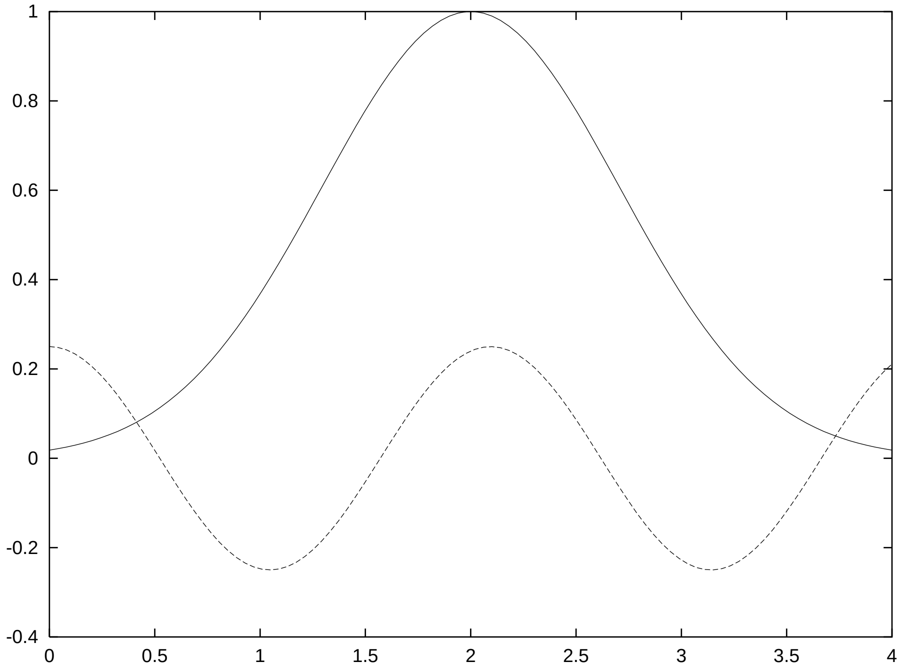


Abbildung 1.5: Durchgezogene Linie : $w_X(x)$, gestrichelte Linie : Re $e^{\frac{ik(\overline{x}-\overline{X})}{N}}$

$$\Rightarrow \Phi^{(2)}(k) = \left(e^{-\frac{ik\overline{X}}{2}}\varphi_X\left(\frac{k}{2}\right)\right)^2 \qquad \text{qed.}$$

Verallgemeinerung auf $2 \to N$:

$$\text{mit} \qquad e^{-\frac{ik\overline{X}}{N}}\varphi_X\left(\frac{k}{N}\right) = \int dx\; e^{\frac{ik(x-\overline{X})}{N}} w_X(x)$$

erhält man

$$\Phi^{(N)}(k) = \left(e^{-\frac{ik\overline{X}}{N}}\varphi_X\left(\frac{k}{N}\right)\right)^N$$

Bild 1.5 zeigt eine solche Verteilung, die mit dem Realteil von $e^{\frac{ik(x-\overline{X})}{N}}$ überlagert wird. $\overline{X}$ liegt dabei bei $x = 2$.
Mit zunehmendem k wird $\varphi_X\left(\frac{k}{N}\right)$ abnehmen, weil $\exp(ik(x-\overline{X})/N)$ immer schneller oszilliert. Man entwickle um k=0:

$$e^{-\frac{ik\overline{X}}{N}}\varphi_X\left(\frac{k}{N}\right) = \int dx\left(1 + \frac{ik}{N}(x-\overline{X}) - \frac{k^2}{2N^2}(x-\overline{X})^2 + \cdots\right)w_X(x) =$$

$$\underbrace{\int w_X(x)dx}_{=1} + \frac{ik}{N}\int \underbrace{(x-\overline{X})w_X(x)dx}_{\underbrace{\int x\, w(x)dx - \overline{X}\underbrace{\int w(x)dx}_{=1}}_{=0}} - \frac{k^2}{2N^2}\underbrace{\int (x-\overline{X})^2 w_X(x)dx}_{\sigma_X^2=\text{Varianz}}$$

Damit dies konvergiert müssen die Momente von w_X endlich bleiben.

$$e^{-\frac{ik\overline{X}}{N}}\varphi_X\left(\frac{k}{N}\right) = 1 - \frac{k^2}{2N^2}\sigma_X^2 + \cdots \tag{1.36}$$

$$\Phi^{(N)}(k) = \left(e^{-\frac{ik\overline{X}}{N}}\varphi_X\left(\frac{k}{N}\right)\right)^N \approx \left(1 - \frac{k^2}{2N^2}\sigma_X^2\right)^N \tag{1.37}$$

Für $N \to \infty$ gilt $\lim\limits_{N\to\infty}\left(1-\frac{x}{N}\right)^N = e^{-x}$. Also gilt

$$\Phi^{(N)}(k) \approx \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{k^2\sigma_X^2}{N}\right) \overset{N\to\infty}{\to} \delta(0) \tag{1.38}$$

$$w_Y(y-\overline{X}) = \frac{1}{2\pi}\int dk\; e^{ik(Y_N-\overline{X})}\Phi^{(N)}(k) = \frac{1}{2\pi}\int dk\; e^{ik(y_N-\overline{X})}e^{-\frac{1}{2}\frac{k^2\sigma_X^2}{N}} =$$

$$= \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma_X^2}}e^{\frac{-N(y_N-\overline{X})^2}{2\sigma_X^2}} = \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma_Y^2}}e^{-\frac{(y_N-\overline{X})^2}{2\sigma_Y^2}} \qquad \text{mit } \sigma_Y = \frac{\sigma_X}{\sqrt{N}} \tag{1.39}$$

1.4 Brownsche Bewegung, Diffusion

In diesem Abschnitt werden nur Bewegungen in einer Dimension betrachtet.
Ein Teilchen bewege sich mit der Wahrscheinlichkeit $p = \frac{1}{2}$ nach rechts und $q = \frac{1}{2}$ nach links. Nach N unabhängigen Schritten, davon n nach rechts und N-n nach links ist die Gesamtverschiebung des Teilchens m=n-(N-n)=2n-N oder $n = \frac{m+N}{2}$. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{1}{2}\right)^n\left(\frac{1}{2}\right)^{N-n} \tag{1.40}$$

$$\overset{N\to\infty}{\underset{Gauss}{\to}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_N^2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(n-\overline{n})^2}{\sigma_N^2}\right) \tag{1.41}$$

Der Erwartungswert davon ist $\overline{n} = Np = \frac{N}{2}$, $\sigma_N^2 = Npq = \frac{N}{4}$

$$P_N(n) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right) \tag{1.42}$$

Beträgt die Schrittlänge l, dann ist die Ortsverschiebung x=ml. Werden viele Schritte gemacht, dann ermöglicht dies den Übergang zur kontinuierlichen Schreibweise.

$$P_N(n)\Delta n \approx P_N(n)dn \approx P_N(n)\frac{dm}{2} = \underbrace{\frac{1}{2l}P_N(n)}_{\substack{P_N(x):=\text{Wahrscheinlichkeitsdichte}\\ \text{für die Ortsverschiebung x}}} dx \tag{1.43}$$

$$P_N(x) = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right) \tag{1.44}$$

Diese Verteilung ist normiert:

$$\int P_N(x)dx = 1$$

Werden ν Schritte pro Zeiteinheit gemacht, dann ist $N = \nu t$. Die Wahrscheinlichkeit das Teilchen in [x,x+Δx] zu finden ist dann:

$$P(x,t)\Delta x = \frac{1}{\sqrt{4\pi \underbrace{\frac{1}{2}\nu l^2}_{\substack{\text{Diffusions-}\\ \text{konstante D}}} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\frac{1}{2}\nu l^2 t}\right)\Delta x \tag{1.45}$$

1.5 Der Dichteoperator

Der quantenmechanische Erwartungswert einer Observablen $\hat{A}$ im Zustand $|c\rangle$ (normiert, d.h. $\langle c|c\rangle = 1$, verschieden $|c\rangle$'s sind nicht notwendig orthogonal) ist:

$$\overline{A} = \left\langle c|\hat{A}|c\right\rangle \qquad \text{„reiner“ Zustand} \tag{1.46}$$

Wenn man sich nicht sicher ist, daß sich das System in einem bestimmten (reinen) Zustand $|c\rangle$ befindet, sondern nur weiß, daß man das System mit Wahrscheinlichkeiten P(c) in den Zuständen $|c\rangle$ findet, dann gilt:

$$\overline{A} = \sum_c P(c) \underbrace{\left\langle c|\hat{A}|c\right\rangle}_{\text{q.m. Mittelung}} \qquad \text{gemischter oder unreiner Zustand} \tag{1.47}$$

Zur Erinnerung:
Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

$$\Psi(x,t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\varphi(x)$$

$$e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\hat{H}\varphi = Ee^{-\frac{iEt}{\hbar}}\varphi$$

$$\Rightarrow \hat{H}\varphi_E = E\varphi_E \qquad \varphi_E \text{ stationäre Zustände}$$

Die passende Zeitentwicklung dazu lautet dann:

$$\Psi = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\varphi_E$$

φ_E ist Eigenzustand des Hamiltonoperators zum Eigenwert E. Beliebige Zustände erreicht man durch Linearkombinationen. Sind die n diskret, dann gilt :$\hat{H}\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle$. Für beliebige, quantenmechanisch reine Zustände gilt dann: $|c\rangle = \sum_n c_n\,|n\rangle$. Der quantenmechanische Erwartungswert dazu ist:

$$\overline{A} = \left\langle c|\hat{A}|c\right\rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \left\langle m|\hat{A}|n\right\rangle \tag{1.48}$$

Für nicht reine Zustände gilt analog:

$$\overline{A} = \sum_c P(c)\left\langle c|\hat{A}|c\right\rangle$$

Man spricht auch von einer statistischen Mischung $\{|c\rangle, P(c)\}$. Sie ist genau bestimmt durch den Dichteoperator

$$\hat{D} = \sum_c |c\rangle\, P(c)\, \langle c| \qquad \text{statistischer Operator} \tag{1.49}$$

$$\overline{A} = \sum_c P(c) \left\langle c|\hat{A}|c\right\rangle \qquad \text{vollständiges Orthonormalsystem einführen (VONS)}$$

$$\overline{A} = \sum_{m,n} \underbrace{\sum_c \langle m|c\rangle\, P(c)\, \langle c\ |n\rangle}_{\hat{D}} \left\langle n|\hat{A}|m\right\rangle =$$

$$\sum_{m,n} \left\langle m|\hat{D}|n\right\rangle \left\langle n|\hat{A}|m\right\rangle = \sum_m \left\langle m|\hat{D}\hat{A}|m\right\rangle = \mathrm{tr}\hat{D}\hat{A}$$

$$\overline{A} = \mathrm{tr}\hat{D}\hat{A} \qquad \text{tr steht dabei für trace=Spur} \tag{1.50}$$

Der statistische Operator hat folgende Eigenschaften:

- Hermitizät:

$$D_{mn} \equiv \left\langle m|\hat{D}|n\right\rangle = \sum_c \underbrace{P(c)}_{reell} \underbrace{\langle m|c\rangle}_{\langle c|m\rangle^*} \underbrace{\langle c|n\rangle}_{\langle n|c\rangle^*} = \left\langle n|\hat{D}|m\right\rangle^* \tag{1.51}$$

$$\hat{D} = \hat{D}^+ \tag{1.52}$$

- Normalisierung:

$$\hat{A} = \mathbf{1} \tag{1.53}$$

$$1 = \mathrm{tr}\hat{D} = \sum_c \left\langle m|\hat{D}|m\right\rangle = \sum_c \sum_m \langle m|c\rangle \langle c|m\rangle\, P(c) = \sum_c P(c)$$

- Die Diagonalelemente des Dichteoperators sind nicht negativ:

$$D_{nn} = \sum_c \underbrace{P(c)}_{\geq 0} \underbrace{\langle n|c\rangle \langle c|n\rangle}_{|\langle c|n\rangle|^2 \geq 0} \geq 0 \tag{1.54}$$

Ein Zustand $|c_0\rangle$ ist rein, wenn alle Systeme einer Gesamtheit identischer Systeme im gleichen Zustand c_0 sind. D.h. man ist <u>sicher</u>, sie im Zustand $|c_0\rangle$ anzutreffen. Die Wahrscheinlichkeit ist

$$P(c) = \delta_{c,c_0}$$

und der Dichteoperator ist ein Projektor auf diesen Zustand

$$\hat{D} = \sum_c P(c)\ |c\rangle \langle c|\ = \sum_c \delta_{c,c_0}\ |c\rangle \langle c|\ = |c_0\rangle \langle c_0|$$

$$\hat{D}^2 = |c_0\rangle \underbrace{\langle c_0|c_0\rangle}_{=1} \langle c_0|\ = |c_0\rangle \langle c_0|\ = \hat{D} \qquad \text{dann auch } \mathrm{tr}\hat{D}^2 = \mathrm{tr}\hat{D} \tag{1.55}$$

Auch falls $\mathrm{tr}\hat{D}^2 = \mathrm{tr}\hat{D}$ist, hat man einen reinen Zustand.
Beweis: Weil $\hat{D}$ hermitsch ist, kann man ihm diagonalisieren: VONS $|n\rangle$. Es existieren dann Eigenvektoren von $\hat{D}$ mit den Eigenwerten p_n.

$$\mathrm{tr}\hat{D} = \sum_n p_n = 1 \qquad 0 \leq p_n \leq 1 \qquad \text{Besetzung der Zustände } |n\rangle$$

$$\mathrm{tr}\hat{D}^2 = \sum_n p_n^2 \leq \left(\sum_n p_n\right)^2 = 1 \qquad \text{i.a. gilt, daß } 0 \leq \mathrm{tr}\hat{D}^2 \leq 1$$

$$\hat{D} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n|$$

$$\hat{D}^2 = \sum_{n,m} p_n p_m |n\rangle \underbrace{\langle n|m\rangle}_{\delta_{nm}} \langle m| = \sum_n p_n^2 |n\rangle \langle n|$$

Falls $\hat{D}^2 = \hat{D}$, dann von rechts und links mit $|m\rangle$ projizieren.

$$\left\langle m|\hat{D}^2|m\right\rangle = p_m^2$$

$$\left\langle m|\hat{D}|m\right\rangle = p_m$$

$\hat{D}^2 = \hat{D} \Rightarrow p_m^2 = p_m \quad \forall m$, d.h. die Besetzungen p_n sind entweder 0 oder 1. Wegen der Normierung $\sum\limits_m p_m = 1$ darf nur genau ein p_m 1 sein. Also liegt ein reiner Zustand vor.

$$0 \leq p_m^2 \leq p_m \leq 1 \qquad \sum_n p_n = 1$$

Eine bessere unter Grenze für die tr$\hat{D}^2$ erhält man durch die Annahme, daß die Ω Zustände gleichverteilt sind. Dazu betrachtet man $\hat{A} = t\ \mathbf{1} - \hat{D}\ \ t \epsilon \mathbb{R}$. $\hat{A}$ ist hermitsch.

$$\mathrm{tr}\hat{A}^2 = t^2 \underbrace{\mathrm{tr}\ \mathbf{1}}_{\Omega} - 2t \underbrace{\mathrm{tr}\hat{D}}_{=1} + \mathrm{tr}\hat{D}^2 \geq 0$$

$$\Rightarrow \mathrm{tr}\hat{D}^2 \geq \underbrace{2t - t^2\Omega}_{\substack{\text{Maximum bei } t=\frac{1}{2} \\ \text{hat den Wert} \frac{1}{\Omega}}}$$

$$\mathrm{tr}\hat{D}^2 \geq \frac{1}{\Omega} \qquad \hat{D}_0 = \frac{1}{\Omega}\mathbf{1}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für eine Gleichverteilung mit $t = \frac{1}{\Omega}$ und liefert eine untere Grenze für tr$\hat{D}^2$

1.6 Entropie

Die Entropie ist ein Maß für die Unkenntnis. Hier ist stets die statistische oder Informationsentropie gemeint.

$$S(\hat{D}) := -k_B \mathrm{tr}(\hat{D} \ln \hat{D}) \tag{1.56}$$

Dabei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante, die hier aus Dimensionsgründen eingeführt wurde.
Was man unter $\ln \hat{D}$ zu verstehen hat, wird durch die Taylorreihe definiert. $\ln \hat{D}$ hat wegen

$$\hat{D} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n|$$

die gleichen Eigenvektoren$\{|n\rangle\}$ und die Eigenwerte $\ln p_n$: $\ln \hat{D}\ |n\rangle = \ln p_n\ |n\rangle$

$$S(\hat{D}) = -k_B \mathrm{tr}(\hat{D} \ln \hat{D}) = -k_B \sum_n \left\langle n|\hat{D} \ln \hat{D}|n\right\rangle = -k_B \sum_n p_n \ln p_n \underbrace{\langle n|n\rangle}_{=1}$$

$$S(\hat{D}) = -k_B \sum_n p_n \ln p_n \geq 0 \qquad \text{da } 0 \leq p_n \leq 1 \tag{1.57}$$

Das Minimum von S=0 wird genau angenommen, wenn einer der Eigenwerte 1 ist und alle anderen Eigenwerte 0 sind.

$$p_i = 1 \qquad p_{n\neq i} = 0$$

$$S = -k_B(1 \cdot \underbrace{\ln 1}_{=0}) + \sum_{n\neq i} \underbrace{0 \ln 0}_{\to 0,\text{weil } \lim_{x\to 0} x\ln x \to 0} \tag{1.58}$$

Man weiß also:
reiner Zustand $\Leftrightarrow$ alles bekannt $\Leftrightarrow$ nichts unbekannt $\Leftrightarrow$ S=0.
Für das Maximum der Entropie gilt:

$$0 \stackrel{!}{=} \delta S = S(\hat{D} + \delta\hat{D}) - S(\hat{D}) = -k_B \sum_n [(p_n + \delta p_n)\ln(p_n + \delta p_n) - p_n \ln p_n] \stackrel{!}{=} 0$$

Nebenbedingung Normalisierung:

$$\underbrace{\mathrm{tr}(\hat{D} + \delta\hat{D})}_{=1} - \underbrace{\mathrm{tr}\hat{D}}_{=1} \Rightarrow \mathrm{tr}\delta\hat{D} = \sum_n \delta p_n = 0$$

Von den Ω Variationen δp_n sind nur $\Omega - 1$ unabhängig. Für solche Fälle bietet sich das Verfahren der Lagrangemultiplikatoren an.

$$\delta S - \alpha \underbrace{\mathrm{tr}\delta\hat{D}}_{=0} = 0 \qquad \text{bis Terme erster Ordnung}$$

$$\ln(p_n + \delta p_n) = \ln p_n + \frac{\delta p_n}{p_n} + \cdots \qquad \text{(Taylor)}$$

$$\delta S - \alpha \mathrm{tr}\delta\hat{D} = -k_B \sum_n \left(\delta p_n \ln p_n + \delta p_n + \frac{\alpha}{k_B}\delta p_n\right) \stackrel{!}{=} 0$$

Der Lagrangeparameter α wird so gewählt, daß m-ter Term verschwindet:

$$\delta p_m \underbrace{\left(\ln p_m + 1 + \frac{\alpha}{k_B}\right)}_{=0} = 0$$

$$\ln p_m = -1 - \frac{\alpha}{k_B} \tag{1.59}$$

Die übrigen Variationen mit $n \neq m$ sind unabhängig.

$$-k_B \sum_{n\neq m} \underbrace{\left(\ln p_n + 1 + \frac{\alpha}{k_B}\right)}_{=0\ \forall\ n\neq m} \delta p_n = 0$$

$$\Rightarrow \ln p_n = -1 - \frac{\alpha}{k_B} \tag{1.60}$$

Man sieht also, daß 1.59 und 1.60 äquivalent sind. 1.60 gilt also für alle n.
$\Rightarrow$ Gleichverteilung $p_n = \frac{1}{\Omega}$. Dabei wird S maximal und es gilt $\hat{D} = \hat{D}_0 = \frac{1}{\Omega}\mathbf{1}$

$$S(\hat{D}_0) = -k_B \mathrm{tr}\hat{D}_0 \ln \hat{D}_0 = -k_B \sum_n p_n \ln p_n = -k_B \underbrace{\sum_n}_{\Omega \text{ Terme}} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega}$$

$$\Rightarrow \boxed{S(\hat{D}_0) = k_B \ln \Omega} \tag{1.61}$$

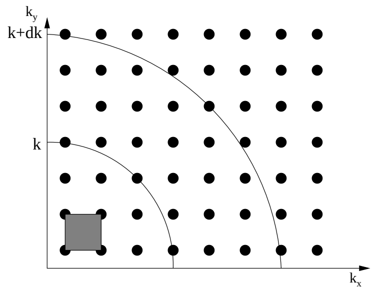


Abbildung 1.6: Volumen einer Kugelschale zwischen k und k+dk im $\vec{k}$-Raum

1.7 Übergang zum Kontinuum: Zustandsdichte

Die Zahl der Zustände mit der Energie ≤E sei $\Sigma(E)$, die Zahl der Zustände mit der Energie ϵ [E, Δ] sei $d\Sigma = \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E) = \Omega(E)$. Die Zustandsdichte sei definert als $\omega(E) := \lim\limits_{E\to 0} \frac{\Sigma(E+\Delta)-\Sigma(E)}{\Delta} \approx \frac{\Omega(E)}{\Delta}$. Im allgemeinen steigen $\omega(E)$, $\Sigma(E)$, $\Omega(E)$ steigt stark mit der Energie an, außer bei Spinsystemen, bei denen $\hat{H}$ nach oben beschränkt ist.

Beispiel: Ideales Gas, d. h. freie Teilchen im $\mathbb{R}^3$.
Zunächst betrachtet man 1 Teilchen. Um Normierungsprobleme zu vermeiden, verwende man periodische Randbedingungen. Den $\mathbb{R}^3$ unterteile man in fortgesetzte Quader mit dem Volumen $V = L_x L_y L_z$. Es gelte:

$$\left\langle \vec{r} | \vec{k} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \tag{1.62}$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Die passende periodische Randbedingung dazu lautet:

$$\vec{k} = \left(\frac{2\pi n_x}{L_x}, \frac{2\pi n_y}{L_y}, \frac{2\pi n_z}{L_z} \right) \tag{1.63}$$

$$\text{mit} \qquad \vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$$

weil nur dann mit $\vec{m} = (m_x, m_y, m_z) \in \mathbb{Z}^3$gilt:

$$\left\langle \vec{r} + (m_x L_x, m_y L_y, m_z L_z) | \vec{k} \right\rangle =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(\vec{k}\cdot\vec{r} + 2\pi m_x n_x + 2\pi m_y n_y + 2\pi m_z n_z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \left\langle \vec{r} | \vec{k} \right\rangle$$

In Bild 1.6 betrachten wir das Volumen einer Kugelschale zwischen k und k+dk im $\vec{k}$-Raum:
Dies beträgt $4\pi k^2 dk$.
Das Volumen einer Elementarzelle beträgt:$\frac{2\pi}{L_x}\frac{2\pi}{L_y}\frac{2\pi}{L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}$
Die Zahl der Zustände in der Kugelschale ist:$d\Sigma = \omega(E)dE = \frac{4\pi k^2 dk V}{(2\pi)^3} = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2}$ und $\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$

$$\Rightarrow \ \omega(E) = \frac{Vmk}{2\pi^2\hbar^2} = \frac{V\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} E^{\frac{1}{2}} \tag{1.64}$$

Kurzer Hinweis zur Notation:
Ω sei die Zahl der Zustände in einem Energieintervall Δ zwischen E und E+Δ. Die Zustandsdichte $\omega(E) = \lim_{\Delta\to 0} \frac{\Sigma(E+\Delta)-\Sigma(E)}{\Delta} \approx \frac{\Omega(E)}{\Delta}$, wobei unterstellt wird, daß $\Omega(E') = \text{const}$ für $E' \in [E, E+\Delta]$; $\Sigma(E)$ sei dabei die Zahl der Zustände mit einer Energie $\leq E$.
Nun betrachte man die Zustandsdichte für freie Teilchen.
Zunächst sei N=1:

$$\omega(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$$

$$\omega(E)dE = \frac{\text{Oberfläche der 3-dim. Kugel} \cdot dk\; V}{(2\pi)^3}$$

Beim Übergang auf N Teilchen erhält man dann:

$$\omega(E)dE = \frac{\text{Oberfläche der 3N dim. Kugel} \cdot dk\; V^N}{(2\pi)^{3N} \underbrace{N!}_{\substack{\text{Identität}\\ \text{der Teilchen}}}} \tag{1.65}$$

Die Oberfläche einer n-dimensionalen Kugel ist

$$S_n = \frac{dV_n}{dR}$$

$$V_n = \alpha_n R^n \qquad \text{mit } \alpha = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}$$

Beweis: Man betrachte das Integral

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \exp \underbrace{\left(-x_1^2 - \cdots - x_n^2\right)}_{-R^2} = \underbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2}\right)^n}_{\sqrt{\pi}} = \pi^{\frac{n}{2}} \tag{1.66}$$

Man kann I_n jedoch auch auf andere Art und Weise ausrechnen:

$$R^2 = \sum_{i=1}^{n} x_i^2 \qquad dV_n = S_n dR = n\alpha R^{n-1} dR \qquad S_n = n\alpha_n R^{n-1}$$

$$\text{also} \qquad I_n = \int_0^\infty dR\, n\alpha_n R^{n-1} e^{-R^2} = \frac{1}{2}\int_0^\infty du\, n\alpha_n u^{\frac{n}{2}-1} e^{-u} = \frac{1}{2}\alpha_n n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \alpha_n \Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right) = \pi^{\frac{n}{2}}$$

Nun berechne man die Zustandsdichte für N freie Teilchen im $\mathbb{R}^3$, dabei ist n=3N:

$$\omega(E)dE = \frac{S_{3N} V^N dk}{(2\pi)^{3N} N!} = \frac{3N\pi^{\frac{3N}{2}} k^{3N-1} V^N dk}{(2\pi)^{3N}\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right) N!} \tag{1.67}$$

Bei nichtrelativistischer Rechnung gilt:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}}$$

Stirling-Formel angewendet (für sehr große N) $\qquad N! = N^N e^{-N}$

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)=\left(\frac{3N}{2}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{3N}{2}} \qquad \text{für große N}$$

Damit erhält man das gesuchte Resultat:

$$\omega(E)=\frac{3N}{2}V^N\left(\frac{me}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad \underbrace{\left(\frac{e}{N}\right)^N}_{\substack{\text{Ununter-}\\ \text{scheidbarkeit}}} \tag{1.68}$$

Kapitel 2

Die mikrokanonische Gesamtheit

Das Ziel dieses Kapitels wird die Klärung der Frage „Was ist Temperatur" sein.

2.1 Satz von Liouville (quantenmechanisch: v. Neumann)

Für die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators gilt: Gleichgewichtszustände sind stationäre (zeitabhängige) Grenzfälle einer Dynamik. Die zeitliche Entwicklung eines abgeschlossenen Systems kann durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben werden:

$$\left.\begin{array}{rl} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|c(t)\right\rangle = \hat{H}\left|c(t)\right\rangle \\ \text{adj.} \; -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left\langle c(t)\right| = \left\langle c(t)\right|\hat{H} \end{array}\right\} \Rightarrow \hat{D}(t) := \sum_c \left|c(t)\right\rangle P(c)\left\langle c(t)\right| \tag{2.1}$$

Die Zustände $\left|c(t)\right\rangle$ und $\left\langle c(t)\right|$ sind zeitabhängig in den Zustandsvektoren.

$$i\hbar\frac{\partial\hat{D}}{\partial t} = \sum_c \left(i\hbar\frac{\partial\left|c(t)\right\rangle}{\partial t}P(c)\left\langle c(t)\right| + i\hbar\left|c(t)\right\rangle P(c)\frac{\partial\left\langle c(t)\right|}{\partial t}\right) = \hat{H}\hat{D} - \hat{D}\hat{H} = [\hat{H},\hat{D}]$$

Die Liouville - v. Neumanngleichung lautet:

$$i\hbar\frac{\partial\hat{D}}{\partial t} = [\hat{H},\hat{D}] \overset{\text{stationär}}{=} 0 \tag{2.2}$$

Im stationären Fall $[\hat{H},\hat{D}] = 0$, ist $\hat{D}$ eine Erhaltungsgröße. Es existiert ein gemeinsames Eigenfunktionssystem $\{\left|n\right\rangle\}$ von $\hat{H}$ und allen Erhaltungsgößen; die Eigenwerte p_n sind Funtionen von E_n: $p_n = p_n(E_n,...)$. Die ... stehen dabei für andere Erhaltungsgrößen, zum Beispiel für den Drehimpuls.

2.2 Die Ergodenhypothese

Die Ergodenhypothese ist die Grundannahme der statistischen Mechanik.
Wenn sich ein System im Gleichgewicht befindet, dann sind genau alle Mikrozustände zum gegebenen Makrozustand (z.B. Gesamtenergie) gleich wahrscheinlich.
Die Ergodenhypothese ist ein Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeiten der erreichbaren (accessible) Zustände.
Wir betrachten eine Gesamtheit identischer Systeme mit Energien zwischen E und E+Δ. Dann ist nach diesem Postulat die Wahrscheinlichkeit, Systeme mit der Energie E' zu finden:

$$p(E') = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{falls } E' \in [E, E+\Delta] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.3}$$

wobei $\Omega(E)$ (=Konstante bezüglich E') die Zahl der Zustände in $[E, E+\Delta]$ ist.

$$\Omega(E) = \omega(E)\Delta$$

Diese Verteilung heißt die mikrokanonische Verteilung; sie beschreibt die mikrokanonische Gesamtheit. Die Annahme gleicher a priori Wahrscheinlichkeiten gilt für alle Systeme, die sich im Verlauf ihrer zeitlichen Entwicklung gleich lang in allen Mikrozuständen zum gegebenen Makrozustand aufhalten.
Also besagt die Ergodenhypothese folgendes:

Ergodenhypothese:
zeitliches Mittel in einem System=
=Ensemblemittel über eine zufällige Gesamtheit identischer Kopien des Systems

Beispiele und Gegenbeispiele zu ergodischem Verhalten:

- Der 1-dim. harmonische Oszillator ist ergodisch

  $$x(t) = x_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

  Der zeitliche Mittelwert von x^2 mit der Periode $T = \frac{2\pi}{\omega}$

  $$\widehat{x^2} = \frac{1}{T}\int_0^T x_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) dt = \frac{1}{2} x_0^2$$

  Ensemblemittel: Identische Oszillatoren mit festem ω, aber verschiedenen Phasen, die gleichverteilt sind. Die Wahrscheinlichkeit, die Phase in einem Intervall $d\varphi$ zu finden, ist $\frac{d\varphi}{2\pi}$

  $$\overline{x^2} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} x_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) d\varphi = \frac{1}{2} x_0^2$$

- <u>Ein</u> System aus N linear gekoppelten Oszillatoren läßt sich transformieren auf <u>ein</u> System von N ungekoppelten harmonischen Oszillatoren (Stichwort Normalschwingungen). In jeder Normalmode ist die Energie und damit die Amplitude erhalten. Z.B. N=2:

  $$x_1 = x_{1,0} \cos(\omega_1 t + \varphi_1)$$

  $$x_2 = x_{2,0} \cos(\omega_2 t + \varphi_2)$$

  $$\text{Gesamtenergie} \qquad E = E_1 + E_2 = \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 x_{1,0}^2 + \frac{1}{2} m_2 \omega_2^2 x_{2,0}^2$$

  Mit E_1,E_2 sind auch $x_{1,0}$, $x_{2,0}$ fest, die Phasen jedoch sind zufällig.
  Die Einzelenergien sind separat erhalten
  $\rightarrow$ nicht ergodisch !!

- Die nichtlineare Kopplung muß hinreichend stark sein, um die Bewegung ergodisch zu machen (<u>K</u>olmogorov-<u>A</u>rnold-<u>M</u>oser, KAM-Theorem und Computerexperimente)

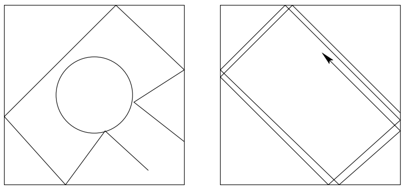


Abbildung 2.1: Gegenüberstellung von Quasiergodizität und Nichtergodizität

- Es ist die Überzeugung, daß die kurzreichweitige Abstoßung zwischen den Atomen eine hinreichend starke Störung in physikalischer Materie (Gase, Flüssigkeiten,...) darstellt, so daß die Bewegung ergodisch ist.
  Beispiel: Sinai-Billard
  Beim Sinai-Billard stellt man sich die Frage, ob die Bahn der Kugel, die an einer harten Säule abprallt, den ganzen Raum ausfüllt.
  Zu Bild 2.1: Beim Sinai-Billard spricht man auch von Quasiergodizität: Bei hinreichend großer Zeit kommt fast jede Trajektorie jedem Punkt im Billard beliebig nah. Die Dichte der Trajektorien ist räumlich konstant.

Hinweis: Man bezeichnet

$$S^*(E) = k_B \ln \Omega(E) \tag{2.4}$$

als die mikrokanonische Entropie.

2.3 Thermisches Gleichgewicht und Temperatur

Wir betrachten nun zwei Systeme, die schwach aneinander gekoppelt sind($\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \underbrace{\hat{H}_{12}}_{\text{klein}}$), so daß der Dichteoperator geschrieben werden kann als Tensorprodukt der einzelnen Dichteoperatoren

$$\hat{D} = \hat{D}_1 \otimes \hat{D}_2 \tag{2.5}$$

Jedes Teilsystem sei mikrokanonisch verteilt mit $\Omega_1(E_1)$ Zuständen in [E_1,E_1+Δ_1] bzw. $\Omega_2(E_2)$ Zuständen in [E_2,E_2+Δ_2]

$$S_1^*(E_1) = k_B \ln \Omega_1(E_1)$$

$$S_2^*(E_2) = k_B \ln \Omega_2(E_2)$$

Die mikrokanonische Gesamtheit für das Gesamtsystem aus beiden Teilsystemen mit Energien zwischen E und E+ $\underbrace{\Delta_1 + \Delta_2}_{\ll E}$ besteht aus allen Kopien des zusammengesetzten Systems mit Teilenergien $E_{1,2}$, so daß $E \leq E_1 + E_2 \leq E + \Delta_1 + \Delta_2$ (Energie ist extensiv, d.h. additiv wenn man Teilsysteme zusammenbringt) E_1 und E_2 sind dabei innere Variablen.
Ein Gleichgewicht stellt sich ein, wenn der wahrscheinlichste Wert für die innere Variable angenommen wird, d.h. wenn die Entropie maximal wird.
Für die Gesamtzahl der Zustände gilt:

$$\Omega(E) = \sum \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)$$

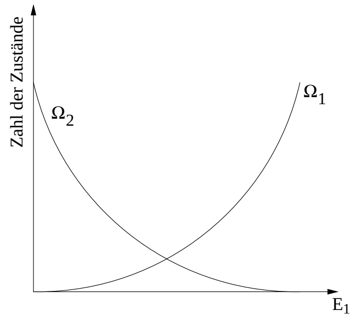


Abbildung 2.2: Zahl der Zustände in Abhängigkeit der Energie E_1

unter der Bedingung $E \leq E_1 + E_2 \leq E + \Delta_1 + \Delta_2$

$$= \sum_{E_1} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1 \leq E_2 \leq E - E_1 + \Delta_1 + \Delta_2) \tag{2.6}$$

Nun nimmt im allgemeinen die Zahl der Zustände stark mit der Energie zu, d.h. als Funktion von E_1 sind die Summanden ein Produkt aus der stark zunehmenden Funktion $\Omega_1(E_1)$ und der stark abnehmenden Funktion $\Omega_2(E - E_1)$.(Bild 2.2)
Das heißt die Summe wird durch den größten Term dominiert und es gilt

$$\Omega(E) = max(\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)) = \Omega(\overline{E_1})\Omega_2(E - \overline{E_1}) \qquad (\overline{E_1} \text{ auf } \Delta_1 + \Delta_2 \text{ genau }) \tag{2.7}$$

d.h. durch den Term mit den meisten Mikrozuständen, der den wahrscheinlichsten Zustand des Gesamtsystems beschreibt.
Damit wird die Gesamtentropie

$$S^*(E) = k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln(\Omega_1(\overline{E_1})\Omega_2(E - \overline{E_1})) = k_B \ln \Omega_1(\overline{E_1}) + k_B \ln \Omega_2(E - \overline{E_1}) \tag{2.8}$$

die Summe der Gesamtentropien ($\rightarrow$ extensiv !)
Wir berechnen $\overline{E_1}$ aus der Bedingung, daß

$$\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \qquad \text{bzw.} \qquad k_B \ln \Omega_1(E_1) + k_B \ln \Omega_2(E_2) = S_1^* + S_2^* = S^*$$

maximal wird, unter der Nebenbedingung $E_1 + E_2 = E$

$$S^*(E, E_1) = \underbrace{k_B \ln \Omega_1(E_1)}_{S_1^*} + \underbrace{k_B \ln \Omega_2(E_2 = E - E_1)}_{S_2^*}$$

$$\frac{\partial S^*}{\partial E_1} \stackrel{!}{=} 0 \qquad \frac{\partial S_1^*}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2^*(E_2)}{\partial E_2} \underbrace{\frac{\partial E_2}{\partial E_1}}_{-1} = 0 \tag{2.9}$$

Der wahrscheinlichste Zustand des Gesamtsystems ist beschrieben durch

$$\left.\frac{\partial S_1^*(E_1)}{\partial E_1}\right|_{E_1 = \overline{E_1}} = \left.\frac{\partial S_2^*(E_2)}{\partial E_2}\right|_{\overline{E_2} = E - \overline{E_1}} \tag{2.10}$$

Diese Größen werden auch als (inverse) Temperaturen bezeichnet. Der wahrscheinlichste Zustand für das Gesamtsystem ist also der Zustand thermischen Gleichgewichts, in dem die Temperaturen

$$\frac{1}{T_i^*} = \frac{\partial S_i^*}{\partial E_i} \qquad \text{(hier i=1,2)}$$

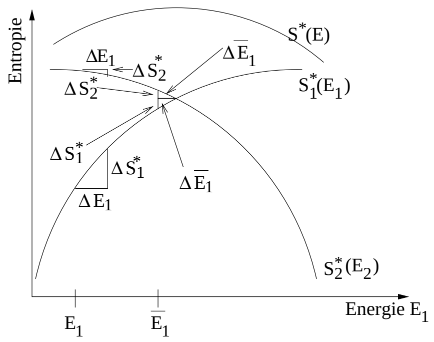


Abbildung 2.3: Entropie in Abhängigkeit der Energie E_1

gleich sind.
Falls $\Omega(E)$ monoton mit E anwächst (tut es immer, wenn kinetische Energie auftaucht, siehe ideales Gas) sind die Temperaturen nicht negativ.
Graphische Lösung in Bild 2.3.

$$\overline{E_1} \qquad \text{aus} \qquad \left(\frac{\Delta S_1^*}{\Delta E_1}\right)_{\overline{E_1}} = -\left(\frac{\Delta S_2^*}{\Delta E_1}\right)_{\overline{E_2}=E-\overline{E_1}}$$

Wir betrachten nun einen Zustand abseits vom Gleichgewicht, z.B. $E_1 < \overline{E}_1$. Nun ist

$$\frac{\Delta S_1^*}{\Delta E_1} = \frac{1}{T_1^*} > -\frac{\Delta S_2^*}{\Delta E_1} = \frac{1}{T_2^*} \qquad T_1^* < T_2^* \qquad \Delta E_1 = -\Delta E_2$$

Das bedeutet, daß System 1 kälter ist als System 2.
Um das thermische Gleichgewicht zu erhalten muß Energie vom wärmeren (hier 2) zum kälteren (hier 1) fließen. Wir haben in der Grafik schon stillschweigend vorausgesetzt, daß die Entropie eine konkave Funktion der Energie ist, d.h

$$0 > \frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T^*(E)}\right) = -\underbrace{\frac{1}{T^{*2}}}_{>0}\underbrace{\frac{\partial T^*}{\partial E}}_{>0} \tag{2.11}$$

Das gilt sowohl für das Gesamtsystem, wie für die Teilsysteme.

$$\frac{\partial T^*}{\partial E} > 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} < 0\right)$$

ist eine thermische Stabilitätsbeziehung.
Für $E_1 < \overline{E_1}$ muß $T_2^* > T_1^*$ sein und Wärme von 2 nach 1 fließen, sonst würde Wärme vom kälteren in das wärmere System fließen, was nie zu einem stationären Gleichgewicht führen würde, da $\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} > 0$ ein Minimum der Entropie S^* bei $\overline{E_1}$ hätte. Dies wäre ein unwahrscheinlicher Makrozustand mit wenigen Mikrozuständen.

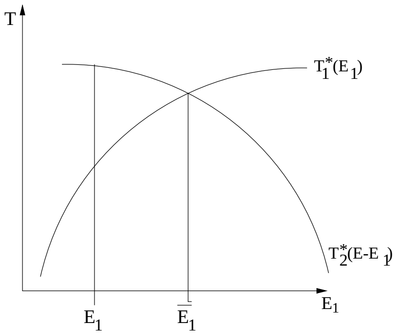


Abbildung 2.4: Bestimmung der Energie $\overline{E_1}$

2.4 Druck und mechanische Stabilität

Wir betrachten nun die Abhängigkeit der Entropie vom Volumen V des Systems zusätzlich zur Energieabhängigkeit. Für S(E,V) gilt das totale Differential

$$dS(E,V) = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V}_{\frac{1}{T}} dE + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E}_{\frac{p}{T}} dV \tag{2.12}$$

Es ist sinnvoll, den Druck durch $p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$ zu definieren, weil nach Auflösung nach dE gilt: E=E(S,V) und

$$\boxed{dE = TdS - pdV = \underbrace{đQ}_{\substack{\text{zugeführte}\\ \text{Wärme}}} - \underbrace{đW}_{\substack{\text{geleistete}\\ \text{Arbeit}}} \qquad \textbf{1. Hauptsatz der Thermodynamik}} \tag{2.13}$$

Es ist $pdV = pd\vec{a}\cdot d\vec{r} = p\; da\; d\vec{r}\cdot\hat{\vec{n}} = \vec{F}\cdot d\vec{r}$ mit $p = \frac{\hat{\vec{n}}\cdot\vec{F}}{da} = \frac{\text{Normalkraft}}{\text{Flächeneinheit}}$.
Im mechanischen Gleichgewicht muß der Druck positiv sein, d.h. bei Volumenvergrößerung (ohne Wärmezufuhr) $dV > 0$ muß die Energie des Systems abnehmen.
Anders ausgedrückt, wegen $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E > 0$ muß die Entropie mit dem Volumen zunehmen. Wäre das nicht so, würde das System unter Volumenverminderung in einen wahrscheinlicheren Zustand größerer Entropie übergehen.

2.5 Zustandsgleichung des idealen Gases

Man betrachte die Energie als Funktion von Temperatur, Volumen usw.
Die Zustandsdichte des idealen Gases ist gleich der Zustandsdichte von $N \gg 1$ freier Teilchen.

$$w(E) = \underbrace{\frac{3N}{2}}_{\text{weglassen}} V^N \left(\frac{me}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}\overbrace{-1}^{\text{weg}}} \underbrace{\left(\frac{e}{N}\right)^N}_{\substack{\text{Ununterscheidbarkeit}\\ \text{der Teilchen}}} \tag{2.14}$$

Alle markierten Teile können weggelassen werden, da $N \gg 1$ und nur der ln(w) betrachtet wird.
Die Entropie im mikokanonischen Ensemble ist:

$$S^* = k_B \ln \Omega = k_B \ln \omega\Delta = \underbrace{k_B \ln \omega}_{\substack{\text{riesensuper-}\\ \text{große Zahl}}} + \underbrace{k_B \ln \Delta}_{\substack{\text{meist klein}\\ \to\text{fällt weg}}} \tag{2.15}$$

Es kommt wegen der Größe von ω nicht auf Δ an.

$$S^* = k_B \ln \omega = k_B N \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} + \frac{3}{2} + \underbrace{1 - \ln N}_{\substack{\text{Ununter-}\\ \text{scheidbarkeit}}} \right)$$

$$\text{Temperatur} \qquad \frac{1}{T^*} = \left.\frac{\partial S^*}{\partial E}\right|_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{N k_B}{E} \tag{2.16}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T^*} \tag{2.17}$$

$$\frac{p}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial V} = \frac{k_B N}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{pV = k_B N T^* \qquad \text{ideales Gasgesetz}} \tag{2.18}$$

Die letzte Formel ist unabhängig von der Ununterscheidbarkeit der Teilchen.

2.6 Mischungsentropie, Gibbsches Paradoxon

Die von der Ununterscheidbarkeit der Teilchen herrührenden Terme sind notwendig, um zu zeigen, daß S^* wie die Energie E und das Volumen V eine extensive Größe ist, d.h. S^*, E, V sind proportional zur Systemgröße N, weil T^*, p, Dichte $\frac{N}{V}$ intensive Größen sind. $\frac{S^*}{N} = k_B \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} \right)$ ist nur von $\frac{E}{N}$ und $\frac{V}{N}$ abhängig.
Behauptung:
Wenn man die Ununterscheidbarkeit nicht berücksichtigt, erhält man zwar das ideale Gas, aber einen Widerspruch bei der Berechnung der Mischungsentropie (Entropieänderung beim Mischen zweier idealer Gase). Diesen Widerspruch nennt man das Gibbsche Phänomen.
Zwei ideale Gase besitzen die gleiche Temperatur $T_1^* = T_2^*$ und gleiches spezifisches Volumen $\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1+V_2}{N_1+N_2} = \frac{V}{N}$
Berechnet man die Entropieänderung ohne den Term (1-ln N), d.h. ohne Ununterscheidbarkeit, dann erhält man:

$$\frac{\Delta S^*}{k_B} = \underbrace{(N_1 + N_2) \ln(V_1 + V_2)}_{\text{nachher}} - \underbrace{N_1 \ln V_1 - N_2 \ln V_2}_{\text{vorher}} \tag{2.19}$$

$$\frac{\Delta S^*}{k_B} = N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \qquad V > V_1, V > V_2 \tag{2.20}$$

Die Entropie nimmt immer zu ! Das ist vernünftig, wenn die Gase verschieden sind, weil beim Mischen ein wahrscheinlicherer Zustand mit höherer Entropie entsteht.
Dies ist aber falsch für gleiche Gase !

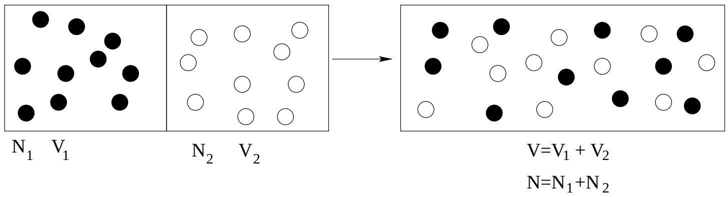


Abbildung 2.5: Mischung zweier verschiedener Gase

Gibbsches Paradoxon

Man muß den Faktor $\frac{1}{N!}$ in der Zustandsdichte ernst nehmen. Mit diesem Faktor ist die Entropie

$$S^* = k_B N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} + \frac{5}{2} \right) \tag{2.21}$$

Wir mischen nun (wie in Bild 2.5) verschiedene Gase:

$$\frac{\Delta S^*}{k_B} = N_1 \ln \frac{V}{N_1} + N_2 \ln \frac{V}{N_2} - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} = N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} > 0 \tag{2.22}$$

Dies ist die gleiche Gleichung wie oben, diesmal ist sie jedoch o.k., da man verschiedene Gase benutzt hat.
Mischt man nun gleiche Gase unter Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit, so erhält man:

$$\frac{\Delta S^*}{k_B} = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} \equiv 0 \tag{2.23}$$

weil das spezifische Volumen $\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}$ ist.
In den ganzen Rechnungen verwendet man den Thermodynamischen Limes. Dabei sei $N \gg 1$, aber $\frac{V}{N}$ ist dabei konstant. Diese Näherung gilt jedoch nicht a priori für Systeme mit endlicher Teilchenzahl wie z.B. bei Atomkernen oder allgemein bei allen 3 dimensionalen Systemen, bei denen es auf Oberflächen ankommt. Ebensowenig kann er a priori bei Systemen angewandt werden, bei denen eine nichtsättigende Wechselwirkung auftritt, wie z.B. bei der Coulombkraft in der Atomhülle, da das Volumen eines Atoms nicht proportional zu Elektronenzahl in seiner Hülle ist.

Kapitel 3

Kanonische Beschreibung

Unter der mikrokanonischen Gesamtheit versteht man folgendes:
Die betrachteten Systeme mit einer festen Energie aus dem Intervall [E,E+Δ] seien isoliert. Die Energie fluktuiert nicht. Sie ist im wahrscheinlichkeitstheoretischen Sinn sicher. Sie ist ein äußerer Parameter. In einem solchen Zustand ist die Temperatur T^* durch $\frac{1}{T^*} = \left(\frac{\partial S^*}{\partial E}\right)_{\text{bei fester Energie}}$ definiert. T^* ist auch fest und eine Eigenschaft des Systems selbst. Dies stellt ein einfaches Konzept dar, welches aber nicht immer praktisch ist, da die Berechnung der Zustandsdichte w(E) oft nicht möglich ist. Sie eignet sich jedoch gut für Computersimulationen.
In vielen physikalischen Situationen kann das untersuchte System K mit einem Wärmebad (Thermostat) Th Wärme austauschen. Dann ist die Energie des Systems K kein fester äußerer Parameter mehr, sondern eine fluktuierende innere Variable. An ihre Stelle tritt die die vom Thermostaten Th festgelegte kanonische Temperatur T als äußerer Parameter.

3.1 Thermostat (Wärmebad)

Der Körper K habe die Energie E, der Therostat die Energie E_{th}. Die Gesamtenergie ist $E_{tot} = E + E_{th}$, wobei $E \ll E_{th}$ ist.
Die Volumina und Teilchenzahlen von K und Th sind fest.($\rightarrow$ Bild 3.1)
K sei hinreichend klein, so daß die mikrokanonische Temperatur T^* des Thermostaten nicht von der Energie E des Probekörpers K abhängt.

$$\frac{1}{T^*} := \frac{\partial S^*_{th}}{\partial E_{th}}\left(E_{th} = E_{tot} - E\right) \overset{\overset{E_{tot} \gg E}{\text{Taylor}}}{=} \frac{\partial S^*_{th}}{\partial E_{th}}\left(E_{th} = E_{tot}\right) - E\frac{\partial^2 S^*_{th}}{\partial E^2_{th}}\left(E_{th} = E_{tot}\right) \tag{3.1}$$

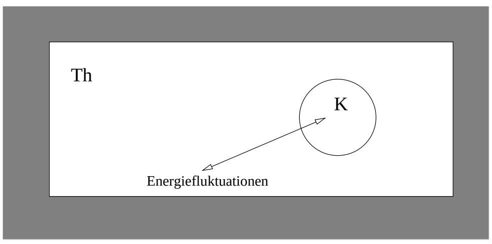


Abbildung 3.1: Veranschaulichung des Thermostaten

Th stellt für K einen Thermostaten dar, wenn

$$E\frac{\partial^2 S^*_{th}}{\partial E^2_{th}}(E_{th}=E_{tot}) \ll \frac{\partial S^*_{th}}{\partial E_{th}}(E_{th}=E_{tot}) \tag{3.2}$$

Dann ist die durch den Thermostaten definierte Temperatur

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S^*_{th}}{\partial E_{th}}(E_{th}=E_{tot}) \tag{3.3}$$

die kanonische Temperatur T des Probekörpers K.

3.2 Kanonische Verteilung

Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit P_n, daß sich K in einem Zustand $|n\rangle$ befindet. Dabei sei K im Gleichgewicht mit Th bei der Temperatur T, d.h. gesucht ist eine bedingte Wahrscheinlichkeit, daß K im Zustand $|n\rangle$ ist, wenn Th in den Zuständen $|\nu\rangle$ mit den Energien E_ν ist, so daß $E_{tot} \leq E_n + E_\nu \leq E_{tot} + \Delta$ oder $E_{tot} - E_n \leq E_\nu \leq E_{tot} - E_n + \Delta$
Die Zahl solcher Zustände ist $\Omega_{th}(E_\nu = E_{tot} - E_n)$. Die Gesamtzahl der Zustände im Gesamtsystem ist $\Omega_{Th\cup K}(E_{tot})$. Die gesuchte bedingte Wahrscheinlichkeit ist

$$P_n = \frac{\Omega_{Th}(E_{tot}-E_n)}{\Omega_{Th\cup K}(E_{tot})} = c\Omega_{Th}(E_{tot}-E_n) \tag{3.4}$$

Dabei ist c eine Normierungskonstante, so daß $\sum\limits_n P_n = 1$.
In diese Gleichung kann man die Entropie des Thermostaten $S^* = k_B \ln \Omega_{Th}$ einsetzen:

$$P_n = c\exp\left(\frac{S^*_{Th}(E_{tot}-E_n)}{k_B}\right) \overset{\text{Entwickeln}}{=} c\exp\left[\frac{1}{k_B}\left(S^*_{Th}(E_{tot}) - \underbrace{\left(\frac{\partial S^*_{Th}}{\partial E_{Th}}\right)_{E_{tot}}}_{\frac{1}{T}=\text{kan. Temp.}} E_n + \cdots\right)\right] \tag{3.5}$$

Die Abhängigkeit vom Zustand $|n\rangle$ steht im 2. Term, also erhält man:

$$\boxed{P_n = Z^{-1}\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \qquad Z = \text{Zustandssumme} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \text{ aus Normierung}} \tag{3.6}$$

Obige Gleichung nennt man **kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung**.

$$P_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum\limits_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \tag{3.7}$$

Die Energien E_n skalieren mit der thermischen Energie $k_B T$ (z.B. 1 eV$\widehat{=}$ 12000 K, $\frac{1}{40}$eV$\widehat{=}$300 K).
Die Wahrscheinlichkeit $P(E_n)$ das System K mit der Energie E_n zu finden, ist

$$P(E_n) = \underbrace{g(E_n)}_{\substack{\text{Entartungs-}\\\text{grad}}} \quad P_n = Z^{-1} g(E_n) e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \tag{3.8}$$

mit $Z = \sum\limits_{E_n} g(E_n) e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$.
Mittelwerte und andere Momente erhält man durch

$$\overline{E^m} = \sum_n E_n^m P_n = Z^{-1} \sum_n E_n^m \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = Z^{-1} \sum_{E_n} E_n^m g(E_n) \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \tag{3.9}$$

In der Kontinuumsschreibweise erhält man mit der Wahrscheinlichkeitsdichte bei einer Energie E

$$\boxed{w(E) = \underbrace{Z^{-1}}_{\text{Zustands-summe}} \underbrace{\omega}_{\text{Zustands-dichte}} e^{-\frac{E}{k_B T}}} \tag{3.10}$$

$$Z = \int_{E_0}^{\infty} dE\, \omega e^{-\frac{E}{k_B T}} \qquad E_0 : \text{Grundzustandsenergie von K}$$

$$\overline{E^m} = Z^{-1} \int_{E_0}^{\infty} dE\, E^m \omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \tag{3.11}$$

$$w(E) = Z^{-1} \underbrace{\omega(E)}_{\text{nimm stark mit E zu}} \underbrace{e^{-\frac{E}{k_B T}}}_{\text{nimmt (je nach T) mit E ab}}$$

Man erwartet also, daß $w(E)$ ein scharfes Maximum und nur kleine Energieschwankungen hat.
Die wahrscheinlichste Energie sei E_w: $w(E_w) \stackrel{!}{=}\text{max}$

$$w(E) = Z^{-1} \omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \stackrel{!}{=} \max \Leftrightarrow \ln(w\Delta) \text{ maximieren}$$

$$\ln(w\Delta) = -\ln Z + \ln \underbrace{(\omega(E)\Delta)}_{\Omega(E)} - \frac{E}{k_B T} = -\ln Z + \frac{S^*(E)}{k_B} - \frac{E}{k_B T} \stackrel{!}{=} \max$$

$$\underbrace{\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S^*(E)}{\partial E}\right)_{E_\omega}}_{\frac{1}{T^*}} - \frac{1}{k_B T} = 0$$

$w(E)$ hat also ein scharfes Maximum bei der wahrscheinlichsten Energie $T^* = T$.
Nun kann man die Schwankungen betrachten:

$$\ln(w\Delta) = \underbrace{\ln(\Delta w(E_w))}_{\mathcal{O}(N)} + \frac{1}{2}(E - E_w)^2 \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \ln(w\Delta)}{\partial E^2}\right)_{E_w}}_{\mathcal{O}(N^{-1})}$$

Dabei wurde der Logarithmus um das Maximum entwickelt. Die relativen Schwankungen nehmen mit der Teilchenzahl ab.

$$\ln(\Delta w) = \ln(w(E_w)\Delta) - \frac{\frac{1}{2}(E - E_w)^2}{(\Delta E)^2} \tag{3.12}$$

$$\text{mit } \frac{1}{(\Delta E)^2} = -\left(\frac{\partial^2 \ln(w(E)\Delta)}{\partial E^2}\right)_{E_w} \stackrel{!}{\geq} 0 \text{ für Maximum}$$

Diese Gleichung löst man nun nach $w(E)$ auf. $\Rightarrow$ Gaußverteilung der Energien um den wahrscheinlichsten Wert $E_w = \overline{E} = U$ (innere Energie)

$$w(E) = w(\overline{E}) \exp\left(-\frac{(E-\overline{E})^2}{2(\Delta E)^2}\right)$$

$$\ln(w(\overline{E})\Delta)) = \frac{S^*(\overline{E})}{k_B} - \frac{\overline{E}}{k_B T} - \ln Z \tag{3.13}$$

$$w(\overline{E})\Delta = \frac{1}{Z}\exp\left(\frac{S^*(\overline{E})}{k_B} - \frac{\overline{E}}{k_B T}\right)$$

3.12 soll mit 3.13 verifiziert werden.

$$\frac{1}{(\Delta E)^2} = -\left(\frac{\partial^2 \ln w\Delta}{\partial E^2}\right)_{\overline{E}} = -\frac{1}{k_B}\left(\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2}\right)_{\overline{E}} \geq 0 \tag{3.14}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 S^*}{\partial E^2} \leq 0 \qquad \text{für thermodynamische Stabilität}} \tag{3.15}$$

3.3 Zustandssumme und freie Energie

Z ist eine Konstante bezüglich der Zustände $|n\rangle$ von K.
$Z = \sum\limits_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$, aber Z ist eine Funktion der Temperatur und anderen äußeren Parametern x.

$$Z(T,x) = \sum_n e^{-\frac{E_n(x)}{k_B T}} = \int\limits_{E_0}^{\infty} dE\, \omega(E) e^{-\frac{E(x)}{k_B T}} \tag{3.16}$$

Kurzer Hinweis zur Notation: Im folgenden wird $\beta = \frac{1}{k_B T}$ als neue unabhängige Variable anstelle von T eingeführt:

$$\beta\frac{\partial}{\partial\beta} = -T\frac{\partial}{\partial T} \tag{3.17}$$

$$\overline{E} = \sum_n E_n P_n = \frac{1}{Z}\sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\underbrace{\sum_n e^{-\beta E_n}}_{Z}\right) = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} =$$

$$\boxed{\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z} \tag{3.18}$$

Nun berechne man die Standardabweichung der Energie:

$$\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln Z = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{Z}\sum_n E_n e^{-\beta E_n}\right) = -\left(\frac{\partial\frac{1}{Z}}{\partial\beta}\right) Z\overline{E} + \underbrace{\frac{1}{Z}\sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n}}_{\overline{E^2}} =$$

$$= \underbrace{\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}}_{\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta} = -\overline{E}} \overline{E} + \overline{E^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = (\Delta E)^2 \tag{3.19}$$

Mikrokanonisch gilt $S^* = S^*(E,V)$. Dies kann man invertieren zu $E = E(S^*, V)$. Somit ergibt sich:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S^*}\right)_V dS^* + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S^*} dV = T^* dS^* - pdV \overset{T^*=T}{=} TdS^* - pdV$$

Für die kanonische Entropie gilt :

$$S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n = -k_B \sum_n \left(\frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} (-\beta E_n - \ln Z)\right) = \frac{\overline{E}}{T} + k_B \ln Z \tag{3.20}$$

$$\boxed{S = \frac{\overline{E}}{T} + k_B \ln Z \qquad \text{kanonische Entropie}} \tag{3.21}$$

$$\boxed{F := -k_B T \ln Z = \underbrace{\overline{E} - TS}_{\substack{=\text{A in angel-}\\ \text{sächsischen Büchern}}} \qquad \text{Helmholtz'sche freie Energie}} \tag{3.22}$$

Nun bilde man das totale Differential unter der Annahme, daß die Energieschwankungen $\Delta E \ll \overline{E}$ sind, die mikrokoanonische Energie $\overline{E} \approx E(S,V) = U(S,V)$ berechnet werden kann.

$$dF = \underbrace{dE}_{TdS - pdV} - TdS - SdT = -SdT - pdV \;\Rightarrow F(T,V) \tag{3.23}$$

3.4 Alternative Herleitung der kanonischen Beschreibung

Die vollständige Überschrift lautet:
Alternative Herleitung der kanonischen Beschreibung durch Maximierung der Entropie mit den Nebenbedingungen:

$$\left.\begin{array}{r}\left.\begin{array}{rl}\text{maximale Entropie} & -k_B \mathrm{tr}\hat{D} \ln \hat{D} \overset{!}{=} \max \\ \text{Normierung} & \mathrm{tr}\hat{D} = 1\end{array}\right\} \text{mikrokanonisch} \\ \mathrm{tr}\hat{H}\hat{D} = \hat{E} \text{ mittlere Energie festlegen}\end{array}\right\} \text{kanonisch}$$

Nun werden zwei Lagrange-Parameter α_0, α_1 eingeführt:

$$\delta \mathrm{tr}(-k_B \hat{D} \ln \hat{D} + \alpha_0 \hat{D} + \alpha_1 \hat{H} \hat{D}) \overset{!}{=} 0 \tag{3.24}$$

$$(-k_B \ln \hat{D} - k_B + \alpha_0 + \alpha_1 \hat{H}) \delta \hat{D} \overset{!}{=} 0 \tag{3.25}$$

$\hat{D}$ kann man nun diagonalisieren mit den Eigenwerten p_n.
In folgender Summe ist der Summationsindex n wie folgt definiert:
n:=alle Eigenzustände in $\hat{H}$=Mikrozustände, bei fester Teilchenzahl N

$$\sum_n (-k_B \ln p_n - k_B + \alpha_0 + \alpha_1 E_n) \delta p_n = 0 \tag{3.26}$$

Wegen der geeigneten Wahl der α_0, α_1 verschwindet die Klammer für alle n.

$$-k_B \ln p_n - k_B + \alpha_0 + \alpha_1 E_n = 0$$

$$p_n = \exp\left(\frac{\alpha_0 + \alpha_1 E_n}{k_B} - 1\right) = \underbrace{\exp\left(\frac{\alpha_0}{k_B} - 1\right)}_{Z} \exp\left(\frac{\alpha_1 E_n}{k_B}\right)$$

Nun muß man α_0, α_1 bestimmen: Dazu muß man die Klammer in 3.26 mit p_n multiplizieren und summieren:

$$\sum_n p_n(-k_B \ln p_n - k_B + \alpha_0 + \alpha_1 E_n) = 0 \tag{3.27}$$

Nun macht man den Übergang zurück zu den Spuren:

$$\mathrm{tr}(-k_B \hat{D} \ln \hat{D} - k_B \hat{D} \ln Z + \alpha_1 \hat{D}\hat{H}) = 0$$

$$S - k_B \ln \underbrace{Z}_{e^{-\beta F(T,V)}} + \alpha_1 \overline{E} = 0$$

$$0 = S + \frac{F}{T} + \alpha_1 \overline{E}$$

$$\alpha_1 = -\frac{1}{T} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T} \tag{3.28}$$

$$0 = S + \frac{F}{T} - \frac{\overline{E}}{T} \tag{3.29}$$

Die gesuchte Beziehung ist also auch auf diese Weise erhältlich.
<u>Darstellungsfreie Notation:</u>

$$\left\langle m|\hat{D}|n\right\rangle = p_n \delta_{mn} = Z^{-1} e^{-\beta E_n} \delta_{mn} = e^{\beta(F(T,V)-E_n)} \delta_{mn} \tag{3.30}$$

$$\hat{D} = \sum_n |n\rangle\, p_n \,\langle n| = e^{\beta F(T,V)} \sum_n |n\rangle\, e^{-\beta E_n} \,\langle n| =$$

$$\boxed{\hat{D} = e^{\beta(F(T,V)-\hat{H})}} \tag{3.31}$$

Dies ist eine neue Darstellung des Dichteoperators für die kanonische Gesamtheit.

$$Z(T,V) = e^{-\beta F(T,V)} = \mathrm{tr} e^{-\beta \hat{H}}$$

Nun folgen einige Rechnungen mit solchen Formeln:
Normalisierung:

$$1 = \mathrm{tr}\hat{D} = \mathrm{tr} e^{-\beta(\hat{H} - F(T,V))} \overset{!}{=} 1$$

einmal nach β ableiten:

$$0 = \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\mathrm{tr} e^{-\beta(\hat{H}-F)}}_{\hat{D}} = -\mathrm{tr}\hat{H}\hat{D} + F \underbrace{\mathrm{tr}\hat{D}}_{=1} + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \underbrace{\mathrm{tr}\hat{D}}_{=1} =$$

$$= -\overline{E} + F - T \underbrace{\frac{\partial F}{\partial T}}_{=-S} = -\overline{E} + F + TS \tag{3.32}$$

Ein zweites Mal nach β ableiten:

$$0 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\mathrm{tr}\hat{H} e^{-\beta(F-\hat{H})} + F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \right)$$

$$0 = -\mathrm{tr}\hat{H}(F - \hat{H})\hat{D} + \frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \mathrm{tr}\hat{H}\hat{D}$$

$$0 = -F\overline{E} + \overline{E^2} + \frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} - T \underbrace{\frac{\partial F}{\partial T}}_{-S} \overline{E}$$

$$0 = -(\overline{E} + TS)\overline{E} + \overline{E^2} + \frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} + TS\overline{E}$$

$$0 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 + \frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} \qquad \text{oder} \qquad (\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = -\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} \tag{3.33}$$

3.5 Ideales Gas ununterscheidbarer Teilchen

Für ein Teilchen gilt:

$$z = \sum_n e^{-\beta E_n} \qquad \delta_{mn}\varepsilon_n = \left\langle n|\hat{h}|m \right\rangle \tag{3.34}$$

Dabei sei $\hat{h}$ der 1-Teilchen-Hamiltonoperator.
Betrachtet man N unterscheidbare, nicht wechselwirkende Teilchen, dann ist $Z = z^N$.
Nun stellt sich die Frage nach der Ununterscheidbarkeit. Die exakte Antwort erhält man in der Theorie idealer Quantengase (besser in der großkanonischen Beschreibung, diese folgt später).
Bei der Approximation hoher Temperaturen, wenn $k_B T \gg \varepsilon_n$ für fast alle n (klassischer Grenzfall), gilt $p_n \propto Z^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}} \ll 1$. $\Rightarrow$ Pauli-Prinzip ist unwichtig.
Es verbleibt ein Abzählproblem $Z = \frac{z^N}{N!}$.

$$\text{freie Energie} \qquad F = -k_B T \ln Z = -N \underbrace{k_B T \ln z}_{\substack{\text{f=freie Energie} \\ \text{bei einem Teilchen}}} + k_B T \ln N! \tag{3.35}$$

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \qquad \text{Eigenwerte } \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad \text{Eigenfunktion } V^{-\frac{1}{2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$z = \underbrace{(2s+1)}_{Spineinstellungen} \sum_{\vec{k}} e^{-\beta\varepsilon_k} \overset{\substack{\text{Übergang zum} \\ \text{Kontinuum}}}{=}$$

$$= \frac{2s+1}{(2\pi)^3} V \int d^3k \, \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \overset{\substack{\text{sphärische} \\ \text{Koordinaten}}}{=}$$

$$= \frac{2s+1}{(2\pi)^3} V 4\pi \int dk \, k^2 \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)$$

$$k = \sqrt{\frac{2mu}{\beta\hbar^2}} \qquad dk = \frac{1}{2\sqrt{\cdots}} \frac{2m}{\beta\hbar^2} du = \sqrt{\frac{m}{2\beta\hbar^2 u}} du$$

$$z = (2s+1)\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \underbrace{\int du \, u^{\frac{1}{2}} e^{-u}}_{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}} = (2s+1)V\left(\frac{m}{2\beta\hbar^2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} =$$

$$z = \frac{(2s+1)V}{\lambda^3} \tag{3.36}$$

mit $\lambda = \sqrt{\frac{2\beta\pi\hbar^2}{m}}$=thermische Wellenlänge ist die de-Broglie-Wellenlänge von Teilchen der Energie

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \frac{m}{\hbar^2\beta} 2\pi}{2m} = \pi k_B T \tag{3.37}$$

λ ist die typische quantenmechanische Längeneinheit eines thermischen Systems:

$$\lambda \propto \sqrt{\frac{1}{mT}} \tag{3.38}$$

$$Z = \frac{z^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2s+1)V}{\lambda^3}\right)^N$$

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} + 1 + \ln(2s+1)\right) \tag{3.39}$$

Für die innere bzw. mittlere Energie gilt:

$$U = \overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \tag{3.40}$$

$$\ln Z = N \left(\ln \frac{V}{N} + \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} + 1 + \ln(2s+1)\right)$$

$$U = \overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial\beta} \frac{3}{2} N \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} = -\frac{3}{2} N \frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} (-) \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta^2} \tag{3.41}$$

$$\overline{E} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \tag{3.42}$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\overline{E}}{N} = \frac{3}{2} k_B T \qquad \text{reine Translation im } \mathbb{R}^3 \tag{3.43}$$

$$\text{Entropie: } S = \frac{1}{T}(\overline{E} - F) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = N k_B \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2} + \ln(2s+1)\right) \tag{3.44}$$

$$\text{Druck: } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N k_B T}{V} \tag{3.45}$$

$$\Rightarrow \quad pV = N k_B T \qquad \text{ideales Gasgesetz} \tag{3.46}$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ergibt sich zu:

$$C := \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B = \left(\frac{\partial (F + TS)}{\partial T}\right)_V = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}_{-S} + S + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \tag{3.47}$$

3.6 Harmonische Oszillatoren

Betrachtet wird die Gesamtheit einzelner eindimensionaler Oszillatoren mit der Energie $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$.

$$\text{N=1 Oszillator:}\quad z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})\right) \overset{\text{geometrische Reihe}}{=} e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n \tag{3.48}$$

$$z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} = \frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

Die mittlere Schwingungsenergie ergibt sich zu

$$\overline{\varepsilon}_{vib} = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\beta\varepsilon_n}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_{vib} = \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\frac{1}{z_{vib}} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial\beta}\ln 2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2} = \frac{2\cosh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\frac{\hbar\omega}{2} =$$

$$\overline{\varepsilon}_{vib} = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right) \tag{3.49}$$

Die spezifische Wärme für einen Oszillator berechnet sich zu

$$\frac{\partial\overline{\varepsilon}_{vib}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\hbar\omega}{2k_BT} = \frac{\hbar\omega}{2}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\cosh\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}{\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}\right) =$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}\frac{\overbrace{(\sinh^2\frac{\hbar\omega}{2k_BT} - \cosh^2\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}^{-1}\frac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\cdot(-1)}{\sinh^2\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} =$$

$$\frac{\partial\overline{\varepsilon}_{vib}}{\partial T} = \left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2 k_B\frac{1}{\sinh^2\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} \tag{3.50}$$

Unter dem Tieftemperaturlimes (Quanteneffekte dominieren) versteht man

$$\begin{array}{l} k_BT \ll \hbar\omega \\ (\beta\hbar\omega \gg 1) \end{array} \qquad \overline{\varepsilon}_{vib} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

$$\text{spez. Wärme:}\quad \frac{\partial\overline{\varepsilon}_{vib}}{\partial T} = \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}\frac{\hbar\omega}{k_BT^2} = k_B(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} \overset{\beta\to\infty}{\longrightarrow} 0 \tag{3.51}$$

Dies ist ein Spezialfall eines allgemeineren Gesetzes: Alle spezifischen Wärmen müssen für $T \to 0$ gegen Null gehen.
Dementsprechend versteht man unter dem Hochtemperaturlimes klassisches Verhalten:

$$k_BT \gg \hbar\omega \qquad \beta\hbar\omega \ll 1$$

$$\overline{\varepsilon}_{vib} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{1+\beta\hbar\omega-1+\cdots}\right) = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} + \cdots\right) = \hbar\omega\frac{\beta\hbar\omega+2}{2\beta\hbar\omega} = \frac{1}{\beta} \approx k_BT \tag{3.52}$$

$$\frac{\partial \overline{\varepsilon}_{vib}}{\partial T} = k_B \tag{3.53}$$

Ein freies Teilchen besitzt nur kinetische Energie, 1-dimensional: $\overline{\varepsilon}_{trans} = \frac{1}{2} k_B T$. Ein 1-dimensionaler Oszillator dagegen besitzt kinetische und potentielle Energie: $\overline{\varepsilon}_{vib} = k_B T$.
Nun betrachte man N unabhängige Oszillatoren: $Z_{vib} = (z_{vib})^N$

$$\overline{E}_{vib} = N \overline{\varepsilon}_{vib} \qquad C_{vib} = N \frac{\partial \overline{\varepsilon}_{vib}}{\partial T}$$

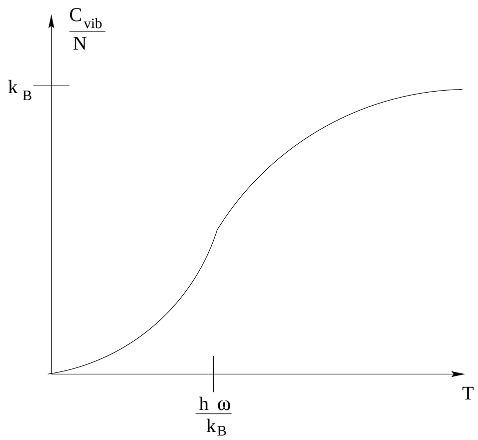


Abbildung 3.2: Zum harmonsichen Oszillator

3.7 Rotator

Unter einem Rotator hat man ein zwei-atomiges heteropolares Molekül zu verstehen, wie z.B. HCl.

$$\text{N=1 Molekül} \quad \hat{h}_{rot} = \frac{\hbar^2 \hat{\vec{J}}}{2\Theta}$$

Dabei ist Θ das Trägheitsmoment um die Drehachse durch den Schwerpunkt senkrecht zur Verbindungslinie, $\hat{J}$ der Drehimpuls und $\hat{\vec{J}}$ der Drehimpuls entlang der Drehachse.
Die Energieeigenwerte lauten:

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\Theta} \tag{3.54}$$

Jedes ε_j ist (2j+1)-fach entartet aufgrund der magnetischen Quantenzahl.

$$z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} \underbrace{(2j+1)}_{\text{Entartung}} e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\Theta}\right) \tag{3.55}$$

Beim Hochtemperaturlimes gilt hier:

$$\frac{\beta \hbar^2}{2\Theta} \ll 1 \qquad \frac{\hbar^2}{2\Theta} \ll k_B T$$

Nun kann man die Summe durch das Integral ersetzen:

$$z_{rot} \approx \int_0^\infty dj\ (2j+1)\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2\Theta}j(j+1)\right) \tag{3.56}$$

Durch Substitution von $y = j(j+1)$ erhält man:

$$z_{rot} \approx \int_0^\infty dy\ \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2\Theta}y\right) = \frac{2\Theta}{\beta\hbar^2} \gg 1 \tag{3.57}$$

$$\overline{\varepsilon}_{rot} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z_{rot} = -\frac{1}{z_{rot}}\frac{\partial}{\partial\beta}z_{rot} = \frac{\beta\hbar^2}{2\Theta}\frac{2\Theta}{\hbar^2\beta^2} = k_B T \tag{3.58}$$

Dieses System besitzt 2=3-1 nicht eingefrorene Freiheitsgrade.
Der Beitrag zur spezifischen Wärme ist $\frac{\partial\overline{E}_{rot}}{\partial T} = k_B$.
Bei homopolaren Molekülen muß man die Symmetrien betrachten !!!
Bei niedrigen Temperaturen gilt: $z_{rot} = 1 + 3e^{-\frac{\beta\hbar^2}{\Theta}+\cdots}$
Elektronische Anregungen sind ebenso möglich. Typische Anregungsenergien liegen im Bereich von einigen eV (zur Erinnerung: 1 eV$\widehat{=}$12000K). Deshalb sind elektronische Anregungen bis zu Temperaturen von einigen Tausend Kelvin eingefroren.
Die spezifische Wärme pro zwei-atomigem Molekül ist

$$\frac{C}{N} = \frac{C_{trans} + C_{vib} + C_{rot}}{N} \tag{3.59}$$

$$\frac{\hbar^2}{2\Theta} = k_B T_{rot} \qquad \hbar\omega = k_B T_{vib}$$

Hier noch ein kleine Übersicht zu den verschiedenen Anregungsenergien:

HCl	T_{rot}=15 K	T_{vib}=4200 K
HBr	T_{rot}=12 K	T_{vib}=3800 K

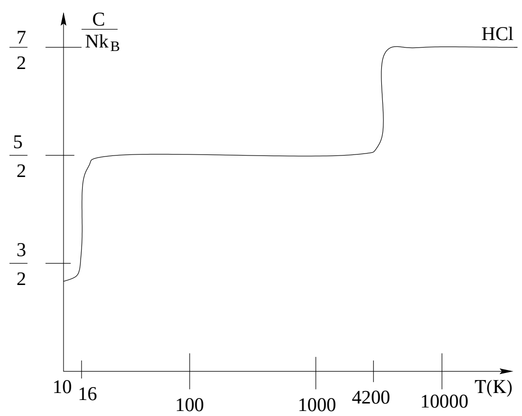


Abbildung 3.3: Die spezifische Wärme des HCl-Moleküls

3.8 Klassischer Grenzfall

Im klassischen Grenzfall ist die Temperatur hinreichend groß, um viele hoch angeregte Zustände zu besetzen, die mit der WKB-Methode (Bohr-Sommerfeld-Quantisierung) behandelt werden können.
Im $\mathbb{R}^1 \otimes \mathbb{R}^1$ gilt: $\oint p dq = 2\pi \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar;\ n \in \mathbb{N}_0$.
Dazu äquivalent ist die folgenden Formulierung: zu jedem Zustand gehört eine Phasenraumzelle vom Volumen $\Delta p \Delta q = \hbar 2\pi$.
Beim Übergang zum klassischen Verhalten gilt dann

$$\sum_n \cdots \to \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \int dq$$

Für die klassische Zustandssumme im $\mathbb{R}^1 \otimes \mathbb{R}^1$ gilt:

$$\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} \to \frac{1}{2\pi\hbar} \int dq\, dp \exp(-\beta(h(p,q)) \tag{3.60}$$

Dabei ist h(p,q) die klassische Hamiltonfunktion des Teilchens.
Für N-Teilchen gilt n=3N.
Im $\mathbb{R}^n \otimes \mathbb{R}^n$ gilt:

$$\sum_n \cdots \to \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^{3N} \int d^{3N} q \cdots$$

Für ein freies 1-dimensionales Teilchen gilt:

$$z = \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) \stackrel{\text{klass.}}{=} \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \int dq \exp\left(-\frac{h(q,p)}{-k_B T}\right) \tag{3.61}$$

Mit $h = \frac{p^2}{2m}$, $p = \hbar k$ und $\int dq = L$ =Normierungslänge wird 3.61 zu:

$$\frac{L}{2\pi\hbar} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dp\ \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) = \frac{L}{2\pi\hbar} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk\ \hbar \exp\left(-\underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}}_{u}\right)$$

$$k^2 = \frac{2mk_B T u}{\hbar^2} \qquad k = \sqrt{\frac{2mk_B T u}{\hbar^2}} \qquad dk = \frac{1}{2\sqrt{\cdots}} \frac{2mk_B T}{\hbar^2} du$$

3.61 wird damit zu

$$\frac{L}{2\pi} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2mk_B T}{\hbar^2}}\, 2 \underbrace{\int\limits_0^{\infty} du\ u^{-\frac{1}{2}} e^{-u}}_{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}} = \frac{L}{\sqrt{\frac{2\hbar^2 \pi}{mk_B T}}} = \frac{L}{\lambda} = z$$

Dabei ist λ die eindimensionale thermische Wellenlänge.
Die mittlere Energie ist:

$$\overline{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln z = -\frac{\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}}{L} \left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m}}\right)^{-1} \left(-\frac{1}{2}\right) \beta^{-\frac{3}{2}} L = \frac{1}{2}\beta^{-1} = \frac{1}{2} k_B T \tag{3.62}$$

<u>Jeder</u> unabhängige quadratische Term $h(x) = \frac{1}{2}cx^2$ (x=p oder q) liefert einen Beitrag $\frac{1}{2}k_B T$ zur Energie:

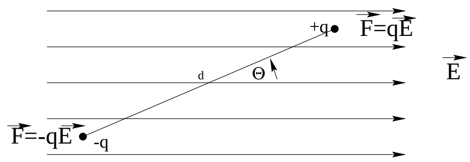
$$\overline{\varepsilon} = \frac{\int dx\ \frac{1}{2}cx^2 w(x)}{\int dx\ w(x)} = \frac{\int dx\ \frac{1}{2}cx^2 e^{-\beta\frac{1}{2}cx^2}}{\int dx\ e^{-\beta\frac{1}{2}cx^2}} = \beta^{-1} \frac{\int du\ u^{\frac{1}{2}e^{-u}}}{\int du\ u^{-\frac{1}{2}} e^{-u}} = \beta^{-1} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{1}{2} k_B T \tag{3.63}$$

3.63 nennt man den **Gleichverteilungssatz**.
Beim 1-dim. harmonischen Oszillator gilt: $h(q,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2$
$\Rightarrow \overline{\varepsilon} = k_B T$
Somit gilt für N 3-dim. harmonische Oszillatoren: $\overline{\varepsilon} = 3Nk_BT$

3.9 Paramagenetismus

An dieser Stelle machen wir erstmal einen Exkurs über elektrische und magnetische Dipole in homogenen elektrischen bzw. magnetischen Feldern.

elektrischer Fall:



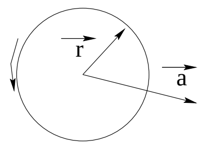
$$\left.\begin{array}{l} \vec{N} = \vec{d} \times \vec{F} = q\vec{d} \times \vec{E} \\ N = qdE \sin\Theta \end{array}\right\} \text{in die Blattebene}$$

Für die potentielle Energie gilt : ($d\Theta$ aus der Blattebene heraus):

$$V = -\int \vec{N} \cdot d\vec{\Theta} = \int N \; d\Theta = qdE \int \sin\Theta \; d\Theta = -qdE\cos\Theta = -\vec{p} \cdot \vec{E} \tag{3.64}$$

Dabei ist $\vec{N}$ die generalisierte Kraft, $\vec{\Theta}$ die generalisierte Koordinate und $\vec{p} = q\vec{d}$ das Dipolmoment.
Die potentielle Energie eines Dipols im elektrischen Feld ist also $V = -\vec{p} \cdot \vec{E}$

magnetischer Fall:



Obiges Bild stellt einen Kreisstrom mit Radius r dar.
$\vec{a}$ ist der Flächennormalenvektor, Richtung ergibt sich aus der Rechte-Hand-Regel. $\hat{\vec{n}} = \frac{\vec{a}}{|\vec{a}|}$ Für den Drehimpuls gilt:

$$l = mrv = mr^2\omega \qquad \vec{l} = mr^2\omega\hat{\vec{n}} \tag{3.65}$$

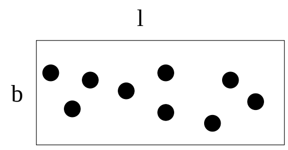
Für den fließenden Strom gilt:

$$i = \frac{q}{T} = \frac{\omega q}{2\pi} \tag{3.66}$$

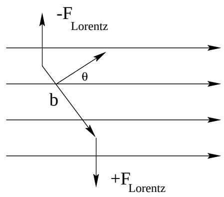
Definition: Das magnetische Moment ist definiert als:

$$\vec{\mu} := i\vec{a} = i\pi r^2\hat{\vec{n}} = \frac{\omega q}{2\pi}\pi r^2\hat{\vec{n}} = \frac{q}{2m}\vec{l} = \underbrace{\frac{q\hbar}{2m}}_{\text{Magneton}} \frac{\vec{l}}{\hbar} \tag{3.67}$$

Endliche Stromschleifen lassen sich auch durch Kreisströme darstellen.
Nun betrachte man eine Rechteckschleife im $\vec{B}$-Feld:



Fläche der Rechteckschleife : a=lb; $\vec{B}$ aus der Blattebene.



Für das Drehmoment gilt:

$$\vec{N} = \vec{b} \times \vec{F}_{Lorentz} \tag{3.68}$$

Dabei zeigt $\vec{N}$ in die Tafelebene.

$$N = bF_{Lorentz} \sin\Theta = b\frac{ql}{T} B \sin\Theta = \underbrace{ai}_{\mu} B \sin\Theta = \mu B \sin\Theta$$

$$V = -\int \vec{N} \cdot d\vec{\Theta} = \int N d\Theta = \mu B \int \sin\Theta \; d\Theta = -\mu B \cos\Theta = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{3.69}$$

Nun kann man dies auf beliebige Drehimpulse von Elektronen verallgemeinern: $\vec{J'} = \vec{L'} + \vec{S'}$

$$\mu_z = -g\frac{e\hbar}{2m} J_z \tag{3.70}$$

Dabei ist $\vec{J}$ dimensionslos. g ist der Landé'sche g-Faktor:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \begin{cases} 2 & L = 0 \Leftrightarrow J = S \qquad \text{(ist ein relativistischer Effekt)} \\ 1 & \qquad\qquad S = 0, J = L \end{cases}$$

Dabei ist Drehimpulsalgebra nötig, wie man unschwer sieht.

$$\mu_z = -g\mu_B J_z \qquad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = \text{Bohrsches Magneton} \tag{3.71}$$

Wechselwirkung mit Magnetfeld $\vec{B}_0 = B\hat{\vec{e}}_z$ mit $h = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = g\mu_B B J_z$

$J_z = \underbrace{\{-J, \cdots, J\}}_{\text{(2J+1)-Einstellungen}}$

Nun betrachte man ein verdünntes System solcher Teilchen, die Wechselwirkung untereinander soll dabei vernachlässigt werden.

$$H = \sum_{i=1}^{N} -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = \sum_{i=1}^{N} g\mu_B B J_{z,i} \tag{3.72}$$

$$Z = z^N \qquad z = \sum_{J_z} \underbrace{\exp\left(-\frac{g\mu_B B J_z}{k_B T}\right)}_{\propto w(J_z)}$$

in geometrische Reihe verwandeln; hier $J_z = S_z = \pm\frac{1}{2}$

$$z = \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) + \exp\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) = 2\cosh\frac{g\mu_B B}{2k_B T}$$

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln z = -N k_B T \ln 2\cosh\frac{g\mu_B B}{2k_B T}$$

Das mittlere magnetische Moment berechnet sich wie folgt:

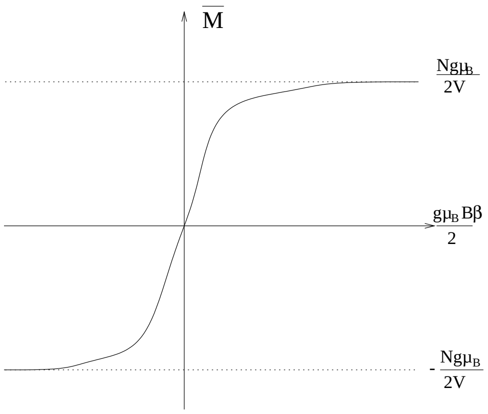
$$\overline{\mu} = \frac{\mu(S_z = +\frac{1}{2})w(S_z = +\frac{1}{2}) + \mu(S_z = -\frac{1}{2})w(S_z = -\frac{1}{2})}{Z} =$$

$$= \frac{-g\mu_B \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{1}{2}\beta g\mu_B B\right) + g\mu_B \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{\beta g\mu_B B}{-2}\right)}{Z} =$$

$$= \frac{1}{2} g\mu_B \tanh\frac{\beta g\mu_B B}{2}$$

Die Magnetisierung ist:

$$\overline{M} = \frac{N}{V}\overline{\mu} = \frac{N g\mu_B}{2V}\tanh\frac{\beta g\mu_B B}{2}$$



Sättigung für $\left|\frac{g\mu_B B}{2}\right| \gg k_B T$.
Für kleine Felder $\left|\frac{g\mu_B B}{2}\right| \ll k_B T$ gilt $\tanh x = x + \cdots$
Damit gilt dann für kleine Felder:

$$\overline{M} = \left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^2 \frac{N}{V}\beta B \tag{3.73}$$

Auf die Frage an das Systems, welche Magnetisierung ein Magnetfeld erzeugt, reagiert es mit der linearen Antwortfunktion, in diesem Fall der magnetischen Suszeptibilität.

$$\chi := \left(\frac{\partial\overline{M}}{\partial B}\right)_{B\to 0} = \frac{N}{V}\left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^2 \beta \tag{3.74}$$

Die mittlere Energie berechnet sich dann zu

$$\overline{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \tag{3.75}$$

mit $Z = z^N$ und $z = \sum\limits_{S_z=\pm\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{k_B T} S_z\right) = 2\cosh\frac{g\mu_B B\beta}{2}$ wird 3.75 zu

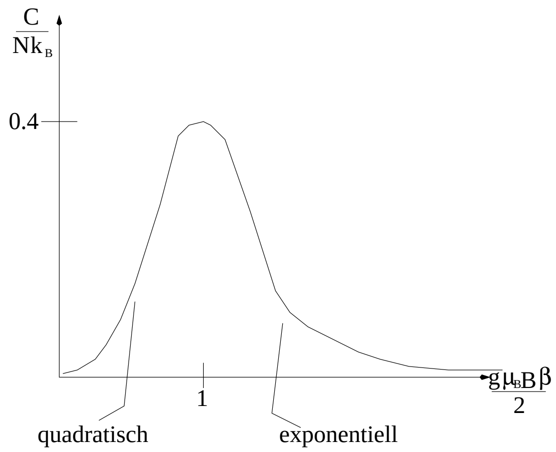
$$-N\frac{2\sinh\frac{g\mu_B B\beta}{2}}{2\cosh\frac{g\mu_B B\beta}{2}}\frac{g\mu_B B}{2} = -N\frac{g\mu_B B}{2}\tanh\frac{g\mu_B B\beta}{2} =$$

$$= \boxed{-BV\overline{M} = \overline{E}} \tag{3.76}$$

$$\boxed{\tilde{M} = V\overline{M} = N\overline{\mu} = \text{gesamtes magnetisches Moment}} \tag{3.77}$$

Nun kann man sich die Frage stellen, welche Energieerhöhung eine Temperaturerhöhung bringt. Die Antwort auf diese Frage steckt in der spezifischen Wärme.

$$C = \frac{\partial\overline{E}}{\partial T} = \frac{Nk_B\left(\frac{g\mu_B B\beta}{2}\right)^2}{\cosh\frac{g\mu_B B\beta}{2}} \tag{3.78}$$



$$S = \frac{\overline{E}-F}{T} = -Nk_B\frac{g\mu_B B\beta}{2}\tanh\frac{g\mu_B B\beta}{2} + Nk_B\ln 2\cosh\frac{g\mu_B B\beta}{2}$$

$$F = -Nk_B T\ln z$$

$$S \to \begin{cases} -Nk_B\frac{g\mu_B B\beta}{2} + Nk_B\frac{g\mu_B B\beta}{2} \to 0 & \text{für } \frac{g\mu_B B\beta}{2} \gg k_B T \\ Nk_B\ln 2 & \text{für } \frac{g\mu_B B\beta}{2} \ll k_B T \end{cases}$$

Bei hohen Temperaturen gilt: S wird maximal, d.h. $S \to Nk_B\ln 2$. Dann sind alle 2^N Einstellungen gleich wahrscheinlich, es herrscht maximale Unordnung.
Bei niedrigen Temperaturen gilt: S wird minimal, d.h. $S \to 0$. Dann herrscht totale Ordnung.
Den Übergang zur klassischen Langevin-Formel erhält man durch $J \to \infty$ (geometrische Reihe für z).
Die Quantelung der Spineinstellungen kann vernachlässigt werden, man nutze $J_z \to \Theta$ als unabhängige Variable.($\to$ Bild 3.4)

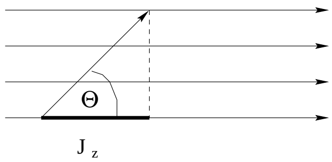


Abbildung 3.4: Veranschaulichung zu obigem Text

Kapitel 4

Großkanonische Beschreibung

4.1 Großkanonische Zustandssumme Ξ und großkanonisches Potential Ω

Man betrachte ein Untersystem K eines Wärmebades (Thermostat, Energieaustausch möglich) und Teilchenreservoirs (Teilchenaustausch möglich), R=Wärmebad $\cup$ Reservoir.

$$\begin{aligned} N_K &= N - N_R \ll N_R \\ V_K &= V - V_R \ll V_R \end{aligned}$$

Wunsch: Wahrscheinlichkeit P_{n,N_K}, das System K mit Volumen V_K und Teilchenzahl N_K, im Zustand $|n\rangle$ mit der Energie E_{n,N_K} zu finden, unter der Bedingung, daß das Reservoir R genau $N_R = N - N_K$ Teilchen hat, das Volumen $V_R = V - V_K$ und Energien E_{n,N_R} mit $E_{tot} - E_{\nu,N_K} \leq E_{\nu,N_R} \leq E_{tot} - E_{n,N_K} + \Delta$ hat, ist proportional zur Zahl der Zustände von R, die diese Bedingung erfüllen, also

$$P_{n,N_K} = c\Omega_R \left(E_{\nu,N_R} = E_{tot} - E_{n,N_K}, N_R = N - N_K \right)$$

mit mikrokanonischer Entropie:

$$P_{n,N_K} = c \exp \frac{1}{k_B} S_R^* \left(E_{\nu,N_R} = E_{tot} - E_{n,N_K}, N_R = N - N_K \right)$$

Dies kann man nach der Energie und der Teilchenzahl entwickeln:

$$P_{n,N_K} = \underbrace{c \exp \frac{S_R^*(E_{tot}, N)}{k_B}}_{\Xi^{-1} = \left(\begin{array}{c} \text{großkanonische} \\ \text{Zustandssumme} \end{array} \right)^{-1}} \exp \left(\frac{1}{k_B} \left(-E_{n,N_K} \underbrace{\left(\frac{\partial S_R^*}{\partial E_{\nu,N_R}} \right)_{E_{tot},N}}_{:=\frac{1}{T}} - N_K \underbrace{\left(\frac{\partial S_R^*}{\partial N_R} \right)_{E_{tot},N}}_{:=-\frac{\mu}{T}} \right) \right)$$

Dabei ist T die großkanonische Temperatur und μ das chemische Potential$=-T \left(\frac{\partial S_R^*}{\partial N_R} \right)$. Ferner wird ab hier der Index K stets weggelassen.

$$P_{n,N} = \Xi^{-1} \exp -\beta \left(E_{n,N} - \mu N \right) \tag{4.1}$$

Die großkanonische Zustandssumme erhält man dann aus der Normierung $\sum\limits_{n,N} P_{n,N} \stackrel{!}{=} 1$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp -\beta\left(E_{n,N} - \mu N\right) = \Xi(T,V,\mu) =: \mathrm{Tr} e^{\beta(-\hat{H}+\mu\hat{N})} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu\beta N} \underbrace{Z(T,V,N)}_{\substack{\text{kanonische}\\ \text{Zustandssumme}}} \tag{4.2}$$

Dabei sei $\hat{N}$ der Teilchenzahloperator.
Tr ist die große Spur über die Eigenzustände des N-Teilchenhamiltonoperators $\hat{H}$ und über alle Teilchenzahlen.
Die großkanonischen Wahrscheinlichkeiten $P_{n,N}$ sind die Diagonalelemente des großen Dichteoperators

$$\hat{D} = \Xi^{-1} \exp -\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}) \tag{4.3}$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein N-Teilchensystem mit Energie $E_{n,N}$ zu finden ist:

- diskret:
$$P(E_{n,N}, N) = \Xi^{-1} g(E_{n,N}, N) \exp(-E_{n,N} + \mu N)$$
mit $g(E_{n,N}, N)=$ Entartungsgrad
- kontinuierlich:
$$w(E,N) = \Xi^{-1}\omega(E,N) \exp \beta(-E + \mu N)$$
$\omega(E,N)$ ist dabei die Zustandsdichte

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, System mit beliebiger Teilchenzahl bei einer Energie E zu finden ist

$$w(E) = \int_0^{\infty} w(E,N)dN = e^{-\beta E} \int_0^{\infty} \Xi^{-1} e^{\beta\mu N} \omega(E,N) dN \tag{4.4}$$

- diskret:
$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_{n,N}} g(E_{n,N}, N) \exp -\beta(E_{n,N} - \mu N) \tag{4.5}$$
- kontinuierlich:
$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{E_0}^{\infty} dE\; \omega(E,N) \exp -\beta(E - \mu N) \tag{4.6}$$

Mit dem großkanonische Potential $\Omega(T,V,\mu) := -k_B T \ln \Xi(T,V,\mu)$ ergibt sich dann

$$\Xi(T,V,\mu) = e^{-\beta\Omega(T,V,\mu)} \tag{4.7}$$

$$\Rightarrow \hat{D} = \exp\left(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N} - \Omega)\right) \tag{4.8}$$

Wenn $\Omega(T,V,\mu) = -k_B T \ln \Xi(T,V,\mu)$ bekannt ist, dann kann man alle Zustandsgrößen ausrechnen:

$$\text{Normalisierung} \qquad \mathrm{Tr}\hat{D} = 1$$

Diese Beziehung kann man ableiten und erhält

$$0 = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \mathrm{Tr}\hat{D}}{\partial\mu} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\mathrm{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N}-\Omega)} = \frac{\beta}{\beta}\underbrace{\mathrm{Tr}\hat{N}\hat{D}}_{:=\overline{N}} + \frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\underbrace{\mathrm{Tr}\hat{D}}_{=1} = \overline{N} + \frac{\partial\Omega}{\partial\mu}$$

oder

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -\overline{N} \tag{4.9}$$

$$0 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 \mathrm{Tr}\hat{D}}{\partial\mu^2} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\mathrm{Tr}\hat{D}\right) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\mathrm{Tr}\hat{N}e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N}-\Omega)} + \frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right) =$$

$$= \underbrace{\mathrm{Tr}\hat{N}^2\hat{D}}_{\overline{N^2}} + \underbrace{\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}}_{-\overline{N}}\underbrace{\mathrm{Tr}\hat{N}\hat{D}}_{\overline{N}} + \frac{1}{\beta}\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2 + \frac{1}{\beta}\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2} \stackrel{!}{=} 0$$

Dies ist das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl:

$$(\Delta N)^2 = \overline{(N-\overline{N})^2} = \overline{N^2} - \overline{N}^2 = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2} \tag{4.10}$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial\beta}\mathrm{Tr}\hat{D} = \mathrm{Tr}(-\hat{H}\hat{D}) + \mu\mathrm{Tr}\hat{N}\hat{D} + \Omega\mathrm{Tr}\hat{D} + \beta\frac{\partial\Omega}{\partial\beta}\mathrm{Tr}\hat{D} = -\overline{E} + \mu\overline{N} + \Omega + \underbrace{\beta\frac{\partial\Omega}{\partial\beta}}_{=-T\frac{\partial\Omega}{\partial T}} = 0$$

$$\overline{E} = \mu\overline{N} + \Omega - T\frac{\partial\Omega}{\partial T} = \mu\overline{N} + \Omega + TS \tag{4.11}$$

$$\boxed{\overline{E} - TS = F = \Omega + \mu\overline{N}} \tag{4.12}$$

Die großkanonische Entropie berechnet sich dann wie folgt:

$$S := k_B\mathrm{Tr}\hat{D}\ln\hat{D} = -k_B\mathrm{Tr}\hat{D}(-\beta\hat{H} + \beta\mu\overline{N} + \beta\Omega)$$

$$S = \frac{\overline{E}}{T} - \frac{\mu\overline{N}}{T} - \frac{\Omega}{T} \tag{4.13}$$

$$\overline{E} = TS + \mu\overline{N} + \Omega \tag{4.14}$$

4.11 und 4.14 vergleichen. Dann erhält man

$$\Rightarrow\ S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \tag{4.15}$$

Ω ist eine extensive Größe, d.h.

$$\Omega(T,\alpha V,\mu) = \alpha\Omega(T,V,\mu) \tag{4.16}$$

Diese Gleichung nach α ableiten:

$$V\frac{\partial\Omega}{\partial V} = \Omega \tag{4.17}$$

$$d\Omega(T,V,\mu) = \underbrace{\frac{\partial\Omega}{\partial T}}_{-S}dT + \frac{\partial\Omega}{\partial V}dV + \underbrace{\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}}_{-\overline{N}}d\mu = d(F-\mu\overline{N}) = dF(T,V,N) - d(\mu\overline{N}) =$$

$$= \underbrace{\frac{\partial F}{\partial T}}_{-S}dT + \underbrace{\frac{\partial F}{\partial V}}_{-p}dV + \frac{\partial F}{\partial N}dN - \overline{N}d\mu - \mu d\overline{N}$$

Falls wir Schwankungen vernachlässigen, dann ist $dN \approx d\overline{N}$.

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p$$

$$\Rightarrow \ \Omega = -pV \ \text{ aus 4.17}$$

Damit ist das großkanonische Potential

$$\boxed{\Omega = -pV} \tag{4.18}$$

$$\Rightarrow \hat{D} = \exp -\beta(\hat{H} - \mu\hat{N} + pV)$$

Das totale Differential in $\Omega = -pV$ ist dann

$$d\Omega(T, V, \mu) = -SdT - pdV - \overline{N}d\mu = d(-pV) = -pdV - Vdp$$

$$\boxed{0 = -SdT + Vdp - \overline{N}d\mu \qquad \text{Gibbs-Duhem-Beziehung}} \tag{4.19}$$

Diese Gleichung wird oft als Differentialgleichung für das chemische Potential benutzt.
Kanonische Energieschwankungen ergeben sich zu $(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = -\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2}$.
Dies ist äquivalent zur großkanonischen Beschreibung

$$\beta F = \beta(\Omega + \mu\overline{N})$$

Man kann nun folgende Behauptung aufstellen:

$$\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\right)\beta\Omega$$

Beweis:

$$\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\right)(\beta F - \beta\mu\overline{N}) = \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} - \mu\overline{N} - \overline{N}\mu \ \text{ q.e.d}$$

$$\frac{\partial^2 \beta F}{\partial \beta^2} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\right)^2 \beta\Omega$$

$$\Delta E^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\right)^2 \beta\Omega \tag{4.20}$$

4.2 Alternative Herleitung der großkanonischen Verteilung

Vollständige Überschrift: Alternative Herleitung der großkanonischen Verteilung durch Variation der Entropie $S = -k_B \mathrm{Tr}\hat{D}\ln\hat{D}$ und den Nebenbedingungen $\mathrm{Tr}\hat{D} = 1$, $\mathrm{Tr}\hat{H}\hat{D} = \overline{E} = U$, $\mathrm{Tr}\hat{N}\hat{D} = \overline{N}$

$$0 \stackrel{!}{=} \delta(-k_B \mathrm{Tr}\hat{D}\ln\hat{D} + \alpha_0\hat{D} + \alpha_1\hat{H}\hat{D} + \alpha_2\hat{N}\hat{D})$$

$$0 = \mathrm{Tr}\,\underbrace{(-k_B\ln\hat{D} - k_B + \alpha_0 + \alpha_1\hat{H} + \alpha_2\hat{N})}_{=0 \text{ wegen der Lagrangeparameter}}\delta\hat{D}$$

$$\Rightarrow \ \hat{D} = \exp -\frac{\alpha_0 - k_B + \alpha_1\hat{H} + \alpha_2\hat{N}}{k_B}$$

Nun führe man eine Umtaufaktion durch:

$$\alpha_0 - k_B = \frac{\Omega}{T} \qquad \alpha_1 = \frac{1}{T} \qquad \alpha_2 = -\frac{\mu}{T}$$

Fertig.

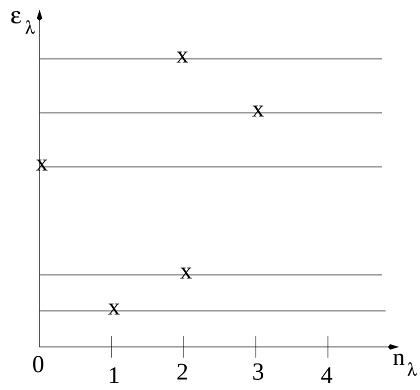


Abbildung 4.1: n_λ=Zahl der Teilchen im Einteilchenzustand $|\lambda\rangle$ mit Energie ε_λ

4.3 Ideale Quantengase, klassischer Maxwell-Boltzmann-Grenzfall

In diesem Abschnitt geht es, wie nicht anders zu erwarten, um ideale Quantengase (Fermi-Dirac & Bose-Einstein) und den klassischen Maxwell-Boltzmann-Grenzfall.

Der gesamte Hamiltonoperator separiert $\hat{H} = \sum\limits_{i=1}^{N} \hat{h}_i$. i zählt dabei die Teilchen.

Die Eigenwerte von $\hat{h}$ seien ε_λ: $\hat{h}\,|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda|\lambda\rangle$ ($|\lambda\rangle$ ebene Wellen als Einteilchenzustände)

Gesamtenergie: n-te Eigenenergie des N-Teilchensystems $E_{n,N} = \sum\limits_{\lambda} n_\lambda \varepsilon_\lambda$, gesamte Teilchenzahl $N = \sum\limits_{\lambda} n_\lambda$.

n_λ=Zahl der Teilchen im Einteilchenzustand $|\lambda\rangle$ mit Energie ε_λ (→ Bild 4.1)

Die große Zustandssumme ist dann:

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{\varphi} \exp -\beta(E_{n,N} - \mu N) = \sum_{\{n_\lambda\}} \exp\left(-\beta \sum_{\lambda} n_\lambda(\varepsilon_\lambda - \mu)\right) \tag{4.21}$$

$\varphi = (n,N)$ =alle Mikrozustände zu beliebiger Energie und Teilchenzahl=$\{n_\lambda\}$

In der großkanonischen Beschreibung ist die Teilchenzahl N beliebig, also sind die $\{n_\lambda\}$ unabhängig:

$$\sum_{\{n_\lambda\}} = \sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\sum_{n_i}\cdots$$

n_λ ist dabei die Besetzungszahl des Einteilchenzustandes $|\lambda\rangle$
und jeder Summand ist ein Produkt

$$\exp -\beta \sum_{\lambda} n_\lambda(\varepsilon_\lambda - \mu) = e^{-\beta n_1(\varepsilon_1-\mu)} e^{-\beta n_2(\varepsilon_2-\mu)} \cdots e^{-\beta n_i(\varepsilon_i-\mu)} \cdots$$

deswegen

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1-\mu)} \sum_{n_2} e^{-\beta n_2(\varepsilon_2-\mu)} \cdots \sum_{n_i} e^{-\beta n_i(\varepsilon_i-\mu)} \cdots = \prod_{\lambda} \xi_\lambda$$

$$\xi_\lambda = \sum_{n_\lambda} e^{-\beta n_\lambda(\varepsilon_\lambda-\mu)}$$

$\xi\lambda$ ist die große Zustandssumme für einen Einteilchenzustand $|\lambda\rangle$, der in der großkanonischen Beschreibung ohne Rücksicht auf andere Zustände besetzt werden kann.
Das großkanonische Potential ist somit:

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi = -k_B T \ln \prod_\lambda \xi_\lambda = -k_B T \sum_\lambda \ln \xi_\lambda = \sum_\lambda \Omega_\lambda \tag{4.22}$$

mit

$$\Omega_\lambda = -k_B T \ln \xi_\lambda$$

Die mittlere Teilchenzahl ergibt sich dann zu:

$$\overline{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\sum_\lambda \frac{\partial \Omega_\lambda}{\partial \mu} := \sum_\lambda \overline{n}_\lambda \tag{4.23}$$

mit

$$\overline{n}_\lambda = \text{mittlere Teilchenzahl in } \ |\lambda\rangle$$

$$\overline{n}_\lambda = -\frac{\partial \Omega_\lambda}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln \xi_\lambda}{\partial \mu} \qquad \text{mittlere Energie} \overline{E} = \sum_\lambda \overline{n}_\lambda \varepsilon_\lambda \tag{4.24}$$

Um das $\overline{n}_\lambda$ auszurechnen, bedient man sich entweder der Fermi-Dirac-Statistik oder der Bose-Einstein-Statistik.

- Fermi-Dirac-Statistik (halbzahliger Spin):
  Die Wellenfunktion ist antisymmetrisch unter Teilchenvertauschung, deshalb kann n_λ nur 0 oder 1 sein (es gilt das Pauliprinzip)

$$\xi_\lambda^F = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \tag{4.25}$$

$$\boxed{\Rightarrow \overline{n}_\lambda^F = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} \qquad \text{Fermi-Dirac-Verteilung}} \tag{4.26}$$

- Bose-Einstein-Statistik (ganzzahliger Spin):
  Die Wellenfunktion ist symmetrisch unter Teilchenvertauschung, n_λ kann beliebig sein

$$\xi_\lambda^B = \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} \exp -\beta n_\lambda(\varepsilon_\lambda - \mu) \overset{\substack{\text{geom.} \\ \text{Reihe}}}{=} \frac{1}{1 - \exp -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} = 1 + \overline{n}_\lambda^B \tag{4.27}$$

  Die Reihe konvergiert genau dann, wenn $\exp -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu) < 1$

$$\Leftrightarrow \beta(\varepsilon_\lambda - \mu) > 0 \overset{\beta \geq 0}{\Leftrightarrow} \mu < \min\{\varepsilon_\lambda\} = 0$$

  d.h. das chemische Potential μ ist kleiner Null: $\mu < 0$

$$\overline{n}_\lambda^B = k_B T \frac{\partial \ln \xi_\lambda}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \frac{1}{1 - \exp -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} =$$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 - \exp -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)) = -\frac{1}{\beta}\frac{-\beta \exp -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}{1 - \exp -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$$

$$\boxed{= \frac{1}{\exp \beta(\varepsilon_\lambda - \mu) - 1} = \overline{n}_\lambda^B \qquad \text{Bose-Verteilung}} \tag{4.28}$$

Es existiert jedoch ein gemeinsamer klassischer Grenzfall:

$$\overline{n}_\lambda \ll 1 \qquad \forall\lambda \qquad \Leftrightarrow \qquad e^{\beta\mu} \ll 1 \qquad \beta\mu \to -\infty$$

Im folgenden wird das obere Vorzeichen immer für die Fermi-Dirac-Verteilung und das untere Vorzeichen immer für die Bose-Eistein-Verteilung benutzt.

$$\overline{n}_\lambda = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)}} = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)} = e^{\beta\mu}e^{-\beta\varepsilon_\lambda} = \overline{n}_\lambda^M \qquad \begin{array}{c}\text{Maxwell-Boltzmann}\\ \text{Verteilung}\end{array} \tag{4.29}$$

$$\ln \Xi^M = \sum_\lambda \ln \xi_\lambda = \sum \lambda \ln \left\{ \begin{array}{lr} 1 + \exp -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu) & \text{Fermi} \\ \frac{1}{1-\exp -\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)} & \text{Bose} \end{array} \right\} = \sum_\lambda \exp -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu) =$$

$$= e^{\beta\mu} \sum_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda} = e^{\beta\mu} z$$

Dabei ist z die kanonische Zustandssumme eines Teilchens

$$\Rightarrow \Xi^M = \exp\left(z e^{\beta\mu}\right) \overset{\text{Taylor}}{=} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} z^N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N$$

Dabei ist $Z_N = \frac{z^N}{N!}$ die kanonische Zustandssumme für N ununterscheidbare Teilchen.
Doch wann gilt nun dieser klassische Grenzfall ? Offensichtlich muß folgendes gelten:
$e^{\beta\mu} \ll 1 \Leftrightarrow \beta\mu \to -\infty$

$$\frac{(2s+1)V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} = z e^{\beta\mu} = \ln \Xi^M = -\beta\Omega = \beta p V = \frac{pV}{k_B T} = \overline{N} \tag{4.30}$$

Dabei wurde verwendet:

$$\lambda = \text{thermische Wellenlänge} = \sqrt{\tfrac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}}$$
$$2s+1 = \text{Spinmultiplizität}$$

$$e^{\beta\mu} = \frac{\lambda^3 \overline{N}}{(2s+1)V} \overset{!}{\ll} 1 \Leftrightarrow \lambda \ll \sqrt[3]{\frac{V}{\overline{N}}} = \text{mittlerer Teilchenabstand}$$

Man sieht also, daß die klassische Rechnung nur bei hoher Temperatur und geringer Dichte angewandt werden kann.
Nun kann man auch Energie, Entropie, Druck usw. von Quantengasen berechnen:

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi = -k_B T \sum_\lambda \ln \xi_\lambda = \sum_\lambda \Omega_\lambda \qquad ;\xi_\lambda = (1 \mp \overline{n}_\lambda)^{\mp 1}$$

$$\Omega = \pm k_B T \sum_\lambda \ln(1 \mp \overline{n}_\lambda) \tag{4.31}$$

$$p = -\frac{\partial\Omega}{\partial V} = \mp k_B T \frac{\partial}{\partial V} \sum_\lambda \ln(1 \mp \overline{n}_\lambda) \tag{4.32}$$

Entropie S:

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T} = k_B \left(\sum_\lambda \ln \xi_\lambda + \underbrace{T \frac{\partial}{\partial T} \ln \xi_\lambda}_{*} \right)$$

$$*) \quad -\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\xi_\lambda = \pm\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(1\mp\overline{n}_\lambda) = \pm\beta\frac{\mp-\overline{n}_\lambda^2 e^{\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)}(\varepsilon_\lambda-\mu)}{1\mp\overline{n}_\lambda} = \beta\frac{\overline{n}_\lambda^2}{1\mp\overline{n}_\lambda}e^{\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)}(\varepsilon_\lambda-\mu) \quad (4.33)$$

Hier nun eine kurze Nebenrechnung:

$$e^{\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)}\pm 1 = \frac{1}{\overline{n}_\lambda}$$

$$e^{\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)} = \frac{1}{\overline{n}_\lambda}\mp 1 = \frac{1\mp\overline{n}_\lambda}{\overline{n}_\lambda}$$

Damit wird 4.33 zu:

$$\beta\frac{\overline{n}_\lambda^2(1\mp\overline{n}_\lambda)}{(1\mp\overline{n}_\lambda)\overline{n}_\lambda}(\varepsilon_\lambda-\mu) = \overline{n}_\lambda(\varepsilon_\lambda-\mu)\beta$$

Mit

$$\varepsilon_\lambda-\mu = \frac{1}{\beta}\ln\frac{1\mp\overline{n}_\lambda}{\overline{n}_\lambda} = \frac{1}{\beta}(\ln(1\mp\overline{n}_\lambda)-\ln\overline{n}_\lambda)$$

erhält man so schließlich:

$$S = k_B\sum_\lambda(\mp\ln(1\mp\overline{n}_\lambda)+\overline{n}_\lambda(\ln(1\mp\overline{n}_\lambda)-\ln\overline{n}_\lambda))$$

$$S = k_B\sum_\lambda(\mp(1\mp\overline{n}_\lambda)\ln(1\mp\overline{n}_\lambda)-\overline{n}_\lambda\ln\overline{n}_\lambda) \quad (4.34)$$

Die Existenz ist auch im Fermi-Dirac Fall wegen des Pauli-Prinzips gesichert:

$$0\le\overline{n}_\lambda^F = \frac{1}{\underbrace{e^{\beta(\varepsilon_\lambda-\mu)}}_{\ge 0}+1}\le 1$$

$\overline{n}_\lambda = 0$ oder $1 \Rightarrow$ S=0, da ein reiner Zustand vorliegt. Entweder nähern sich in diesem Fall die Vorfaktoren der 0 oder die Argumente der Logarithmen nähern sich der 1.
Übergang zum Kontinuum, nichtrelativistische Zustandsdichte $\omega(\varepsilon);\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$

$$\sum_\lambda = (2s+1)\sum_{\vec{k}} = \frac{(2s+1)V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p \overset{\text{Isotropie}}{=} \frac{(2s+1)V}{2\pi^2\hbar^3}\int dp\,p^2 =$$

$$= \frac{(2s+1)V}{2\pi^2\hbar^3}\frac{1}{2}\int d(p)^2p = \frac{(2s+1)V}{2\pi^2\hbar^3}\frac{1}{2}(2m)^{\frac{3}{2}}\int d\varepsilon\,\varepsilon^{\frac{1}{2}} \overset{\beta\varepsilon=x}{=}$$

$$\frac{(2s+1)}{4\pi^2}\left(\frac{2mk_BT}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\int dx\,x^{\frac{1}{2}} = \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\int dx\,x^{\frac{1}{2}} =$$

$$= \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3}\int dx\,x^{\frac{1}{2}}$$

Somit erhält man für die nicht-relativistische Zustandsdichte:

$$\omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon = \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3}x^{\frac{1}{2}}dx \quad (4.35)$$

Damit erhält man

$$\overline{N} = \sum_\lambda\overline{n}_\lambda = \int_0^\infty d\varepsilon\,\omega(\varepsilon)\overline{n}(\varepsilon) = \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3}\int_0^\infty dx\frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-\beta\mu}\pm 1} \quad (4.36)$$

$$\overline{E} = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \overline{n}_\lambda = \int_0^\infty d\varepsilon\ \omega(\varepsilon)\varepsilon\overline{n}(\varepsilon) = \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3\beta}\int dx \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\mu\beta}\pm 1} \tag{4.37}$$

Aus 4.36 und 4.37 erhält man eine implizite Gleichung für μ und β, die eindeutig lösbar ist. Dies wird später für $e^{\beta\mu} \ll 1$ und $e^{\beta\mu} \approx 1$ getan.
Nun kann man das großkanonische Potential für nichtrelativische ideale Gase berechnen:

$$\Omega = \pm k_B T \sum_\lambda \ln(1 \mp \overline{n}_\lambda) = \pm\beta^{-1}\int_0^\infty d\varepsilon\ \omega(\varepsilon)\ln(1\mp\overline{n}(\varepsilon)) \tag{4.38}$$

Nun kann man $\omega(\varepsilon)$ und $1 \mp \overline{n}(\varepsilon)$ einsetzen:

$$1 \mp \overline{n}(\varepsilon) = 1 \mp \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\pm 1} = \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1 \mp 1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\pm 1} = \left(\frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\pm 1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}\right)^{-1} = \left(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)^{-1}$$

Damit wird 4.38 zu:

$$\mp\frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3\beta}\int_0^\infty dx\ x^{\frac{1}{2}}\ln\left(1\pm e^{-x+\beta\mu}\right)$$

Diese Gleichung kann man nun partiell integrieren:

$$\Omega = \mp\frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3\beta}\left[\underbrace{\left(\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}\ln(1\pm e^{-x+\beta\mu})\right)_0^\infty}_{=0} - \frac{2}{3}\int_0^\infty dx\ x^{\frac{3}{2}}\frac{\pm e^{-x+\beta\mu}(-)}{1\pm e^{-x+\beta\mu}}\right]$$

$$\Omega = -\frac{2}{3}\frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3\beta}\int_0^\infty dx\ \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\beta\mu}\pm 1} = -\frac{2}{3}\overline{E} = -pV \tag{4.39}$$

Die Gleichung

$$pV = \frac{2}{3}\overline{E}$$

gilt für alle nicht-relativistischen idealen Gase.

$$pV = \frac{2}{3}\overline{E} = \frac{2}{3}\frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3\beta}\int_0^\infty dx\ \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\beta\mu}\pm 1}$$

Daraus kann man μ zugunsten von $\overline{n}$ und β eliminieren. Dies ist im allgemeinen jedoch nicht geschlossen möglich.
Man kann 2 Grenzfälle unterscheiden:

- $e^{\beta\mu} \ll 1$ Quantenkorrekturen am klassischen Gas
- degeneriertes (Quanten-)Regime

Korrekturen am klassischen Regime: Man entwickle nach dem kleinen Parameter $e^{\beta\mu} \ll 1$:

$$\int_0^\infty dx\ \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\beta\mu}\pm 1} = \int_0^\infty dx\ x^{\nu-1}e^{\beta\mu-x}\sum_{n=0}^\infty (\mp)^n e^{(\beta\mu-x)n} \tag{4.40}$$

Mit

$$\frac{e^{\beta\mu - x}}{1 \pm e^{\beta\mu - x}} \overset{\text{geom. Reihe}}{=} e^{\beta\mu - x} \sum_{n=0}^{\infty} (\mp)^n e^{(\beta\mu - x)n}$$

wird 4.40 zu

$$\int_0^\infty dx\ x^{\nu-1} \sum_{n=1}^{\infty} (\mp)^{n+1} e^{(\beta\mu - x)n} = \sum_{n=1}^{\infty} (\mp)^{n+1} e^{\beta\mu n} \underbrace{\int_0^\infty dx\ x^{\nu-1} e^{-xn}}_{\frac{1}{n^\nu}\Gamma(\nu)} =$$

$$= \Gamma(\nu) \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} (\mp)^{n+1} e^{\beta\mu n} \frac{1}{n^\nu}}_{f_\nu^\pm(e^{\beta\mu})}$$

$$f_\nu^\pm\left(e^{\beta\mu}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n+1} e^{\beta\mu n}}{n^\nu} \qquad \text{Verallgemeinerung der Riemannschen } \zeta\text{-Funktion} \tag{4.41}$$

$$\zeta(\nu) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\nu} = f_\nu^-(1)$$

4.41 genügt der Funktionalgleichung

$$\frac{df_\nu^\pm(\varphi)}{d\varphi} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mp)^{n+1}\varphi^{n-1}}{n^{\nu-1}} = \frac{1}{\varphi} f_{\nu-1}^\pm(\varphi) \tag{4.42}$$

Somit erhält man

$$\Omega = -\frac{2}{3}\frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3\beta}\int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} = -\frac{2}{3}\frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3\beta} f_{\frac{5}{2}}^\pm\left(e^{\beta\mu}\right) \underbrace{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}_{\frac{3}{4}\sqrt{\pi}}$$

$$\Omega = -\frac{(2s+1)V}{\lambda^3\beta} f_{\frac{5}{2}}^\pm\left(e^{\beta\mu}\right) = -\frac{2}{3}\overline{E} \tag{4.43}$$

$$\overline{N} = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = -\frac{\partial\Omega}{\partial\varphi}\underbrace{\frac{\partial\varphi}{\partial\mu}}_{\beta e^{\beta\mu}} = (2s+1)\frac{V}{\lambda^3} f_{\frac{3}{2}}^\pm\left(\varphi = e^{\beta\mu}\right) \overset{\text{entwickeln}}{=}$$

$$= (2s+1)\frac{V}{\lambda^3}\left(e^{\beta\mu} \mp e^{2\beta\mu}\frac{1}{2^{\frac{3}{2}}}\right) = (2s+1)\frac{V}{\lambda^3}e^{\beta\mu}\left(\underbrace{1}_{\text{klass.}} \mp \underbrace{\frac{e^{\beta\mu}}{2^{\frac{3}{2}}}}_{\text{Korrekturterm}}\right)$$

$$pV = -\Omega = \frac{(2s+1)V}{\lambda^3\beta}e^{\beta\mu}\left(1 \mp \frac{e^{\beta\mu}}{2^{\frac{5}{2}}}\right) \tag{4.44}$$

Nun kann man μ iterativ entfernen:

$$e^{\beta\mu} = \frac{\lambda^3}{2s+1}\frac{\overline{N}}{V}$$

$$e^{\beta\mu} = \frac{\overline{N}\lambda^3}{(2s+1)V}\left(1 \pm \frac{\overline{N}\lambda^3}{2^{\frac{3}{2}}(2s+1)V}\right) \tag{4.45}$$

4.45 in 4.44 einsetzen

$$pV = \frac{(2s+1)V}{\lambda^3}k_BT\frac{\overline{N}\lambda^3}{(2s+1)V}\left(1 \pm \frac{\overline{N}\lambda^3}{2^{\frac{3}{2}}(2s+1)V}\right)\left(1 \mp \frac{\overline{N}\lambda^3}{2^{\frac{5}{2}}(2s+1)V}\right)$$

$$pV = \overline{N}k_BT\left(1 + \frac{\overline{N}\lambda^3}{(2s+1)V}\left(\frac{\pm 1}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{\mp 1}{2^{\frac{5}{2}}}\right)\right)$$

$$pV = \overline{N}k_BT\left(1 \pm \underbrace{\frac{\overline{N}\lambda^3}{2^{\frac{5}{2}}(2s+1)V}}_{\text{Quantenkorrekturglied}}\right) \tag{4.46}$$

Daraus kann man zwei Folgerungen ziehen:

1. Der Druck in Fermi-Dirac-Gasen ist höher als der Druck in Bose-Einstein-Gasen. Man spricht auch von „Pauli-Abstoßung“. Dieser Effekt ist eine Folge der Antisymmetrisierung $\rightarrow$ Pauli-Prinzip
2. Der Druck in Bose-Einstein-Gasen sinkt im Vergleich zum idealen Gas. Dieser Effekt ist eine Folge der Symmetrisierung.

4.4 Fermionen im entarteten (degenerierten) Regime

Dabei bedeutet degeneriertes Regime, daß kleine Temperaturen und große Dichten vorliegen, $e^{\beta\mu} \gg 1$, $\beta\mu \rightarrow \infty$
($\mu < 0$ nur bei Bosonen)
Unter diesen Bedingungen versagt die Reihenentwicklung ! Man gehe deshalb zurück zu einem Integral I mit allgemeinem $f(\varepsilon)$

$$I = \int\limits_0^\infty f(\varepsilon)\overline{n}(\varepsilon)d\varepsilon = \int\limits_0^\infty f(\varepsilon)\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}d\varepsilon$$

Nun sei $\beta(\varepsilon - \mu) = y$

$$I = k_BT\int\limits_{-\beta\mu}^{\infty}\frac{f(\mu+k_BTy)}{e^y+1}dy = k_BT\int\limits_{-\beta\mu}^{0}\frac{f(\mu+k_BTy)}{e^y+1}dy + k_BT\int\limits_0^\infty\frac{f(\mu+k_BTy)}{e^y+1}dy =$$

$$= k_BT\int\limits_0^{\beta\mu} f(\mu-k_BTy)dy - k_BT\int\limits_0^{\beta\mu\rightarrow\infty}\frac{f(\mu-k_BTy)}{e^y+1}dy + k_BT\int\limits_0^\infty\frac{f(\mu+k_BTy)}{e^y+1}dy =$$

$$= \int\limits_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + k_BT\int\limits_0^\infty\frac{f(\mu+k_BTy)-f(\mu-k_BTy)}{e^y+1}dy \overset{\text{Taylor}}{=}$$

$$= \int\limits_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + 2(k_BT)^2f'(\mu)\underbrace{\int\limits_0^\infty\frac{ydy}{e^y+1}}_{\Gamma(2)f_2^+(1)=\frac{\pi^2}{12}} + \mathcal{O}(T^4)$$

$$I = \int_0^\infty f(\varepsilon)\overline{n}(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 f'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \tag{4.47}$$

Dies entspricht einer Funktionalentwicklung von $\overline{n}(\varepsilon)$

$$\overline{n}(\varepsilon) = \Theta(\mu-\varepsilon) - \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\delta'(\varepsilon-\mu) + \cdots \underbrace{(k_BT)^4\delta'''(\varepsilon-\mu)}_{\text{uninterssant}}$$

$\overline{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$ grafisch: (→ Bild 4.2)

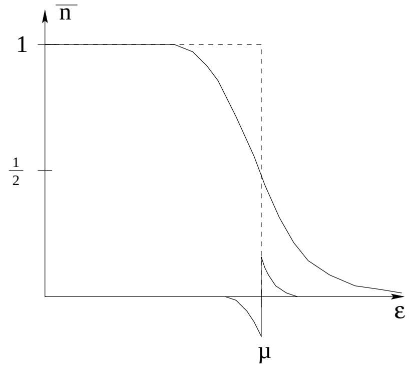
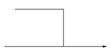
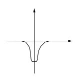


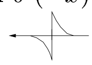
Abbildung 4.2: $\overline{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$ grafisch

$$\Theta(\mu-\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu \\ 0 & \varepsilon > \mu \end{cases} \qquad \text{Stufenfunktion, Heavisidefunktion}$$

$\Theta(-x) =$ Ableiten $-\delta(x)$ Ableiten $\delta'(-x)$







$$I = \int_0^\infty f(\varepsilon)\overline{n}(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\infty f(\varepsilon)\left(\Theta(\mu-\varepsilon) - \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\delta'(\varepsilon-\mu) + \cdots\right)d\varepsilon =$$

$$= \int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 f'(\mu) + \cdots$$

weil gilt

$$t \in (a,b) \qquad \int_a^b f(x)\delta'(x-t)dx = -\int_a^b f'(x)\delta(x-t)dx = -f'(t)$$

Bei T=0 gilt $\overline{n}(\varepsilon) = \Theta(\mu-\varepsilon)$; das zugehörige chemische Potential ist dann die Fermie-Energie $\varepsilon_F := \mu(T=0) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{p_F^2}{2m} = k_B T_F$.
Dabei ist k_F die Fermiwellenzahl, p_F der Fermiimpuls und T_F die Fermitemperatur.
Im degenerierten Regime $T < T_F$ konzentrieren sich die Abweichungen um das chemische Potential

$\mu \xrightarrow{T\to 0} \varepsilon_F$. Im Impulsraum hat man bei T=0 eine „Fermi-Kugel“, deren Oberfläche bei $0 < T \ll T_F$ aufgeweicht wird.
Nun kann man die mittlere Dichte $\frac{\overline{N}}{V}$ ausrechnen:

$$\frac{\overline{N}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty \underbrace{dk\, k^2}_{\frac{1}{2}d(k^2)k} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon^{\frac{1}{2}} \underbrace{\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}}_{\to \text{entwickeln}}$$

$$\frac{\overline{N}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon^{\frac{1}{2}} \left(\Theta(\mu-\varepsilon) - \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\delta'(\varepsilon-\mu)\right)$$

$$\frac{\overline{N}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{3}\mu^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{12}(k_BT)^2\mu^{-\frac{1}{2}}\right)$$

$$\frac{\overline{N}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3}\mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\right) \tag{4.48}$$

$$T=0: \qquad \mu = \varepsilon_F: \qquad \frac{\overline{N}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3}\varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \tag{4.49}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$\boxed{\frac{\overline{N}}{V} = \frac{2s+1}{6\pi^2}k_F^3} \tag{4.50}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{2s+1}\frac{\overline{N}}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2}{2s+1}\frac{\overline{N}}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Für $0 < T < T_F$ kann man im Korrekturglied μ durch $\varepsilon_F = k_BT_F$ ersetzen:

$$\frac{\overline{N}}{V} = \frac{2s+1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) \tag{4.51}$$

Bisher wurde das großkanonische Bild verwendet: die mittlere Dichte $\frac{\overline{N}}{V}$ kann man als Funktion von den unabhängigen Variablen μ und T betrachten.
Jetzt mache man den Übergang zum Thermodynamischen Limes:
$N \to \infty, V \to \infty, \frac{N}{V}$ =konst, Schwankungen in der Teilchenzahl seien klein. Dann darf man das kanonische Bild benutzen und kann das chemische Potential μ als Funktion der nun festen Dichte $\frac{N}{V}$ ausrechnen:

$$\text{Feste Dichte}: \ \frac{N}{V} \overset{T=0}{=} \frac{2s+1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} =$$

$$\overset{0<T<T_F}{=} \frac{2s+1}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

Obige Gleichung liefert das chemische Potential $\mu(T,N,V)$

$$\mu^{\frac{3}{2}} = \frac{\varepsilon_F^{\frac{3}{2}}}{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2} \stackrel{\text{Taylor}}{=} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

$$\boxed{\mu = \varepsilon_F\left(1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)} \tag{4.52}$$

Wie man aus dieser Gleichung ersehen kann, sinkt das chemische Potential der Fermionen mit wachsender Temperatur und wird für $T \gtrsim T_F$ negativ.

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{2s+1}\frac{\overline{N}}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Hier ein Beispiel im Festkörper:
$\frac{6\pi^2}{2s+1}\frac{\overline{N}}{V} = 10^{30}m^{-3}$, für Elektronen gilt $mc^2 = 0.5MeV, \hbar c = 200MeV \cdot 10^{-15}m$

$$\varepsilon_F = \frac{4\cdot 10^4 MeV^2\cdot 10^{-30}m^2}{1MeV}10^{20}m^{-2} = 4eV \qquad T_F \approx 50000K$$

$\Rightarrow$ in der Festkörperphysik ist man stets im degenerierten System.
Nun kann man die mittlere Energie (großkanonisch) ausrechnen:

$$\frac{\overline{E}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty d\varepsilon\ \varepsilon^{\frac{3}{2}}\left(\Theta(\mu-\varepsilon)-\frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\delta'(\varepsilon-\mu)\right) =$$

$$\frac{\overline{E}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2}{5}\mu^{\frac{5}{2}}+\frac{\pi^2}{4}(k_BT)^2\mu^{\frac{1}{2}}\right) \tag{4.53}$$

Bei T=0 erhält man:

$$\frac{\overline{E}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{5}\varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \stackrel{\text{kanonisch}}{=} \frac{3}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_F \tag{4.54}$$

Gilt $0 < T < T_F$ im Korrekturglied, dann kann man μ durch ε_F ersetzen.

$$\frac{\overline{E}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2}{5}\mu^{\frac{5}{2}}\left(1+\frac{5}{8}\pi^2\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

$$\mu = \varepsilon_F\left(1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) \qquad \Rightarrow \mu^{\frac{5}{2}} = \varepsilon_F^{\frac{5}{2}}\left(1-\frac{5}{24}\pi^2\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right) \text{ einsetzen}$$

$$\frac{\overline{E}}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_F^{\frac{5}{2}}\frac{2}{5}\left(1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)$$

$$\boxed{\frac{\overline{E}}{V} = \frac{\overline{E}}{V}(T=0)\left(1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)+\mathcal{O}(T^4)} \tag{4.55}$$

Die spezifische Wärme von Fermionen beträgt somit

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \underbrace{\overline{E}(T=0)}_{\frac{3}{5}\overline{N}\varepsilon_F}\frac{5}{6}\pi^2\frac{T}{T_F^2} = \frac{1}{2}\overline{N}k_B\pi^2\frac{T}{T_F} \tag{4.56}$$

Die spezifische Wärme ist linear mit T, für $T \to 0$ geht sie gegen Null: $C_V \to 0$. Dies sagt der dritte Hauptsatz der Wärmelehre aus, der später noch behandelt wird.
Man kann nun die Entropie $\partial S = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial E}{\partial T}\partial T = \frac{C_V}{T}\partial T$ integrieren:

$$S = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'}dT' = C_V(T)$$

$$\boxed{S(T) = C_V(T)} \tag{4.57}$$

$$\boxed{\text{Zustandsgleichung} \qquad pV = -\Omega = \frac{2}{3}\overline{E} = \frac{2}{3}\overline{E}(T=0)\left(1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right)} \tag{4.58}$$

Man beachte, daß für T gegen Null, der Druck nicht gegen Null strebt: $p \overset{T\to 0}{\not\to} 0$

4.5 Bosonen im Quantenregime, Bose-Einstein-Kondensation

Die Theorie zur Bose-Einstein-Kondensation wurde bereits 1924/25 aufgestellt, das Experiment dazu folgte jedoch erst 1995 !
Beim Bosegas war $\mu < 0$ notwendig, damit die geometrische Reihe für die große Zustandssumme Ξ konvergiert. Jetzt betrachtet man das Quantenregime, d.h. man betrachtet den Limes kleiner Temperaturen und großer Dichten, so daß $e^{\beta\mu} \to 1^-$ (diese Schreibweise impliziert, daß man sich von unter der Eins nähert).
Die Bose-Einstein-Verteilung lautet:

$$\overline{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

Sie besitzt für $\beta(\varepsilon - \mu) = 0$ eine Singularität.
Nun führe man den Übergang zum thermodynamischen Limes durch; man betrachte den kanonischen Standpunkt $\mu = \mu(T, V, N)$

$$\frac{N}{V} = \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}\lambda^3}\int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^{x-\beta\mu}-1} \qquad x = \beta\varepsilon;\ \ \lambda^{-3} \sim T^{\frac{3}{2}}$$

Dabei ist λ die thermische Wellenlänge.
Bei fester Dichte $\frac{N}{V}$ wird nun T gesenkt, das Integral muß dann größer werden. Dafür muß der Nenner des Integranden kleiner werden, d.h. $e^{-\beta\mu}$ muß kleiner werden, also muß $\mu(< 0!)$ größer werden, bis es bei einer Temperatur T_B den Wert 0 von unten erreicht. T_B ist implizit gegeben durch

$$\frac{N}{V} = \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}\lambda_B^3}\int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}dx}{e^x-1} = \frac{2(2s+1)}{\sqrt{\pi}\lambda_B^3}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\underbrace{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}_{\approx 2.612} = \frac{2s+1}{\lambda_B^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \tag{4.59}$$

$$\lambda_B^3 := \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT_B}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{(2s+1)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)V}{N} \tag{4.60}$$

$$T_B = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}\left(\frac{N}{(2s+1)V\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{4.61}$$

Für $T < T_B$ kann die Beziehung für $\frac{N}{V}$ nicht mehr erfüllt werden. Die fehlenden Teilchen müssen im Mittelpunkt der Impulskugel liegen, der beim Übergang zum thermodynamischen Limes $\sum_\lambda \to \int \omega(\varepsilon)d\varepsilon$ das Gewicht (nichtrelativistisch, 3-dimensional) $\omega(\varepsilon \to 0) \propto \varepsilon^{\frac{1}{2}} \to 0$ bekommen hat. Also sind die Teilchen im Grundzustand extra zu zählen.
Nun sei $N_B = N - N_{\varepsilon>0}$ die Zahl der Teilchen mit Energie Null.

$$N_{\varepsilon>0} = \frac{(2s+1)V}{\lambda^3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\lambda_B^3}{\lambda^3}N = \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}}N \tag{4.62}$$

$T < T_B$, also:

$$N_B = N\left(1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \tag{4.63}$$

Die zweite Ableitung von N_B nach T divergiert bei $T = T_B$; sie zeigt dort nicht-analytisches Verhalten.

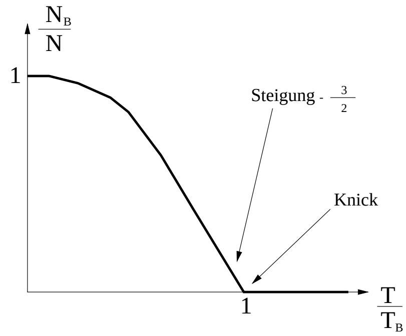


Abbildung 4.3: Veranschaulichung von Formel 4.63

Dies ist typisch für Phasenübergänge.($\rightarrow$ Bild 4.3)
Die Teilchen mit einer Energie von Null nennt man das Bosekondensat. Man redet hier auch von einer makroskopischen Besetzung.
Nun kann man die Energie, die Zustandsgleichung und die spezifische Wärme des Bose-Gases betrachten. Die Teilchen im Kondensat tragen zur Gesamtenergie nichts bei. Also gilt für $T < T_B$:

$$\Omega_< = -p_<V = -\frac{2}{3}\overline{E}_< = -\frac{(2s+1)V}{\lambda^3\beta}f^-_{\frac{5}{2}}\left(\underbrace{e^{\beta\mu}}_{=1}\right) = -\frac{V(2s+1)}{\lambda^3\beta}\underbrace{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}_{\approx 1.342} \tag{4.64}$$

$V(2s+1) = \frac{N\lambda_B^3}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}$ einsetzen:
4.64 wird damit zu:

$$\Omega_< = -Nk_BT\frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{4.65}$$

$$p_< = \underbrace{\frac{N}{V}}_{\substack{\text{konst.}\\ \text{Dichte}}} k_B T \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad \text{nur noch von } \frac{N}{V} \text{ abhängig} \tag{4.66}$$

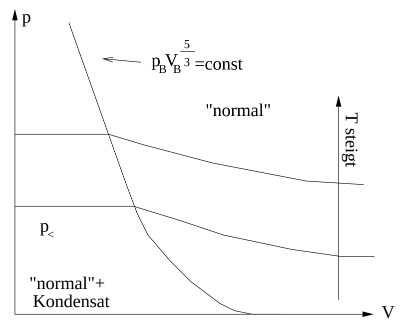
$$p_< = \frac{(2s+1) k_B T \zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\lambda_B^3} \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} = f(T) \qquad \text{nicht von N und V abhängig} \tag{4.67}$$

Nun sei $T > T_B$, $\mu < 0$:

$$p = \frac{(2s+1)}{\lambda^3 \beta} f^-_{\frac{5}{2}}\left(e^{\beta\mu}\right) = \frac{2s+1}{\lambda^3 \beta} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{x-\beta\mu} - 1} \tag{4.68}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-\beta\mu} - 1} \tag{4.69}$$

Im „normalen“ Bereich großer Volumina ist $\mu \ll 0$. Wenn V kleiner wird, dann wird μ weniger negativ. Der Druck steigt solange, bis μ wieder gegen 0^- strebt bei $T \to T_B^+$. Dann wird $p = p_<$.
Bei $\mu \to 0^-$ ist $\frac{N}{V_B} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \propto T^{\frac{3}{2}}$ und der Druck erreicht den Wert $p_B = p_< = \frac{2s+1}{\lambda^3 \beta} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \propto T^{\frac{5}{2}}$.
T kann man eliminieren und erhält $p_B V_B^{\frac{5}{3}}$ =const



Man vergleiche mit dem van-der-Waals p-V Diagramm eines realen Gases (→ Bild 4.4):
spezifische Wärme $C_< = \left(\frac{\partial E_<}{\partial T}\right)_V$
Für $T \leq T_B$ gilt

$$E_< = \frac{3}{2} p_< V = \frac{3}{2} \frac{2s+1}{\lambda^3 \beta} V \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \propto T^{\frac{5}{2}} \tag{4.70}$$

$$C_< = \frac{15}{4} k_B \frac{2s+1}{\lambda^3} V \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{15}{4} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N k_B \frac{\lambda_B^3}{\lambda^3} = \frac{15}{4} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N k_B \left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{4.71}$$

Für $T > T_B$ gilt

$$\Omega = -pV = -\frac{2}{3}\overline{E} = -\frac{2s+1}{\lambda^3 \beta} V f^-_{\frac{5}{2}}\left(e^{\beta\mu}\right) \tag{4.72}$$

Das chemische Potential ist temperaturabhängig; es ist implizit gegeben durch $\frac{N}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} f^-_{\frac{3}{2}}\left(e^{\beta\mu}\right)$. $\Rightarrow$ T Abhängigkeit bei festem N und V:

$$T \to T_B^+ \Leftrightarrow \mu \to 0^- \Leftrightarrow e^{\beta\mu} \to 1^-$$

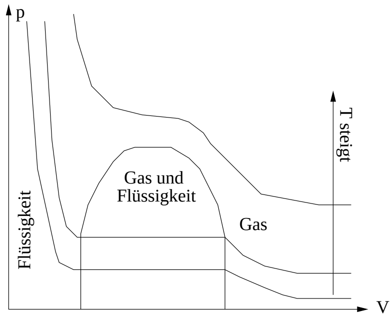


Abbildung 4.4: van-der-Waals p-V Diagramm eines realen Gases

Die Entwicklung nach $e^{\beta\mu}$ ist sinnlos, da eine Divergenz auftaucht.

$$\frac{N}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3}\left(\underbrace{f^-_{\frac{3}{2}}(1)}_{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} + f^-_{\frac{3}{2}}\left(e^{\beta\mu}\right) - f^-_{\frac{3}{2}}(1)\right) =$$

$$\frac{N}{V} = \frac{N}{V}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{2s+1}{\lambda^3}\frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}\int_0^\infty dx\, x^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{e^{x-\beta\mu}-1} - \frac{1}{e^x-1}\right) \tag{4.73}$$

Der Hauptbeitrag kommt von der Umgebung der unteren Grenze $x \to 0^+$. Dort entwickeln wir den Integranden:

$$\int_0^\infty dx\, x^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{x-\beta\mu} - \frac{1}{x}\right) = \beta\mu\int_0^\infty dx\, x^{-\frac{1}{2}}\frac{1}{x+\beta(-\mu)} = \beta\mu\int_{-\beta\mu}^\infty \frac{du}{u\sqrt{u+\beta\mu}} =$$

$$= \beta\mu\frac{1}{\sqrt{-\beta\mu}}\arcsin\frac{2\beta\mu+u}{u}\Big|_{-\beta\mu}^\infty = -\sqrt{-\beta\mu}\left(\frac{\pi}{2} - \left(-\frac{\pi}{2}\right)\right) = -\pi\sqrt{-\beta\mu}$$

Dies setze man in 4.73 ein und erhält:

$$\frac{N}{V} = \frac{N}{V}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} - \underbrace{\frac{2s+1}{\lambda^3}}_{\frac{N}{V}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}}\underbrace{\frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}}_{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}}\pi\sqrt{-\beta\mu} =$$

$$= \frac{N}{V}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} - \frac{2\sqrt{\pi}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}\frac{N}{V}\frac{k_BT}{(k_BT_B)^{\frac{3}{2}}}\sqrt{-\mu}$$

Dies kann man nach μ auflösen:

$$\mu = -\frac{k_BT_B}{4\pi}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2\left(\frac{T}{T_B}\right)^2\left(\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} - 1\right)^2 \qquad T > T_B \tag{4.74}$$

Formel 4.74 ist in Bild 4.5 dargestellt.

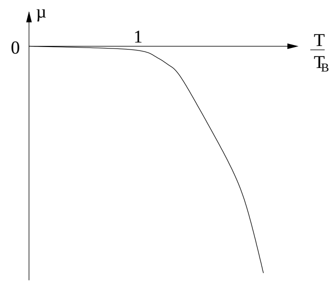


Abbildung 4.5: μ und $\frac{d\mu}{dT}$ sind bei T_B stetig

Nun kann man μ einsetzen in

$$E = \frac{3}{2}\frac{2s+1}{\lambda^3\beta} f^-_{\frac{5}{2}}\left(e^{\beta\mu}\right) \tag{4.75}$$

Man führe ein Taylorentwicklung durch:

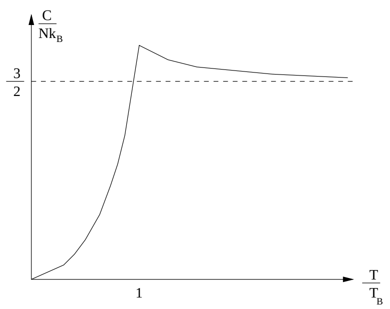
$$f^-_\nu(\varphi) = f^-_\nu(1) + (\varphi - 1)\underbrace{\left.\frac{df^-_\nu(\varphi)}{d\varphi}\right|_1}_{\frac{f^-_{\nu-1}(\varphi)}{\varphi}} = f^-_\nu(1) + \frac{\varphi-1}{\varphi} f^-_{\nu-1}(1)$$

Dieses Ergebnis kann man in 4.75 einsetzen:

$$\overline{E}_> = \frac{3}{2}\frac{2s+1}{\lambda^3\beta}\left(\zeta\left(\frac{5}{2}\right) + \beta\mu\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right) =$$

$$= \underbrace{\frac{3}{2}\frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N k_B T\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\overline{E}_<} - \frac{3}{2}\frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2}{4\pi} N k_B T_B\left(\frac{T_B}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} - 1\right)^2$$

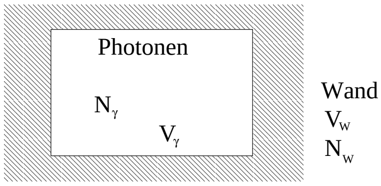
$$C_> = \frac{\partial \overline{E}_>}{\partial T} = C_< - \frac{3\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2}{8\pi} N k_B\left(\frac{5}{2}\left(\frac{T}{T_B}\right)^{\frac{3}{2}} - 2 - \frac{1}{2}\left(\frac{T_B}{T}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \tag{4.76}$$



$$\left(\frac{dC_>}{dT} - \frac{dC_<}{dT}\right)_{T_B} = -\frac{27}{16\pi}\left(\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right)^2 \frac{N k_B}{T_B} \tag{4.77}$$

4.6 Elektro-magnetische Strahlung

Hier betrachtet man das Photon (Spin 1) als ideales Bose-Gas.



Photonen haben fast keine Wechselwirkung untereinander. Es stellt sich ein Gleichgewicht durch Wechselwirkung (Absorption und Emission von Photonen) mit der Wand ein. Dabei bleibt N_γ=Zahl der Photonen nicht erhalten.
Die freie Energie des Gesamtsystems (Photonen $\cup$ Wand) ist somit $F(T, N_\gamma, V_\gamma, N_W, V_W) = \overline{E} - TS$.
Im Gleichgewicht hat F ein Minimum. Da T, V_γ, V_W fest sind, erhält man dafür folgende notwendige Bedingung:

$$0 = dF = \frac{\partial F}{\partial N_\gamma} dN_\gamma + \frac{\partial F}{\partial N_W} dN_W = \mu_\gamma \underbrace{dN_\gamma}_{\neq 0} + \mu_W \underbrace{dN_W}_{=0} = 0$$

$\Rightarrow$ Das chemische Potential der Photonen ist 0: $\mu_\gamma = 0$
Damit ist $\Omega = F - \mu_\gamma N = F$.
Die Bose-Verteilung für Photonen der Energie $\varepsilon = \hbar\omega$ geht dann über in die Planck-Verteilung:

$$\boxed{\overline{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \qquad \text{Planck-Verteilung}} \tag{4.78}$$

Alternativ kann man diese Verteilung auch wie folgt herleiten:
Man betrachte die mittlere Energie von Oszillatoren in der kanonischen Gesamtheit und forme entsprechend um:

$$\overline{\varepsilon} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) = \hbar\omega \left(\overline{n}(\omega) + \frac{1}{2} \right)$$

Die Zahl der Zustände mit einer Energie $\leq \varepsilon = \hbar\omega \overset{\text{m=0}}{=}$ ultrarelativistisch $= pc = \hbar kc$
Der in folgender Formel auftretende Summationsindex A steht abkürzend für folgendes: $A = \vec{k}$ mit $ck < ck_{\text{max}} = \omega$

$$\Sigma(\omega) = 2 \sum_A = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{\frac{\omega}{c}} d^3k = \frac{8\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^{\frac{\omega}{c}} k^2 dk = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3$$

Die zwei vor dem Summenzeichen resultiert aus der Tatsache, daß Licht transversal polarisiert ist (folgt aus Maxwell-Gleichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$, d.h. keine longitudinale Polarisation)
Als Zustandsdichte erhält man dann (Notation: ω ist hier die Kreisfrequenz und nicht die Zustandsdichte)

$$\frac{d\Sigma}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \tag{4.79}$$

Die Zahl der Photonen zwischen ω und $\omega + d\omega$ ist gegeben durch:

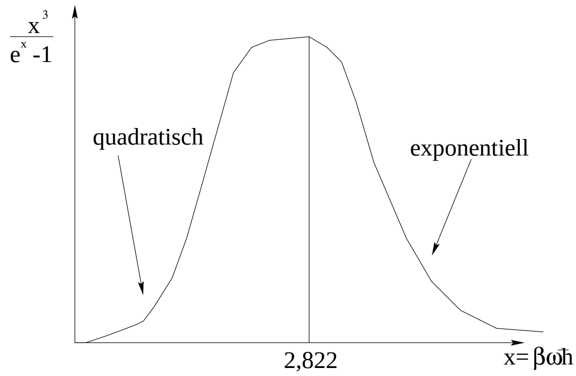
$$\boxed{d\overline{N}_\gamma = \overline{n}(\omega) \frac{d\Sigma}{d\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}} \tag{4.80}$$

Die mittlere Energie der Photonen zwischen ω und $\omega + d\omega$ ergibt sich dann zu

$$d\overline{E}_\omega = \hbar\omega d\overline{N}_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{4.81}$$

Mit $x = \beta\hbar\omega$ wird 4.81 zu

$$\boxed{d\overline{E} = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \qquad \text{Planck'sches Strahlungsgesetz}} \tag{4.82}$$



Für kleine Frequenzen und/oder hohe Temperaturen erhält man das Rayleigh-Jeans-Gesetz:

$$\text{für } x \ll 1: \qquad e^x - 1 \approx x, \qquad d\overline{E}_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3 \beta} \omega^2 d\omega \tag{4.83}$$

$$\text{für } x \gg 1: \qquad e^x \gg 1, \qquad d\overline{E}_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega} d\omega \tag{4.84}$$

Das Maximum dieser Verteilung liegt bei einem Wert $\beta\hbar\omega_{\max} = 2.822$

$$\boxed{\hbar\omega_{\max} = 2.822 k_B T \qquad \text{Wien'sches Verschiebungsgesetz}} \tag{4.85}$$

Die Gesamtenergie erhält man durch Integration:

$$\overline{E} = \int d\overline{E}_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3 \beta^4} \underbrace{\int\limits_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{f_4^-(1)\Gamma(4) = \zeta(4)\Gamma(4) = \frac{\pi^4}{15}}$$

$$\boxed{\overline{E} = \frac{V\pi^2}{15(\hbar c)^3} (k_B T)^4 \qquad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz}} \tag{4.86}$$

Die spezifische Wärme ergibt sich somit zu:

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{15} \frac{V\pi^2}{(\hbar c)^3} k_B^4 T^3 \xrightarrow{T \to 0} 0 \tag{4.87}$$

Der Strahlungsdruck errechnet sich dann zu:

$$p = -\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \overset{\mu=0}{=} -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \underbrace{k_B T \sum_{\lambda=\vec{k},\text{Polarisation}} \ln(1+\overline{n}_\lambda)}_{-\Omega}$$

Jetzt benutze man die relativistische Zustandsdichte:

$$p = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \frac{V}{(2\pi)^3} 2 \frac{4\pi}{c^3} \int d\omega\, \omega^2 \ln\left(\underbrace{1 + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}}_{\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}} \right) = -\frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega\, \omega^2 \ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

$x = \beta\hbar\omega$

$$p = -\frac{(k_B T)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty dx\, x^2 \ln(1-e^{-x}) = -\frac{(k_B T)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \left[\underbrace{\frac{1}{3} x^3 \ln\left(1-e^{-x}\right)\Big|_0^\infty}_{\to 0} - \int_0^\infty dx \frac{1}{3} x^3 \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} \right] =$$

$$= \frac{(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \frac{1}{3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{\frac{\pi^4}{15}} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}$$

$$\Rightarrow pV = \frac{\overline{E}}{3} = -F = -\Omega \tag{4.88}$$

	T(K)	p(mbar=hPa=$100\frac{N}{m^2}$)
Zimmertemperatur	300	$2 \cdot 10^{-8}$
Schmelze	1000	$3 \cdot 10^{-6}$
Sonnenoberfläche	6000	$3 \cdot 10^{-3}$
Fusionsplasma	10^6	$2.5 \cdot 10^6$ für $d + d \to He +$ Energie

4.7 Phononen, Debye-Modell für Gitterschwingungen

Photonen	Phononen
$k = \frac{\omega}{c}$	
Zwei Polarisationsrichtungen (Licht nur transversal)	drei Polarisationsrichungen longitudinale und transversale akustische Wellen $u_l \neq u_{tr}$
Zustandsdichte	
$\frac{d\Sigma}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2}\omega^2 \frac{2}{c^3}$	$\frac{d\Sigma}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2}\omega^2 \frac{3}{\overline{u}^3}$ $\frac{3}{\overline{u}^3} = \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_{tr}^3}\right)$

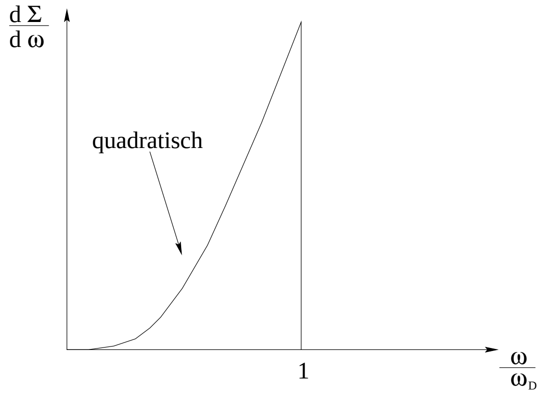
1. $c \to \overline{u}$ Faktor $\frac{3}{2}$ wegen Polarisationrichtungen
2. Der Festkörper ist kein Kontinuum. Die Wellenlänge der Phononen darf nicht kleiner werden als der Abstand der Atome und die Gesamtzahl der Oszillatoren nicht größer als die Zahl der Schwingungsmoden 3N (genauer 3N-6 (aber wen juckt's ?), N=Zahl der Atome) (Debye-Modell)

Zur kleinsten Wellenlänge bzw. zur Gesamtzahl 3N der Oszillatoren gehört also eine Abschneidefrequenz ω_D. Sie ist implizit gegeben durch

$$\sum_{0 \le \omega \le \omega_D} \omega = \int_0^{\omega_D} \frac{d\Sigma}{d\omega} d\omega = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2 \overline{u}^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{1}{2} \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{\omega_D}{\overline{u}} \right)^3 \stackrel{!}{=} 3N$$

Die Debye-Temperatur ist definiert als: $k_B T_D := \hbar\omega_D = \hbar \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \overline{u}$
Für die Zustandsdichte gilt:

$$\frac{d\Sigma}{d\omega} = \begin{cases} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} & 0 \le \omega \le \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \tag{4.89}$$



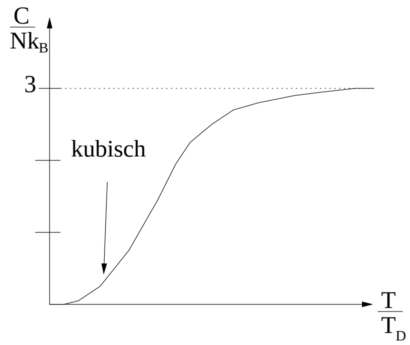
Die mittlere Energie der Phononen ergibt sich somit zu:

$$\overline{E} = \int d\omega \hbar\omega \overline{n}(\omega) \frac{d\Sigma}{d\omega} = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Mit dem mittlerweile bekannten $x = \hbar\beta\omega$ ergibt sich dann:

$$\overline{E} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \tag{4.90}$$

- kleine Temperaturen $T \ll T_D$
  „Stefan Boltzmann“ $\overline{E} = \frac{3}{5}\pi^4 N k_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \propto T^4$
  $C_V \propto T^3$
- große Temperaturen $T \gg T_D$
  $\overline{E} = 3Nk_B T(1 - \frac{3}{8}\frac{T_D}{T})$
  $C_V = 3Nk_B$ Dulong-Petitsches-Gesetz



Die elektronische spezifische Wärme $C_V = \mathcal{O}(T)$ überwiegt also bei tiefen Temperaturen gegenüber der phononischen.

4.8 Reale Systeme, Virialentwicklung, Harte-Kugel-Gas, van-der-Waals-Gas

Wir haben bisher ideale (Quanten-)Gase betrachtet. Im klassischen Fall gilt die Zustandsgleichung $pV = Nk_BT$. Für reale Gase kann das nur im Grenzfall unendlich kleiner Dichten gelten. Nimmt die Dichte zu, wird sich die Wechselwirkung zwischen den Teilchen in Form von Korrekturen bemerkbar machen. Wir wollen den 2. Koeffizienten B=B(T) in der Virialentwicklung

$$p = \frac{Nk_BT}{V}\left(1 + \frac{N}{V}B(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 C(T) + \cdots\right)$$

ausrechnen.
Dazu betrachten wir die große Zustandssumme (klassisch $\sum\limits_n \to \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\int d^{3N}r \int d^{3N}p$)

$$\Xi(T,V,\mu) = e^{-\beta\Omega} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{\beta\mu N} \int d^{3N}r \int d^{3N}p\, e^{-\beta H_N} \tag{4.91}$$

Es genügt, die Terme bis zu N=2 mitzunehmen, weil wir nur paarweise Wechselwirkungen betrachten.

$$N = 0 \qquad H_0 = 0; \qquad N = 1 \qquad H_1 = \frac{p^2}{2m}; \qquad N = 2 \qquad H_2 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + v_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

Also:

$$\Omega = -k_BT \ln \Xi = -k_BT \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^{3N}r \int d^{3N}p\, e^{-\beta H_N} \approx$$

$$\approx -k_BT \ln\left(1 + \frac{e^{\beta\mu}}{(2\pi\hbar)^3} V \int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} d^3p + \frac{e^{2\beta\mu}}{2(2\pi\hbar)^6}\int d^3r_1 \int d^3r_2 \int d^3p_1 \int d^3p_2\, e^{-\beta\frac{p_1^2+p_2^2}{2m}} e^{-\beta v_{12}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}\right) \tag{4.92}$$

Die Impulsintegrationen separieren, es gilt jeweils:

$$\frac{e^{\beta\mu}}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p\, e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} =: \xi \qquad \text{mit der thermischen Wellenlänge } \lambda \tag{4.93}$$

Die Wechselwirkung v_{12} hängt nur von $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ab. Die Ortsintegration über eine Koordinate kann man ausführen, was einen Faktor V ergibt. Es verbleibt somit:

$$\Omega = -pV = -k_B T \ln\left(1 + \xi V + \xi^2 V \frac{1}{2} \int d^3r \, e^{-\beta v_{12}(\vec{r})} + \cdots\right) \tag{4.94}$$

Mit

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \cdots$$

wird 4.94 zu

$$\Omega = -k_B T \left(\xi V + \frac{1}{2}\xi^2 V \int d^3r \left(e^{-\beta v_{12}(\vec{r})} - 1\right) + \cdots\right) \tag{4.95}$$

$$\text{also } p = k_B T \xi \left(1 + \frac{1}{2}\xi J_2\right) \qquad \text{mit } J_2 = \int d^3r \left(e^{-\beta v_{12}(\vec{r})} - 1\right)$$

Um die Zustandsgleichung zu bekommen, müssen wir ξ zugunsten von N elimieren.

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{4.96}$$

Der Druck hängt nur über ξ von μ ab.

$$N = V k_B T \left(\underbrace{\frac{\partial \xi}{\partial \mu}}_{\frac{\partial}{\partial \mu}\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} = \beta\xi} + \xi \frac{\partial \xi}{\partial \mu} J_2\right) = V\xi\left(1 + \xi J_2\right) \tag{4.97}$$

also

$$\xi = \frac{N}{V(1+\xi J_2)} \tag{4.98}$$

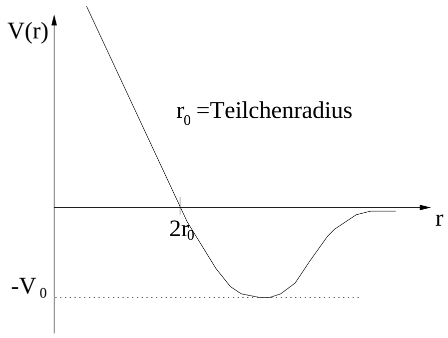
und

$$p = \frac{k_B T N}{V}\frac{\left(1 + \frac{1}{2}\xi J_2\right)}{(1+\xi J_2)} \approx \frac{k_B T N}{V}\left(1 - \frac{1}{2}\underbrace{\xi}_{\approx \frac{N}{V}} J_2\right) \approx \frac{k_B T N}{V}\left(1 - \frac{J_2}{2}\frac{N}{V}\right) \tag{4.99}$$

also ist

$$B(T) = -\frac{J_2}{2} = \frac{1}{2}\int d^3r \, \left(1 - e^{-\beta v_{12}(\vec{r})}\right) \overset{v_{12}(\vec{r}) = v_{12}(r)}{\equiv} 2\pi \int_0^\infty dr\, r^2 \left(1 - e^{-\beta v_{12}(r)}\right) \tag{4.100}$$

Wir werten das näherungsweise aus, indem wir das Potential v(r) approximieren und den Hochtemperaturlimes $\beta v_0 \ll 1$ betrachten.



$$B(T) = 2\pi \left[\int_0^{2r_0} dr\, r^2 \left(\underbrace{1 - \underbrace{e^{-\beta v_{12}}}_{\beta v_{12} \gg 1}}_{\approx 1} \right) + \int_{2r_0}^{\infty} dr\, r^2 \left(\underbrace{1 - \underbrace{e^{-\beta v_{12}}}_{\beta v_{12} \ll 1}}_{\approx \beta v_{12}} \right) \right] = 2\pi \frac{8r_0^3}{3} + \beta \underbrace{2\pi \int_{2r_0}^{\infty} dr\, r^2 v_{12}(r)}_{-a<0,\text{ da v attraktiv}} =$$

$$B(T) = b - \beta a \tag{4.101}$$

Dabei ist b das ausgeschlossenen Volumen für harte Kugeln.

$$p = \frac{k_B T N}{V} \left(1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \frac{N}{V} \right) \tag{4.102}$$

Nun muß man noch sicherstellen, daß das Gas nicht unter das ausgeschlossene Volumen für harte Kugeln komprimiert werden darf. D.h. für $V \to Nb$ muß p divergieren. Dies erreicht man durch die Modifikation

$$1 + \frac{N}{V} b \longrightarrow \frac{1}{1 - \frac{N}{V} b} \qquad \text{erlaubt für } \frac{Nb}{V} \ll 1$$

Damit ergibt sich das van-der-Waals Gesetz (bzw. für a=0 die Zustandsgleichung für harte Kugeln)

$$\boxed{\left(p + \underbrace{a \left(\frac{N}{V} \right)^2}_{\text{Binnendruck}} \right) \cdot \left(V - \underbrace{Nb}_{\substack{\text{Eigen-}\\ \text{Volumen}}} \right) = N k_B T \qquad \begin{array}{c}\text{van-der-Waals}\\ \text{Gesetz}\end{array}} \tag{4.103}$$

4.9 Debye-Hückel-Näherung

Wir betrachten ein schwach korreliertes Plasma aus Elektronen und neutralisierendem positiven homogenen Hintergrund.
Gesucht ist das effektive Potential einer zusätzlich ins Plasma im Ursprung eingesetzten positiven Punktladung q_0.
Poisson-Gleichung:

$$\Delta \Phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \left(q_0 \delta(\vec{r}) - e n_{tot}(\vec{r}) \right) \tag{4.104}$$

$$n_{tot}(\vec{r}) = \underbrace{n_e e^{\frac{e\Phi(\vec{r})}{k_B T}}}_{\substack{\text{ortsabhängige Dichte}\\ \text{der Elektronen}}} - \underbrace{n_0}_{\text{Hintergrund}} \qquad n_e = n_0 = n$$

$$\text{schwach korreliert: } \frac{e\Phi(\vec{r})}{k_BT} \ll 1 \Rightarrow e^{\frac{e\Phi(\vec{r})}{k_BT}} \approx 1 + \frac{e\Phi(\vec{r})}{k_BT}$$

$$\Rightarrow n_{tot}(\vec{r}) \approx n\frac{e\Phi(\vec{r})}{k_BT} \tag{4.105}$$

Die Abschirmung durch Polarisation bewirkt ein Abweichung vom Coulomb-Potential der Punktladung $\frac{q_0}{4\pi\varepsilon_0 r}$.

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\left(q_0\delta(\vec{r}) - en_0\left(\exp\frac{e\Phi}{k_BT} - 1\right)\right) \qquad \text{nichtlinear} \tag{4.106}$$

Diese Gleichung kann man für $\frac{e\Phi}{k_BT} \lesssim 1$ linearisieren.

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\left(q_0\delta(\vec{r}) - \frac{e^2n_0\Phi}{k_BT}\right) \tag{4.107}$$

$$\Rightarrow -\Delta\Phi + \frac{1}{\lambda^2}\Phi = \frac{1}{\varepsilon_0}q_0\delta(\vec{r}) \qquad \text{Helmholtzgleichung} \tag{4.108}$$

$$\boxed{\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_BT}{e^2n_0}} = \text{Debye-Länge}} \tag{4.109}$$

Gleichung 4.108 kann man durch Fouriertransformation lösen. Es gelte:

$$\tilde{\Phi}(\vec{k}) = \int d^3r\; e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\Phi(\vec{r})$$

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\; \tilde{\Phi}(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$\delta(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\; e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$\left(\vec{k}^2 + \frac{1}{\lambda^2}\right)\tilde{\Phi}(\vec{k}) = \frac{q_0}{\varepsilon_0} \tag{4.110}$$

Die Kugelsymmetrie sagt uns $\tilde{\Phi}(k) = \frac{\frac{q_0}{\varepsilon_0}}{k^2+\frac{1}{\lambda^2}}$

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\frac{q_0}{\varepsilon_0}\int d^3k\frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{k^2+\frac{1}{\lambda^2}} \overset{\substack{\text{Kugel-}\\\text{koordinaten}}}{=}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{q_0}{\varepsilon_0}\int\frac{dk\;k^2}{k^2+\frac{1}{\lambda^2}}\int_{-1}^{1}d\cos\Theta\; e^{ikr\cos\Theta}$$

$$\Phi(r) = \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{ir}\frac{q_0}{\varepsilon_0}\int\frac{dk\;k}{k^2+\frac{1}{\lambda^2}}\left(e^{ikr} - e^{-ikr}\right) = \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{ir}\frac{q_0}{\varepsilon_0}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{ke^{ikr}}{k^2+\frac{1}{\lambda^2}}dk \overset{\substack{\text{Residuen-}\\\text{satz}}}{=}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{1}{ir}\frac{q_0}{\varepsilon_0}2\pi i \underbrace{\frac{\frac{i}{\lambda}e^{-\frac{r}{\lambda}}}{\frac{2i}{\lambda}}}_{\substack{\text{Residuum von}\\ \left(\frac{ke^{ikr}}{\left(k+\frac{i}{\lambda}\right)\left(k-\frac{i}{\lambda}\right)}\right)_{k=\frac{i}{\lambda}}}}$$

$$\boxed{\Phi(r) = \frac{q_0 e^{-\frac{r}{\lambda}}}{4\pi\varepsilon_0 r}} \tag{4.111}$$

Der Faktor $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ beschreibt die Abschirmung der Probeladung q_0.

Kapitel 5

Thermodynamik

5.1 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingung

In der mikrokanonischen Betrachtung erhielt man des Gleichgewicht durch Maximierung der mikrokanonischen Entropie $S(\underbrace{E,V,N}_{\substack{\text{äußere}\\ \text{Parameter}}})$(Der Stern, der bisher die mikrokanonische Entropie kennzeichnete, wird ab hier weggelassen).
Eine notwendige Bedingung ist somit

$$0 = dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{:=\frac{1}{T}} dE + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V}}_{:=\frac{p}{T}} dV + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial N}}_{:=-\frac{\mu}{T}} dN \tag{5.1}$$

Dabei sind p, T, μ innere Parameter, die sich einstellen.
In Bild 5.1 befinde sich ein poröse, bewegliche und wärmeleitende Wand, d.h. es kann Teilchen-, Volumen-

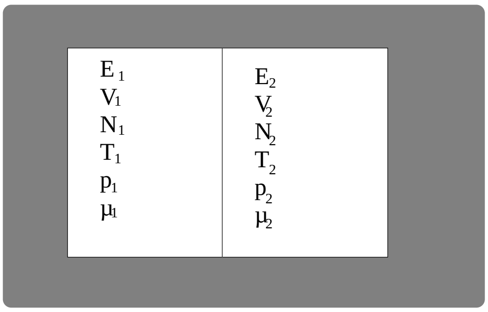


Abbildung 5.1: Zur Gleichgewichtsbedingung

und Energieaustausch erfolgen.

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ V &= V_1 + V_2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned}$$

Dabei sind E, V, N äußere Parameter, wohingegen $E_{1,2}$, $V_{1,2}$, $N_{1,2}$ innere Variablen sind.
Man kann sich nun die Frage stellen, wie sich die inneren Variablen T_i, p_i, μ_i und E_i, V_i, N_i im Gleichge-

wicht einstellen.
Im Gleichgewicht gilt:

$$0 \stackrel{!}{=} dS = \frac{1}{T_1}dE_1 + \frac{1}{T_2}dE_2 + \frac{p_1}{T_1}dV_1 + \frac{p_2}{T_2}dV_2 - \frac{\mu_1}{T_1}dN_1 - \frac{\mu_2}{T_2}dN_2$$

Es ist $dE_1 = -dE_2, dV_1 = -dV_2, dN_1 = -dN_2$. Dann erhält man

$$0 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dE_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1$$

$\Rightarrow$ Gleichgewicht erhält man, wenn $T_1 = T_2$ und $p_1 = p_2$ und $\mu_1 = \mu_2$
Man kann diese Situation auch großkanonisch betrachten. Dazu betrachte man Untersystem 2 als Reservoir für Untersystem 1. Das resultierende Ergebnis ist allerdings das selbe.
Damit die Entropie auch wirklich ein Maximum ist, müssen die 2. partiellen Ableitungen kleiner Null sein.

$$\text{z.B.} \qquad 0 > \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}\right)_{V_1,N_1} = \left(\frac{\partial \frac{1}{T_1}}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} = -\underbrace{\frac{1}{T_1^2}}_{>0}\left(\frac{\partial T_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} := \boxed{C_{V,N} > 0} \qquad \begin{array}{c}\text{sonst}\\ \text{instabil}\end{array} \tag{5.2}$$

Kurze Exkursion:
In der kanonischen Beschreibung wurden Energiefluktuationen ausgerechnet (Energie innere Variable, Temperatur äußerer Parameter)

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z(T,V,N)}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\overline{E} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B T^2 \underbrace{C_{V,N}}_{\Rightarrow > 0}$$

Ende der Exkursion.

Nun rechne man wieder mikrokanonisch. Abseits vom Gleichgewicht erhält man für die Entropieänderung

$$0 < \Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Delta E_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) \Delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) \Delta N_1 =$$
$$= \Delta S = \text{S(Gleichgewicht)} - \text{S(Nichtgleichgewicht)}$$

Sei $T_1 = T_2$:

$$0 < T\Delta S = (p_1 - p_2)\Delta V_1 - (\mu_1 - \mu_2)\Delta N_1$$

Die Wand sei nun undurchlässig für Teilchen, aber beweglich: $\Delta N_1 = 0$, $\Delta V_1 \neq 0$.

$$\Rightarrow (p_1 - p_2)\Delta V_1 > 0 \tag{5.3}$$

Wenn $p_1 > p_2$, dann $\Delta V_1 > 0$
Wenn $p_1 < p_2$, dann $\Delta V_1 < 0$
$\Rightarrow$ zur Herstellung des Gleichgewichts muß p_1 abnehmen bei $\Delta V_1 > 0$ (p_1 zunehmen bei $\Delta V_1 < 0$).

$$0 > \left(\frac{\partial p_1}{\partial V_1}\right)_{T_1,N_1} =: -\frac{1}{V_1 \kappa_{T_1,N_1}} \qquad \begin{array}{c}\text{Definition der iso-}\\ \text{thermen Kompressibilität}\end{array} \tag{5.4}$$

$$\kappa_{T,N} := -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \geq 0 \tag{5.5}$$

Nun sei die Wand porös, aber unbeweglich

$$0 < -(\mu_1 - \mu_2)\Delta N_2 \tag{5.6}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0 \tag{5.7}$$

In der großkanonischen Beschreibung ist der Zusammenhang mit der Teilchenfluktuation folgender:

$$0 \leq (\Delta N)^2 := \overline{\left(N - \overline{N}\right)^2} = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}\right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial \overline{N}}\right)_{T,V} \geq 0 \tag{5.8}$$

Man sucht noch einen weiteren Zusammenahang zwischen $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \overline{N}}\right)_{T,V}$ und $\kappa_{T,V}$=isotherme Kompressibilität.
Doch zuvor ein kleiner Exkurs über Jacobi-Determinanten:

$$\frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(y_1, y_2)} := \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_1}{\partial y_2} \\ \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} \end{vmatrix} \overset{x_2 = y_2}{\equiv} \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} \tag{5.9}$$

Der Vorteil dieses Verfahrens: Man kann jetzt paritelle Ableitungen als Jacobi-Determinanten schreiben und sich der Rechenregeln für Determinanten bedienen.

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} \equiv \frac{\partial(\overline{N}, T, V)}{\partial(\mu, T, V)} = \underbrace{\underbrace{\frac{\partial(\overline{N}, T, V)}{\partial(\overline{N}, T, p)}}_{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\overline{N},T}}}_{-\kappa_{\overline{N},T} V} \quad \underbrace{\frac{\partial(\overline{N}, T, p)}{\partial(p, T, V)}}_{\substack{\text{Determinanten-} \\ \text{regel} \\ -\frac{\partial(\overline{N},T,p)}{\partial(V,T,p)} \\ = -\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial V}\right)_{T,p} \\ = -n = -\text{Anzahl-} \\ \text{dichte}}} \quad \underbrace{\frac{\partial(p, T, V)}{\partial(\mu, T, V)}}_{\substack{\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \\ -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \\ \frac{\overline{N}}{V} = n}} \tag{5.10}$$

$$0 \leq \frac{(\Delta N)^2}{\overline{N}^2} = \frac{\overline{(N - \overline{N})^2}}{\overline{N}^2} = \frac{k_B T}{\overline{N}^2}\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{k_B T}{\overline{N}^2}\kappa_{T,\overline{N}} V \underbrace{n^2}_{\frac{\overline{N}}{V} n} = \frac{k_B T n}{\overline{N}}\kappa_{T,\overline{N}}$$

$$\Rightarrow \frac{(\Delta N)^2}{\overline{N}^2} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\overline{N}}\right) \tag{5.11}$$

$$0 \leq \kappa_{T,\overline{N}} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\overline{N}} \tag{5.12}$$

Beim van-der-Waals-Gas gab es eine sogenannte kritische Isotherme (s. Bild 4.4) mit Terassenpunkt $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c,\overline{N}} = 0$. Dort divergiert $\kappa_{T,\overline{N}}$, ebenso wie die Teilchenzahlfluktuationen zwischen System und

Reservoir bzw. zwischen Flüssigkeit und Gas. Das System weiß, antropomorph gesprochen, nicht, ob es ein Gas oder eine Flüssigkeit sein will.
Man kann sich nun die Frage stellen, wie $\kappa_{T,\overline{N}} \propto (T - T_c)^{-??}$ divergiert.
Die drei Ungleichungen begründen das Prinzip von Le Châtelier:

1. $C_{V,N} \geq 0$, thermische Stabilität:
   Falls einem Volumenelement Wärme zugeführt wird, muß sich die Temperatur relativ zur Umgebung erhöhen, damit die Überschußenergie abfließen kann.

2. $\kappa_{T,N} \geq 0$, mechanische Stabilität:
   Wenn ein Volumenelement auf Kosten der Umgebung vergrößert wird, muß in ihm der Druck abnehmen, sodaß der größere Umgebungsdruck ein weiteres Wachstum des Volumenelementes verhindert.

3. $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0$, chemische Stabilität
   Wenn Teilchen zu einem Volumenelement zugefügt werden, muß das chemische Potential wachsen, damit die Überschußteilchen an die Umgebung abgegeben werden.

5.2 Zustandsgrößen und thermodynamisches Potentiale

In der kanonischen Beschreibung wird ein Untersystem mit besimmten äußeren Parametern betrachtet. Die äußeren Parameter kann man in folgende zwei Gruppen unterteilen:

- extensiv
  x= {V=Volumen, magnetisches Dipolmoment $\vec{\overline{M}} = V \cdot \vec{M}$ ($\vec{M}$=Magnetisierung), L=Länge einer Feder}

- intesiv
  y= {-p=-Druck, $\mu_0 \vec{H}$=Magnetfeld, J=Federkraft}

Die Teilchenzahl N sei fest, ebenso die Temperatur T, die durch das Wärmebad bestimmt ist. Die Wahrscheinlichkeit, ein Untersystem bei einer bestimmten Energie zu finden ist:

$$w \propto \exp\left(\frac{S}{k_B} - \frac{E}{k_B T}\right) = \exp - \frac{A}{k_B T} \tag{5.13}$$

Dabei ist S die mikrokanonische Entropie des Untersystems und A:=E(S, x <u>oder</u> y)-TS=<u>eine</u> freie Energie. Es herrscht hier nicht notwendig ein Gleichgewicht, da die zum äußeren Parameter x <u>oder</u> y konjugierte Größe sich nicht auf den Gleichgewichtswert eingestellt haben muß.
Im Gleichgewicht ist w maximal, also ist A dort minimal. A ist dabei eine Funktion von T und x <u>oder</u> y. Falls A von einer extensiven Größe x, z.B. V abhängt, dann ist A die (Helmholtzsche) freie Energie F(T, x) und es gilt im Gleichgewicht (bei quasistatischen Veränderungen der äußeren Parameter T und x von einem Gleichgewichtszustand zu einem anderen):

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T}_{y} dx \tag{5.14}$$

Insbesondere ist für x=V y=-p.
Falls A von der intensiven Größe y als äußeren Parameter abhängt, dann ist A die (Gibbsche) freie Energie oder freie Enthalpie G(T, y) und es gilt bei quasistatischen Veränderungen von T und y

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_y}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_T}_{-x} dy \tag{5.15}$$

G geht aus F durch ein Legendretransformation hervor, sofern x eindeutig nach y auflösbar ist:

$$G(T, y) := F(T, x) - xy \tag{5.16}$$

Bei quasistatischen Prozessen gilt:

$$dG = dF - xdy - ydx = \overbrace{-SdT + ydx}^{dF} - xdy - ydx = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_y}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_T}_{-x} dy \tag{5.17}$$

Für x=V und y=-p erhält man dann:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$G = F - xy \overset{x=V, y=-p}{=} F + pV = \overline{E} - TS + pV \overset{(*)}{=} \mu\overline{N} \tag{5.18}$$

(*): großkanonische Beschreibung, Fundamentalgleichung der Thermodynamik

$$\boxed{G = \mu\overline{N}} \tag{5.19}$$

<u>Thermodynamik von Zustandsänderungen:</u>

- Mikrokanonische Beschreibung:
  E und x oder y sind fest vorgegeben. Die Gleichgewichtszustände haben maximale Entropie S. Nichtgleichgewichtszustände gehen unter Entropiezunahme $\Delta S > 0$ in Gleichgewichtszustände über, und zwar irreversibel, weil Systeme immer vom unwahrscheinlicheren zu wahrscheinlicheren Zuständen übergehen.

$$\begin{array}{ll} \Delta S_{rev} = 0 & \text{quasistatischer Prozess, immer im Gleichgewicht} \\ \Delta S_{irr} > 0 & \end{array} \tag{5.20}$$

- Kanonische Beschreibung:

  1. T und x seien vorgegeben:
     Gleichgewichtszustände haben minimale Helmholtsche freie Energie F(T, x). Nichtgleichgewichtszustände gehen mit $\Delta F_{irr} < 0$ irreversibel in Gleichgewichtszustände über.
  2. T und y seien vorgegeben:
     Gleichgewichtszustände haben minimale Gibbsche freie Energie G(T, y). Nichtgleichgewichtszustände gehen mit $\Delta G_{irr} < 0$ in Gleichgewichtszustände über

- Großkanonische Beschreibung:
  T, x (oder y) und μ seien gegeben. Die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Untersystem mit der Energie E und der Teilchenzahl N zu finden, ist

$$w(E, N) \propto \omega(E, N) \exp \beta(-E + \mu N) = \exp\left(-\frac{S}{k_B} - \frac{E}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T}\right) = \exp -\beta\Omega \tag{5.21}$$

  mit S=mikrokanonische Entropie des Untersystems und Ω:=E-TS-μN großkanonisches Potential. Das System muß nicht unbedingt im Gleichgewicht sein. Im Gleichgewicht ist w maximal, also $\Omega = \Omega(T, x, \mu)$ minimal und es gilt bei quasistatischen Prozessen

$$x = V: \qquad d\Omega = \underbrace{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}}_{-p} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}}_{-N} d\mu \tag{5.22}$$

Nichtgleichgewichtszustände gehen mit $\Delta\Omega_{irr} < 0$ in Gleichgewichtszustände über.
Es ist manchmal günstiger, statt T die Entropie als äußeren Parameter einzuführen. Dies ist z.B. nützlich bei isentropen Prozessen dS=0 (vgl. adiabatische Prozesse đQ=0, aber $dS \geq \frac{đQ}{T}$ (gleich nur bei reversiblen Prozessen), nur dann ist isentropisch=adiabatisch).

$$\text{innere Energie} \qquad U(S,x) = F(T,x) + TS$$

Bei quasistatischen Prozessen gilt:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x dS + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S dx =$$
$$= dF + TdS + SdT = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T}_{y} dx + TdS + SdT \tag{5.23}$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_x = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S = y \tag{5.24}$$

Für die Enthalpie gilt: H(S, y)=G(T, y)+TS=U-xy
Bei quasistatischen Prozessen gilt dann:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_y dS + \left(\frac{\partial H}{\partial y}\right)_S dy = dG + d(T,S) =$$
$$= \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_y}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_T}_{-x} dy + TdS + SdT \tag{5.25}$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_y = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial y}\right)_S = -x \tag{5.26}$$

5.3 Antwortfunktionen

1. Nun sei N fest. Von den beiden Parametern x und y sei einer fest.
   Für die spezifische Wärme gilt:
   $$C := \frac{đQ}{dT} = \frac{\Delta Q}{T} \tag{5.27}$$
   (a) x=(V oder $\vec{\tilde{M}} = V \cdot \vec{M}$=magnetisches Dipolmoment, L=Federlänge) fest:
   $$đQ = dU - y \underbrace{dx}_{=0} = dU \qquad C_x := \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \tag{5.28}$$
   Für reversible Prozesse gilt:
   $$đQ \overset{\text{rev}}{=} TdS \overset{S(T,x)}{=} T\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \underbrace{dx}_{=0}\right) \tag{5.29}$$

$$\Rightarrow C_x = \left(\frac{\text{đ}Q}{dT}\right)_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \tag{5.30}$$

(b) y=(-p, $\vec{H}$, J...) fest

$$\text{đ}Q = d(\underbrace{U - xy}_{H}) + x\underbrace{dy}_{=0} = dH \qquad C_y := \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_y \tag{5.31}$$

$$\text{đ}Q_{rev} = TdS \stackrel{S(T,y)}{=} T\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y dT + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T \underbrace{dy}_{=0}\right) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y dT$$

$$\Rightarrow C_y = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y \tag{5.32}$$

Man suche jetzt eine Beziehung zwischen C_x, C_y und den anderen Antwortfunktionen.

$$C_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = T\frac{\partial(S,x)}{\partial(T,x)} = T\frac{\frac{\partial(S,x)}{\partial(T,y)}}{\frac{\partial(T,x)}{\partial(T,y)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T} =$$

$$= C_y - T\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T}$$

Kurze Nebenrechnung:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_T \stackrel{(*)}{=} -\frac{\partial^2 G}{\partial y \partial T} \stackrel{(**)}{=} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y$$

$$(*) S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_y \qquad x = -\left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_T \qquad \text{Maxwell Beziehungen}$$

Ende der Nebenrechunung.

$$C_x = C_y - T\frac{\left(\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y\right)^2}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T} := C_y - \frac{TV\alpha_y^2}{\kappa_{T,N}} \tag{5.33}$$

$$\text{mit} \qquad \alpha_{y,N} := \frac{1}{V}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{y,N} \qquad \kappa_{T,N} = (\chi_{T,N}) := \frac{1}{V}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{T,N}$$

Für x=V und y=-p ergibt sich dann:

$$\alpha_{p,N} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \text{thermischer Ausdehnungskoeffizient} \tag{5.34}$$

$$\kappa_{T,N} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} \geq 0 \quad \text{isotherme Kompressibilität} \tag{5.35}$$

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha_{p,N}^2}{\kappa_{T,N}} \geq 0 \qquad C_p \geq C_V \geq 0 \tag{5.36}$$

Für den „magnetischen“ Fall ergibt sich:

$$x = \vec{M} \cdot V, y = \vec{H} \qquad \text{und} \quad \vec{H} || \vec{M}$$

$$\alpha_{H,N} := \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,N} \qquad \chi_{T,N} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T,N} \text{ magnetische Suszeptibilität} \tag{5.37}$$

$$C_{H,N} - C_{M,N} = \frac{TV\alpha_{H,N}^2}{\chi_{T,N}} \tag{5.38}$$

Nun betrachte man die isentrope Kompressibilität (=adiabatisch bei reversiblen Zustandsänderungen):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_S = \frac{\partial(x,S)}{\partial(y,S)} = \frac{\frac{\partial(x,S)}{\partial(x,T)}\partial(x,T)}{\frac{\partial(y,S)}{\partial(y,T)}\partial(y,T)} = \frac{C_x}{C_y}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T \tag{5.39}$$

Betrachtet man wieder x=V und y=-p:

$$\frac{\kappa_{S,N}}{\kappa_{T,N}} = \frac{C_{V,N}}{C_{p,N}} \overset{(*)}{\Rightarrow} \kappa_{T,N} - \kappa_{S,N} = \frac{TV\alpha_{p,N}^2}{C_{p,N}} > 0 \tag{5.40}$$

$$(*) \qquad C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

Damit wäre dann auch bewiesen, daß Isentropen steiler als Isothermen verlaufen.

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{C_V}{C_p} < 1 \tag{5.41}$$

Für den magnetischen Fall erhält man dann wieder analog:

$$\chi_{T,N} - \chi_{S,N} = \frac{TV\alpha_{H,N}^2}{C_{p,N}} \geq 0 \tag{5.42}$$

Von der Stabilität eines Zustandes schließt man nun auf eine Krümmung der thermodynamischen Potentiale.
Man stellt dann folgende Behauptung auf: Die Gibbsche freie Energie G(T, p) ist eine konkave Funktion von T und p.
Zur Erinnerung: Konkav bedeutet

$$f = f(x) \Rightarrow f''(x) < 0$$

Oder in Worten: Alle Sekanten liegen unterhalb der Tangente (→ Bild 5.2).

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{C_{p,N}}{T} < 0 \tag{5.43}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -V\underbrace{\kappa_{T,N}}_{>0} < 0 \tag{5.44}$$

<u>Merkschema für die Maxwell-Relationen:</u>
Aus Bild 5.3 abgeleite Beziehungen (Maxwell-Relationen):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$$

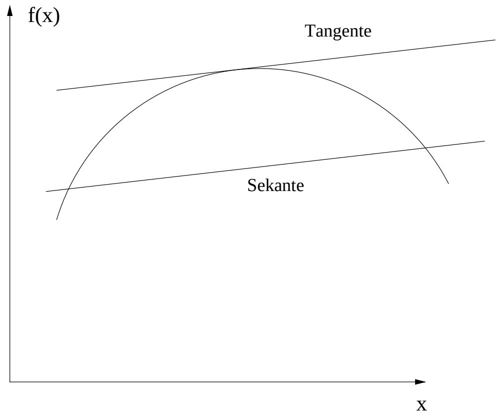


Abbildung 5.2: Alle Sekanten liegen unterhalb der Tangente

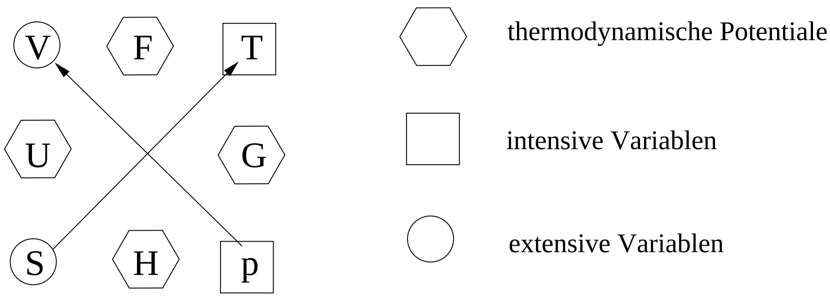


Abbildung 5.3: Merkschema für die Maxwell-Relationen. Ein Merksatzvorschlag: *Viele flauschige Tierchen grasen permanent hüpfend safrangelbe Usambaraveilchen*

$$\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial S} = -\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\frac{\partial T}{\partial V}$$

5.4 Carnotscher Kreisprozess, Wirkungsgrad, maximale Arbeit

Carnot: Man will Wärme von einem heißen in ein kälteres Reservoir fließen lassen und dabei möglichst viel Arbeit leisten. Nur quasi-statische (immer Gleichgewichtszustände) und reversible (umkehrbare) Prozesse sollen erlaubt sein.

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

Bei Gas ist $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0$, weil sich bei der Volumenvergrößerung die Unordnung und damit die Entropie vergrößert.
Daß Isotropen steiler als Isothermen sind, wird später noch bewiesen.
Bei der isothermen Expansion (Kompression) muß Wärme aufgenommen (abgegeben) werden.

$$\Delta Q = TdS = dU + pdV \qquad U = \overline{E}(S, V), \qquad dU = TdS - pdV \tag{5.45}$$

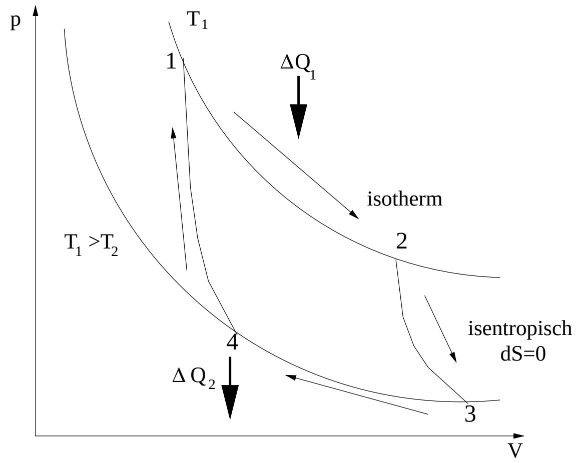


Abbildung 5.4: Der Carnotsche Kreisprozeß

Die vom System geleistete Arbeit im Kreisprozess ist

$$\Delta W = \oint p dV = \text{eingeschlossene Fläche} \tag{5.46}$$

$$\text{Wirkungsgrad:} \qquad \eta := \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} \tag{5.47}$$

$$\text{Energieerhaltung:} \qquad \Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 \tag{5.48}$$

Somit gilt für den Wirkungsgrad

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} < 1 \tag{5.49}$$

Man stellt nun folgende Behauptung auf:
Von allen Maschinen zwischen zwei Reservoirs hat die Carnot-Maschine den besten denkbaren Wirkungsgrad.
Den Beweis führt man durch ein Gedankenexperiment:
Maschine A besitzt einen Wirkungsgrad $\eta_A > \eta_{\text{Carnot}}$
Die umgekehrte Carnot-Maschine B (Wärmepumpe) besitzt einen Wirkungsgrad $\eta_B = \eta_{\text{Carnot}}$
Maschine A soll Maschine B antreiben ($\rightarrow$ Bild 5.5).

$$\eta_A \overset{?}{>} \eta_B \Leftrightarrow \frac{\Delta W}{\Delta Q_1^A} > \frac{\Delta W}{\Delta Q_1^B} \qquad \text{oder} \qquad \Delta Q_1^B > \Delta Q_1^A$$

Dies würde jedoch bedeuten, daß ein wärmeres Reservoir noch wärmer werden würde. Dies ist jedoch ein Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Wärmelehre.
Bei der Carnot-Maschine, die eine reversible Maschine darstellt, wird bei der adiabatischen Kompression (Expansion) keine Wärme aufgenommen (abgeführt). Dazu ist es nötig, daß Wärme nur in den isothermen Schritten mit den Reservoirs, die konstante Temperatur haben, ausgetauscht wird. Würde sich die Temperatur des Systems während des Kontaktes mit den Reservoirs ändern, so gäbe es irreversible Wärmeleitung.

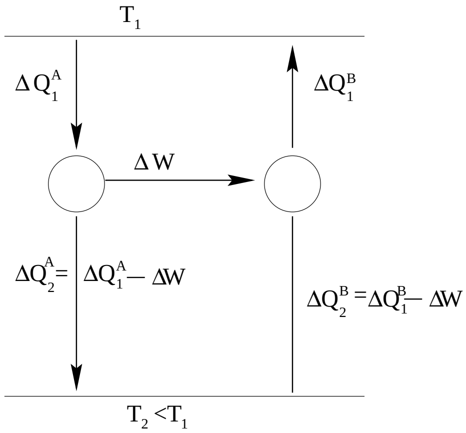
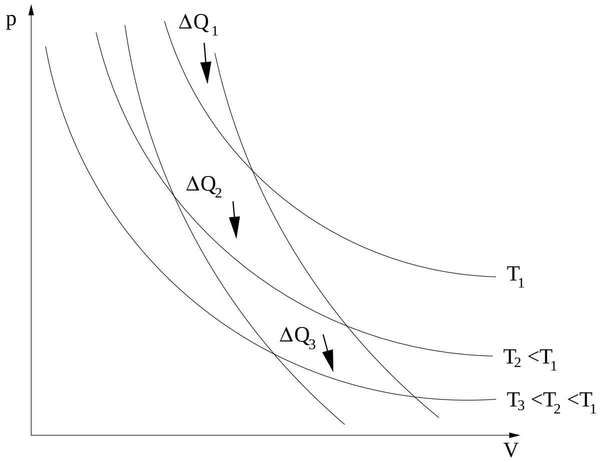


Abbildung 5.5: Zum Beweis, daß die Carnot Maschine den höchsten Wirkungsgrad von allen Maschinen hat, die mit zwei Reservoirs arbeiten



In der nun folgenden Betrachtung sei f irgedeine beliebige Funktion.

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} &= f(T_1, T_2) \\ \tfrac{\Delta Q_3}{\Delta Q_2} &= f(T_3, T_2) \\ \tfrac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1} &= f(T_3, T_1) \end{aligned}\right\} f(T_1, T_3) = f(T_1, T_2) \cdot f(T_2, T_3)$$

Lord Kelvin führte nun folgende Definition für die Funktion f ein:

$$f(T_1, T_2) := \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$$

Damit wird der Wirkungsgrad zu

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{5.50}$$

Diese Definition der Temperatur muß sich natürlich auch mit der statistischen Temperatur und der Temperatur, die man aus dem idealen Gasgesetz erhält, decken:

$$T_{\text{Kelvin}} = T_{\text{statistisch}} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T_{\substack{\text{ideales}\\ \text{Gas}}}$$

Die Skalen stimmen überein:
Dazu fasse man V und T als unabhängige Variablen im Carnot-Zyklus mit einem einatomigen idealen Gas auf.

$$đQ = dU + pdV = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V = \frac{3}{2}Nk_B} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0,\text{ weil } U=\frac{3}{2}Nk_BT} dV + pdV = \frac{3}{2}Nk_BdT + pdV \tag{5.51}$$

$đ$ bedeutet hierbei, daß es sich um kein totales Differential handelt.
Im Carnot-Prozeß von $1 \to 2$ gilt: dT=0

$$\Delta Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} pdV \overset{p=\frac{Nk_BT_1}{V}}{=} Nk_BT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = Nk_BT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} \tag{5.52}$$

$2 \to 3$ adiabatische Expansion: $đQ = 0$

$$C_V dT = -pdV$$

$$\frac{3}{2}Nk_BdT = -\frac{Nk_BT}{V}dV$$

$$\frac{3}{2}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = -\int_{V_2}^{V_3}\frac{dV}{V}$$

$$\frac{3}{2}\ln\frac{T_2}{T_1} = -\ln\frac{V_3}{V_2} \quad\Leftrightarrow\quad \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V_2}{V_3}$$

$$V_3T_2^{\frac{3}{2}} = V_2T_1^{\frac{3}{2}} \tag{5.53}$$

Von $3 \to 4$: $dT = 0$
Für die abgeführte Wärme gilt: $0 < \Delta Q_2 = Nk_BT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}$
Von $4 \to 1$:

$$V_4T_2^{\frac{3}{2}} = V_1T_1^{\frac{3}{2}} \tag{5.54}$$

Nun vergleiche man 5.53 mit 5.54. Man erhält dann:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \tag{5.55}$$

Damit wird der Wirkungsgrad zu

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2Nk_B\ln\frac{V_2}{V_1}}{T_1Nk_B\ln\frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{q.e.d.} \tag{5.56}$$

$$\underbrace{T(K)}_{\text{Kelvin}} = (\underbrace{t_C}_{\text{Celsius}} + 273,15)^\circ C$$

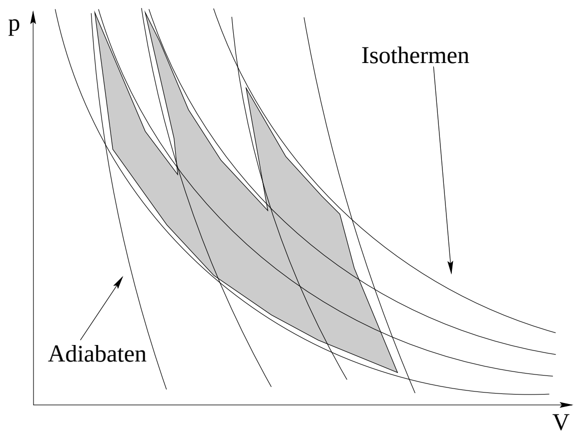


Abbildung 5.6: Jeden reversiblen Prozeß kann man aus Carnot-Prozessen zusammensetzen

Schmelzpunkt des Eises bei einem Druck von 1 atm: $t_C = 0°C$
Siedepunkt des Wasser bei einem Druck von 1 atm: $t_C = 100°C$
Der Tripelpunkt des Wassers liegt bei einer Temperatur von $T = 273.16...K \hat{=} t_C = 0.01°C$. Der Tripelpunkt ist dabei derjenige Punkt, an dem gasförmige, flüssige und feste Phase im Gleichgewicht vorliegen. Die neue Definition des Tripelpunktes unterscheidet sich von dieser nur marginal.
Für reversible Prozesse ist $dS = \frac{đQ}{T}$. Beim Carnot-Zyklus gilt:

$$0 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{-\Delta Q_2}{T_2} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S \tag{5.57}$$

Allgemein kann man sagen, daß man reversible Prozesse aus Carnot-Prozessen zusammensetzen kann ($\rightarrow$ Bild 5.6).

$$\oint \frac{đQ}{T} = \oint dS = 0$$

Gilt diese Gleichung, dann kann man sagen, daß S eine Zustandsgröße ist.
Irreversible Maschinen haben einen kleineren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.
Für irreversible Maschinen gilt:

$$0 < \frac{\Delta Q_2}{T_2} - \frac{\Delta Q_1}{T_1} = \Delta S$$

Für reversible Maschinen gilt:

$$\underbrace{\Delta S_{irr}}_{>0} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} - \frac{\Delta Q_2}{T_2} = \Delta S \overset{\text{zyklische Maschine}}{=} 0$$

$\Delta S_{irr} > 0$, da irreversible Prozesse auftreten.

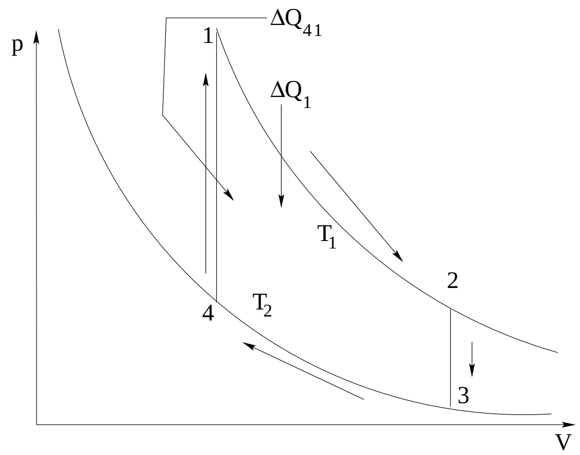
$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{-\Delta Q_2}{T_2} < 0$$

$$\text{allg. reversibler Prozeß} \Rightarrow \oint_{irr} \frac{đQ}{T} < 0 = \oint_{rev} \frac{đQ}{T}$$

Wie man daraus sieht, ist $\frac{đQ}{T}$ keine Zustandsgröße.

$$\Delta S = \oint\limits_{rev} \frac{đQ}{T} > \oint\limits_{irr} \frac{đQ}{T} \qquad \text{also } dS \geq \frac{đQ}{T} \ \text{genau gleich nur für reversible Prozesse}$$

Im abgeschlossenem System (mikrokanonisch) ist $đQ = 0 \Rightarrow dS \geq 0$. Dabei gilt $>$ für irreversible Prozesse, $=$ für reversible Prozesse.
Das thermische Gleichgewicht ist stabil gegen irreversible Prozesse, also $dS = 0 \quad \Rightarrow$S extremal. Wir wissen schon, daß S dort ein Maximum hat.
Gegenbeispiele irreversibler zyklischer Maschinen:
Isotherme-isochore Prozesse (isochor bedeutet, daß der Druck konstant bleibt)



Von $2 \rightarrow 3$:
Mit sinkendem Druck sinkt im allgemeinen die Temperatur. Es wird irreversibel Wärme wegen der Temperaturdifferenz an das untere Reservoir abgegeben.
Von $4 \rightarrow 1$:
Zur Temperatursteigerung muß irreversibel Wärme aus dem oberen Reservoir entnommen werden.

$$\Delta Q_{4-1} = \Delta U_{4-1} + \underbrace{pdV}_{=0} = \int_4^1 C_V dT \stackrel{C_V = const}{=} C_V(T_1 - T_2)$$

jetzt ist der Wirkungsgrad$=\frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{dem oberen Reservoir entnommene Wärme}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1 + \int_4^1 \underbrace{C_V}_{>0} dT}$

Die technische Umsetzung davon sieht man in Bild 5.7 und Bild 5.8. Beides sind Beispiele für irreversible Prozesse.

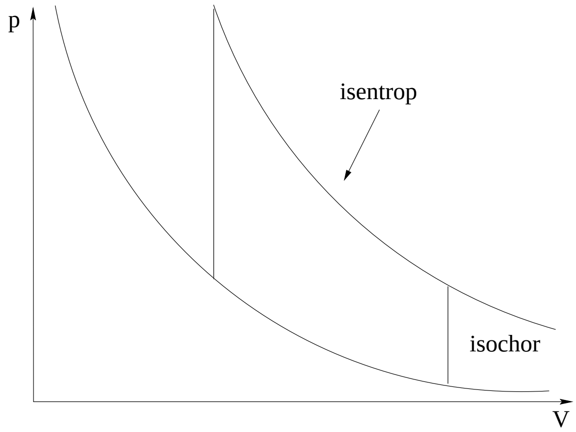


Abbildung 5.7: Der Otto-Prozeß

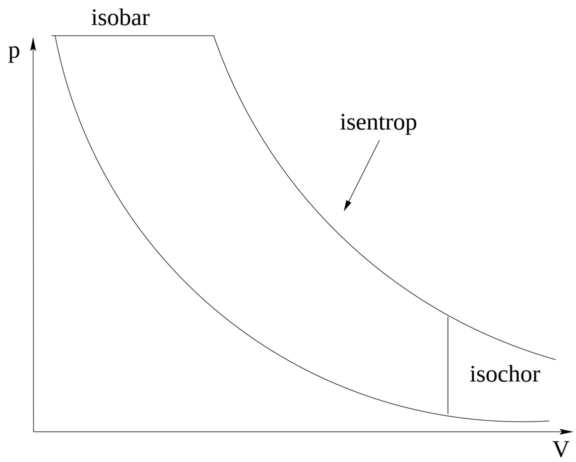
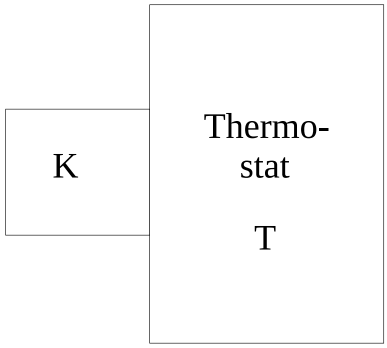


Abbildung 5.8: Der Diesel-Motor



Das System $K \cup T$ sei abgeschlossen, $\Delta S = \Delta S_K + \Delta S_T \geq 0$.
K leiste Arbeit đW und bekommt dazu Wärme đQ vom Thermostat.

$$\Delta S_T \stackrel{(*)}{=} -\frac{đQ}{T} \qquad \Rightarrow \qquad \Delta U_K = đQ - đW$$

(*): Der Thermostat bleibe im Gleichgewicht.

$$\Delta S = -\frac{đQ}{T} + \Delta S_K = \frac{T\Delta S_K - (\Delta U_K + đW)}{T} \ \underset{=}{\text{T fest}} \ \frac{\Delta(\overbrace{TS_K - U_K}^{-F_K=\text{freie Energie}}) - đW}{T}$$

$$\Delta S = \frac{-\Delta F_K - đW}{T} \geq 0 \qquad T \geq 0 \qquad \text{also } -\Delta F_K \geq đW \tag{5.58}$$

Wie man aus dieser Gleichung ersehen kann, existiert also eine obere Schranke für đW.
Die maximale Arbeit, die ein System K im Kontankt mit einem Wärmebad T leisten kann, ist $-\Delta F$.
Falls đW=0 ist ΔF≤0. Die freie Energie ist im Gleichgewicht minimal.

5.5 Anwendungen der Thermodynamik

Lost in Time......
Siehe Anhang D

Kapitel 6

Phasenübergänge

6.1 Gibbsche Phasenregel

Substanzen haben im allgemeinen durch sogenannte Ordunungsparameter gekennzeichnete Phasen, die sich in ihrem makroskopischen Verhalten unterscheiden:

chemische Substanz	Phasen	Ordnungs-parameter	äußere Parameter= unabh. Variable
H_2O	fest, flüssig, gasförmig	Dichte	y=-p, T
Fe	para-, ferro-magnetisch	Magnetisierung	y=$\vec{H}$, T

Welche Phase realisiert ist, hängt vom Wert der unabhängigen Variablen y und T ab. Die stabile Phase hat die kleinste Gibbsche freie Energie G(y, T). Liegt ein chemischer Stoff vor, dann gilt:
Wenn 2 Phasen im Gleichgewicht sind, dann gilt:

$$\mu^I(T,y) = \mu^{II}(T,y) \quad \overset{\text{Koexistenz-kurve}}{\Longrightarrow} \quad y = y(T) \text{ in der y-T-Ebene}$$

Wenn 3 Phasen im Gleichgewicht sind, dann gilt analog:

$$\mu^I(T,y) = \mu^{II}(T,y) = \mu^{III}(T,y) \Rightarrow \text{ Tripelpunkt in der y-T-Ebene}$$

Diese Betrachtungen sind natürlich auf mehrere Stoffe erweiterbar.

6.2 Diskontinuierliche und kontinuierliche Phasenübergänge

In älterer Literatur findet man auch noch die Begriffe Phasenübergang 1. und 2. Ordnung, allerdings sind diese Ausdrücke heutzutage in der Physik nicht mehr gebräuchlich. Auf der Koexistenzkurve gilt (→ Bild 6.1):

$$G^I(T,y) = G^{II}(T,y)$$
$$\mu^I N = \mu^{II} N \qquad \Rightarrow \qquad \mu^I = \mu^{II} \text{ da } G = \mu N$$

Allerdings nicht festgelegt sind:

$$x^{I,II} = -\left(\frac{\partial G^{I,II}}{\partial y}\right)_T$$
$$S^{I,II} = -\left(\frac{\partial G^{I,II}}{\partial T}\right)_y$$

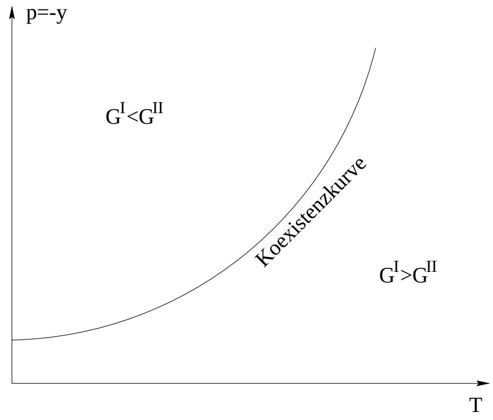
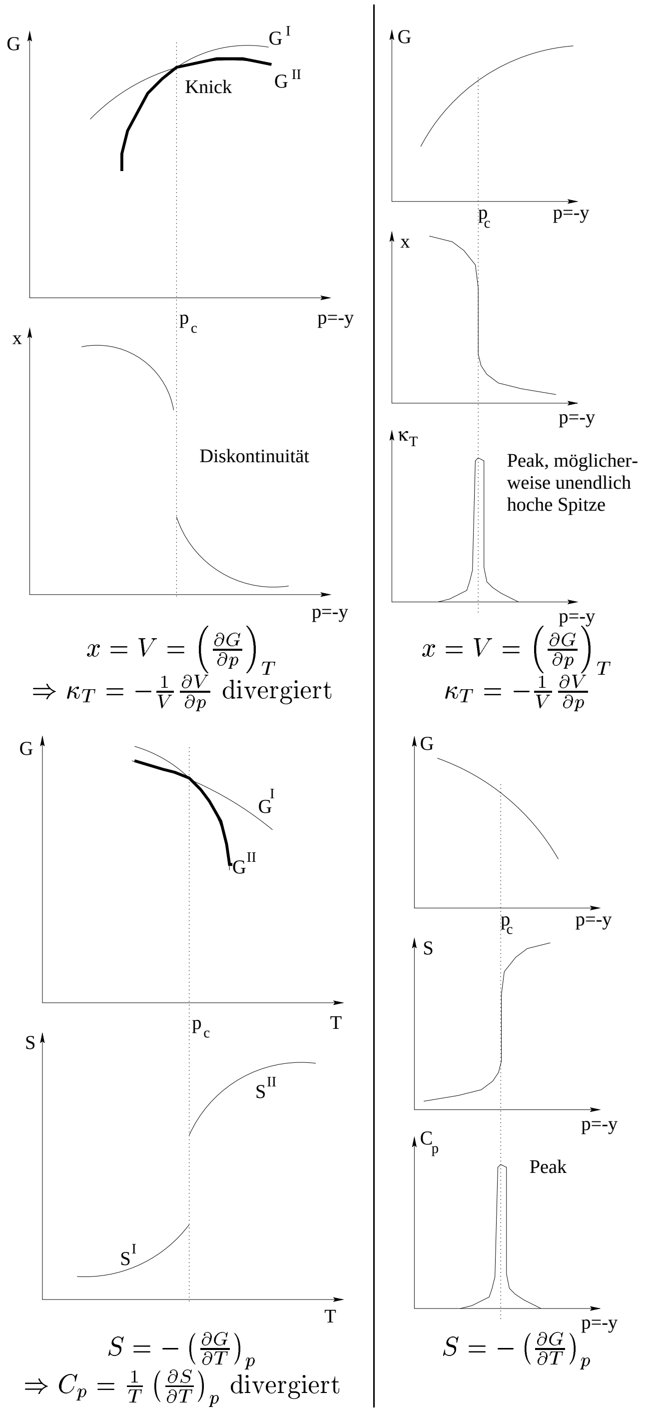


Abbildung 6.1: Zur Veranschaulichung der Koexistenzkurve

Hier nun eine Klassifikation der Phasenübergänge (G ist stets konkav):



Auf der Koexistenzkurve gibt es eine Enthalpiedifferenz

$$\Delta H := H^I - H^{II} = G^I + TS^I - G^{II} - TS^{II} = TS^I - TS^{II} = T\left(S^I - S^{II}\right) = T\Delta S < 0 \quad \text{latente Wärme} \tag{6.1}$$

Beim Übergang von der Nieder- zur Hochtemperaturphase muß latente Wärme zugeführt werden, um die Phase größerer Unordnung herzustellen.

6.3 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Vollständige Überschrift: Clausius-Clapeyron: Änderung von einem Gleichgewichtszustand zwischen zwei Phasen zu einem anderen entlang der Koexistenzkurve y(T)

Koexistenzkurve y(T)

$$dG^I = -x^I dy - S^I dT \stackrel{!}{=} dG^{II} = -x^{II} dy - S^{II} dT$$

$$-\left(\frac{dy}{dT}\right)_{Koex} = \frac{S^I - S^{II}}{x^I - x^{II}} = \frac{\Delta S}{\Delta x} = \frac{\Delta H}{T \Delta x} \tag{6.2}$$

Insbesondere für x=V und y=-p erhält man:

$$\boxed{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{Koex} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad \text{Clausius-Clapeyron-Gleichung}} \tag{6.3}$$

Bewegt man sich vom Nieder- zum Hochtemperaturgebiet, dann ist ΔH immer kleiner Null $\Delta H < 0$. Meistens gilt auch $\Delta V < 0$ und $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{Koex} > 0$.
Bei Druckzunahme steigt die Umwandlungstemperatur also. Allerdings gibt es wie zu jeder Regel eine (bekannte) Ausnahme: Für H_2O zwischen 0°C und 4°C ist nämlich $\Delta V > 0$.
Im Bereich bei A in Bild 6.2 zeigt die Kurve ein quasiexponentielles Ansteigen.

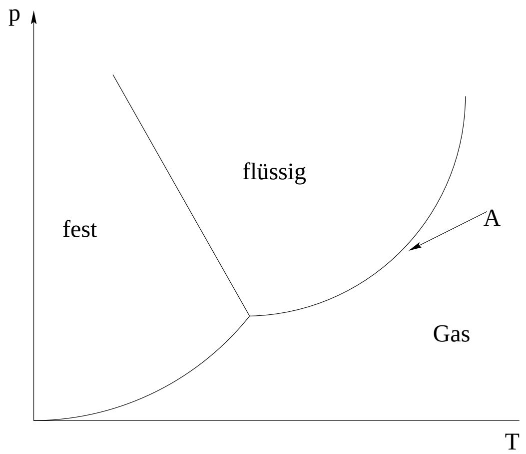


Abbildung 6.2: Zur Clausius-Clapeyron-Gleichung

6.4 Van-der-Waals Beschreibung des Phasenübergangs flüssig-Gas

Vollständige Überschrift: Van-der-Waals Beschreibung des Phasenübergangs flüssig-Gas, Gesetz der korrespondierenden Zustände (Universalität), Maxwell-Konstruktion
Van-der-Waals-Gleichung:

$$\left(p + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \tag{6.4}$$

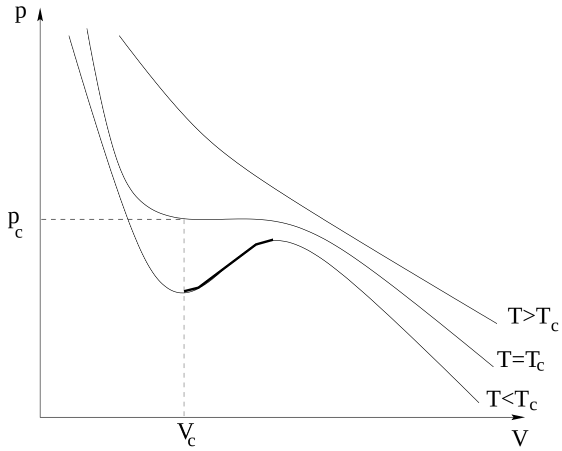


Abbildung 6.3: P-V-Diagramm eines realen Gases

$$p = \frac{Nk_BT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

Der dicker gezeichnete Bereich in Bild 6.3 ist unphysikalisch, da dort $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \kappa_T < 0$. Das System ist dort instabil.
Die kritische Isotherme hat am kritischen Punkt einen Terassenpunkt.

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_C} = \frac{-Nk_BT_C}{(V_C - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_C^3} \qquad | \cdot \frac{2}{V_C - Nb}$$

$$+ \quad 0 = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_C} = \frac{2Nk_BT_C}{(V_C - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V_C^4}$$

$$\text{---------------------------}$$

$$0 = \frac{4aN^2}{V_C^3(V_C - Nb)} - \frac{6aN^2}{V_C^4}$$

Damit erhält man:

$$V_C = 3Nb \tag{6.5}$$

$$T_C = \frac{2aN^2}{V_C^3}\frac{(V_C - Nb)^2}{Nk_B} = \frac{8a}{27bk_B} \tag{6.6}$$

$$p_C = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \tag{6.7}$$

Die Konstanten a und b sind dabei stoffabhängig.
Da eine universelle Gleichung für alle Stoffe gesucht ist, führt man nun reduzierte Größen ein:

$$\overline{p} = \frac{p}{p_C} \qquad \overline{T} = \frac{T}{T_C} \qquad \overline{V} = \frac{V}{V_C} \tag{6.8}$$

Dies setzt man nun in die Van-der-Waals-Gleichung ein und erhält:

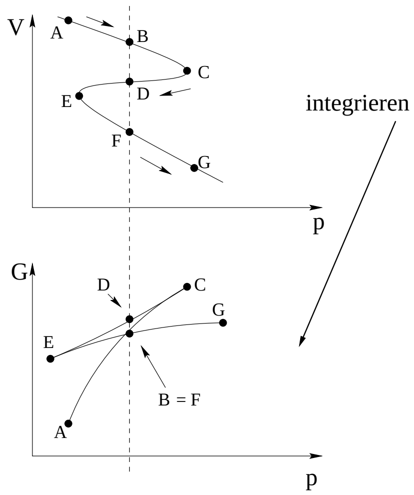
$$\left(\overline{p}\frac{1}{27}\frac{a}{b^2} + a\frac{N^2}{\overline{V}^2 9N^2b^2}\right)\left(\overline{V}3Nb - Nb\right) = Nk_B\overline{T}\frac{8a}{27bk_B}$$

$$\frac{a}{27b^2}\left(\overline{p}+\frac{3}{\overline{V}^2}\right)bN\left(3\overline{V}-1\right)=N\frac{8}{27}\frac{a}{b}\overline{T}$$

$$\boxed{\left(\overline{p}+\frac{3}{\overline{V}^2}\right)\left(3\overline{V}-1\right)=8\overline{T}} \tag{6.9}$$

T und p sind hier die äußeren Parameter. Nun möchte man allerdings wissen, welche Volumina (innere Variable) sich für beide Phasen einstellen. Die Änderung der Gibbschen freien Energie entlang einer Isotherme ist:

$$dG=-S\underbrace{dT}_{=0}+Vdp \qquad \text{oder} \qquad G_2-G_1=\int_{p_1}^{p_2}V(p)dp$$

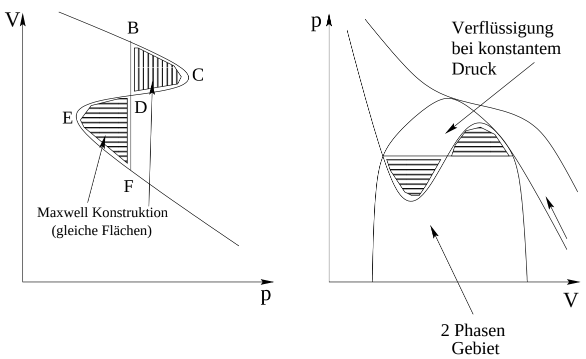


Von A nach C gilt: $\frac{\partial V}{\partial p}=\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}<0$. G ist dort konkav.
Von C nach E gilt: $\frac{\partial V}{\partial p}=\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}>0$. G ist dort konvex und somit instabil.
Von E nach G gilt: $\frac{\partial V}{\partial p}=\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}<0$. G ist dort konkav.
Von B nach C hat G kein absolutes Minimum; es liegt ein metastabiler Zustand vor, nämlich unterkühlter Dampf.
Von E nach F hat G kein absolutes Minimum; es liegt ein metastabiler Zustand vor, nämlich überhitzte Flüssigkeit.
In B und F hat G den gleichen Wert, aber $\frac{\partial G}{\partial p}=V$ ist dort unstetig. $\Rightarrow$ Dort liegt ein diskontinuierlicher Phasenübergang vor.
Bemerkung: Offensichtlich ist V hier nicht eindeutig nach p auflösbar, d.h. die Legendretransformation (5.16) ist nicht ohne weiteres durchführbar.

Nun kann man sich an die Bestimmung der Punkte B, D und F machen:
Bei B und F hat G den gleichen Wert:

$$G_B - G_F \stackrel{!}{=} 0 = \int_{p_B}^{p_F} V\,dp = \int_{p_B}^{p_C} V\,dp + \int_{p_C}^{p_D} V\,dp + \int_{p_D}^{p_E} V\,dp + \int_{p_E}^{p_F} V\,dp = \underbrace{\int_{p_B}^{p_C} V\,dp - \int_{p_D}^{p_C} V\,dp}_{} - \underbrace{\left(\int_{p_E}^{p_D} V\,dp - \int_{p_E}^{p_F} V\,dp\right)}_{} \tag{6.10}$$

Oder das ganze in einem Bild ausgedrückt:



6.5 Kritische Exponenten beim Flüssig-Gas-Übergang

Oder die Frage: Wie divergiert die isotherme Kompressibilität ?

Bei B liegt eine Substanz ganz als Gas vor ($V_B = V^{II}$), bei F ganz als Flüssigkeit ($V_F = V^I$). $\Delta V = V^I - V^{II} = V_{fl} - V_{Gas}$ ist die Unstetigkeit im Volumen ($\rightarrow$ diskontinuierlicher Phasenübergang). Bei Annäherung an T_C von unten ($T \rightarrow T_C^-$) geht ΔV gegen Null. Da $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Koex}$ endlich ist, folgt daraus, daß ΔH gegen Null geht (Clausius-Clapeyron). Also hat man bei T_C einen kontinuierlichen Phasenübergang. Bei $T > T_C$ kann man nicht mehr zwischen Flüssigkeit und Gas unterscheiden.
Da man nun weiß, daß die Kompressibilität divergiert, kann man sich als nächstes die Frage stellen, wie sie das tut.

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \mathrm{const}(T - T_C)^{-\gamma}$$

Nun möchte man natürlich den Wert des kritischen Exponenten γ wissen.
Dazu entwickle man die van-der-Waals-Gleichung um den kritischen Punkt unter Einführung von folgenden Bezeichnungen:

$$\tau = \frac{T}{T_C} - 1 = \overline{T} - 1$$

$$\omega = \frac{V}{V_C} - 1 = \overline{V} - 1$$

$$\pi = \frac{p}{p_C} - 1 = \overline{p} - 1$$

Diese neuen Variablen setze man nun in die reduzierte van-der-Waals-Gleichung

$$\left(\overline{p} + \frac{3}{\overline{V}^2}\right)\left(3\overline{V} - 1\right) = 8\overline{T}$$

ein und erhält

$$\left(1+\pi+\frac{3}{(1+\omega)^2}\right)\underbrace{(3(1+\omega)-1)}_{3\omega+2}=8(\tau+1)$$

Diese Gleichung löse man nun nach π auf.

$$\pi=\frac{8(\tau+1)}{3\omega+2}-\frac{3}{(1+\omega)^2}-1 \tag{6.11}$$

Diese Beziehung entwickle man bis zu Termen dritter Ordnung:

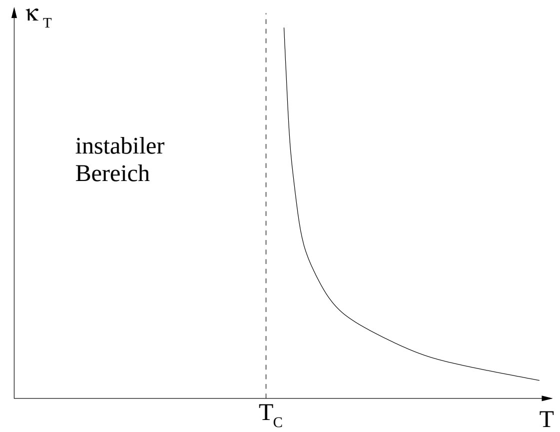
$$\pi=(4\tau+4)\left(1-\frac{3}{2}\omega+\frac{9}{4}\omega^2-\frac{27}{8}\omega^3\right)-3\left(1-2\omega+3\omega^2-4\omega^3\right)-1 \tag{6.12}$$

$$\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{V}\frac{V_C}{p_C}\left(\frac{\partial\omega}{\partial\pi}\right)_\tau=-\frac{1}{V}\frac{V_C}{p_C}\left(\left(\frac{\partial\pi}{\partial\omega}\right)_\tau\right)^{-1}_{\omega\to 0} \tag{6.13}$$

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial\omega}\right)_{\tau,\omega\to 0}=-6\tau \tag{6.14}$$

$$\kappa_T=\frac{1}{6V}\frac{V_C}{p_C}\tau^{-1}\overset{\text{allg.}}{=}\text{const }\tau^{-\gamma}$$

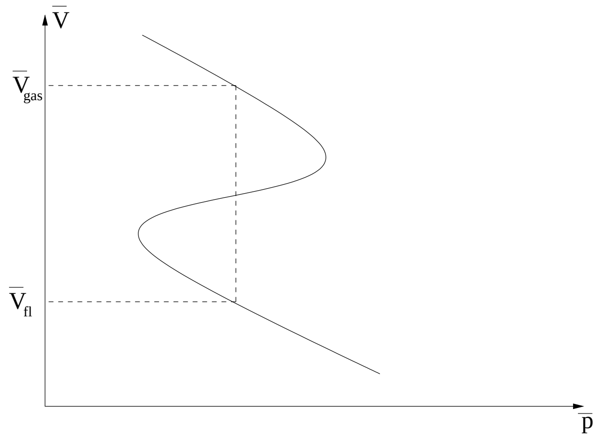
Damit ist der kritische Exponent zu -1 bestimmt. Für alle van-der-Waals-Gase ist der kritische Exponent $\gamma=1$.



Im Experiment erhält man jedoch für alle Gase einen kritischen Exponenten von $\gamma\approx 1.34$
Als nächstes stellt man sich als die Frage, wie der Ordnungsparameter (Volumen- bzw. Dichtedifferenz) am kritischen Punkt verschwindet.

$$\frac{n_{fl}-n_{gas}}{n_C}=\text{const }(-\tau)^\beta$$

Experimentell erhält man so für alle Gase $\beta\approx 0.34$
Man führe nun wieder die Maxwell-Konstruktion bei kleinem negativen τ durch.



$$0 \overset{!}{=} \int_{\overline{V}_{fl}}^{\overline{V}_{gas}} \overline{V} d\overline{p} = \int_{\omega_{fl}}^{\omega_{gas}} (1+\omega) \left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_\tau d\omega \overset{(*)}{=} \int_{\omega_{fl}}^{\omega_{gas}} \left(-6\tau + 12\omega\tau - \frac{9}{2}\omega^2\right) d\omega =$$

$$= -6\tau(\omega_{gas} - \omega_{fl}) + 6\tau\left(\omega_{gas}^2 - \omega_{fl}^2\right) - \frac{3}{2}\left(\omega_{gas}^3 - \omega_{fl}^3\right) \overset{!}{=} 0 \tag{6.15}$$

$$(*): \qquad (1+\omega)\left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_\tau = (1+\omega)\left(-6\tau + 18\omega\tau - \frac{81}{2}\omega^2\tau - \frac{9}{2}\omega\right) = -6\tau + 12\omega\tau - \frac{9}{2}\omega^2 + \cdots$$

aber es muß auch gelten:

$$\pi(\omega_{gas}) - \pi(\omega_{fl}) = 0 = -6\tau(\omega_{gas} - \omega_{fl}) + 9\tau\left(\omega_{gas}^2 - \omega_{fl}^2\right) - \frac{3}{2}\left(\omega_{gas}^3 - \omega_{fl}^3\right) \overset{!}{=} 0 \tag{6.16}$$

Nun kann man 6.15 und 6.16 voneinander abziehen:

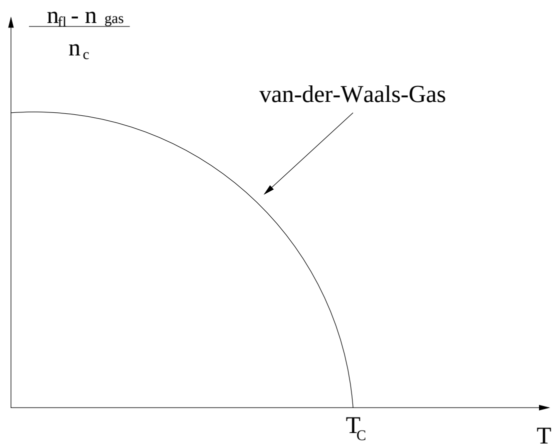
$$\Rightarrow \omega_{gas} = \pm\omega_{fl} \qquad (\text{für } \tau < 0 \text{ gilt } \omega_{gas} = -\omega_{fl}) \tag{6.17}$$

Somit erhält man eine Bestimmungsgleichung für ω_{gas}:

$$-12\tau\omega_{gas} - 3\omega_{gas}^3 = 0 \tag{6.18}$$

$$\omega_{gas} = -\omega_{fl} = 2\sqrt{-\tau} = 2(-\tau)^\beta \qquad \Rightarrow \beta = \frac{1}{2} \tag{6.19}$$

$$\frac{n_{fl} - n_{gas}}{n_C} = \frac{V_C}{V_{fl}} - \frac{V_C}{V_{gas}} = \frac{1}{\overline{V}_{fl}} - \frac{1}{\overline{V}_{gas}} = \frac{1}{1+\omega_{fl}} - \frac{1}{1+\omega_{gas}} = \frac{2\omega_{gas}}{1-\omega_{gas}^2} \approx 2\omega_{gas} = 4(-\tau)^{\frac{1}{2}}$$



6.6 Phasenübergang paramagnetisch ↔ ferromagnetsich

Vollständige Überschrift: Kritsiche Exponenten für den Übergang paramagnetisch ↔ ferromagnetisch im Rahmen von „mean-field“ (Molekularfeld)-Näherungen

Paramagnetismus (Kap. 3.9): Thermodynamik eines Systems von Teilchen mit magnetischem Moment

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{S}$$

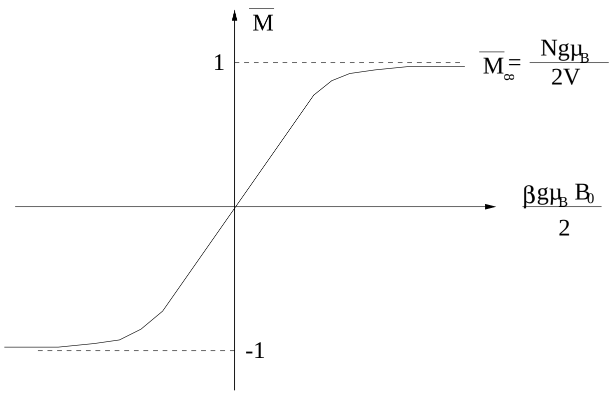
in einem **äußeren** Magnetfeld $\vec{B}_0$, ohne Berücksichtung von Spin-Spin-Wechselwirkungen.

$$H_0 = -\sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0 = \sum_{i=1}^{N} g\mu_B S_{i_z} B_0 \tag{6.20}$$

Die Magnetisierung für $S = \pm\frac{1}{2}$ ist

$$\overline{\vec{M}} = \frac{N}{V}\overline{\vec{\mu}} = -\frac{N}{V} g\mu_B \overline{\vec{S}} \tag{6.21}$$

$$\overline{M} = \frac{Ng\mu_B}{2V} \tanh\left(\frac{\beta g\mu_B B_0}{2}\right) \tag{6.22}$$

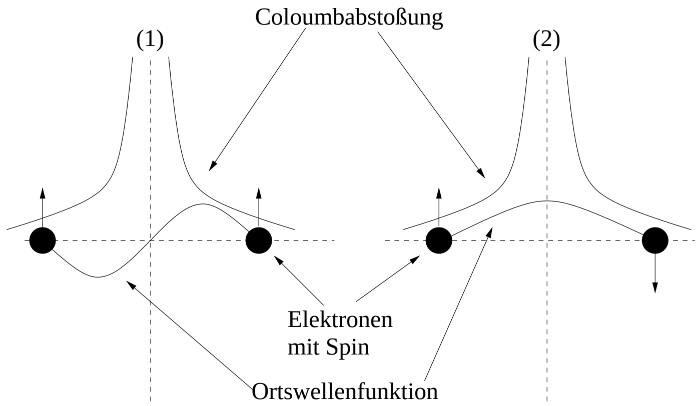


Es kann aber auch auf die spinabhängige Wechselwirkung ankommen, und zwar besonders aus quantenmechanischen Gründen. Bei der Wechselwirkung von zwei Elektronen ist die Wellenfunktion zu beachten, die antisymmetrisch unter Teilchenvertauschung ist.

1. Entweder ist der Spinanteil symmetrisch (beide Spins zeigen in die gleiche Richtung, parallele Spins), dann muß der Ortsanteil antisymmetrisch sein, d.h. es muß einen Knoten zwischen den beiden Elektronen geben.

2. Oder der Spinanteil ist antisymmetrisch, dann ist die Ortsfunktion symmetrisch.

In jedem Fall aber erfahren die Elektronen Coloumbabstoßung.



Die parallelen Elektronen erfahren weniger Coloumbabstoßung als die antiparallelen. Parallele Elektronenpaare haben eine niedrigere Energie als antiparallele. Man führt nun einen Wechselwirkungsoperator ein:

$$\vec{H}_{int} = -\sum_{i,j<i=1}^{N} J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j \qquad J_{ij} > 0 \ \ \forall i,j \tag{6.23}$$

Dies ist jedoch nicht zu berechnen. Also führt man folgende Vereinfachung ein: Es werden nur Wechselwirkungen zwischen benachbarten Elektronen auf einem Gitter betrachtet. Man nennt diese Vereinfachung auch das Heisenberg-Modell.

$$\hat{H}_{Heis} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int,n.N.} = \sum_{i=1}^{N} g\mu_B\vec{S}_i\vec{B}_0 - J\sum_{(i,j)}\vec{S}_i\vec{S}_j = \sum_{i=1}^{N}\vec{S}_i\,\underbrace{(g\mu_B\vec{B}_0 - J\sum_{(j)}\vec{S}_j)}_{g\mu_B\vec{B}_i} \tag{6.24}$$

mit n.N. nächster Nachbar, (i, j) nur nächste Nachbarn sind betroffen, $\vec{B}_i$ Magnetfeld, dem der i-te Spin ausgesetzt ist.
Als Näherung führe man nun ein mittleres Feld ein, auftretende Fluktuationen werden vernachlässigt.

$$\text{mittlere Magnetisierung} \qquad \overline{\vec{M}} = -\frac{N}{V}g\mu_B\overline{\vec{S}}_i \tag{6.25}$$

Dabei ist $\overline{\vec{S}}_i$ der mittlere Spin.

$$\text{effektives, mittleres Feld} \qquad \vec{B} := \overline{\vec{B}}_i = \vec{B}_0 - \frac{J}{g\mu_B}\sum_{(j)}\overline{\vec{S}}_j = \vec{B}_0 - \frac{Jp}{g\mu_B}\overline{\vec{S}}_j \tag{6.26}$$

Dabei ist p die Zahl der nächsten Nachbarn.
Nun setze man in diese Gleichung die mittlere Magnetisierung ein:

$$\vec{B} := \vec{B}_0 + \frac{VJp}{N(g\mu_B)^2}\overline{\vec{M}} \tag{6.27}$$

Dieses Ergebnis kann man jetzt in die Gleichung für $\overline{\vec{M}}(\vec{B}_0 \to \vec{B})$ einsetzen:

$$\overline{M} = \frac{Ng\mu_B}{2V}\tanh\left(\frac{g\mu_B}{2k_BT}\left(B_0 + \frac{VJp}{N(g\mu_B)^2}\overline{M}\right)\right) \tag{6.28}$$

Dies ist eine implizite Gleichung für $\overline{M}$. Man kann sich auf folgenden Standpunkt stellen: Zwar ist die Magnetisierung bei gegebenem äußerem Feld in Wirklichkeit eine innere Variable. Weil man aber in der Mean-Field-Theorie Fluktuationen vernachlässigt, kann man aus (6.28) die mittlere Magnetisierung $\overline{M}$ auch durch Minimierung der Helmholtzschen freien Energie bestimmen. Es wird sich wieder Gl. 6.28 ergeben.
Der stabilste Zustand ist derjenige, der die kleinste Helmholtzsche freie Energie $F(T, V \cdot \overline{M} = \tilde{M})$ besitzt. ($\tilde{M}$=magnetisches Dipolmoment)
Um allerdings das Minimum von F zu suchen, braucht man F, dazu bracht man Z und dazu braucht man $\hat{H}_{MF}$=Hamiltonoperator mit mittlerem Feld (MF≡Mean Field).

$$\hat{H}_{MF} = \hat{H}_0(\vec{B}_0 \to \vec{B}) + \text{const} = g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^{N} \vec{S}_i + \text{const} \tag{6.29}$$

Die auftretende Konstante kann aus $\overline{\hat{H}}_{MF} = \overline{\hat{H}}_{Heis}$ bestimmt werden:

$$g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^{N} \overline{\vec{S}}_i + \text{const} = g\mu_B \vec{B}_0 \sum_{i=1}^{N} \overline{\vec{S}}_i - J \sum_{(i,j)} \overline{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}$$

Die (i, j)-Summe hat dabei $\frac{Np}{2}$-Terme.

$$g\mu_B \left(\vec{B}_0 - \frac{Jp}{g\mu_B} \overline{\vec{S}}_j \right) N \overline{\vec{S}}_i + \text{const} = g\mu_B \vec{B}_0 N \overline{\vec{S}}_i - \frac{JNp}{2} \overline{\vec{S}}_i^2$$

Mit $\overline{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j} = \overline{\vec{S}}_i^2$, $\overline{\vec{S}}_i = \overline{\vec{S}}_j$ erhält man dann:

$$-JpN \overline{\vec{S}}_j \cdot \overline{\vec{S}}_i + \text{const} = -\frac{JNp}{2} \overline{\vec{S}}_i^2$$

$$\text{const} = JNp \overline{\vec{S}}_i^2 \frac{1}{2} = \frac{JpV^2}{N(g\mu_B)^2} \overline{M}^2 \frac{1}{2}$$

$$\boxed{\hat{H}_{MF} = g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^{N} \vec{S}_i + \frac{JNp}{2} \left(\frac{V\overline{M}}{Ng\mu_B} \right)^2} \quad \text{direkte Summe von Einteilchenoperatoren} \tag{6.30}$$

$$\hat{H}_{MF} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i \tag{6.31}$$

Der Operator

$$\hat{H}_i = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}_i + \frac{Jp}{2} \left(\frac{V\overline{M}}{Ng\mu_B} \right)^2$$

hat die Eigenwerte

$$\varepsilon_\pm = g\mu_B B \left(\pm\frac{1}{2} \right) + \frac{Jp}{2} \left(\frac{V\overline{M}}{Ng\mu_B} \right)^2$$

Damit erhält man

$$z = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \exp(-\beta\varepsilon_+) + \exp(-\beta\varepsilon_-) =$$

$$= \exp\left(-\beta \left(\frac{g\mu_B B}{2} + \frac{Jp}{2} \left(\frac{V\overline{M}}{Ng\mu_B} \right)^2 \right) \right) + \exp\left(-\beta \left(-\frac{g\mu_B B}{2} + \frac{Jp}{2} \left(\frac{V\overline{M}}{Ng\mu_B} \right)^2 \right) \right) =$$

$$= 2\exp\left(-\frac{\beta Jp}{2}\left(\frac{V\overline{M}}{Ng\mu_B}\right)^2\right)\cosh\left(\frac{\beta g\mu_B B}{2}\right)$$

$$Z = z^N \qquad F = -k_BT\ln Z = -k_BTN\ln z$$

$$F = \frac{NJp}{2}\left(\frac{V\overline{M}}{Ng\mu_B}\right)^2 - Nk_BT\ln\left(2\cosh\left(\frac{g\mu_B}{2k_BT}\left(B_0 + \frac{pJ}{(g\mu_B)^2}\frac{V\overline{M}}{N}\right)\right)\right) \tag{6.32}$$

Die Gleichgewichtsmagnetisierung macht $\overline{M}$ zum Minimum.

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial F}{\partial \overline{M}} = \frac{NJp}{2}\left(\frac{V}{Ng\mu_B}\right)^2 2\overline{M} - Nk_BT\tanh\left(\frac{g\mu_B}{2k_BT}B\right)\frac{pJ}{(g\mu_B)^2}\frac{V}{N}\frac{g\mu_B}{2k_BT}$$

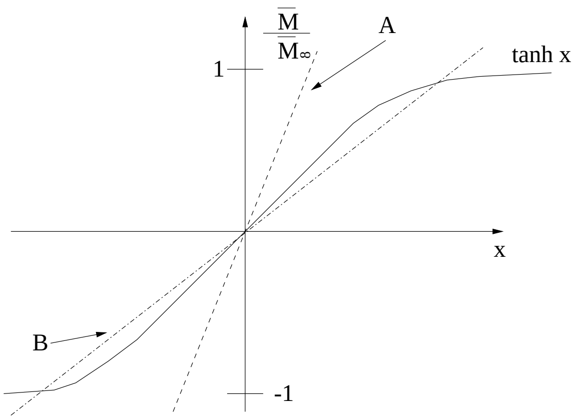
$$\overline{M} = \underbrace{\frac{Ng\mu_B}{2V}}_{\overline{M}_\infty}\tanh\left(\frac{g\mu_B}{2k_BT}\left(B_0 + \frac{pJ}{(g\mu_B)^2}\frac{V\overline{M}}{N}\right)\right) \tag{6.33}$$

Liegt kein äußeres Feld an, dann geht B_0 gegen Null.

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty} = \tanh\underbrace{\frac{pJ}{4k_BT}\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty}}_{x}$$

Diese Gleichung möchte man nun graphisch lösen.
Äquivalent zu diesem Problem sind folgende Gleichungen:

$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty} = \tanh x \qquad x = \frac{pJ}{4k_BT}\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty}$$



A: $T > T_C = \frac{pJ}{4k_B}$ nur ein Schnittpunkt bei x=0
B: $T < T_C = \frac{pJ}{4k_B}$ drei Schnittpunktie
Für $T < T_C$ existieren Punkte bei denen gilt: $\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty} \neq 0 \quad \Rightarrow$ spontane Magnetisierung ($B_0 \to 0$) $\Rightarrow$ Ferromagnetismus.
Für $T \to T_C^-$ kann man den tanh entwickeln:

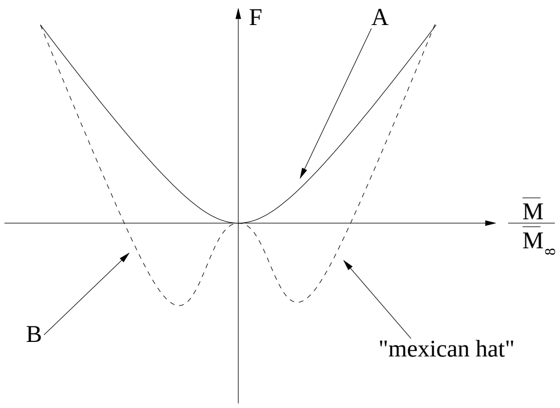
$$\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty} = \frac{T}{T_C}x = \tanh x \approx x - \frac{x^3}{3} + \cdots$$

$$\text{Lösung} = \begin{cases} x = 0 \\ \\ x = \pm\sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad \overline{M} = \text{const}(T_C - T)^{\frac{1}{2}}$$

Die extensive Größe ist hier $\tilde{M} = \overline{M}V$=magnetisches Dipolmoment (beim van-der-Waals-Gas: Volumen)
Hier ist der kritische Exponent $\beta = \frac{1}{2}$, experimentell erhält man ≈ 0.34.
Für $B_0 \to 0$ ist

$$F(T, \overline{M}) = Nk_B\left(\frac{T_C}{2}\left(\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty}\right)^2 - T\ln\left(2\cosh\frac{T_C}{T}\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty}\right)\right)$$



A: $T > T_C$
B: $T < T_C$
Beim Phasenübergang findet also eine Symmetriebrechung statt.

Suszeptibilität:

$$\chi = \lim_{B_0 \to 0} \frac{\partial \overline{M}}{\partial B_0} \tag{6.34}$$

$$\overline{M} = \overline{M}_\infty \tanh\frac{g\mu_B}{2k_BT}\left(B_0 + \frac{pJ}{(g\mu_B)^2}\frac{V}{N}\overline{M}\right)$$

$$\frac{1}{\overline{M}_\infty}\frac{\partial \overline{M}}{\partial B_0} = \left(1 - \tanh^2\left(\frac{g\mu_B}{2k_BT}\left(B_0 + \frac{pJ}{(g\mu_B)^2}\frac{V}{N}\overline{M}\right)\right)\left(\frac{g\mu_B}{2k_BT}\left(1 + \frac{pJ}{(g\mu_B)^2}\frac{V}{N}\frac{\partial \overline{M}}{\partial B_0}\right)\right)\right)$$

$$T_C = \frac{pJ}{4k_BT} \qquad \overline{M}_\infty = \frac{Ng\mu_B}{2V}$$

Grenzwert: $B_0 \to 0$; $T \to T_C^-$: $\overline{M} \to 0$

$$X = \lim_{B_0 \to 0}\frac{\partial \overline{M}}{\partial B_0} = \frac{\overline{M}g\mu_B}{2k_BT_C}\frac{\left(1 - \frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty}\right)^2}{\frac{T}{T_C} - 1 + \left(\frac{\overline{M}}{\overline{M}_\infty}\right)^2} =$$

$$= \text{const}(T_C - T)^{-1} \qquad \Rightarrow \qquad \gamma = -1(\text{experimentell:}\gamma \approx -1.34)$$

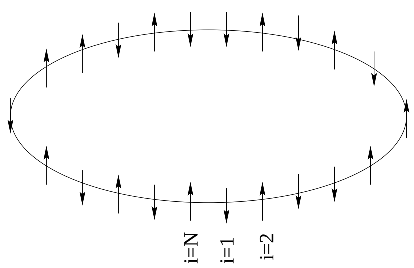
Man erhält hier die gleichen kritischen Exponenten wie beim Übergang flüssig-Gas, jedoch (Universalität) sind beide Exponenten gleich falsch. Dies liegt an der Näherung des mittleren Feldes und der Vernachlässigung der Fluktuationen, die ja gerade am kritischen Punkt groß werden.
Ein vereinfachtes Heisenberg-Modell, nämlich das Ising-Modell, kann geschlossen gelöst werden.
Für d=1 wurde dies von Ising 1925 gelöst, es zeigt jedoch keinen Phasenübergang.
Für d=2 wurde dies von Onsager 1944 exakt gelöst, jedoch ist die Rechnung ein mathematischer Kraftakt und sehr spezeill. Man erhält jedoch einen Phasenübergang mit den kritischen Exponenten: $\beta = \frac{1}{8}, \gamma = \frac{7}{4}$

6.7 Ising-Modell in d=1, 2 Dimensionen und Renormalisierungsgruppe für das Ising-Modell

Ising-Modell: Heisenberg-Modell nur mit einer z-Komponente, nur 1-dimensionale Betrachtung, kein äußeres Feld.

$$H = -J\sum_{i=1}^{N} S_i S_{i+1} = -\frac{J}{4}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1}$$

$$\sigma_i = 2S_i \qquad \sigma_i \text{ hat die Eigenwerte } \pm 1$$



Die Zustandssumme ist $Z = \mathrm{tr} e^{-\beta H}$. Die Kopplungskonstante K sei $K = \frac{J}{4k_BT}$.

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{K(\sigma_1\sigma_2+\cdots+\sigma_N\sigma_1)} \tag{6.35}$$

Paarweise zusammenfassen

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{K(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3)}e^{K(\sigma_3\sigma_4+\sigma_4\sigma_5)} \tag{6.36}$$

Nun summiert man über alle geraden Indizes:

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1}\sum_{\sigma_3=\pm 1}\left(e^{K(\sigma_1+\sigma_3)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_3)}\right)\left(e^{K(\sigma_3+\sigma_5)} + e^{-K(\sigma_3+\sigma_5)}\right)\cdots \tag{6.37}$$

Die nun zündende Idee ist: Man finde eine neue Kopplungskonstante K' und eine Funktion f(K), so daß gilt:

$$e^{K(\sigma_1+\sigma_3)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_3)} = f(K)e^{K'\sigma_1\sigma_3} \tag{6.38}$$

Aus den beiden Gleichungen

$$\sigma_1 = \sigma_3 = \pm 1: \qquad e^{2K} + e^{-2K} = f(K)e^{K'} \tag{6.39}$$

$$\sigma_1 = -\sigma_3 = \pm 1: \qquad 2 = f(K)e^{-K'} \tag{6.40}$$

erhält man

$$K' = \frac{1}{2}\ln\cosh 2K \qquad f(K) = 2\cosh^{\frac{1}{2}} 2K \tag{6.41}$$

$$\Rightarrow Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1}\sum_{\sigma_3=\pm 1}\cdots f(K)e^{K'\sigma_1\sigma_3}f(K)e^{K'\sigma_3\sigma_5} = (f(K))^{\frac{N}{2}}\sum_{\substack{\sigma_i\\ \text{ungerade}}} e^{K'(\sigma_1\sigma_3+\sigma_3\sigma_5\cdots)}$$

$$Z(N,K) = (f(K))^{\frac{N}{2}}\, Z\left(\frac{N}{2},K'\right)$$

Im thermodynamischen Limes geht N gegen unendlich: $F = -k_B T\ln Z \propto N$.
Also: $\ln Z = N\zeta$, ζ hängt nur von der Kopplungskonstante ab, aber nicht von N.

$$\zeta(K) = \frac{1}{2}\ln f(K) + \frac{1}{2}\zeta(K') \qquad \Rightarrow \qquad \zeta(K') = 2\zeta(K) - \ln\left(2\cosh^{\frac{1}{2}} 2K\right) \tag{6.42}$$

Falls $\zeta(K)$ bekannt ist, dann kennt man $\zeta(K')$ für alle K'.

$$K' = \frac{1}{2}\ln\cosh 2K = \frac{1}{2}\ln\frac{e^{2K}+e^{-2K}}{2} \leq \frac{1}{2}\ln e^{2K} = K \tag{6.43}$$

Beim Ausdünnen wird also die Kopplung kleiner.
In steigender Richtung:

$$K = \frac{1}{2}\text{arcosh}\ \ e^{2K'} > K'$$

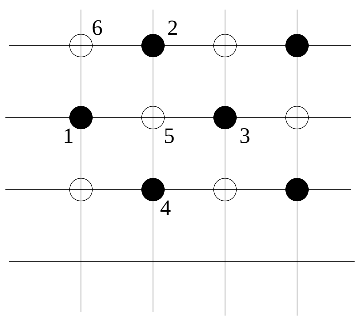
$$\zeta(K) = \frac{1}{2}\ln 2 + \frac{1}{2}K' + \frac{1}{2}\zeta(K')$$

Bei kleiner Kopplung $K' \ll 1$ ($K' = 0$: freies System) ist die Wechselwirkung vernachlässigbar, die Zustandssumme ist dann:

$$Z(K' \ll 1) = \sum_{\sigma_1=\pm 1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm 1} 1 = 2^N \tag{6.44}$$

$$\Rightarrow \zeta(K' \ll 1) \to \ln 2$$

Nun kann man sich die Flußdiagramme für die Bewegung der K's betrachten:
Für d=1 stellt man keine ausgezeichneten Punkte fest $\Rightarrow$ kein Phasenübergang wie er in der exakten Rechnung auftaucht.
Für d=2 sind die Nachbarschaftsverhältnisse etwas komplizierter.



Nun betrachte man den Beitrag offener Punkte zur Zustandssumme, z.B. Punkt 5:

$$\sum_{\sigma_s=\pm 1} e^{K(\sigma_5\sigma_1+\sigma_5\sigma_2+\sigma_5\sigma_3+\sigma_5\sigma_4)} = e^{K(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)}$$

Nun fasse man die Terme neu zusammen und erhält:

$$f(k)\exp\left(\frac{K_1}{2}\underbrace{(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\sigma_3\sigma_4+\sigma_4\sigma_1)}_{\text{alle nächsten Nachbarn}}+K_2\underbrace{(\sigma_1\sigma_3+\sigma_2\sigma_4)}_{\substack{\text{übernächste}\\\text{Nachbarn}}}+K_3\underbrace{(\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4)}_{\text{„Q“=Quadrate}}\right)\quad\forall\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3\sigma_4$$

Falls alle $\sigma=\pm 1$:

$$e^{4K}+e^{-4K}=f(K)\exp\left(2K_1+2K_2+K_3\right)$$

Falls genau ein $\sigma=\pm 1$ und die übrigen ∓ 1:

$$e^{2K}+e^{-2K}=f(K)e^{-K_3}$$

Für $\sigma_1=\sigma_3=\pm 1$, $\sigma_2=\sigma_4=\mp 1$:

$$2=f(K)\exp\left(-2K_1+2K_2+K_3\right)$$

Für $\sigma_1=\sigma_2=\pm 1$, $\sigma_3=\sigma_4=\mp 1$:

$$2=f(K)\exp\left(-2K_2+K_3\right)$$

$$\Rightarrow f(K)=2\cosh^{\frac{1}{2}}(2K)\cosh^{\frac{1}{8}}(4K) \tag{6.45}$$

$$K_1=\frac{1}{4}\ln\cosh 4K \tag{6.46}$$

$$K_2=\frac{1}{8}\ln\cosh 4K \tag{6.47}$$

$$K_3=\frac{1}{8}\ln\cosh 4K-\frac{1}{2}\ln\cosh 2K \tag{6.48}$$

Man sieht also, daß $\frac{N}{2}$solcher Terme (offene Puntke) existieren, der Term $e^{\frac{K_1}{2}\sigma_1\sigma_2}$ kommt auch bei der Summation über Punkt 6 vor.

$$Z\left(\frac{N}{2}\right)=(f(K))^{\frac{N}{2}}\sum_{\frac{N}{2}\text{Spins „voll“}}\exp\left(K_1\sum_{nN}\sigma_p\sigma_q+K_2\sum_{\text{ünN}}\sigma_p\sigma_q+K_3\sum_{Q}\sigma_p\sigma_q\sigma_m\sigma_n\right)$$

Man sieht, daß $Z(\frac{N}{2})$ nicht die Form von Z(N) hat. Die Näherung $K_2=K_3=0$ zu setzen, ist zu grob. Wie beim 1-dimensionalen Isingmodell erhält man keinen Phasenübergang.
Eine akzeptable Näherung ist es, nur $K_3=0$ zu setzen und übernächste Nachbarn als nächste Nachbarn zu zählen, d.h. $K'=K_1+K_2=\frac{3}{8}\ln\cosh 4K$.

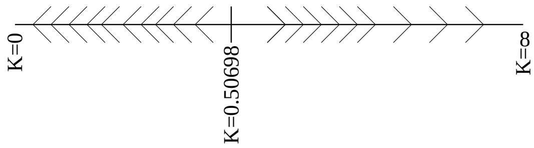
$$Z(N)=(f(K))^{\frac{N}{2}}\sum_{\frac{N}{2}\text{Spins „voll“}}\exp\left(K'\sum_{nN}\sigma_p\sigma_q\right)$$

Im thermodynamischen Limes ist $\ln Z=N\zeta$.

$$Z(N,K)=(f(K))^{\frac{N}{2}}Z\left(\frac{N}{2},K\right)$$

$$\zeta(K)=\frac{1}{2}\ln f(K)+\frac{1}{2}\zeta(K')$$

$$\zeta(K')=2\zeta(K)-\ln f(K)\qquad\text{mit } f(K)=2\cosh^{\frac{1}{2}}(2K)\cosh^{\frac{1}{8}}(4K)$$



Die kritische Kopplungsstärke beträgt $K_C = \frac{J}{4k_B T_C} = 0.50698$. Laut Onsager gilt für den exakte Wert K_C: $\sinh 2K_C = 1 \Rightarrow K_C = 0.44....$ Ähnlich kleine Fehler macht man bei kritischen Exponenten.

Kapitel 7

Kinetische Theorie

Hinweis: Dieses Kapitel habe ich aus diversen älteren Vorlesungen zusammengesucht und hat mit der in diesem Semester gehaltenen Vorlesung nichts mehr zu tun !!

Man kann sich die Frage stellen, wie schnell ein System ins Gleichgewicht kommt. Einen ersten Hinweis darauf erhielt Boltzmann 1872. Dabei handelte es sich um eine klassische Betrachtung, d.h. hinreichend dünnes Medium und hohe Temperaturen T sind vorausgesetzt.

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{\frac{1}{2}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = \text{mittlerer Abstand der Teilchen} \tag{7.1}$$

Die Einteilchenverteilungsfunktion ist gleich der Wahrscheinlichkeitsdichte. Einteilchenphasenraum (μ-Raum): $f(\vec{v},\vec{r},t)$. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen f und $\overline{n}$ (Besetzungswahrscheinlichkeit):

$$\text{Lokale Anzahldichte } n(\vec{r}) = \int d^3\, v f(\vec{v},\vec{r},t) \overset{\text{homogen}}{=} \frac{N}{V}$$

$$\int d^3v \int d^3r\; f(\vec{r},\vec{v},t) = N$$

Für ein homogenes Maxwell-Boltzmann-Gas ist die mittlere Besetzung eines Zustandes $|\vec{k}\rangle$ im Gleichgewicht

$$\overline{n}_k = e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)} \qquad \varepsilon_k = \frac{m}{2}v^2 \qquad \vec{v} = \frac{\hbar\vec{k}}{2m}$$

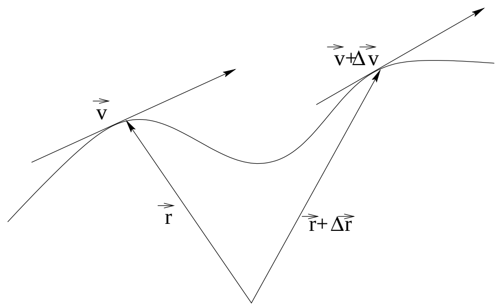
Dabei wurde angenommen, daß der Spin S=0 (2s+1=1) ist.

$$\text{Dichte } \frac{N}{V} = \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}} \overline{n}_k = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\, \overline{n}_k = \frac{m^3}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3v\, \overline{n}_k = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

$$\Rightarrow f(\vec{v},\vec{r},t) = \frac{m^3}{(2\pi\hbar)^3}\overline{n}_k = \frac{m^3\lambda^3}{(2\pi\hbar)^3}\frac{N}{V}e^{-\beta\mu} = \left(\frac{m}{2k_BT\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{N}{V}e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} = f(\vec{v})$$

7.1 Boltzmanngleichung

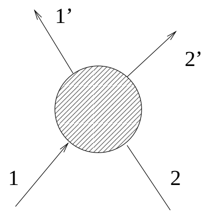
Erwünscht ist eine Bewegungsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte, die die zeitliche Evolution von Nicht-Gleichgewichtszuständen beschreibt (möglich: aus der quantenmechanischen Bewegungsgleichung für den N-Teilchenoperator $\hat{D}$). An dieser Stelle begnüge man sich mit der heuristischen Herleitung.
Für die zeitliche Änderung von $f(\vec{v},\vec{r},t)$ gilt:



$$\lim_{\Delta t\to 0}\frac{f(\vec v+\Delta\vec v,\vec r+\Delta\vec r,t+\Delta t)-f(\vec v,\vec r,t)}{\Delta t}=\frac{df}{dt}=$$

$$=\frac{\partial f}{\partial t}+\underbrace{\frac{\partial\vec r}{\partial t}}_{=\vec v}\frac{\partial f}{\partial\vec r}+\underbrace{\frac{\partial\vec v}{\partial t}}_{=\frac{\vec F}{m}}\frac{\partial f}{\partial\vec v}=\hat C f$$

$\hat C f$ steht dabei für alles, was zur Änderung von f beiträgt und auf der linken Seite obiger Gleichung nicht berücksichtigt ist, z.B. Zweier-Stöße.
Modell für Zweierstöße: Der Zustand $(\vec v_1,\vec r,t)\overset{\text{Notation}}{\to}1$ sei lokal in Raum und Zeit.



$w_{1,2\to 1',2'}$, $f(\vec v_1,\vec v_2,\vec r,t)$ Wahrscheinlichkeitsdichte, bei $\vec r$, t zwei Teilchen mit $\vec v_1$, $\vec v_2$ zu finden = Übergangswahrscheinlichkeit $(\vec v_1,\vec v_2)\to(\vec v_{1'},\vec v_{2'})$

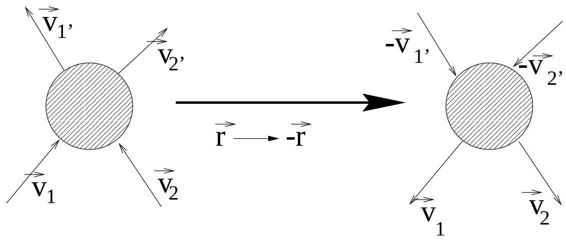
$$\hat C f_1=\int d^3\,v_2\int d^3\,v_{1'}\int d^3\,v_{2'}\left\{\underbrace{(-w_{1,2\to 1',2'})\,f(\vec v_1,\vec v_2),\vec r,t}_{\text{Verlustterm}}+\underbrace{w_{1',2'\to 1,2}f(\vec v_{1'},\vec v_{2'},\vec r,t)}_{\text{Gewinnterm}}\right\}$$

Nun schließe man die Gleichung:

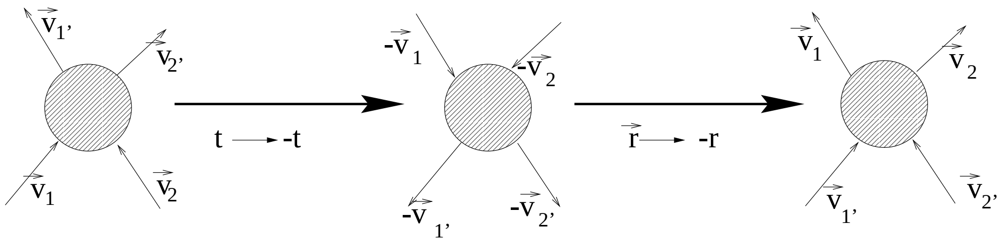
$$f(\vec v_1,\vec v_2,\vec r,t)=f(\vec v_1,\vec r,t)f(\vec v_2,\vec r,t)+\underbrace{\text{Korrelationen}}_{\text{vernachlässigen}}\tag{7.2}$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial t}+\vec v_1\frac{\partial f_1}{\partial\vec r_1}+\frac{\partial\vec v_1}{\partial t}\frac{\partial f_1}{\partial\vec v_1}=\hat C f_1=\int d\,2\int d\,2'\int d\,1'\,(w_{1',2'\to 1,2}f_{1'}f_{2'}-w_{1,2\to 1',2'}f_1f_2)$$

Die mikroskopische Übergangswahrscheinlichkeit ist invariant unter einer Inversion, d.h. Umkehr, von Ort und Zeit (PT-Invarianz). Außnahmen sind gewisse Prozesse der schwachen Wechselwirkung.
Eine Ortsspiegelung stellt somit eine Paritätsoperation dar:



Unter Inversion versteht man eine Orts- und Zeitspiegelung:



$$w_{1,2 \to 1',2'} \quad = \quad w_{1',2' \to 1,2} \quad = \quad w_{1,2 \leftrightarrow 1',2'}$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}_1} + \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{v}_1} = \int d\,2 \int d\,1' \int d\,2'\; w_{1,2 \leftrightarrow 1',2'} \left(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2\right)$$

7.2 H-Theorem

Vollständige Überschrift: H-Theorem: Die mit der 1-Teilchenvertauschung verbundene Entropie nimmt nie ab (Konstanz genau im thermischen Gleichgewicht).
Zur Erinnerung: Die Entropie idealer Quantengase wurde definiert als:

$$S = -k_B \sum_{\vec{k}} \left(\overline{n}_k \ln \overline{n}_k \pm (1 \mp \overline{n}_k) \ln (1 \mp \overline{n}_k)\right) \overset{n_k \ll 1 \forall k}{\approx} -k_B \sum_k \overline{n}_k \ln \overline{n}_k \tag{7.3}$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$f(\vec{v}) = \frac{m}{(2\pi\hbar)^2} \overline{n}_k \qquad \sum_{\vec{k}} = \frac{V m^3}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\, v$$

$$S = -k_B V \int f(\vec{v}) \ln \left(\left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f(\vec{v}) \right) d^3 v$$

Wir wollen nun zeigen, daß die auch im Nichtgleichgewicht durch

$$S = -k_B \int f(\vec{v}, \vec{r}, t) \ln \left(\left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f(\vec{v}, \vec{r}, t) \right) d^3 r\; d^3 v$$

definierte Einteilchenentropie den 2. Hauptsatz erfüllt:

$$0 \le \frac{dS}{dt} = -k_B \int \frac{\partial f}{\partial t} \left(1 + \ln \left(\left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f(\vec{v}, \vec{r}, t) \right) \right) d^3 r\; d^3 v$$

In diese Gleichung geht die Boltzmanngleichung ein.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \underbrace{-\vec{v}\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}}_{\text{Strömung}} - \underbrace{\frac{\vec{F}}{m}\frac{\partial f}{\partial \vec{v}}}_{\text{mittleres Kraftfeld}} + \hat{C}f$$

Nun stellt man die Behauptung auf, daß der Strömungs- und der mittlere Kraftfeldterm die Entropie nicht ändern.

- Für die Strömung gilt:

$$k_B \int d^3\, v\, \vec{v} \int d^3\, r\, \underbrace{\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\left(1 + \ln\left(\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^3 f(\vec{v},\vec{r},t)\right)\right)}_{\frac{\partial}{\partial \vec{r}}\left(f \ln\left(\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^3 f\right)\right)} \stackrel{*}{=}$$

$$= k_B \int d^3\, \vec{v} \int \vec{n} f \ln\left(\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^3 f\right) d\sigma = 0$$

  *: Hier wurde der Satz von Gauß angewendet; f verschwindet außerhalb des Systems.

- Für den Kraftterm gilt:
  Man wendet den Satz von Gauß im Geschwindigkeitsraum an. Die verwendete Oberfläche liege dabei im Undenlichen, wo f gegen Null strebt.

⇒ Die Entropieänderungen kommen von den Kollisionen.

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \int \underbrace{(\hat{C}f_1)}_{=\int w_{1,2\to 1',2'}(f_{1'}f_{2'} - f_1 f_2) d2\ d2'\ d1'} \left(1 + \ln\left(\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^3 f_1\right)\right) d^3\, r\, d^3\, v_1 \tag{7.4}$$

7.4 hat die Form

$$X = \int \varphi(\vec{v}_1)\hat{C}f_1 d^3\, v_1 = \int d1\ d2\ d2'\ d1' \varphi(\vec{v}_1) w_{1,2\to 1',2'}\,(f_{1'}f_{2'} - f_1 f_2)$$

Wenn man nun 1 und 2 vertauscht, dann ändert sich w nicht bei identischen Teilchen.

$$X = \frac{1}{2}\int d1\ d2\ d1'\ d2'(\varphi_1 + \varphi_2) w_{1,2\leftrightarrow 1',2'}(f_{1'}f_{2'} - \underbrace{f_1 f_2}_{1,2\leftrightarrow 1',2'}) =$$

$$= \frac{1}{4}\int d1\ d2\ d1'\ d2'(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_{1'} - \varphi_{2'}) w_{1,2\leftrightarrow 1',2'} f_{1'}f_{2'}$$

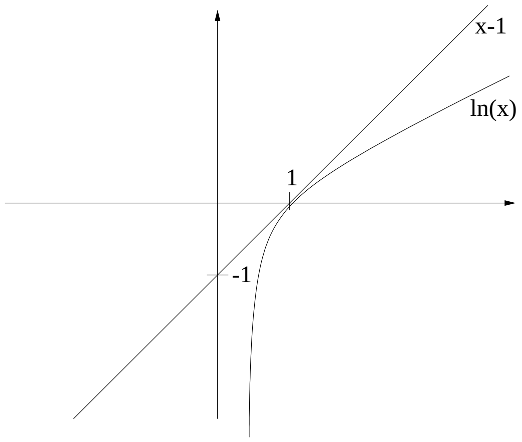
Für $\frac{dS}{dt}$ war $\varphi(\vec{v}) = 1 + \ln\left(\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^3 f\right)$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k_B}{2}\int d^3 r \int d1\ d2\ d1'\ d2'\ w_{1,2\leftrightarrow 1',2'} \ln\left(\frac{f_1 f_2}{f_{1'}f_{2'}}\right) f_{1'}f_{2'}$$

Hilfsformel für $\varphi = \frac{1}{2}$:

$$\frac{1}{2}\int \hat{C}f_1 d^3 v_1 = \frac{1}{2}\int d1\ d2\ d1'\ d2'\ w_{1,2\leftrightarrow 1',2'} \underbrace{(f_{1'}f_{2'} - f_1 f_2)}_{\left(1 - \frac{f_1 f_2}{f_{1'}f_{2'}}\right) f_{1'}f_{2'}} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dS}{dt} = -\frac{k_B}{2}\int d1\; d2\; d1'\; d2'\; w_{1,2\leftrightarrow 1',2'} \underbrace{\left(\ln\frac{f_1 f_2}{f_{1'} f_{2'}} + 1 - \frac{f_1 f_2}{f_{1'} f_{2'}}\right)}_{\underbrace{\ln x - (x-1)}_{\leq 0}\ \ x=\frac{f_1 f_2}{f_{1'} f_{2'}}} f_{1'} f_{2'}$$

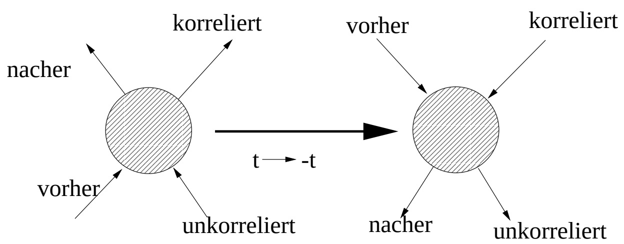


$$\Rightarrow \quad \frac{dS}{dt} \geq 0 \qquad \frac{dS}{dt} = 0 \text{ genau dann, wenn } f_1^{(0)} f_2^{(0)} = f_{1'}^{(0)} f_{2'}^{(0)}$$

Die Entropie wächst an und ist stationär im thermischen Gleichgewicht, in dem der Kollisionsterm verschwindet.

$$\hat{C} f_1 = \int d2\; d2'\; d1'\; w_{1,2\leftrightarrow 1',2'}(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2)$$

Wenn zu einer bestimmten Zeit die Korrelationen verschwinden, dann nimmt danach die Entropie zu (bzw. bleibt im thermischen Gleichgewicht gleich).
Die Annahme verschwindender Korrelationen vor den Stößen, durch die die Teilchen korreliert werden, verletzt die mikroskopische Zeitumkehrinvarianz.



Nun kann man sich fragen, ob das schlimm ist.
Das H-Theorem ist eine Anfangswertaussage, daß das mittlere, wahrscheinlichste Verhalten eines makroskopischen Systems beschreibt. Im Mittel macht die Verletzung der mikroslopischen Zeitumkehrinvarianz nichts aus, weil die Wahrscheinlichkeit, daß durch Stöße korrelierte Teilchen sofort wieder zusammenstoßen, klein ist.
Führt man eine plötzliche Zeitumkehr durch, d.h. alle Geschwindigkeiten werden gespiegelt, korrelierte Teilchen stoßen aneinander, dann nimmt die Entropie ab.

7.3 Das thermische Gleichgewicht

$$f_1^{(0)} f_2^{(0)} = f_{1'}^{(0)} f_{2'}^{(0)} \qquad \Leftrightarrow \qquad \ln f_1^{(0)} + \ln f_2^{(0)} = \ln f_{1'}^{(0)} + \ln f_{2'}^{(0)}$$

$\ln f^{(0)}$ ist eine Stoßinvariante und kann deshalb nur eine lineare Funktion von Stoßinvarianten sein. Stoßinvarianten sind z.B. die Teilchenzahl, der Impuls oder die Energie (elastische Stöße durch Teilchen).

$$\ln f^{(0)} = a' + \vec{b}'\vec{v} + c\varepsilon = a + c(\vec{v} - \vec{u})^2$$

$$\Rightarrow \quad f^{(0)}(\vec{v}) = \exp\left(a + c(\vec{v} - \vec{u})^2\right)$$

Physikalische Bedeutung der Größen $a, c, \vec{u}$:

$$\frac{N}{V} = \int d^3v\; f^{(0)}(\vec{v}) = e^a \int\limits_{\vec{v}-\vec{u}\to\vec{r}} d^3r\; e^{cr^2} = e^a \left(\frac{\pi}{-c}\right)^{\frac{3}{2}} \overset{\text{ideales Gas}}{=} \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \qquad \lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\overline{\vec{v}} = \frac{\int d^3\vec{v}\; f^{(0)}(\vec{v})\vec{v}}{\int d^3\vec{v}\; f^{(0)}(\vec{v})} \overset{\vec{v}-\vec{u}\to\vec{v}}{=} \frac{\int d^3\vec{v}\; (\vec{u}+\vec{v})e^{cv^2}}{\frac{N}{V}} = \vec{u} \qquad \text{mittlere Geschwindigkeit des Systems}$$

Die mittlere Energie $\overline{\varepsilon}$ bei $\vec{u} = 0$ beträgt:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{m}{2}\frac{e^a}{\frac{N}{V}} \int d^3v\; v^2 e^{cv^2} = \frac{m}{2} 4\pi \frac{e^a}{\frac{N}{V}} \int dv\; v^4 e^{cv^2} = \frac{3m}{-4c} \overset{!}{=} \frac{3}{2}k_BT$$

$$\Rightarrow \quad f^{(0)}(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \exp\left[\beta\left(\mu - \frac{m}{2}(\vec{v}-\vec{u})^2\right)\right] \overset{\vec{u}\to 0}{=} \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{N}{V} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right) \tag{7.5}$$

7.5 ist die bekannte Maxwell-Boltzmann-Verteilung.
Berücksichtigt man noch äußere konservative Kräfte $\vec{F} = -\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})$, dann erhält man

$$f^{(0)}(\vec{v},\vec{r}) = f^{(0)}(\vec{v})e^{-\beta\varphi(\vec{r})} = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{N}{V} \exp\left(\frac{-\frac{m}{2}\vec{v}^2 + \varphi(\vec{r})}{k_BT}\right)$$

Beweis: Der Kollisionsterm bleibt Null, weil φ nicht von $\vec{u}$ abhängt. $\frac{\partial f}{\partial t}(\vec{v},\vec{r}) = 0$.
Für den Strömungs- und Kraftterm ergibt sich:

$$\vec{v}\frac{\partial f^{(0)}(\vec{v},\vec{r})}{\partial\vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m}\frac{\partial f^{(0)}(\vec{v},\vec{r})}{\partial\vec{v}} = \vec{v}\frac{\partial f^{(0)}(\vec{v},\vec{r})}{\partial\vec{r}} - \frac{\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})}{m}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial\vec{v}}$$

$$f^{(0)} = ce^{-x} \qquad x = \frac{\frac{m}{2}\vec{v}^2 + \varphi(\vec{r})}{k_BT}$$

$$\Rightarrow \quad \vec{v}\frac{\vec{\nabla}\varphi}{k_BT}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - \frac{\vec{\nabla}\varphi}{m}\frac{m\vec{v}}{k_BT}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = 0$$

7.4 Wirkungsquerschnitt

$$\hat{C}f_1 = \int d2\; d1'\; d2'\; w_{1,2\leftrightarrow 1',2'}(f_{1'}f_{2'} - f_1f_2)$$

Das Ziel ist nun, die Übergangswahrscheinlichkeit durch den Wirkungsquerschnitt zu ersetzen. Dazu nutze man Symmetrien und Erhaltungssätze aus.

$$w_{1,2\leftrightarrow 1',2'} = w(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_{1'}, \vec{v}_{2'})$$

1. Galilei-Invarianz:
$$w(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_{1'}, \vec{v}_{2'}) = w(\vec{v}_1 - \vec{c}, \vec{v}_2 - \vec{c}, \vec{v}_{1'} - \vec{c}, \vec{v}_{2'} - \vec{c}) \; \forall \vec{c}$$
$$\vec{c} = \vec{v}_2 \Rightarrow w = w(\vec{v}_1 - \vec{v}_2, 0, \vec{v}_{1'} - \vec{v}_2, \vec{v}_{2'} - \vec{v}_2)$$
Die Übergangswahrscheinlichkeit darf nur von 3 unabhängigen Geschwindigkeitsdifferenzen abhängen.

2. Lokale Impulserhaltung:
$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_{1'} + \vec{v}_{2'}$$
$$\tilde{w}(\vec{v}_1 - \vec{v}_2, \vec{v}_{1'} - \vec{v}_{2'}, \vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_{1'} - \vec{v}_{2'}) = \tilde{\tilde{w}}(\vec{v}_1 - \vec{v}_2, \vec{v}_{1'} - \vec{v}_{2'}) \delta(\vec{v}_1 + \vec{v}_2 - \vec{v}_{1'} - \vec{v}_{2'})$$

3. Schwerpunkts- und Relativgeschwindigkeiten
$$\vec{V}' = \frac{1}{2}(\vec{v}_{1'} + \vec{v}_{2'}) = \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = \vec{V} \qquad \vec{v}' = \vec{v}_{1'} - \vec{v}_{2'} \qquad \vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$
$$d1' \, d2' \equiv d^3 v_{1'} \, d^3 v_{2'} = d^3 V' d^3 v'$$
Da $\vec{V}'$ nicht in $\tilde{\tilde{w}}$ vorkommt, gilt:
$$\int d^3 V' \, \delta(2\vec{V} - 2\vec{V}') = \frac{1}{2}$$
Bis jetzt:
$$\hat{C} f(\vec{v}, \vec{r}, t) = \frac{1}{2} \int d^3 v_2 \int d^3 v' \, \tilde{\tilde{w}}(\vec{v}, \vec{v}')(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2)$$

4. Rotationssymmetrie
$\tilde{\tilde{w}}$ kann nur von $|\vec{v}| = v$, $|\vec{v}'| = v'$ und $X = \cos\Theta = \cos(\vec{v}, \vec{v}')$ abhängen.
$$\frac{1}{2}\tilde{\tilde{w}} = \hat{w}(v, v', X)$$

5. Energieerhaltung
$$\frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} v'^2 \qquad \hat{w}(v, v', X) = \sigma(v, X) \delta\left(\frac{v'^2 - v^2}{2}\right)$$
$$\int d^3 v' \, \delta\left(\frac{v'^2 - v^2}{2}\right) = \int d\Omega' \int \underbrace{dv' \, v'^2}_{\frac{1}{2} dv'^2 \, v'} \delta\left(\frac{v^2 - v'^2}{2}\right) = \int d\Omega' \, v$$
$d\Omega'$ bezeichnet das Raumwinkelelement von $\vec{v}'$
$$\Rightarrow \; \hat{C} f(\vec{v}, \vec{r}, t) = \int d^3 v_2 \int d\Omega' v \sigma(v, X) \left(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2\right)$$

Tja, hier enden meine Aufzeichnungen und das Skript somit auch. Mehr Stoff war leider nicht mehr aufzutreiben......

Anhang A

Bücherliste

- Diu, Guthmann, Lederer, Roulet: „Grundlagen der statistischen Physik“ (modern, umfangreich, gut gegliedert in Grundsätzliches und Anwendungen)
- L. E. Reichl: „A modern Course in statistical Mechanics“ (1980, ziemlich modern, noch nicht ganz ausgereift)
- K. Huang: „Statistische Mechanik I, II, III“ aus der Reihe Hochschultaschenbücher (ausgereift, etwas veraltet)
- Landau-Lifschitz: „Band V“ (etwas veraltet)
- Reif: „Fundamentals of statistical and thermal physics“ (gut, etwas weitschweifig)
- Betts,Turner: „Introductory statistical mechanics“ (modern, kompakt)
- Fujita: „Statistical and thermal physics I, II“ (ausfürlich, wenig Gerede)
- Mandel: „Statistical physics 2nd Ed.“ (kompakt)

Für ein fortgeschrittenes Niveau empfielt sich:

- Grandy: „Foundations of statistical Mechanics“ (1987, Band I: Gleichgewicht, Band II: Nicht-Gleichgewicht (recht mikroskopisch))
- Toda, Kubo, Saito: „I Equilibrium statistical mechanics“
- Toda, Kubo, Hashimoto: „II Non-Equilibrium statistical mechanics“ (1983, moderne Anwendungen)

Alles in Klammern entspricht der Bewertung von Herrn Toepffer.

Anhang B

Einige Rechentechniken

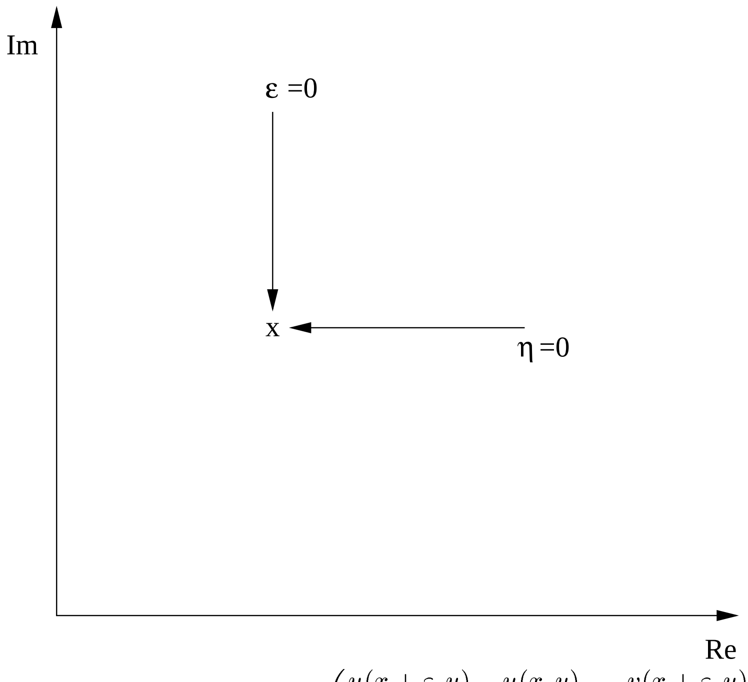
B.1 Cauchy-Riemann-Gleichungen

Eine Abbildungen von $\mathbb{C}$ auf $\mathbb{C}$ wird durch eine Funktion w(z)=u(x,y)+iv(x,y) mit z=x+iy erzeugt.
Eine Funktion heißt dann in z analytisch, wenn die Ableitung f'(z) unabhängig vom Weg $h = \varepsilon + i\eta \to 0$ existiert. Oder in Zeichen:

$$\exists \;\; f'(z) = \lim_{h\to 0} \frac{f(z+h) - f(z)}{h} \tag{B.1}$$

Falls f in einem Gebiet R analytisch und eindeutig ist, dann heißt die Funktion dort auch regulär.
Falls f(z) eine analytische Funktion ist, dann gelten dort die Cauchy-Riemann-Gleichungen:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} \qquad\qquad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x} \tag{B.2}$$



$$f'(z) = \lim_{\substack{\varepsilon\to 0\\ \eta\equiv 0}} \left(\frac{u(x+\varepsilon, y) - u(x,y)}{\varepsilon} + i\frac{v(x+\varepsilon, y) - v(x,y)}{\varepsilon} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} + i\frac{\partial v}{\partial x} \tag{B.3}$$

$$f'(z) = \lim_{\substack{\epsilon\equiv 0 \\ \eta\to 0}} \left(\frac{u(x,y+\eta)-u(x,y)}{i\eta} + i\frac{v(x,y+\eta)-v(x,y)}{i\eta} \right) = -i\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} \tag{B.4}$$

Aus dem Vergleich von B.3 und B.4 erhält man somit die C-R-Gleichungen.
Die C-R-Gleichungen und die Stetigkeit der 4 partiellen Ableitungen liefern die Analytizität.

B.2 Der Satz von Stokes und der Cauchy-Integralsatz

Der Satz von Stokes lautet:

$$\int_S (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot d\vec{a} = \oint_{\partial S} \vec{A} \cdot d\vec{l} \tag{B.5}$$

Speziell in der Ebene $\vec{A}(v, u, 0)$ bedeutet das:

$$d\vec{a} = (0, 0, dxdy) \qquad d\vec{l} = (dx, dy, 0)$$

$$\int_S \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right)_z da_z = \int_S \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} \right) dxdy = \oint_{\partial S} (A_x dl_x + A_y dl_y) = \oint_{\partial S} (v\ dx + u\ dy) \tag{B.6}$$

Der Cauchy-Integralsatz lautet:
Das Kurvenintegral um *irgendeinen* geschlossenen Weg C im Inneren eines einfach zusammenhängenden Gebietes B, d.h. das Gebiet besitzt anschaulich gesprochen keine Löcher, in dem f(z) regulär ist, verschwindet.

$$\oint_C f(z)dz = 0 \tag{B.7}$$

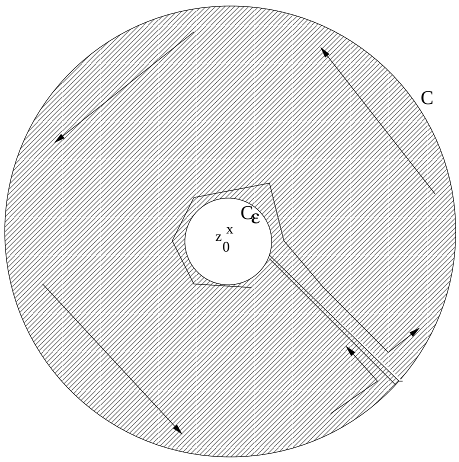
Beweis:

$$\oint_C f(z)dz = \oint_C (u+iv)(dx+idy) =$$

$$= \oint_C (udx - vdy) + i \oint_C (vdx + udy) \overset{\text{Stokes}}{=}$$

$$= -\int_S \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)}_{\equiv 0} dxdy + i \int_S \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} \right)}_{\equiv 0} dxdy = 0 \tag{B.8}$$

Die Cauchy Integralformel lautet:
Sei $g(z) = \frac{f(z)}{z-z_0}$ innerhalb eines abgeschlossenen, einfach zusammenhängenden Gebiet B mit regulärem f(z) in B und $z_0 \epsilon\ B$. Dann ist g(z) mit Ausnahme von z_0 regulär. Mit dem oben bewiesenen Cauchy-Integralsatz gilt:



$$\oint_C \frac{f(z)}{z-z_0}dz = \oint_{C_\varepsilon} \frac{f(z)}{z-z_0}dz = \oint_{C_\varepsilon} \frac{f(z)-f(z_0)+f(z_0)}{z-z_0}dz =$$

(Man darf Wege verschieben, solange man keine Singularitäten kreuzt)

$$= \oint_{C_\varepsilon} \frac{f(z)-f(z_0)}{z-z_0} + \oint_{C_\varepsilon} \frac{f(z_0)}{z-z_0}dz$$

$$\int_{C_\varepsilon} \frac{dz}{z-z_0} = i\varepsilon \int_0^{2\pi} \frac{e^{i\varphi}d\varphi}{\varepsilon e^{i\varphi}} = 2\pi i \tag{B.9}$$

Dabei wurde verwendet:

$$z - z_0 = \varepsilon e^{i\varphi}$$

$$dz = i\varepsilon e^{i\varphi} d\varphi$$

$$\underbrace{\oint_C \frac{f(z)}{z-z_0}dz}_{\text{unabhg. von } \varepsilon} = \underbrace{\oint_{C_\varepsilon} \frac{f(z)-f(z_0)}{z-z_0}dz}_{\text{unabhg. von } \varepsilon *} + \underbrace{2f(z_0)\pi i}_{\text{unabhg. von } \varepsilon} \tag{B.10}$$

(*) darf also für $\varepsilon \to 0$ ausgewertet werden.

$$\left| \oint_{C_\varepsilon} \frac{f(z)-f(z_0)}{z-z_0}dz \right| \leq \max^{z \epsilon C_\varepsilon} \left| \frac{f(z)-f(z_0)}{z-z_0} \right| 2\pi i \leq$$

$$\leq \max^{z \epsilon C_\varepsilon} \frac{1}{\varepsilon} |f(z)) - f(z_0)| \, 2\pi\varepsilon = \underbrace{\max^{z \epsilon C_\varepsilon} 2\pi |f(z) - f(z_0)|}_{\stackrel{\epsilon \to 0}{\to} 0}$$

da f regulär und sicher stetig.

$$\Rightarrow f(z_0) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{f(z)}{z-z_0}dz$$

wenn z_0 innerhalb des Weges C, ansonsten 0 aufgrund des Cauchy-Integralsatzes.
Nun kann man nach z_0 differenzieren und erhält:

$$f'(z_0) = \frac{1}{2\pi i} \int\limits_C \frac{f(z)}{(z-z_0)^2} dz$$

oder allgemein:

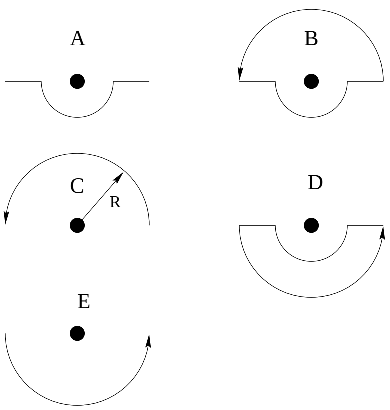
$$f^{(n)}(z_0) = \frac{n!}{2\pi i} \oint\limits_C \frac{f(z)}{(z-z_0)^{n+1}} dz \tag{B.11}$$

$\rightarrow$ Ist eine analytische Funktion einmal differenzierbar, dann ist diese beliebig oft differenzierbar.

B.3 Beispiel: $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx \overset{\text{gerade}}{=} 2 \int\limits_{0}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx$$

Im Komplexen gilt: $\frac{\sin z}{z}$ ist überall in $\mathbb{C}$ regulär. Deshalb sagt uns der Cauchy-Integralsatz, daß man den Weg, den man beim Integrieren geht, frei bestimmen darf. Dabei darf der Weg auch deformiert werden. In den folgenden Rechnungen werden die im folgenden Bild verwendeten Bezeichnungen verwendet:



$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \int\limits_A \frac{\sin z}{z} dz = \frac{1}{2i} \int\limits_A \frac{e^{iz}-e^{-iz}}{z} dz = \frac{1}{2i} \int\limits_A \frac{e^{iz}}{z} dz - \frac{1}{2i} \int\limits_A \frac{e^{-iz}}{z} dz$$

$$\underbrace{\frac{1}{2i} \int\limits_B \frac{e^{iz}}{z} dz}_{I} - \underbrace{\frac{1}{2i} \int\limits_C \frac{e^{iz}}{z} dz}_{II} - \underbrace{\frac{1}{2i} \int\limits_D \frac{e^{-iz}}{z} dz}_{III} + \underbrace{\frac{1}{2i} \int\limits_E \frac{e^{-iz}}{z} dz}_{IV}$$

Für Integral I kann man die Cauchy-Formel anwenden:

$$\frac{1}{2i} \int\limits_B \frac{e^{iz}}{z-0} dz = \frac{2\pi i}{2i} = \pi$$

Für Integral III kann man ebenso die Cauchy-Formel anwenden:

$$\frac{1}{2i}\int_D \frac{e^{-iz}}{z}dz = 0$$

Für die Integrale II und IV funktioniert die übliche Abschätzung nicht:

$$\int_C \frac{e^{iz}}{z}dz \le \left|\int_C \frac{e^{iz}}{z}dz\right| \le \int_C \left|\frac{e^{iz}}{z}\right|dz = \int_C \frac{dz}{R} = \frac{2\pi R}{R} \not\to 0$$

Es steht jedoch eine bessere Abschätzung zur Verfügung. Dazu verwendet man das <u>Jordansche Lemma:</u> Strebt F(z) in der oberen (unteren) Halbebene und auf der reellen Achse gleichmäßig (d.h. unabhg. von arg(z)=φ) gegen Null und ist m eine positive (negative) Zahl, so gilt für $R \to \infty$

$$\int_{C_R} F(z)e^{imz}dz \to 0 \qquad C_R \text{ ist Halbkreis um den Ursprung mit Radius R}$$

$$z = Re^{i\varphi} = R\cos\varphi + Ri\sin\varphi \qquad \varphi = \arg(z)$$

$$\int_{C_R} F(z) = e^{imz}dz \le \left|\int_{C_R} F(z)e^{imz}dz\right| \le \int_0^\pi \left|F(Re^{i\varphi})\right| \underbrace{\left|ie^{imR\cos\varphi + i\varphi}\right|}_{=1} \left|e^{-mR\sin\varphi}\right| Rd\varphi \le$$

$$\le \max^{C_R} \underbrace{|F(z)|}_{\substack{\to 0 \\ \text{unabhg } \varphi}} \underbrace{\int_0^\pi e^{-mR\sin\varphi}d\varphi}_{\substack{\text{muß beschränkt} \\ \text{bleiben für } R\to\infty}}$$

$$\int_0^\pi e^{-mR\sin\varphi}Rd\varphi = 2\int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-mR\sin\varphi}Rd\varphi \le 2\int_0^\alpha e^{-mR\sin\varphi}R\underbrace{\frac{\cos\varphi}{\sin\alpha}}_{\ge 1}d\varphi + 2\int_{\alpha>0}^{\frac{\pi}{2}} e^{-mR\sin\varphi}Rd\varphi \le$$

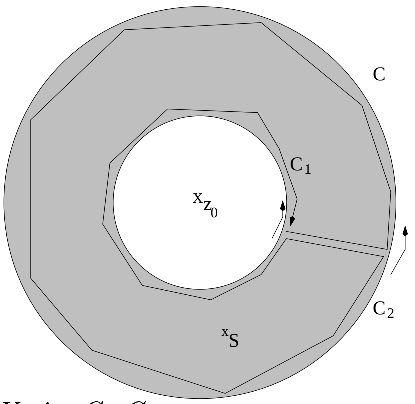
$$\le \frac{2}{m\cos\alpha}\left[-e^{mR\sin\varphi}\right]_{\varphi=0}^{\varphi=\alpha} + \underbrace{2e^{-mR\sin\alpha}R\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)}_{\to 0}$$

Für $R \to \infty$ gilt also: $\frac{2}{m\cos\alpha} < \infty$
$\Rightarrow$ Der Wert des Gesamtintegrals beträgt π, wie man bestimmt schon an der ersten Zeile gesehen hat.....

B.4 Laurent-Reihen

<u>Definition:</u> Eine in einem Kreisring um z_0 reguläre Funktion f(z) kann dort in eine gleichmäßig konvergente Reihe entwickelt werden.

$$f(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n(z-z_0)^n \tag{B.12}$$



Kreise C_1, C_2:
Cauchyformel für C mit S im Inneren von C:

$$\int_C \frac{f(z)dz}{z-S} = 2\pi i f(S) = \oint_{C_2} \frac{f(z)dz}{z-S} - \oint_{C_1} \frac{f(z)dz}{z-S} \tag{B.13}$$

Nun $\frac{1}{z-S} = \frac{1}{z-z_0-(S-z_0)}$ in geometrische Reihen entwickeln.
$|z-z_0| > |S-z_0|$:

$$\frac{1}{z-z_0-(S-z_0)} = \frac{1}{z-z_0}\frac{1}{1-\frac{S-z_0}{z-z_0}} = \frac{1}{z-z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(S-z_0)^n}{(z-z_0)^n} \qquad \text{auf C}_2 \tag{B.14}$$

$|z-z_0| < |S-z_0|$:

$$\frac{1}{z-z_0-(S-z_0)} = -\frac{1}{s-z_0}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(z-z_0)^n}{(S-z_0)^n} \qquad \text{auf C}_1 \tag{B.15}$$

B.14 und B.15 in B.13 einsetzen:

$$f(S) = \frac{1}{2\pi}\left(\oint_{C_2} dz\ f(z)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(S-z_o)^n}{(z-z_0)^{n+1}} + \oint_{C_1} dz\ f(z)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(z-z_0)^n}{(S-z_0)^{n+1}}\right) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n(z-z_0)^n$$

$$c_n = \frac{1}{2\pi i}\oint_D \frac{f(z)dz}{(z-z_0)^{n+1}} \tag{B.16}$$

Dabei ist D irgendein geschlossener Weg um z_0 im Regularitätsbereich von f.

Bemerkung:
Wenn f auf und innerhalb von C regulär ist, dann ist auch $\frac{f(z)}{(z-z_0)^{n+1}}$ für $n \leq 1$ dort regulär und die zugehörigen Koeffizienten $c_{n\leq -1}$ verschwinden nach dem Cauchy'schen Integralsatz. Dann geht die Laurent Reihe in eine Taylor Reihe über.
c_{-1} ist das Residuum von f bei z_0.

$$c_{-1} = \frac{1}{2\pi i}\oint_D dz\ f(z) \tag{B.17}$$

Dabei schließt D eine Singularität bei z_0 ein. Hat man mehrere Singularitäten, dann muß man über diese summieren. Hier ein Beispiel:

$$\cot z = \frac{c_{-1}}{z} + c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \cdots = \frac{\cos z}{\sin z}$$

Hier liegt ein Pol erster Ordnung vor, also gilt: $c_{-2}, c_{-3}, \cdots = 0$.

$$c_1 = z \cot z \qquad z \to 0 \qquad \lim_{z\to 0} z \cot z = \lim_{z\to 0} \frac{z \cos z}{\sin z} \overset{\text{l'Hosp.}}{=} \lim_{z\to 0} \frac{\cos z - z \sin z}{\cos z} = 1$$

Bei einem Pol n-ter Ordnung gilt:

$$f(z) = \frac{c_{-m}}{z^m} + \frac{c_{-m+1}}{z^{m-1}} + \cdots = \sum_{n=-m}^{\infty} c_n (z - z_0)^n \tag{B.18}$$

$$c_{-1} = \frac{1}{(m-1)!} \lim_{z\to z_0} \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} \left((z - z_0)^m f(z)\right) =$$

$$= \frac{1}{(m-1)!} \lim_{z\to z_0} \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} \sum_{n=-m}^{\infty} c_n (z - z_0)^{n+m} \overset{\text{ableiten}}{=}$$

$$\frac{1}{(m-1)!} \lim_{z\to z_0} \sum_{n=-1}^{\infty} c_n (n+m)! (z - z_0)^{n+1} \overset{\text{Grenzwert}}{=} c_{-1}$$

Anhang C

Übersichtstabelle

Diese Tabelle wurde aus dem Buch von Diu et. al entnommen.

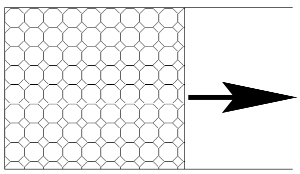
Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch	t-p
konstante Parameter	E, V, N, ...	T, V, N, ... ($\beta := \frac{1}{k_B T}$)	T, V, μ, ...($\beta := \frac{1}{k_B T}$)	T, p, N, ... ($\beta := \frac{1}{k_B T}$)
zugehörige Fundamental-funktionen	Anzahl der zugänglichen Zustände: in einem Energieintervall der Länge $\Delta \ll E$ Ω(E, V, N, ...) Entropie: $S(E, V, N, ...) = k_B \ln \Omega$	Zustandssumme Z(T, V, N, ...):=$\sum\limits_\lambda e^{-\beta E_\lambda}$ Freie Energie: $F(T, V, N, ...) := -k_B T \ln Z$	Große Zustandssumme $\Xi(T, V, \mu, ...) := \sum\limits_\lambda e^{-\beta(E_\lambda - \mu N_\lambda)}$ Großkanonisches Potential, in der Vorlesung Ω genannt: $J(T, V, \mu, ...) := -k_B T \ln \Xi$	T-p- Zustandssumme $\tilde{Z}(T, p, N, ...) := \int\limits_0^\infty dV$ $\sum\limits_\lambda e^{-(E_\lambda + pV)}$ Freie Enthalpie: $G(T, p, N, ...) := -k_B T \ln \tilde{Z}$
Wahrscheinlichkeit eines Zustandes	$P_\lambda = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{für } E < E_\lambda < E + \Delta \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases}$	$P_\lambda = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\lambda}$	$P_\lambda = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\lambda - \mu N_\lambda)}$	$dP_\lambda = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{-\beta(E_\lambda + pV)} dV$
wichtige Relationen	$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ $+ ...$	$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN + ...$ $F = \overline{E} - TS$	$\overline{N} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$ $\overline{E} - \mu \overline{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$ $dJ = -SdT - pdV - \overline{N} d\mu + ...$ $J = \overline{E} - \mu \overline{N} - TS$ (für ein einfaches Fluid, $J = -pV$)	$\overline{V} = -k_B T \frac{\partial}{\partial p} \ln \tilde{Z}$ $\overline{E} + p\overline{V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \tilde{Z}$ $dG = -SdT + \overline{V} dp + \mu dN ...$ $\overline{E} + p\overline{V} - TS$ (für ein einfaches Fluid, $G = \mu N$)
Statistische Definition der Entropie: $S := -k \sum\limits_\lambda P_\lambda \ln P_\lambda$				
Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Verteilung: mittlere Besetzungszahl eines Einzelzustandes (λ):$\overline{N}_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \pm 1}$ + Fermionen - Bosonen				

Anhang D

Das verlorene Kapitel 5.5

D.1 Anwendungen der Thermodynamik

1. Freie Expansion (Gay-Lussac)



Hierbei wird eine Volumenänderung ohne Arbeit vollzogen. Das System ist thermisch abgeschlossen und es findet kein Teilchentransport statt:

$$\Delta W = 0 \qquad \Delta Q = 0 \qquad \Delta N = 0$$

Nun möchte man gerne wissen, wie Temperatur und Volumen zusammenhängen. Allgemein gilt:

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \Delta V$$

Für ein ideales Gas ist $U = U(T)$ unabhängig vom Volumen V:

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \Delta T = 0$$

Für das van-der-Waals-Gas gilt:

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_BT$$

U sei unbekannt. Nun nutze man $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ aus:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{C_V}$$

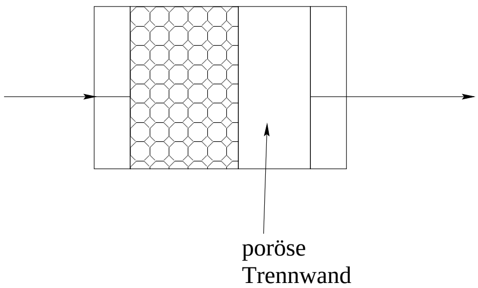
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{aN^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad C_V \text{ unabhängig von V}$$

Für $V \to \infty$ erfolgt der Übergang zum idealen Gas $\Rightarrow C_V = \frac{f}{2}Nk_B$. f sei dabei die Anzahl der Freiheitsgrade.

$$\Rightarrow \qquad \Delta T = -\underbrace{\frac{2}{f}\frac{aN}{k_B V^2}}_{>0}\Delta V \qquad \Rightarrow \qquad \text{T nimmt ab, wenn das Volumen zunimmt}$$

2. Drosselversuch von Joule-Thomson



Die vom Gas geleistete Arbeit ist

$$đW = \int_0^{V_f} p_f \, dV_f + \int_{V_i}^{0} p_i \, dV_i = p_f V_f - p_i V_i = dU + \underbrace{đQ}_{=0}$$

In dieser Rechnung wurden p_f und p_i konstant gehalten.

$$U_i, V_i, T_i \qquad \to \qquad U_f, V_f, T_f$$

Also ist die Enthalpie eine Erhaltungsgröße:

$$U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f = H = \text{const}$$

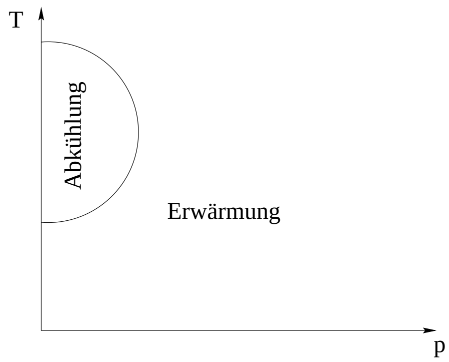
Bei diesem Vorgang wird das Gas irreversibel durch die poröse Trennwand gedrückt.
Reversibler Ersatzprozeß: $i \to f$

$$0 = dH = T\underbrace{dS}_{>0} + V\underbrace{dp}_{<0} = T\left(\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{=\frac{C_p}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dp\right) + V dp =$$

$$= C_p dT + \left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) dp$$

$$\Rightarrow \qquad dT = \underbrace{\frac{1}{C_p}}_{>0}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) - V\right) dp$$

Diese Beziehung kann man nun in die van-der-Waals-Gleichung einsetzen und erhält:



Index