

Thermodynamik und Statistische Physik

inoffizielles Vorlesungsskript

Prof. Dr. Roland Ketzmerick

Wintersemester 2023/2024

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
1.1	Was ist Thermodynamik?	5
1.2	Was ist statistische Physik?	5
2	Grundlagen der statistischen Physik	6
2.1	Mikrozustand, Makrozustand, statistisches Ensemble	6
2.2	Dichteoperator (statistischer Operator)	7
2.2.1	Reine Zustände	8
2.2.2	gemischte Zustände	10
2.2.3	Dichtematrix	11
2.2.4	Messung	12
2.2.5	Zeitentwicklung	13
2.2.6	Teilsysteme	15
2.3	„Dichteoperator“ in der klassischen Mechanik	16
2.4	Thermodynamisches Gleichgewicht	17
2.5	Entropie und Information	18
2.5.1	Definitionen und Eigenschaften	18
2.5.2	statistische Entropie eines quantenmechanischen Makrozustands	21
2.5.3	Statistische Entropie eines klassischen Makrozustands	22
2.6	Gleichgewichtsensemble und Prinzip der maximalen Ensemble	23
2.7	Mikrokanonisches Ensemble	24
2.7.1	Zustandssumme, Zustandsdichte	26
2.7.2	Ideales Gas	27
2.8	kanonisches Ensemble	30
2.8.1	Maximierung Entropie	30
2.8.2	kanonischer Dichteoperator, Kanonische Zustandssumme	32
2.8.3	klassisches kanonisches Ensemble	33
2.8.4	Gleichverteilungssatz	33
2.8.5	Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	34
2.8.6	Energieverteilung im kanonischen Ensemble	36
2.9	Großkanonisches Ensemble	38
2.10	Fundamentale Fragen	39
2.10.1	Gibbsches Paradoxon	39
2.10.2	Poincaré-Rückkehr Theorem	41
2.10.3	Ergodenhypothese	42
2.10.4	Irreversibilität	43
2.10.5	Maxwell Dämon	44
2.10.6	Feynman-Ratsche	44
3	Thermodynamik	45
3.1	0. Hauptsatz	45
3.2	1. Hauptsatz	46
3.2.1	Was ist Wärme?	47

3.2.2	Was ist Arbeit?	47
3.2.3	Exakte und inexacte Differentiale	48
3.3	2. Hauptsatz	48
3.4	3. Hauptsatz	51
3.5	Thermodynamischer Limes	52
3.6	Grundlegende Beziehungen der Thermodynamik	53
3.6.1	Fundamentalform	53
3.6.2	Physikalische Notation	53
3.6.3	Thermodynamische Kräfte	53
3.6.4	Maxwell Relationen	54
3.6.5	Kalorische und thermische Zustandsgleichung	54
3.6.6	Entropie	55
3.6.7	Euler-Gleichung, Gibbs-Duhem Relation	56
3.7	Zustandsänderung und Materialgrößen	56
3.8	Thermodynamische Potentiale	58
3.8.1	Eigenschaften	58
3.8.2	Freie Energie	58
3.8.3	Übersicht der thermodynamischen Potentiale	59
3.8.4	Beispiele für physikalische/chemische Situationen	60
3.8.5	Differentielle Form	60
3.8.6	Thermodynamische Kräfte	60
3.8.7	Maxwell Relationen	60
3.8.8	Thermodynamisches Viereck ($N=\text{const}$)	61
3.8.9	Verbindung zur statistischen Physik	61
3.9	Stabilitätsbedingungen	62
3.10	Phasengleichgewichte	62
3.10.1	Clausius-Clapeyron-Gleichung	63
3.10.2	Phasenregel von Gibbs	64
3.10.3	Van der Waals-Gas	65
3.10.4	Osmotischer Druck	68
3.10.5	Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniedrigung	68
3.11	Wärmekraftmaschinen	69
4	Anwendung der Statistischen Physik	72
4.1	Ideale Quantengase	72
4.1.1	Ununterscheidbarkeit quantenmechanischer Teilchen	73
4.1.2	Symmetrisierung	73
4.1.3	Fockraum, Besetzungszahldarstellung	77
4.1.4	Zustandssumme	79
4.1.5	Großkanonisches Potential und mittlere Besetzungszahl	80
4.1.6	Klassischer Grenzfall	82
4.1.7	Kontinuumsliches	83
4.2	Fermi-Gas	86
4.2.1	Tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_F =: \frac{\epsilon_F}{k}$	87
4.3	Bose-Einstein-Kondensation	90

4.4	Photonengas	94
4.4.1	Planck'sches Strahlungsgesetz	95
4.5	Phononengas	97
4.6	Wechselwirkende Teilchen	102
4.6.1	Virialentwicklung	102
4.6.2	Ferromagnetismus, Ising-Modell	105
5	Transport-Gleichungen	109
5.1	Boltzmann-Gleichung, H-Theorem	109
5.2	Master-Gleichung	112

1 Einführung

VL 1

Worum geht es?

Wie beschreibt man in der Physik ein System mit sehr vielen Teilchen?

⇒ Orte \vec{r}_i , Impulse \vec{p}_i für alle $i = 1, \dots, N$ zu allen Zeiten t

⇒ **NEIN!** → zu viel Detailinformation

relevante Größen - Ideensammlung

- Druck
- Temperatur, mittlere Energie
- Zahl der Teilchen / Teilchendichte(\vec{r})
- Wirkungsquerschnitt der Teilchen
- mittlere freie Weglänge
- Verteilung der Impulse

Prozesse in der Natur sind nicht reversibel! Ein umgefallenes Glas Wasser kann nicht einfach mit einem Fingerschnipsen wieder in den Ausgangszustand zurückgeführt werden.

Ziel

Beschreibung makroskopischer Eigenschaften von Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden aus mikroskopischen Gesetzen der Physik. Relevante Größen sollen hierbei Energie, Entropie, Volumen, Teilchenzahl, Druck, Temperatur etc. sein.

1.1 Was ist Thermodynamik?

- makroskopische, phänomenologische Theorie aus Experimenten und Erfahrung (19. Jhd)
- Beschreibung von Vielteilchensystemen
- keine mikroskopischen Details ⇒ allgemeingültig!
- Hauptsätze
- wichtige Begriffe: Temperatur, Entropie

1.2 Was ist statistische Physik?

- mikroskopische Herleitung der Hauptsätze (unter gewissen Annahmen)
- Materialeigenschaften lassen sich mikroskopisch herleiten
- klassische Mechanik und Quantenmechanik
- Entropie: Mangel an Informationen
- wechselwirkende und nichtwechselwirkende Teilchen
- Phasenübergänge

2 Grundlagen der statistischen Physik

2.1 Mikrozustand, Makrozustand, statistisches Ensemble

Mikrozustand

Ein Zustand bei dem sämtliche Information über das System bekannt ist.

- qm: Zustand $|\Psi\rangle$, Vektor im Hilbert-Raum
- klass.: Orte und Impulse aller Teilchen

Beispiel

- Elektron mit z^+ Spin (vgl. Stern-Gerlach-Experiment)
- Grundzustand im **HO** (Harmonischen Oszillator)
- Superposition von 2. + 3. angeregten Zustand: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |3\rangle)$
- System von 100 Spins: $\underbrace{1. \text{ Spin } z^+, 2. \text{ Spin } x^-, \dots, 100. \text{ Spin } y^+}_{\text{Superpositionen}}$

Makrozustand

Das System wird durch makroskopische Größen (Gesamtenergie, Magnetisierung, Entropie) beschrieben, wobei die Details über den zugrundeliegenden Mikrozustand unbekannt sind und dieser auch **nicht messbar** ist (meist auch nicht nötig). Viele Mikrozustände führen zu dem gleichen Makrozustand. Es ist aber möglich, statistische Aussagen über den Mikrozustand zu treffen.

Beispiel statistische Aussage:

Zustand $|\Psi\rangle$ mit **WS** (Wahrscheinlichkeit) w_m , wobei gilt: $\forall m : w_m \geq 0 \wedge \sum_m w_m = 1$ ($\Rightarrow \forall m : w_m \leq 1$)

Statistisches Ensemble

Man denkt sich eine große Menge von Kopien des Systems, die alle den gleichen Makrozustand haben. Jede dieser Kopien ist in einem Mikrozustand $|\Psi_n\rangle$ mit WS w_n .
 \Rightarrow wesentlich mehr Kopien als Anzahl Mikrozustände

Ziel der statistischen Physik

- Theorie für WS w_n
- basierend auf „sinnvollen“ Annahmen
- experimentelle Aussagen

2.2 Dichteoperator (statistischer Operator)

VL 2

Wie beschreibt man einen Makrozustand / statistisches Ensemble?

Idee

→ Superposition: $\sum_n w_n |\Psi_n\rangle$ **nicht richtig**: immer noch Mikrozustand, nur normiert für $w_n \rightarrow \sqrt{w_n}$, falsche Aussagen für Messungen

Beispiel: polarisiertes Licht

- Makrozustand: 50 % \downarrow , 50 % \leftrightarrow
 - Messung mit \nearrow Polarisator: 50 % Intensität (jede Polarisationsrichtung lässt 50 % Intensität durch ($2 * 0.5 * 50 \% = 50 \%$))
 - falsche Beschreibung: Superposition: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\rangle + |\leftrightarrow\rangle) = |\nearrow\rangle$
- ⇒ 100 % Intensität

Dichteoperator

$$\hat{\rho} := \sum_n w_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \quad (2.1)$$

- $|\Psi_n\rangle$ müssen normiert sein: $\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1$
- $|\Psi_n\rangle$ müssen nicht orthogonal sein (z.B.: 20% \downarrow , 80% \leftrightarrow)
- $\sum_n \rightarrow \int dn$, falls kontinuierlich

$|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|$ ist Projektionsoperator

Projektionsoperator

$$P^2 = P \quad (2.2)$$

Beweis.

$$|\Psi\rangle \underbrace{\langle \Psi | \Psi \rangle}_{=1} \langle \Psi| = |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (2.3)$$

$|\Psi\rangle \langle \Psi|$ ist Projektionsoperator.

□

$P = |\Psi\rangle \langle\Psi|$ projiziert auf Zustand $|\Psi\rangle$

Beweis.

$$P|\varphi\rangle = |\Psi\rangle \langle\Psi|\varphi\rangle = \langle\Psi|\varphi\rangle |\Psi\rangle \quad || |\Psi\rangle \quad (2.4)$$

□

2.2.1 Reine Zustände

System sei in normierten Zustand $|\Psi\rangle$ ($\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$). Ziel: Vorhersagen für Messung einer Observablen A :

- Eigenwertgleichung zu selbstadjungierten¹ Operator A : $A^\dagger = A$

$$A|\alpha_k\rangle = a_k |\alpha_k\rangle \quad (2.5)$$

- Eigenwerte a_k sind mögliche Messergebnisse
- Eigenzustände $|\alpha_k\rangle$
 - orthonormiert: $\langle\alpha_l|\alpha_k\rangle = \delta_{l,k}$
 - vollständig: $\sum_k |\alpha_k\rangle \langle\alpha_k| = \mathbb{1}$
- Zustand $|\Psi\rangle$ entwickeln in $|\alpha_k\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_k |\alpha_k\rangle \quad \text{mit } c_k = \langle\alpha_k|\Psi\rangle \quad (2.6)$$

Beweis.

$$|\Psi\rangle = \underbrace{\sum_k |\alpha_k\rangle \langle\alpha_k|}_{=\mathbb{1}} |\Psi\rangle = |\Psi\rangle \quad (2.7)$$

□

- Messung von A ergibt Eigenwert a_k mit WS $p_k = |c_k|^2 = |\langle\alpha_k|\Psi\rangle|^2$ (*Born'sche Regel*)

Beweis.

$$\sum_k p_k = \sum_k \langle\Psi|\alpha_k\rangle \langle\alpha_k|\Psi\rangle = \langle\Psi| \underbrace{\sum_k |\alpha_k\rangle \langle\alpha_k|}_{=\mathbb{1}} |\Psi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle = \mathbb{1} \quad (2.8)$$

□

¹In der Vorlesung wird diese Eigenschaft anscheinend fälschlicher Weise als "hermitesch" bezeichnet.

- Erwartungswert von A für Zustand $|\Psi\rangle$:

$$\langle A \rangle := \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \sum_k \langle \Psi | A | c_k \alpha_k \rangle = \sum_k c_k a_k \underbrace{\langle \Psi | \alpha_k \rangle}_{c_k^*} = \sum_k |c_k|^2 a_k = \sum_k p_k a_k \quad (2.9)$$

Die WS p_k sind rein qm Natur. Mit ihnen kann man die WS für Messergebnisse a_k vorhersagen.

Achtung: falsche Aussage: „System ist mit WS p_k im Zustand $|a_k\rangle$ “ \rightarrow System kollabiert bei Messung in Eigenzustand (vgl. QM I)

Dichteoperator

äquivalentes Konzept für reinen Zustand $|\Psi\rangle$, $\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle \Psi|$

$$\Rightarrow p_k = |\langle a_k | \Psi \rangle|^2 = \langle a_k | \Psi \rangle \langle \Psi | a_k \rangle = \langle a_k | \hat{\rho} | a_k \rangle \quad (2.10)$$

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \sum_k c_k \langle \Psi | A | a_k \rangle = \sum_k \langle a_k | \Psi \rangle \langle \Psi | A | a_k \rangle = \underbrace{\sum_k \langle a_k | \hat{\rho} A | a_k \rangle}_{\text{da } |a_k\rangle \text{ VONS}} = \text{tr } \hat{\rho} A \quad (2.11)$$

Vorteile des Dichteoperators (reine Zustände):

- beliebiger Phasenfaktor in $|\Psi\rangle$, aber nicht in $\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle \Psi|$
- $\langle A \rangle$ ist linear in $\hat{\rho}$, aber quadratisch in $|\Psi\rangle$

Eigenschaften der Spur

Spur

$$\text{tr } X := \sum_n \langle \varphi_n | X | \varphi_n \rangle \quad \text{mit bel. VONS } \{|\varphi_n\rangle\} \text{ (von Basis unabhängig)} \quad (2.12)$$

$$\text{tr}(X + Y) = \text{tr } X + \text{tr } Y \quad (2.13)$$

$$\text{tr}(cX) = c \cdot \text{tr } X \quad c \in \mathbb{C} \quad (2.14)$$

$$\text{tr}(XY) = \text{tr}(YX) \Rightarrow \text{tr}(XYZ) = \text{tr}(YZX) = \text{tr}(ZXY) \text{ zyklisch!} \quad (2.15)$$

$$\text{tr}(X^\dagger) = (\text{tr } X)^* \quad (2.16)$$

$$\text{tr}(|\varphi\rangle \langle \Psi|) = \langle \Psi | \varphi \rangle \quad (2.17)$$

2.2.2 gemischte Zustände

Makrozustand (Ensemble) vieler möglicher Mikrozustände $|\Psi_n\rangle$ mit WS w_n ($w_n \geq 0, \sum_n w_n = 1, |\Psi_n\rangle$ normiert, i.A. nicht orthogonal)

→ alle Informationen aus Dichteoperator bestimmbar:

- WS für Messergebnis a_k :

$$p_k = \sum_n w_n |\langle a_k | \Psi_n \rangle|^2 \quad \text{„Mitteln über Mikrozustände“} \quad (2.18)$$

$$= \sum_n w_n \langle a_k | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | a_k \rangle \quad (2.19)$$

$$= \langle a_k | \underbrace{\sum_n w_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|}_{=\varrho} | a_k \rangle = \langle a_k | \hat{\varrho} | a_k \rangle \quad (2.20)$$

- Erwartungswert von A:

$$\langle A \rangle = \sum_n w_n \underbrace{\langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle}_{\text{tr() , da nur komplexe Zahl}} \quad (2.21)$$

$$= \sum_n w_n \text{tr}(|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| A) \quad (2.22)$$

$$= \text{tr}\left(\sum_n w_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| A\right) = \text{tr}(\hat{\varrho} A) \quad (2.23)$$

$$\boxed{\langle A \rangle = \text{tr}(\hat{\varrho} A)} \quad (2.24)$$

Verschiedene $\{|\Psi_n\rangle, w_n\}$ können zu gleichen ϱ führen. Sie beschreiben den gleichen Makrozustand. Kein Experiment kann (im Rahmen der Quantenmechanik) einen Unterschied finden!

Eigenschaften von ϱ

- | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|-------------------|-----------|--------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. $\varrho^\dagger = \varrho$ selbstadjungiert^a 2. $\text{tr} \varrho = 1$ 3. Positivität $\forall \varphi\rangle : \langle \varphi \varrho \varphi \rangle \geq 0$ | } | \Leftrightarrow | ϱ | ist Dichteoperator |
| \Leftrightarrow alle Eigenwerte ≥ 0 | | | | |

^alaut Ketzmerick "hermitesch"

Unterschiede zwischen reinen und gemischten Zuständen

reiner Zustand

- $\rho^2 = \rho$

Beweis. $\rho^2 = |\Psi\rangle \underbrace{\langle\Psi|\Psi\rangle}_{1} \langle\Psi| = \rho$ □

- $\text{tr } \rho^2 = 1$

gemischter Zustand (nicht reiner Zustand)

- $\rho^2 \neq \rho$

- $\text{tr } \rho^2 < 1$

2.2.3 Dichtematrix

Dichtematrix in bel. VONS $\{|\Phi_k\rangle\}$

$$\rho_{lk} := \langle\Phi_k|\hat{\rho}|\Phi_l\rangle \tag{2.25}$$

VL 3

- Kenntnis aller Matrixelemente enthält volle Information
- wähle als Basis $\{|\alpha_k\rangle\}$ (Eigenzustände der Observablen A: $A|\alpha_k\rangle = a_k|\alpha_k\rangle$)
 \Rightarrow physikalische Bedeutung
 - Diagonalelemente $\rho_{kk} = \langle\alpha_k|\rho|\alpha_k\rangle \stackrel{s.o.}{=} p_k \geq 0$ (Besetzung)
 Dies ist die Wahrscheinlichkeit, a_k zu messen.
 - $\rho_{kk} = p_k$ enthält zwei Wahrscheinlichkeitsaussagen:
 1. die quantenmechanische für reine Zustände (vgl. *Born'sche Regel*)
 2. die statistische aufgrund unvollständiger Information über das System
 - Nicht-Diagonalelemente ρ_{kl} : $\rho_{kl} = \langle\alpha_k|\rho|\alpha_l\rangle = \sum_n w_n \langle\alpha_k|\Psi_n\rangle \langle\Psi_n|\alpha_l\rangle$ (Kohärenz [gibt Aussage über Phasenbeziehungen])

Teilchen im Potential (H.O.) mit Eigenzuständen $|n\rangle$:

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle$$

a) reiner Zustand:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \quad (2.26)$$

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle\Psi| = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 0| + \langle 1|) \right) \quad (2.27)$$

$$= \frac{1}{2} (|0\rangle \langle 0| + |0\rangle \langle 1| + |1\rangle \langle 0| + |1\rangle \langle 1|) \quad (2.28)$$

Dichtematrix in der Basis $\{|n\rangle\}$:

$$(\rho)_{\{|n\rangle\}} = (\rho) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \dots \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

b) gemischter Zustand: mit WS $\frac{1}{2}$ in $|0\rangle$ und mit WS $\frac{1}{2}$ in $|1\rangle$

$$\rho = \frac{1}{2} |0\rangle \langle 0| + \frac{1}{2} |1\rangle \langle 1| \quad (2.30)$$

Dichtematrix in der Basis $\{|n\rangle\}$:

$$(\rho)_{\{|n\rangle\}} = (\rho) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

⇒ **Wie unterscheiden sich a) und b) bei der Messung?**

2.2.4 Messung

Observable A mit $A |\alpha_k\rangle = a_k |\alpha_k\rangle$

Projektor² auf Zustand $|\alpha_k\rangle$: $P_k = |\alpha_k\rangle \langle\alpha_k|$

WS a_k zu messen:

$$p_k = \text{tr}(P_k \rho) = \sum_l \underbrace{\langle\alpha_l|\alpha_k\rangle}_{\delta_{kl}} \langle\alpha_k|\rho|\alpha_l\rangle = \langle\alpha_k|\rho|\alpha_k\rangle = \rho_{kk}$$

²Projektoren haben immer Eigenwerte 0 und 1.

Dichteoperator nach Messung von a_k :

$$\hat{\rho}' = \frac{P_k \rho P_k}{\text{tr}(P_k \rho P_k)} = \frac{P_k \rho P_k}{\text{tr}(P_k P_k \rho)} = \frac{P_k \rho P_k}{p_k} = \frac{|\alpha_k\rangle \langle \alpha_k| \rho |\alpha_k\rangle \langle \alpha_k|}{\langle \alpha_k| \rho |\alpha_k\rangle} = |\alpha_k\rangle \langle \alpha_k| \quad (2.32)$$

⇒ entspricht Postulat der QM zur Messung

Reiner Zustand:

- unabhängig von ρ
- abhängig von A und Messergebnis

Vergleich Beispiele a) und b)³

- Messung Energie mit H: $H |n\rangle = E_n |n\rangle$ z.B. $n = 0$

$$p_0 = \langle 0 | \rho | 0 \rangle = \rho_{00} = \begin{cases} \frac{1}{2} & , \text{ in a) } \\ \frac{1}{2} & , \text{ in b) } \end{cases} \quad (2.33)$$

→ gleich, da Diagonale der Dichtematrix zur Basis $\{|n\rangle\}$ gleich

- Messung Ort mit X: $X |x\rangle = x |x\rangle$

Ortsaufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (OAWD) ↓

$$p(x) = \langle x | \rho | x \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2} (|\varphi_0(x)|^2 + |\varphi_1(x)|^2 + 2 \text{Re}\{\varphi_0(x)\varphi_1^*(x)\}) & , \text{ in a) } \\ \frac{1}{2} (\underbrace{\langle x | 0 \rangle \langle 0 | x \rangle}_{|\varphi_0(x)|^2} + \underbrace{\langle x | 1 \rangle \langle 1 | x \rangle}_{|\varphi_1(x)|^2}) & , \text{ in b) } \end{cases} \quad (2.34)$$

⇒ verschiedene Ergebnisse

2.2.5 Zeitentwicklung

Frage:

Wie sieht die Zeitentwicklung eines Makrozustands (durch Dichteoperator beschrieben) aus?

³Tangente aus Kais Übung:

a) ist ist quantenmechanische Superposition wie bei Schödingers Katze: Katze ist gleichzeitig im Zustand lebendig und im Zustand tod.

b) klassischer Fall: entweder ein ZUstand oder der andere.

Unterschied zwischen klassischer Unsicherheit und quantenmechanischen Superposition steckt in Nebendiagonalen.

Wie kommt man von quantenmechanischer Superposition zu klassischem Gemisch, das wir im ALLtag beobachten? Antwort gibt die Theorie der offenen Quantensysteme (Betrachtung der Umgebung- Einfluss der Dekohärenz zerstören Nebendiagonalen).

Wie bereits bekannt können verschiedene Mikrozustände zum gleichen Dichteoperator führen (Siehe Blatt 2):

Intuition: Dichteoperator zeigt auch nicht

$$\varrho(t) = \sum_n \underbrace{w_n(t)}_{\downarrow} |\Psi_n(t)\rangle \langle \Psi_n(t)| \quad (2.35)$$

im abgeschlossenen System ändert sich die WS w_n für Mikrozustand $|\Psi_n(t)\rangle$ nicht. ⁴

Zeitentwicklung des Mikrozustandes:

$$\text{Schrödinger-Gl: } i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi_n(t)\rangle = H(t) |\Psi_n(t)\rangle \quad (2.36)$$

$$\text{adj. Gl: } -i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi_n(t)| = \langle \Psi_n(t)| \underbrace{H^\dagger(t)}_{H^\dagger=H} \quad (2.37)$$

1. DGL für Dichteoperator

$$\frac{d}{dt} \varrho(t) = \sum_n w_n \left(\frac{d}{dt} |\Psi_n(t)\rangle \right) \langle \Psi_n(t)| + \sum_n w_n |\Psi_n(t)\rangle \left(\frac{d}{dt} \langle \Psi_n(t)| \right) \quad (2.38)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \left(\sum_n w_n H(t) |\Psi_n(t)\rangle \langle \Psi_n(t)| - \sum_n w_n |\Psi_n(t)\rangle \langle \Psi_n(t)| H(t) \right) \quad (2.39)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} (H(t)\varrho(t) - \varrho(t)H(t)) \quad (2.40)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} [H(t), \varrho(t)] \quad (2.41)$$

⇒ **von-Neumann-Gleichung:**

$$\boxed{\frac{d}{dt} \varrho(t) = \frac{1}{i\hbar} [H(t), \varrho(t)]} \quad (2.42)$$

2. DGL für Dichtematrix (H sei zeitunabhängig): wähle ausgezeichnete Basis $\{|k\rangle\}$ der Eigenzustände von H:

$$H |k\rangle = E_k |k\rangle \quad (2.43)$$

$$\langle k| H = \langle k| E_k \quad (2.44)$$

Matrizelemente der Dichtematrix in dieser Basis:

$$\varrho_{kl}(t) = \langle k| \varrho(t) |l\rangle \quad (2.45)$$

⁴**Frage aus Plenum:** Warum sind die Wahrscheinlichkeiten w_n für abgeschlossene Systeme konstant?
 AW: Für abgeschlossene Systeme steckt die gesamte Zeitabhängigkeit in den $|\Psi(t)\rangle$. Gibt es eine Kopplung an die Umwelt, so steckt die Information für die Zeitabhängigkeit nur für Teilsysteme in den $|\Psi(t)\rangle$.

Betrachte nun Zeitentwicklung:

$$\frac{d}{dt} \varrho_{kl}(t) = \frac{1}{i\hbar} (\langle k | H \varrho(t) | l \rangle - \langle k | \varrho(t) \underbrace{H}_{E_l | l} | l \rangle) \quad (2.46)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} (E_k \varrho_{kl}(t) - E_l \varrho_{kl}(t)) \quad (2.47)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \varrho_{kl}(t) = \frac{E_k - E_l}{i\hbar} \varrho_{kl}(t) \quad (2.48)$$

Eigenschaften der Dichtematrix (zeitentwickelt)

1. Diagonalelemente: $\frac{d}{dt} \varrho_{kk}(t) = 0 \Rightarrow \varrho_{kk}(t) = \text{const.} \Rightarrow$ Besetzung ϱ_{kk} von Energiezustand $|k\rangle$ konstant
2. Nicht-Diagonalelemente: $\varrho_{kl}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_l)t} \varrho_{kl}(0)$
 \Rightarrow Kohärenz ϱ_{kl} : Betrag konstant, Phase zeitabhängig

2.2.6 Teilsysteme

Gesamtsystem in reinem Zustand $\not\Rightarrow$ Teilsystem durch reinen Zustand beschreibbar

reiner Zustand $\frac{1}{\sqrt{2}}(|++\rangle + |--\rangle)$

$$\varrho = \frac{1}{2} (|++\rangle \langle ++| + |++\rangle \langle --| + |--\rangle \langle ++| + |--\rangle \langle --|)$$

Dichteoperator für Teilsystem 1. Spin:

$$\varrho_1 \stackrel{\text{Spur über}}{\underset{\text{2. System bilden}}{=}} \text{tr}_2 \varrho = \frac{1}{2} (|+\rangle \langle +| + |-\rangle \langle -|) = \text{Gemisch!}$$

- Kein System ist wirklich abgeschlossen $\Rightarrow \exists$ Kopplung an Umgebung
 \Rightarrow jedes System ist eigentlich Teilsystem
- Makroskopische Systeme haben exponentiell viele Mikrozustände
 \Rightarrow exponentiell kleine Energieabstände
 \Rightarrow auch kleine Kopplung an Umgebung ist groß gegenüber Energieabstände
 \Rightarrow makroskopische System = Teilsystem des Gesamtsystems inkl. Umgebung
 \Rightarrow Makrozustand = Gemisch \rightarrow mit Dichteoperator beschreibbar

2.3 „Dichteoperator“ in der klassischen Mechanik

klassisches System mit f Freiheitsgraden

Mikrozustand: $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = (\vec{q}, \vec{p})$

Phasenraum: Raum aller (\vec{q}, \vec{p}) , $2f$ Dimensionen

Beispiel: N Teilchen im 3D-Raum

→ $f = 3 \cdot N$, Phasenraum: $6N$ -Dimensional

Mikrozustand ist Punkt im Phasenraum

Makrozustand: Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(\vec{q}, \vec{p})$ im Phasenraum

→ „Integral über viele Mikrozustände“

Eigenschaften von ϱ

- Normierung:

$$\int \varrho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = 1 \quad \text{QM: } \text{tr}(\hat{\varrho}) = 1 \quad (2.49)$$

- Positivität^a:

$$\varrho(\vec{q}, \vec{p}) \geq 0 \quad \text{QM: } \forall |\Psi\rangle : \langle \Psi | \hat{\varrho} | \Psi \rangle \geq 0 \quad (2.50)$$

- Erwartungswert von $A(\vec{q}, \vec{p})$:

$$\langle A \rangle = \int A \varrho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} \quad \text{QM: } \langle A \rangle = \text{tr}(\varrho A) \quad (2.51)$$

^aTatsächlich hat der quantenmechanische Dichteoperator die definierenden Eigenschaften Normierung, Positivität und der Selbstadjungiertheit. Letztere Eigenschaft besitzt kein sauberes klassisches Analogon. Man kann argumentieren, dass ein selbstadjungierter Operator reelle Eigenwerte besitzt und die klassische Wahrscheinlichkeitsdichte ebenfalls eine reelle Größe ist. (Eher schwammig, da eine rein komplexe Wahrscheinlichkeit nicht sinnvoll ist.)

Zeitentwicklung

- Zeitentwicklung der Phasenraumtrajektorie (\vec{q}, \vec{p}) unter Hamiltonfunktion $H(\vec{q}, \vec{p})$ mittels Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.52)$$

- **Liouville-Theorem:** Volumen eines zeitentwickelten Gebietes im Phasenraum bleibt erhalten
- Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ entlang einer Phasenraumtrajektorie (\vec{q}, \vec{p}) :

$$\frac{d}{dt} \varrho(\vec{q}, \vec{p}, t) = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (2.53)$$

Liouville-Gleichung

- Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ am festen Phasenraumpunkt (\vec{q}, \vec{p}) :

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} \stackrel{(2.52)}{=} \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = - \underbrace{\{ \varrho, H \}}_{\text{Poisson-Klammer}} \quad (2.54)$$

$$\implies \frac{\partial \varrho}{\partial t} = \{H, \varrho\} \quad (\text{entspricht Liouville-Gleichung}) \quad (2.55)$$

$$\text{QM: } \frac{d}{dt} \hat{\varrho}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\varrho}(t)] \quad (\text{von-Neumann-GL}) \quad (2.56)$$

- Thermodynamisches Gleichgewicht

Voraussetzung: H zeitunabhängig

$$\rightarrow \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \{H, \varrho\} = 0 \quad \varrho \text{ ist Fkt von } H \quad \implies \quad \varrho = \varrho(H) \quad (2.57)$$

„alle Orte mit gleichen H haben gleiches ϱ “

QM: siehe unten

2.4 Thermodynamisches Gleichgewicht

Voraussetzung: zeitunabhängiges System: $H |n\rangle = E_n |n\rangle$

Behauptung: *Makroskopisches System strebt gegen thermodynamisches Gleichgewicht*⁵.
(ohne Beweis: Nichtgleichgewicht am Ende der VL)

Thermodynamisches Gleichgewicht

Makrozustand bleibt zeitlich unverändert, d.h.

$$\frac{d\hat{\varrho}}{dt} = 0 \stackrel{(2.42)}{\implies} [\hat{H}, \hat{\varrho}] = 0 \quad (2.58)$$

\implies Eigenzustände $|n\rangle$ von \hat{H} sind auch Eigenzustände von $\hat{\varrho}$ (Entartung (sauber): Es gibt gemeinsamen Satz von Eigenzuständen)

\implies Dichtematrix in Basis $\{|n\rangle\}$:

$$\varrho_{nm} = \langle n | \varrho | m \rangle \quad (2.59)$$

\implies Nebendiagonalelement $\varrho_{nm} = 0$

\implies diagonal

⁵dynamisches Gleichgewicht!

⇒ Makrozustand wird vollständig beschrieben durch WS $w_n = \rho_{nn}$ für Energieeigenzustand $|n\rangle$ mit Energie E_n

Äquivalente Argumentation:

Zeitentwicklung der Dichtematrix in Basis der Eigenzustände

$$\rho_{kl}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_l)t} \rho_{kl}(0) \quad (2.60)$$

→ thermisches Gleichgewicht → keine Zeitabhängigkeit → $\rho_{kl}(0) \stackrel{!}{=} 0$

Im Hauptteil dieser Lehrveranstaltung nur thermodynamisches Gleichgewicht:

⇒ w_n für $|n\rangle$ mit Energien E_n ausreichend für Beschreibung des Makrozustandes!

→ Dichteoperator nicht notwendig

2.5 Entropie und Information

2.5.1 Definitionen und Eigenschaften

Es seien M mögliche Ereignisse mit WS p_1, \dots, p_M :

$$\forall i : 0 \leq p_i \leq 1 : \sum_{i=1}^M p_i = 1$$

Wie viele Information ist gegeben? Wie viel Information fehlt?⁶

Spezialfall: $p_{i_a} = 1 \Rightarrow$ alle anderen $p_i = 0$

⇒ volle Information über das System

Jede andere Verteilung der $\{p_i\} \Rightarrow$ Es fehlt Information

statistische Entropie „Mangel an Information“, „Maß für Unordnung“

$$S(p_1, \dots, p_M) := -k \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i \quad (2.61)$$

⁶Mithilfe der Entropie können wir quantifizieren, wie viel wir über ein System wissen:

Anschauliche Intuition: Man sucht einen Gegenstand in einem Schrank mit n Schubladen. Wenn man nicht weiß, in welcher Schublade sich der Gegenstand befindet, hat man keine Information über dieses System. Dann sind die Wahrscheinlichkeiten für den Aufenthalt des Gegenstand für alle Schubladen gleich, nämlich $\frac{1}{n}$. Hat man eine Vermutung, in welcher Schublade sich der Gegenstand befinden könnte, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Gegenstand für diese Schublade höher. In diesem Fall hat man mehr Information über dieses System.

(Tatsächlich hat man im ersten Fall ein Minimum an Information über das System: Man weiß, dass sich der Gegenstand in einer der n Schubladen befindet und man im schlimmsten Fall alle durchsuchen muss. Je mehr Schubladen man ö net, desto mehr Information gewinnt man. Hat man den Gegenstand gefunden, so hat man maximale Information über das System. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Gegenstand für diese Schublade ist 1.)

Eigenschaften der Entropie

1. Problem: für $p_i = 0$ ist $\ln p_i$ nicht definiert:

$$\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x \stackrel{\text{L'Hospital}}{=} 0 \Rightarrow \text{setze für } p_i = 0 \quad p_i \ln p_i = 0$$

2. $k > 0$: k beliebig

- Informationstechnik: $k = \frac{1}{\ln 2}$
- Physik: $k = k_b = 1,30 \cdot 10^{-23} \frac{J}{Kg}$

3. Positiv: $S \geq 0 \quad \forall \{p_i\}$

4. Symmetrie unter Vertauschung:

$$S(p_2, p_1, \dots, p_M) = S(p_1, p_2, \dots, p_M)$$

5. **Minimum:** $S(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0) = 0$ volle Information

6. **Maximum:** maximiere $S(p_1, \dots, p_M)$ unter Nebenbedingung $\sum_{i=1}^M p_i = 1$
Methode der Lagrangemultiplikatoren:

$$f(\{p_i\}, \lambda) = -k \sum_{i=1}^M (p_i \ln p_i) + \lambda \left(\sum_{i=1}^M p_i - 1 \right) \quad (2.62)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial f}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^M p_i - 1 \quad (2.63)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial f}{\partial p_n} = -k(\ln p_n + 1) + \lambda \quad \text{da } \forall n \text{ gleich } p_n = \text{const.} \Rightarrow p_n = \frac{1}{M} \quad (2.64)$$

$$\Rightarrow S = -k \sum_{i=1}^M \frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} = k \ln M \quad (2.65)$$

- Gleichverteilung $p_i = \frac{1}{M} \quad \forall i$ bedeutet größten Mangel an Information.
- Jede andere Verteilung hat kleinere Entropie und mehr Information.

7. Anwachsen von M , d.h. mehr mögliche Ereignisse

\Rightarrow mehr Information fehlt $\Rightarrow S$ sollte weiter anwachsen
 z.B. Gleichverteilung

8. **Additivität:** 2 verschiedene Ereignismengen mit WS: $p_1, \dots, p_M; \sum_{i=1}^M p_i = 1,$
 $q_1, \dots, q_N, \sum_{i=1}^N q_i = 1$

Eigenschaften der Entropie II

- unabhängige Ereignisse: $P_{ij} = p_i \cdot q_j$

$$S(\{P_{ij}\}) = -k \sum_{i,j} P_{ij} \ln(P_{ij}) \quad (2.66)$$

$$= -k \sum_{i,j} p_i q_j \underbrace{\ln(p_i q_j)}_{\ln(p_i) + \ln(q_j)} \quad (2.67)$$

$$\rightarrow \text{eine Summe ausführbar} + \text{Normierung} \quad (2.68)$$

$$= -k \left(\sum_i p_i \ln(p_i) + \sum_j q_j \ln(q_j) \right) \quad (2.69)$$

$$= S(\{p_i\}) + S(\{q_j\}) \quad (2.70)$$

Mangel an Information addiert sich.

- korrelierte Ereignisse^a: $P_{ij} \neq p_i q_j$

$$\Rightarrow S(\{P_{ij}\}) < S(\{p_i\}) + S(\{q_j\}) \quad (2.71)$$

9. Vergleich zweier Verteilungen: p_1, \dots, p_M und q_1, \dots, q_M zur gleichen Ereignismenge

$$S(\{p_i\}) \leq -k \sum_{i=1}^M p_i \ln(q_i) \quad (\text{unanschaulich}) \quad (2.72)$$

(mit Gleichheit nur falls $\forall i : q_i = p_i$)

Anwendung: Beweise, dass jede bel. Verteilung $\{p_i\}$ eine kleinere Entropie hat als die Gleichverteilung $\{q_i = \frac{1}{M}\}$ mit Entropie $S = k \ln(M)$

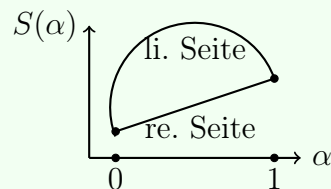
$$S(\{p_i\}) \stackrel{\text{s.o.}}{\leq} -k \sum_{i=1}^M p_i \ln\left(\underbrace{q_i}_{\frac{1}{M}}\right) \stackrel{p_i \text{ normiert}}{=} k \ln(M) \quad (2.73)$$

10. **Konkavität:**

Geg.: 2 Verteilungen p_1, \dots, p_M und q_1, \dots, q_M zur gleichen Ereignismenge

Def.: interpolierte Verteilung: $\alpha p_i + (1 - \alpha)q_i$ mit $0 \leq \alpha \leq 1$

$$S(\{\alpha p_i + (1 - \alpha)q_i\}) \geq \alpha S(\{p_i\}) + (1 - \alpha) S(\{q_i\}) \quad \text{ohne Beweis} \quad (2.74)$$



Bedeutung: Mischung von Verteilungen erhöht Entropie (Mischungsentropie)

^a**Intuition:** Korrelation kann beispielsweise sein: Bücher im Schrank sind nach Farbe sortiert. Dann gibt es bereits Information über dieses System: Wie die Farbe eines bestimmten Buches mit seinem Aufenthaltsort zusammenhängen. 20

2.5.2 statistische Entropie eines quantenmechanischen Makrozustands

Falsch: $\hat{\rho} = \sum_n w_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \Rightarrow S(\hat{\rho}) = -k \cdot \sum_n w_n \ln w_n$

Problem: Viele Kombinationen $\{w_n, |\Psi_n\rangle\}$ ergeben gleichen Dichteoperator $\hat{\rho} \Rightarrow S(\hat{\rho})$ darf nur von $\hat{\rho}$ abhängen und nicht von den verschiedenen $\{w_n, |\Psi_n\rangle\}$.

Richtig:

statistische Entropie eines qm Zustands

$$S(\hat{\rho}) = -k \cdot \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k \langle \ln \hat{\rho} \rangle \quad (2.75)$$

Wähle Eigenzustände von $\hat{\rho}$ aus Basis für die Spur:

$$\hat{\rho} |\varphi_n\rangle = p_n |\varphi_n\rangle \quad (2.76)$$

$$\Rightarrow S(\hat{\rho}) = -k \cdot \sum_n \langle \varphi_n | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = -k \cdot \sum_n p_n \ln p_n \quad (2.77)$$

wichtig: p_n sind Eigenwerte zu $\hat{\rho}$!

Reiner Zustand:

$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ anwenden auf $|\varphi_n\rangle$ (Eigenzustand von $\hat{\rho}$)

$$\Rightarrow \forall n : \quad \hat{\rho}^2 |\varphi_n\rangle = \hat{\rho} |\varphi_n\rangle \quad (2.78)$$

$$\Rightarrow \forall n : \quad p_n^2 |\varphi_n\rangle = p_n |\varphi_n\rangle \quad (2.79)$$

$$\Rightarrow \forall n : \quad p_n^2 = p_n \quad (2.80)$$

$$\Rightarrow \forall n : \quad p_n = 0 \text{ oder } p_n = 1 \quad (2.81)$$

$$(2.82)$$

$$\Rightarrow S(\hat{\rho}) = 0, \text{ da volle Information} \quad (2.83)$$

Gemischter Zustand:

$\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$

$$\exists n : \quad p_n^2 = p_n \quad (2.84)$$

$$\Rightarrow \exists n : \quad 0 < p_n < 1 \quad (2.85)$$

$$\Rightarrow S(\hat{\rho}) > 0, \text{ d.h. Information fehlt!} \quad (2.86)$$

Maximale Entropie: Gleichverteilung $p_n = \frac{1}{M} \Rightarrow S = k \ln M$

2.5.3 Statistische Entropie eines klassischen Makrozustands

WS-Dichte $\varrho(\vec{q}, \vec{p})$ im Phasenraum ist Funktion der kontinuierlichen Variablen \vec{q}, \vec{p}

⇒ keine diskreten WS p_i ⇒ Problem

Betrachte Phasenraumzellen Γ_i mit Volumina τ

⇒ diskrete WS p_i

$$p_i = \int_{\Gamma_i} d\vec{q} d\vec{p}_i \varrho(\vec{q}, \vec{p}) \stackrel{(*) \varrho \text{ glatt}}{\approx} \tau \varrho(\vec{q}, \vec{p}) \text{ für Punkt } (\vec{q}, \vec{p}) \in \Gamma_i \quad (2.87)$$

(*) Wenn ϱ glatt, dann ist es auf kleiner Umgebung von (\vec{q}_i, \vec{p}_i) konstant und man ϱ vor das Integral ziehen. (Hier wird angenommen, dass diese Bedingung immer erfüllt ist. Das ist sinnvoll, da $h \sim 10^{-34}$ sehr kleine Größenordnung.

Bedingung ist beispielsweise bei multifraktalen WS-Verteilungen nicht erfüllt.)

⇒ statistische Entropie einer WS-Dichte im Phasenraum:

$$S(\varrho(\vec{q}, \vec{p})) \approx -k \cdot \sum_i \tau \varrho(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \ln(\tau \varrho(\vec{q}_i, \vec{p}_i)) \quad (2.88)$$

Entropie

$$S(\varrho(\vec{q}, \vec{p})) = -k \int_{\Gamma} d\vec{q} d\vec{p} \varrho(\vec{q}, \vec{p}) \ln(\tau \varrho(\vec{q}, \vec{p})) \quad (2.89)$$

Probleme:

- Abhängig von τ , divergiert für $\tau \rightarrow 0$

⇒ Lösung: Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$

⇒ Elementarzelle $\tau \sim \hbar^f$ (f... Anzahl der Freiheitsgrade)

später: Planck-Zelle $\tau = h^f$

Beispiel: Gleichverteilung

Sei $\varrho = \text{const.}$ im Volumen Γ des Phasenraums $\Rightarrow \varrho = \frac{1}{\Gamma}$

Zahl der Planck-Zellen: $M = \frac{\Gamma}{\tau} \Rightarrow \tau \varrho = \frac{\Gamma}{M} \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{M}$

$$\Rightarrow S(\varrho = \text{const.}) = -k \ln \frac{1}{M} \underbrace{\int_{\Gamma} d\vec{q} d\vec{p} \varrho(\vec{q}, \vec{p})}_{=1} = k \ln M$$

Bemerkung:

- Entropie mit diskreten WS natürlich definiert
- in klassischer Mechanik muss Planck-Zelle eingeführt werden. (In sinnvoll, wegen Heisenberg Unschärfe
qm ist das Konzept von Trajektorien bzw. Punkten im Phasenraum aufgrund der Unschärferelation nicht vorgesehen.)

2.6 Gleichgewichtsensemble und Prinzip der maximalen Ensemble

VL 6

Zustand eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht ($\frac{\partial \hat{g}}{\partial t} = 0$) charakterisiert durch:

- Erhaltungsgrößen: Energie, Gesamtimpuls, Gesamtdrehimpuls, Teilchenzahl
- äußere Parameter: Volumen, Druck, Temperatur

System ist durch Wände begrenzt:

- \Rightarrow Gesamtdrehimpuls und Gesamtimpuls nicht erhalten
- \Rightarrow Energie und Teilchenzahl möglich Erhaltungsgrößen

Die 3 wichtigsten Gleichgewichts-Ensemble sind: (\rightarrow *experimentell schwierig: Energie erhalten und Teilchenzahl nicht* \rightarrow 3 Möglichkeiten)

1. Mikrokanonisches Ensemble:

isoliertes System:

- feste Energie E
- feste Teilchenzahl N

2. kanonisches Ensemble:

Austausch von Energie mit Umgebung \Rightarrow Energie fluktuiert

- mittlere Energie $\langle E \rangle$ stellt sich ein; abhängig von Umgebung (insbesondere Temperatur)
- Teilchenzahl N fest

3. Großkanonisches Ensemble Austausch von Energie und Teilchen mit Umgebung

\Rightarrow Energie und Teilchenzahl funktioniert

- mittlere Energie $\langle E \rangle$
- mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ stellt sich ein. Beides ist abhängig von der Umgebung

Welcher Dichteoperator $\hat{\rho}$ beschreibt den Makrozustand zum jeweiligen Gleichgewichts-Ensemble?

\Leftrightarrow

Was sind die Wahrscheinlichkeiten p_n der Energie-Eigenzustände E_n ?

Prinzip der maximalen Entropie (Jaynes)

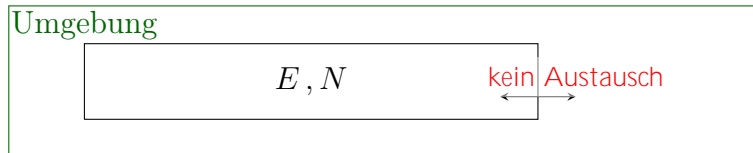
Makrozustand im thermodynamischen Gleichgewicht wird mit dem Dichteoperator $\hat{\rho}$ beschrieben, der die Entropie unter Einhaltung der Nebenbedingungen (z.B. mittlere Energie) **maximiert**.

Bemerkung:

- Es wird nur die bekannte Information benutzt
- Jeder andere Dichteoperator $\hat{\rho}$ mit kleinerer Entropie beinhaltet mehr Information über das System

2.7 Mikrokanonisches Ensemble

Isoliertes System mit fester Energie E und fester Teilchenzahl N .



Teilchenzahl N als diskrete Variable wird exakt angenommen; Energie E ist kontinuierliche Variable

- zu vorgegebener Energie E gibt es i.A. keinen Mikrozustand mit $E_n = E$
- physikalische Messung ist mit Unsicherheit ΔE verbunden

\Rightarrow Man betrachtet ein Energieintervall $[E - \Delta E, E]$ mit:

1. $\Delta E \ll E$
2. ΔE groß genug, damit es viele Mikrozustände im Intervall gibt
3. Vorhersagen sollten nicht von ΔE abhängen

Wie groß ist WS p_n für Mikrozustand (=Energie-Eigenzustand) $|\phi_n\rangle$ mit $E_n \in [E - \Delta E, E]$?

Prinzip der maximalen Entropie mit Nebenbedingung: $\sum_n p_n = 1$

$$\stackrel{(2.62)}{\implies} \text{Gleichverteilung mit } p_n = \text{const.} \quad (2.90)$$

(äquivalentes Postulat: alle Eigenzustände $|\phi_n\rangle$ eines isolierten Systems mit $E_n \in [E - \Delta E, E]$ haben gleiche Wahrscheinlichkeit. Es gibt keinen Grund, einen der Eigenzustände gegenüber anderen hervorzuheben.)

WS im mikrokanonischen Ensemble

$$p_n = \begin{cases} \frac{1}{M_\Delta(E)} & ; \text{ falls } E_n \in [E - \Delta E, E] \\ 0 & ; \text{ sonst} \end{cases} \quad (2.91)$$

$M_\Delta(E)$ ist die Zahl der Zustände in $[E - \Delta E, E]$

Dichteoperator im mikrokanonischen Ensemble

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \frac{1}{M_\Delta(E)} \sum_{E_n \in [E - \Delta E, E]} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (2.92)$$

$$\text{Test: } \text{tr}(\hat{\rho}) = \frac{1}{M_\Delta(E)} \sum_{E_n \in [E - \Delta E, E]} \underbrace{\text{tr}(|\psi_n\rangle \langle \psi_n|)}_{\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1} = 1 \quad \checkmark \quad (2.93)$$

Mittelwerte im mikrokanonischen Ensemble

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{A}) = \frac{1}{M_\Delta(E)} \sum_{E_n \in [E - \Delta E, E]} \underbrace{\text{tr}(|\psi_n\rangle \langle \psi_n| \hat{A})}_{=\text{tr}(\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle)} \quad (2.94)$$

anschaulich: Mittelwert der Erwartungswerte

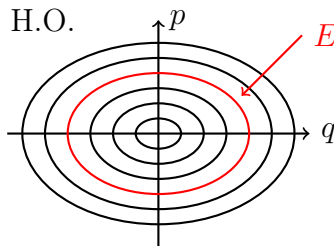
Dichteoperator im Limes $\Delta E \rightarrow 0$

$$\hat{\rho} = \frac{\delta(E - H)}{\text{tr}(\delta(E - H))} \quad (2.95)$$

WS-Dichte im klassischen Phasenraum

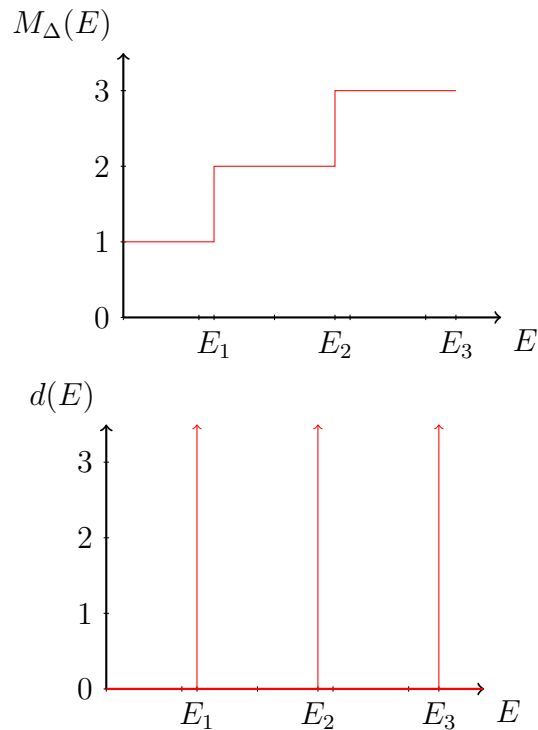
$$\varrho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{\delta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))}{\int d\vec{q} \int d\vec{p} \delta(E - H(\vec{q}, \vec{p}))} \quad (2.96)$$

δ -Funktion auf Energieschale



2.7.1 Zustandssumme, Zustandsdichte

(ab jetzt: Mikrozustand = Energie-Eigenzustand = Zustand)



Mikrokanonische Zustandssumme

$$Z := M(E) = \sum_n \Theta(E - E_n) \quad \text{Anzahl der Zustände mit } E_n < E \quad (2.97)$$

$$z := M_{\Delta}(E) = \sum_n \Theta(E - E_n) \Theta(E_n - (E - \Delta E)) \quad \text{Anzahl mit } E_n \in [E - \Delta E, E] \quad (2.98)$$

Bemerkung:

- beide Definitionen unterscheiden sich bei großer Teilchenzahl nicht

Bsp.: Volumen der Kugel vs Volumen einer Kugelschale an der Oberfläche
in 3D vs in $6 \cdot 10^{23}$ D

- kanonische und großkanonische Zustandssumme haben andere Definitionen

Zustandsdichte

$$d(E) := \frac{d M(E)}{d E} = \sum_n \delta(E - E_n) \quad (2.99)$$

Rechenbeispiel

$$\int_{-\infty}^E dE' d(E') = \int_{-\infty}^E dE' \sum_n \delta(E_n - E') = \sum_n \int_{-\infty}^E dE' \delta(E_n - E') = \sum_{E_n < E} 1 = M(E) \quad (2.100)$$

VL 7

2.7.2 Ideales Gas

- N Teilchen, Masse m , Volumen V
- keine WW, punktförmig, keine innere Struktur (eiatomig)
- Hamilton-Fkt., Hamilton-Operator

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} \quad \vec{q} \in V \quad (2.101)$$

Ziele :

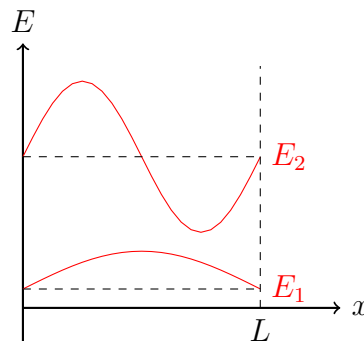
- Bestimme Zahl der Zustände qm und klassisch
- Vergleich \Rightarrow Größe der Planck-Zelle

Quantenmechanisches ideales Gas Energie-Eigenzustände:

- 1D, $N = 1$: Quantenzahl $n = 1, 2, \dots$

$$\varphi_n(x) = A_1 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{L} n x\right) \quad (2.102)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} n\right)^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (2.103)$$



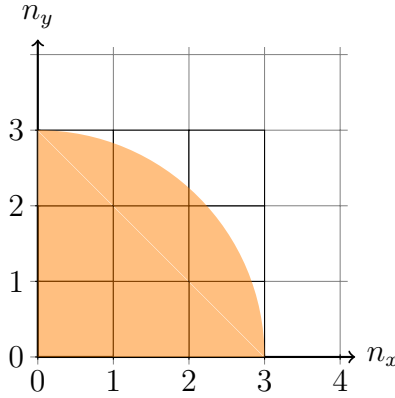


Abbildung 1: Abzählung der Zustände in 2D

- 3D, N=1: Quantenzahlen n_x, n_y, n_z ($L_x = L_y = L_z = L$)

$$\varphi_{n_x, n_y, n_z}(\vec{r}) = A_3 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{L}n_x x\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}n_y y\right) \sin\left(\frac{\pi}{L}n_z z\right) \quad (2.104)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{\text{3D-Gitter mit Abstand 1}} \quad (2.105)$$

- 3D, N: Quantenzahlen $n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}, n_{2x}, \dots, n_{Nz}$

$$E_{n_{1x}, \dots, n_{Nz}} = \frac{h^2}{8mL^2} \underbrace{(n_{1x}^2 + \dots + n_{Nz}^2)}_{\text{(Abstand vom Ursprung)}^2} \quad (2.106)$$

$$\text{in 3N-dim. Gitter mit Gitterabstand 1} \quad (2.107)$$

Zahl der Zustände mit Energie kleiner E :

$$M(E) = \underbrace{\frac{V_{3N}}{1^{3N}}}_{\text{Einheitszelle}} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{2}\right)^{3N}}_{\text{„Viertelkreis“}} \quad (2.108)$$

Volumen der f-dim. Kugel mit Radius R :

$$V_f(R) = c_f \cdot R^f \quad c_f = \frac{\pi^{f/2}}{2 \Gamma(\frac{f}{2})} \quad (2.109)$$

$$M(E) = c_{3N} \left(\frac{8mL^2 E}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{2^{3N}} = c_{3N} \frac{1}{h^{3N}} (2m)^{\frac{3N}{2}} V^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (2.110)$$

Bemerkung:

1. Ununterscheidbarkeit nicht berücksichtigt \Rightarrow Formel bei Diskussion Quantengase korrigiert

- unterschiedliche Ausdrücke für Fermionen und Bosonen
- Grenzfall: WS Besetzung eines Zustands $\ll 1$ (Maxwell-Boltzmann-Näherung)
 \Rightarrow Korrekturfaktor $\frac{1}{N!}$

2. Extrem starke Zunahme mit E

3. Vergleiche beide Definitionen der mikrokanonischen Zustandssumme $Z = M(E)$ und $y = M_\Delta(E) = M(E) - M(E_\Delta)$:

$$\frac{z}{Z} = \frac{M_\Delta(E)}{M(E)} = 1 - \frac{M(E - \Delta)}{M(E)} = 1 - \frac{(E - \Delta)^{3N/2}}{E^{3N/2}} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta}{E}\right)^{3N/2} \quad (2.111)$$

$$= 1 - e^{\ln\left(1 - \frac{\Delta}{E}\right)^{3N/2}} = \underbrace{1 - e^{\frac{3N}{2} \ln\left(1 - \frac{\Delta}{E}\right)}}_{\text{Taylorentwicklung: } \ln\left(1 - \frac{\Delta}{E}\right) \approx -\frac{\Delta}{E}} \stackrel{\Delta \ll E}{\approx} 1 - e^{\frac{3N}{2} \frac{\Delta}{E}} \quad (2.112)$$

Fallunterscheidung:

- $\frac{N\Delta}{E} \ll 1$: $\Leftrightarrow \frac{\Delta}{E} \ll \frac{1}{N} \Leftrightarrow \Delta \ll \frac{E}{N}$ (mittlere Energie pro Teilchen):

$$\frac{M_\Delta(E)}{M(E)} \approx 1 - \left(1 - \frac{3N}{2} \frac{\Delta}{E}\right) = \frac{3N}{2} \frac{\Delta}{E} \quad (2.113)$$

- $1 \ll \frac{N\Delta}{E}$: $\Leftrightarrow \frac{1}{N} \ll \frac{\Delta}{E} \ll 1 \Leftrightarrow \frac{E}{N} \ll \Delta \ll E$

$$\frac{M_\Delta(E)}{M(E)} \approx 1 \quad (2.114)$$

unabhängig von Δ

- $\frac{N\Delta}{E} \approx 1$: keine Näherung möglich!

$\rightarrow N = 10^{23} \Rightarrow$ Bereich riesig: Messfehler ist in diesem Bereich

\Rightarrow Physikalisch relevanter Bereich

\rightarrow Zahl der Zustände $M_\Delta(E) \approx M(E)$ (mikrokanonische Zustandssumme $z \approx Z$)

\rightarrow mikrokanonisches Ensemble berücksichtigt fast alle Zustände $E_n < E$

klassisches ideales Gas

$$M(E) = \frac{\text{erlaubtes Phasenvolumen}}{\text{Volumen der Planck-Zelle}} = \frac{\int_{H(\vec{q}, \vec{p}) < E} d\vec{q} d\vec{p}}{\tau} \underbrace{\frac{1}{N!}}_{\text{Ununterscheidbarkeit - Gibbs-Paradoxon}} \quad (2.115)$$

$$= \frac{1}{N! \tau} \int d\vec{q} d\vec{p} \Theta(E - H(\vec{q}, \vec{p})) \quad (2.116)$$

$$= \frac{1}{N! \tau} \underbrace{\int_0^L dq_1 \cdots \int_0^L dq_{3N}}_{L^{3N} = V^N} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N}}_{V_{3N}(\sqrt{2mE}) = c_{3N} (2mE)^{\frac{3N}{2}}} \Theta\left(E - \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right) \quad (2.117)$$

$$= c_{3N} \frac{1}{N! \tau} (2m)^{\frac{3N}{2}} V^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (2.118)$$

Vergleich klassische und quantenmechanische Rechnung für dieses Bsp.:

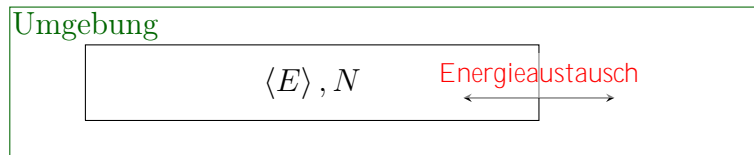
$$\tau = h^{3N}$$

ist Volumen der Planck-Zelle

2.8 kanonisches Ensemble

VL 8

konstante Teilchenzahl N ; Energieaustausch mit Umgebung. \Rightarrow mittlere Energie $\langle E \rangle$ stellt sich ein.



Welche Dichteoperator ρ beschreibt den Mikrozustand?

Wie groß ist die WS p_n für Eigenzustand $|\varphi_n\rangle$ Eigenenergie E_n ?

} identisch im thermodynamischen Gleichgewicht

2.8.1 Maximierung Entropie

Entropie:

$$S = -k \operatorname{tr}(\rho \ln \rho) \quad (2.119)$$

- Variation von ρ unter Nebenbedingung

$$\operatorname{tr}(\rho) = 1 \quad (2.120)$$

- Weitere Nebenbedingung

$$\operatorname{tr}(\rho A_i) = \langle A_i \rangle \quad (2.121)$$

\rightarrow kanonisches Ensemble ($i = 1$):

$$A_1 = H \quad \langle A_1 \rangle = \langle H \rangle = \langle E \rangle \quad (2.122)$$

\rightarrow großkanonisches Ensemble ($i = 2$):

$$A_1 = H \quad \langle A_1 \rangle = \langle H \rangle = \langle E \rangle \quad (2.123)$$

$$A_2 = \hat{N} \text{ Teilchenzahl} \quad \langle A_2 \rangle = \langle N \rangle \text{ mittlere Teilchenzahl} \quad (2.124)$$

Nutze Methode der Lagrange-Multiplikatoren 6

\Rightarrow Maximiere:

$$\tilde{S}(\rho, \lambda, \{\lambda_i\}) = -k \left(\operatorname{tr}(\rho \ln \rho) + \lambda (\operatorname{tr} \rho - 1) + \sum_i \lambda_i (\operatorname{tr}(\rho A_i) - \langle A_i \rangle) \right) \quad (2.125)$$

(Die grauen klammern werden einfach eingefügt. Sie verändern nur die Lagrange-Multiplikatoren. Die Rechnung wird aber erleichtert)

0. Schritt Ableitung nach λ , $\{\lambda_i\}$ ergibt Nebenbedingungen

1. Schritt Suche stationären Punkt $\delta\tilde{S} = 0$ unter Nebenbedingung $\delta\rho$:

$$\delta\tilde{S} = -k \operatorname{tr} \left(\underbrace{\delta\rho (\ln \rho + 1 + \lambda + \sum_i \lambda_i A_i)}_{\stackrel{!}{=} 0} \right) \quad (2.126)$$

\Rightarrow stationäre Lösung:

$$\rho = e^{-1-\lambda-\sum_i \lambda_i A_i} =: \frac{1}{Z} e^{-\sum_i \lambda_i A_i} \quad (2.127)$$

2. Schritt Entropie der stationären Lösung:

$$S(\rho) = -k \operatorname{tr}(\rho \ln \rho) = -k \operatorname{tr} \left(\rho (-\ln(Z) - \sum_i \lambda_i A_i) \right) \quad (2.128)$$

$$= k \ln(Z) \underbrace{\operatorname{tr} \rho}_{=1} + k \sum_i \lambda_i \underbrace{\operatorname{tr}(\rho A_i)}_{=\langle A_i \rangle} \quad (2.129)$$

$$S(\rho) = k \ln(Z) + k \sum_i \lambda_i \langle A_i \rangle \quad (2.130)$$

3. Schritt zeige, dass S maximal ist. -Wird hier nicht gezeigt. Man nutze $S(\tilde{\rho}) \leq -k \operatorname{tr}(\tilde{\rho} \ln \rho)$. Der Beweis verbleibt als Übung für die Lesenden.

Zusammenfassung

Boltzmann-Gibbs-Verteilung

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_i \lambda_i A_i} \quad (2.131)$$

Zustandssumme

$\operatorname{tr} \rho = 1 \Rightarrow$

$$Z(\{\lambda_i\}) = \operatorname{tr} (e^{-\sum_i \lambda_i A_i}) \quad (2.132)$$

Entropie

$$S(\rho) = k \ln(Z) + k \sum_i \lambda_i \langle A_i \rangle \quad (2.133)$$

2.8.2 kanonischer Dichteoperator, Kanonische Zustandssumme

kanonisches Ensemble: $A_1 = H \quad \lambda \rightarrow \beta$ (später: $\beta = \frac{1}{k_B T}$)

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \tag{2.134}$$

$$Z(\beta) = \text{tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) \quad \text{kanonische Zustandssumme} \tag{2.135}$$

$$S(\hat{\rho}) = k \ln(Z) + k\beta \langle E \rangle \tag{2.136}$$

In der Basis der Energie-Eigenzustände $|\varphi_n\rangle$:

$$p_n = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle = \frac{1}{Z} \langle \varphi_n | \underbrace{e^{-\beta \hat{H}}}_{e^{-\beta E_n |\varphi_n\rangle}} | \varphi_n \rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \tag{2.137}$$

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad \xrightarrow{\sum_n p_n = 1} \quad Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} \tag{2.138}$$

Erwartungswert im Gleichgewicht:

$$\langle E \rangle = \text{tr}(\rho H) = \sum_n \langle \varphi_n | \underbrace{\rho}_{\rho = \sum_i p_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|} H | \varphi_n \rangle = \sum_n p_n E_n \tag{2.139}$$

Bemerkung

- Zustände mit gleicher Energie E_n haben gleiche WS ($\hat{=}$ mikrokaninisch.)
- alle Zustände (mit bel. Energie) haben WS > 0 .
- \sum_n ist Summe über Zustände (und nicht Energie E_n ; Entartung!)

Allgemeine Bemerkung zu Boltzmann-Gibbs-Verteilung:

1. Erwartungswerte $\langle A_i \rangle$ aus Zustandssumme $Z(\{\lambda_i\})$

$$\langle A_i \rangle = \text{tr}(\rho A_i) = \text{tr} \left(\frac{1}{Z} e^{-\sum_j \lambda_j A_j} A_i \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \underbrace{\text{tr} \left(e^{-\sum_j \lambda_j A_j} \right)}_Z \tag{2.140}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln(Z(\{\lambda_i\})) \tag{2.141}$$

2. Die Lagrange-Multiplikatoren λ_i haben makroskopisch physikalische Interpretation \rightarrow Umgebung
3. Abhängigkeit der Entropie von Erwartungswerten

$$\frac{\partial S(\langle A_i \rangle, \langle A_2 \rangle, \dots)}{\partial \langle A_i \rangle} = k \lambda_i \quad \frac{\partial S(\langle E \rangle)}{\partial \langle E \rangle} = k \beta = \frac{1}{\beta} \tag{2.142}$$

2.8.3 klassisches kanonisches Ensemble

f Freiheitsgrade $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, H(\vec{q}, \vec{p})$

$$\mathbf{qm} \longrightarrow \mathbf{klass} \tag{2.143}$$

$$\varrho = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H} \longrightarrow \varrho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \tag{2.144}$$

$$\text{tr } \varrho = 1 \longrightarrow \frac{1}{N!} \frac{1}{h^f} \int d\vec{q} d\vec{p} \varrho(\vec{q}, \vec{p}) = 1 \tag{2.145}$$

$$Z(\beta) = \text{tr}(e^{-\beta H}) \longrightarrow Z(\beta) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^f} \int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \tag{2.146}$$

$$\langle A \rangle = \text{tr}(\varrho A) \longrightarrow \langle A(\vec{q}, \vec{p}) \rangle = \frac{\int d\vec{q} d\vec{p} A(\vec{q}, \vec{p}) e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})}}{\int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})}} \tag{2.147}$$

$$\text{speziell: } \langle H \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln(Z(\beta)) \longrightarrow \langle H \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln(Z(\beta)) \tag{2.148}$$

Die Wahrscheinlichkeit für eine einzelne Koordinate $q_f \in [q_f, q_f + dq_f]$ ergibt sich zu:

$$w(q_f) \cdot dq_f = \frac{1}{N! h^f} \int d\vec{p} \int dq'_1 \dots \int dq'_{f-1} dq'_f \varrho(\vec{q}', \vec{p}) \tag{2.149}$$

$$= \frac{\int d\vec{p} \int dq_1 \dots \int dq_{f-1} dq'_f e^{-\beta H(\vec{q}', \vec{p})}}{\int d\vec{p} \int dq'_1 \dots \int dq'_{f-1} \int dq'_f e^{-\beta H(\vec{q}', \vec{p})}} \tag{2.150}$$

2.8.4 Gleichverteilungssatz

VL 9

klassisch: Sei in $H(\vec{q}, \vec{p})$ ein quadratischer Term in p_m

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = a p_m^2 + b \tag{2.151}$$

$$\text{mit } a = a(p_1, \dots, p_{m-1}, p_{m+1}, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f) > 0 \tag{2.152}$$

$$b = b(p_1, \dots, p_{m-1}, p_{m+1}, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f) \tag{2.153}$$

kanonisches Ensemble:

$$\langle a p_m^2 \rangle = \frac{\int d\vec{q} \int d\vec{p} a p_m^2 e^{-\beta(a p_m^2 + b)}}{\int d\vec{q} \int d\vec{p} e^{-\beta(a p_m^2 + b)}} \tag{2.154}$$

$$= \frac{\int d\vec{q} \int dp_1 \dots \int dp_{m-1} \int dp_{m+1} \dots \int dp_f}{\int d\vec{q} \int d\vec{p} e^{-\beta(a p_m^2 + b)}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_m p_m a p_m e^{-\beta(a p_m^2 + b)}}_{\text{p.I.}} \tag{2.155}$$

$$\stackrel{\text{p.I.}}{=} \underbrace{p_m \frac{e^{-\beta(a p_m^2 + b)}}{-2\beta} \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} dp_m 1 \cdot \frac{e^{-\beta(a p_m^2 + b)}}{-2\beta} \tag{2.156}$$

$$= \frac{\int d\vec{q} \int dp_1 \dots \int dp_{m-1} \int dp_{m+1} \dots \int dp_f}{\int d\vec{q} \int d\vec{p} e^{-\beta(a p_m^2 + b)}} \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dp_m e^{-\beta(a p_m^2 + b)} \tag{2.157}$$

$$= \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT \rightarrow \text{Ergebnis unabhängig von } a(\dots) \text{ und } b(\dots) \tag{2.158}$$

→ analog quadratischer Term in q_m : $H(\vec{q}, \vec{p}) = a'q_m^2 + b'$

$$\langle a'q_m^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \quad (2.159)$$

Gleichverteilungssatz

Jeder unabhängige quadratische Term in $H(\vec{q}, \vec{p})$ besitzt den Erwartungswert $\frac{1}{2}kT$.

Beispiel

- 1D harmonischer Oszillator:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \quad (2.160)$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle = kT \quad (2.161)$$

- 3D freies Teilchen:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (2.162)$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2}kT \quad (2.163)$$

2.8.5 Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

klassisches Gas im Potential $V(\vec{p})$.

Betrachte 1 Teilchen im Wärmebad der anderen Teilchen (andere Teilchen $\hat{=}$ Umgebung)⁷

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q}) \quad (2.164)$$

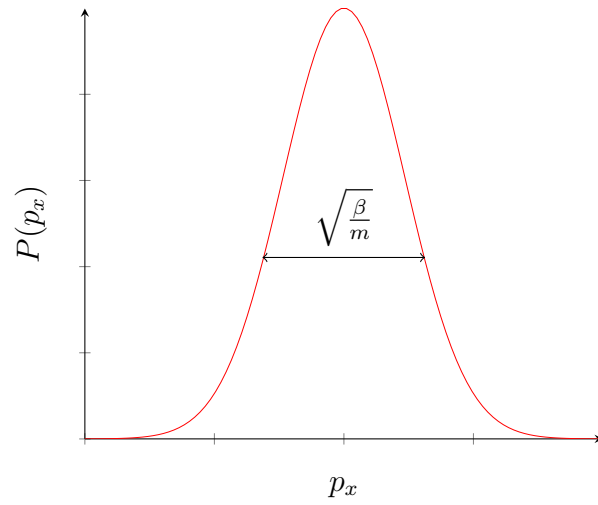
$$\varrho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \propto e^{-\beta \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q}) \right)} \quad (2.165)$$

Impulsverteilung in einer Dimension:

$$P(p_x) \propto e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \quad (2.166)$$

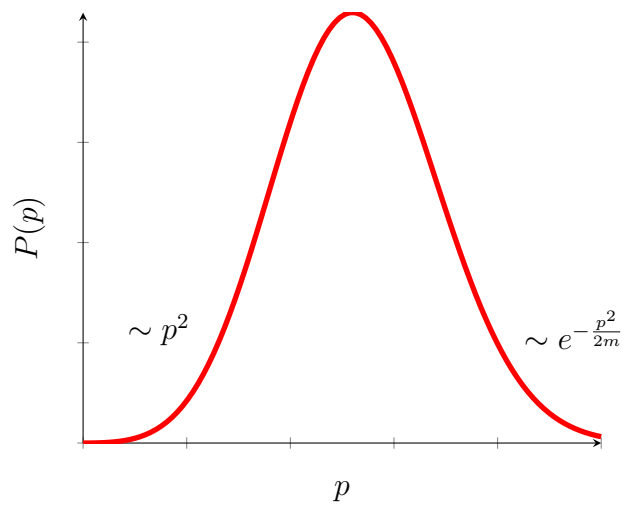
⁷Frage aus Plenum: Ist diese Annahme, dass wir die anderen Teilchen als Umgebung betrachten sinnvoll? Antwort: Ja. Das betrachtete Teilchen tauscht durch Stöße Energie mit den anderen Teilchen aus ($\hat{=}$ Energieaustausch mit Umgebung.) Außerdem gilt globaler Energie- und Impulserhalt.

Das kanonische Ensemble kann angenommen werden, wenn sich die Umgebung nicht ändert. D.h. man muss warten, bis sich eine mittlere Energie $\langle E \rangle$ einstellt und sich die Umgebung damit zeitlich (statistisch) nicht mehr ändert.



Verteilung Betrag des Impulses: $p := \sqrt{\vec{p} \cdot \vec{p}}$

$$P(p) \propto p^2 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (2.167)$$

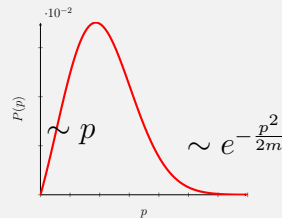


Bsp. in Vorlesung: Dynamische Animation mit 50 Teilchen im 2D-Billiard

Zu Beginn haben alle Teilchen den gleichen Geschwindigkeitsbetrag.

1. Animation wird losgeschickt. Zuerst gibt es nach WW mit der Wand keine Veränderung des Impulsbetrags der Teilchen. Mit der Zeit wird Impulsverteilung breiter. Mit der Zeit stellt sich das Gleichgewicht ein und die Verteilung passt sich der theoretischen Kurve an.

Da es um eine 2D-Verteilung handelt, skaliert die linke Seite der Kurve mit p^1 . (Im 2D-Phasenraum können die Impulse als Oberfläche eines Kreises ($\hat{=}$ Kreisumfang $\approx p$) angenommen werden.)



2. Nun gibt es Energieaustausch mit der Wand: Nach Stoß mit der Wand wird die Geschwindigkeit der Teilchen auf einen festen Betrag gesetzt, damit die Temperatur des Systems konstant bleibt. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht Analog zu der eben gezeigten theoretischen Kurve ein. Allerdings gibt es einen weiteren Peak rechts des maximums:

Grund dafür ist, dass langsame Teilchen seltener zur Wand gelangen. Damit ist die durchschnittliche Geschwindigkeit, mit der Teilchen auf die Wand treffen, größer als die Durchschnittsgeschwindigkeit aller Teilchen.

3. Nun wird die Wand geheizt. Nach einer gewissen Zeit stellt sich wieder ein Gleichgewicht ein.

2.8.6 Energieverteilung im kanonischen Ensemble

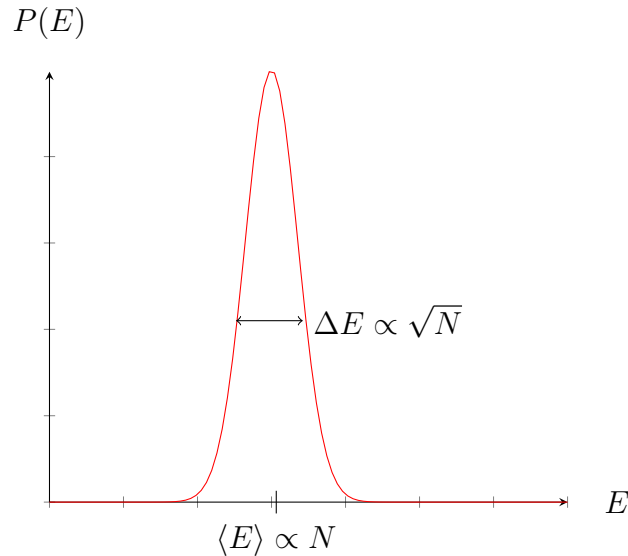
System habe eine Energie in $[E, E + dE]$. Wie groß ist WS $P(E) dE$?

$$P(E) dE \propto [M(E + dE) - M(E)] e^{-\beta E} \tag{2.168}$$

$$\rightarrow P(E) \propto \frac{dM(E)}{dE} e^{-\beta E} = \underbrace{d(E)}_{\text{Zustandsdichte}} \underbrace{e^{-\beta E}}_{\text{fällt für große E ab}} \tag{2.169}$$

$$\text{ideales Gas: } d(E) \propto E^{\frac{3N}{2}-1} \tag{2.170}$$

$$\Rightarrow P(E) \text{ hat Minimum} \tag{2.171}$$



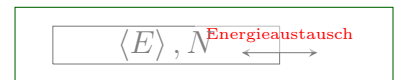
relative Breite: $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$

\Rightarrow kanonisches Ensemble $\xrightarrow{N \rightarrow \infty}$ mikrokanonisches Ensemble

Alternative Herleitung:

Das kanonische Ensemble wurde hier mit dem postulierten Prinzip der maximalen Entropie eingeführt. Die Herleitung kann auch ?rigoroser? erfolgen:

Das Gesamtsystem (inkl. Umgebung) kann mittels des mikrokanonischen Ensembles beschrieben werden, das es ein isoliertes System ist.



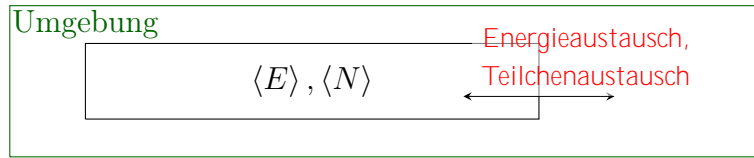
Will man nun die WS eines Zustands im kleineren Teilsystems wissen, muss man sich folgendes überlegen:

Geht im Teilsystem ein Zustand in einen anderen Zustand über, ändert sich die Energie. Es kommt zum Austausch mit der Umgebung.

- Wird die Energie im Teilsystem größer, so muss sie in der Umgebung kleiner werden. Also hat die Umgebung eine hohe Zustandsdichte.
- Wird die Energie im Teilsystem kleiner, so wird die Energie in der Umgebung größer. Die Umgebung hat dann eine geringe Zustandsdichte.

Indem man die Anzahl an möglichen Zuständen in der Umgebung betrachtet, damit der eben beschriebene „Energiefluss“ passieren kann, können die selben Beziehungen für das kanonische Ensemble hergeleitet werden. Damit wird das Prinzip der maximalen Entropie bestätigt.

2.9 Großkanonisches Ensemble



Beispiele:

- durchlässige Membran
- Elektronentransport
- Photonen im Hohlraum
- Adsorption

Ziel: Dichteoperator $\hat{\rho}$ bzw. WS p_n für Eigenzustand des Hamiltonoperators mit Energie E_n und Teilchenzahl N_n .

Spezialfall:

$$A_1 = \hat{H} \quad \lambda_1 \rightarrow \beta \quad (2.172)$$

$$A_2 = \hat{N} \quad \lambda_2 \rightarrow \alpha = -\beta\mu \quad (2.173)$$

mit \hat{N} - Teilchenzahloperator und μ chemisches Potential (Eigenschaft der Umgebung)

$$\rho_G = \frac{1}{Z} e^{-\beta H - \alpha N} \quad (2.174)$$

$$Z_G(\beta, \alpha) = \text{tr}(e^{-\beta H - \alpha N}) = \text{tr}(e^{-\beta(H - \mu N)}) \quad (2.175)$$

In der Basis der Eigenzustände $\{|\phi_n\rangle\}$:

$$p_n = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta E_n - \alpha N_n} \quad Z_G(\beta, \alpha) = \sum_n e^{-\beta E_n - \alpha N_n} \quad (2.176)$$

Erwartungswerte:

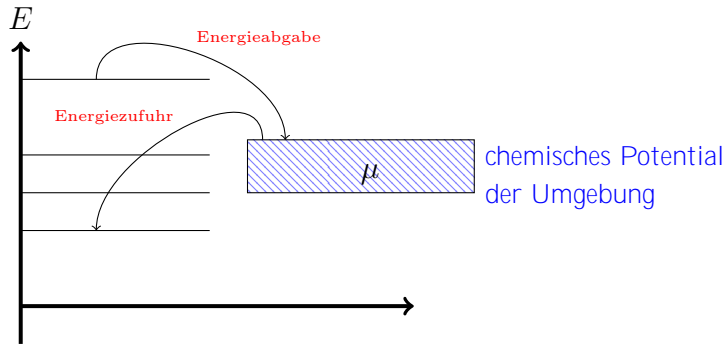
$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln(Z_G(\beta, \alpha)) \quad , \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_G(\beta, \alpha)) \quad (2.177)$$

Entropie:

$$S(\langle E \rangle, \langle N \rangle) = k \ln(Z_G(\beta, \alpha)) + k\beta \langle E \rangle + k\alpha \langle N \rangle \quad (2.178)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} = k\alpha = -k\beta\mu = -\frac{\mu}{T} \quad (2.179)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = k\beta = \frac{1}{T} \quad (2.180)$$



2.10 Fundamentale Fragen

VL. 10

2.10.1 Gibbsches Paradoxon

E_1, V_1, E_1	E_2, V_2, E_2
-----------------	-----------------

Zwei ideale Gase, gleiche Dichte $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$, im Mittel gleiche Energie pro Teilchen $\frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2}$, gleiche Massen $m_1 = m_2$

Frage: Entropieänderung bei Herausnehmen der Wand?

ideales Gas (mikrokanonisch, klassisch, Kap. 2.7) ununterscheidbare Teilchen, d.h. ohne Faktor $\frac{1}{N!}$.

$$M(E) = \frac{\int_{H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E} d\vec{p}d\vec{q}}{h^{3N}} \stackrel{2.7.2 = \text{Übung 7.2}}{=} \left(\frac{V}{\lambda^3} e^{3/2} \right)^N \quad (2.181)$$

mit

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\frac{4}{3}\pi m \frac{E}{N}}} \quad (2.182)$$

Bemerkung für kanonisches Ensemble mit $E = 3N\frac{1}{2}kT$ folgt:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad \text{thermische De-Broglie Wellenlänge} \quad (2.183)$$

Nenner \propto Impuls bei kT .

Entropie:

$$S(N, V, E) = k \ln (M_{\Delta}(E)) \approx k \ln (M(E)) = kN \left(\ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) + \frac{3}{2} \right) \quad (2.184)$$

Erwartungen:

$S_{\text{ohne Wand}}^{\text{verschiedene Teilchen}} > S_{\text{Wand}}$ (, da ohne Wand größerer Mangel an Information)

$S_{\text{ohne Wand}}^{\text{identische Teilchen}} = S_{\text{Wand}}$ (, da eigentlich keine Information gewonnen oder verloren wird)

mit Wand:

$$S_{Wand} = S(N_1, V_1, E_1) + S(N_2, V_2, E_2) \quad (2.185)$$

$$\stackrel{(2.184)}{=} kN_1 \ln \left(\frac{V_1}{\lambda^3} \right) + kN_2 \ln \left(\frac{V_2}{\lambda^3} \right) + k(N_1 + N_2)^{\frac{3}{2}} \quad (2.186)$$

ohne Wand, verschiedene Teilchen:

$$S_{\text{ohne Wand}}^{\text{verschiedene Teilchen}} = S(N_1, V_1 + V_2, E_1) + S(N_2, V_1 + V_2, E_2) \quad (2.187)$$

$$\stackrel{(2.184)}{=} kN_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{\lambda^3} \right) + kN_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{\lambda^3} \right) + k(N_1 + N_2)^{\frac{3}{2}} \quad (2.188)$$

$$> S_{Wand} \quad \Rightarrow \text{1. Erwartung bestätigt} \quad (2.189)$$

ohne Wand, identische Teilchen:

$$S_{\text{ohne Wand}}^{\text{identische Teilchen}} = S(N_1 + N_2, V_1 + V_2, E_1 + E_2) \quad (2.190)$$

$$\stackrel{(2.184)}{=} k(N_1 + N_2) \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{\lambda^3} \right) + k(N_1 + N_2)^{\frac{3}{2}} \quad (2.191)$$

$$= S_{\text{ohne Wand}}^{\text{verschiedene Teilchen}} \quad (2.192)$$

$$> S_{Wand} \quad \Rightarrow \text{⚡ Widerspruch zur 2. Erwartung} \quad (2.193)$$

Lösung: Klassisch müssen wir in QM, identische Teilchen als ununterscheidbar angesehen werden.⁸

⇒ Permutation identischer Teilchen liefert keinen neuen Zustand

⇒ Faktor $\frac{1}{N!}$ bei Zahl der Zustände

⇒ **korrekte Formel für ideales Gas**

$$M(E) = \frac{1}{N!} \frac{\int_{H(\vec{q}, \vec{p}) < E} d\vec{p} d\vec{q}}{h^{3N}} \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} \left(\frac{V}{N\lambda^3} e^{\frac{5}{2}} \right)^N \quad (2.194)$$

$$S = kN \left(\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right) \quad (2.195)$$

Löst Gibbsches Paradoxon (siehe Ü 7.2)

⁸Vorher: Naiv wurde angenommen, dass klassisch Teilchen unterschiedbar sein müssen. D.h., dass man im Phasenraum die Trajektorien aller Teilchen uneingeschränkt nachverfolgen kann.

Jetzt: Tatsächlich sind auch klassisch identische Teilchen nicht unterscheidbar.

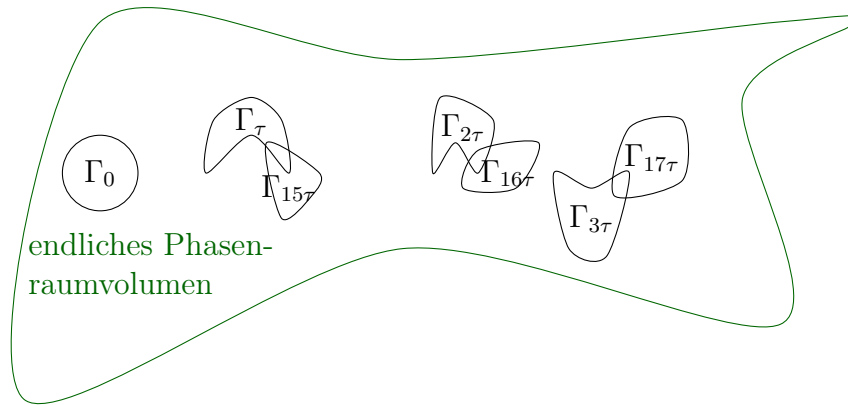
In der QM werden Teilchen als Wellenpaket angenommen. Wenn diese sich vermischen bzw. ineinander laufen, sind diese danach ebenfalls nicht zu unterscheiden.

2.10.2 Poincaré-Rückkehr Theorem

Poincaré-Rückkehr Theorem

Vorraussetzungen:
 Hamiltonsystem mit endlichen Phasenraumvolumen bei $H(\vec{q}, \vec{p}) = E$.

Phasenraumpunkte, die ein Phasenraumgebiet Γ_0 verlassen, kommen irgendwann (fast alle) wieder zurück nach Γ_0 .
 Ausnahmen, die nicht zurück kommen, haben Volumen Null.



Beweis. Lemma: *mindestens ein Teilvolumen kehrt zurück.*

Annahme: Zur Zeit τ gelte für zeitentwickeltes Gebiet Γ_τ : $\Gamma_\tau \cap \Gamma_0 = \emptyset$.

Nach **Liouville Theorem** sind die Volumina $\Gamma_0, \Gamma_\tau, \Gamma_{2\tau}, \dots$ gleich groß. Das erreichbare Phasenraumvolumen ist allerdings endlich.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \exists m, n : & \quad \Gamma_{m\tau} \cap \Gamma_{n\tau} & \quad \text{hat Volumen} > 0 \\ \Rightarrow & \quad \Gamma_{(m-1)\tau} \cap \Gamma_{(n-1)\tau} & \quad \text{hat Volumen} > 0 \\ \Rightarrow \dots & & & \\ \Rightarrow & \quad \Gamma_{(m-n)\tau} \cap \Gamma_0 & \quad \text{hat Volumen} > 0 \end{aligned}$$

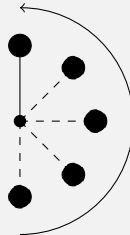
\Rightarrow Ein Teil von Γ_0 mit Volumen >0 ist nach Zeit $(m - n)\tau$ zurückgekommen □

Beweis. Poincaré-Rückkehr Theorem durch Widerspruch Angenommen, es gäbe ein Volumen >0 , das nicht zu Γ_0 zurückkommt $\xrightarrow{\text{Lemma}}$ Teilvolumen davon kommt zu Γ_0 zurück. \blackleftarrow □

Bemerkung:

- Macht keine Aussage für einzelne Phasenraumpunkte (einzelner Phasenraumpunkt kommt ggf. nie zurück) ⁹
- Verteilung der Rückkehrzeit ?
- hat für hohe Dimensionen (z.B. 10^{23}) keine praktische Relevanz

Pendel



Ein Pendel kann so ausgelenkt werden, dass es im instabilen Gleichgewicht genau oben stehen bleibt. Dieser Phasenraumpunkt wird also nie zurückkehren. Es gibt unendlich viele Phasenraumpunkte dieses Pendels (von einem bestimmten Ort mit der passenden Geschwindigkeit) so auszulenken, sodass es oben stehen bleibt. Diese Punkte bilden im gesamten Phasenraum allerdings eine Nullmenge.

2.10.3 Ergodenhypothese

VL 11

Problem klassische Erwartungswerte ergeben sich aus Ensemblemittel (Phasenraummittel)

Idee /Hoffnung: Trajektorie durchläuft zeitlich den gesamten Phasenraum gleichmäßig, d.h.

$$\text{Phasenraummittel} = \text{Zeitmittel} \tag{2.196}$$

$$\frac{\int \varrho(\vec{q}, \vec{p}) f(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q}d\vec{p}}{\int \varrho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q}d\vec{p}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) dt \tag{2.197}$$

Ergodizität

\exists WS-Dichte $\varrho(\vec{q}, \vec{p})$, so dass Phasenraummittel = Zeitmittel für beliebig Observale und für fast alle Trajektorien

$$\langle f(\vec{q}, \vec{p}) \rangle_\Gamma = \langle f(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) \rangle_t \tag{2.198}$$

Ergodenhypothese

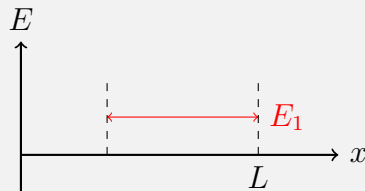
Annahme der Ergodizität in makroskopischen Systemen

⁹Beachte: In einem N -dimensionalen Phasenraum bildet eine $N - 1$ -dimensionale Hyperfläche nach dem hier verwendeten Lebesquemaß eine Nullmenge.

Sind hamiltonische Systeme wirklich ergodisch?

ergodische Systeme

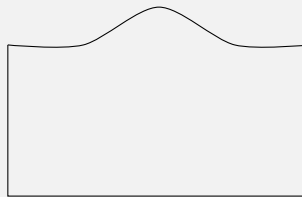
- System mit 1 Freiheitsgrad:



offensichtlich ist Zeitmittel=Phasenraummittel, da \vec{p} nur von rechts nach links oder umgekehrt zeigen kann und $|\vec{v}| = const.$.

Damit wird der gesamte Phasenraum durch abgedeckt.

- System mit 2 Freiheitsgraden



Es gibt Bereiche (im Phasenraum) mit regulärer Dynamik und Bereiche chaotischer Dynamik \rightarrow nicht ergodisch

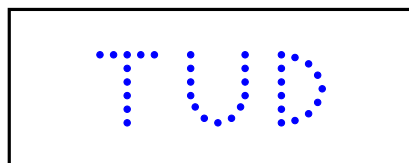
- man kann immer eine Observable f finden, so dass System „ergodisch“ ist, aber für tatsächliche Ergodizität muss diese Eigenschaft für **alle** Observablen gelten
- i.A. wird angenommen, dass Systeme mit sehr vielen (10^{23}) Freiheitsgraden ergodisch sind, allerdings sind auch Ausnahmen bekannt und das ist nicht bestätigt
- Ergodizität kann auch für QM formuliert werden

2.10.4 Irreversibilität

In der Natur ist eine bestimmte Zeitrichtung natürlicherweise ausgezeichnet: Wir altern usw... Allerdings zeichnet sich ein Hamilton'sches System durch die Invarianz unter Zeitumkehr aus.

- Beispiel TUD Logo:

– am Anfang TUD Logo im Billard aus Kugeln



- Start der Kugeln mit zufälligen Anfangsbedingungen
- nach gewisser Zeit Zeitumkehr
- ⇒ je nach Zeitpunkt TUD Logo gut bis gar nicht zu erkennen
- chaotisches System, Abweichungen durch Potenzierung der Ungenauigkeiten durch endliche Genauigkeit bei der Rechnung

2.10.5 Maxwell Dämon

- System mit getrennten Kammern, Trennung: Tür die nur von einer Seite durchlässig ist (Dämon öffnet und schließt die Tür je nachdem von wo das Teilchen kommt)
- nach gewisser Zeit ist Druck auf der einen Seite höher
- ⇒ Druckausgleich zur Energiegewinnung
- ⇒ Perpetuum mobile

Variante 1	Variante 2
Gas homogen verteilt	Gas homogen verteilt
A → B ⇒ Tür offen	A → B, wenn $v > v_0$
B → A ⇒ Tür zu	B → A, wenn $v \leq v_0$
$\xRightarrow{\text{Zeit}}$ mehr Teilchen in B	$\xRightarrow{\text{Zeit}}$ langsame Teilchen in A, T klein
⇒ Energiegewinnung durch Druckausgleich	⇒ schnelle Teilchen in B, T groß

⇒ Heizung / Energiegewinnung

→ Problem: Tür auf molekularer Ebene bauen

2.10.6 Feynman-Ratsche

Nutzung einer Ratsche (nur Bewegung in eine Richtung möglich). Damit stellt sich die Frage: Kann man aus der thermischen Bewegung eine gerichtete Bewegung erzeugen?

Problem: auch das Ratschen-Blatt fluktuiert thermisch, sodass Ratsche auch zurück kann

Im Allgemeinen: Das sind Gedankenexperimente, die (noch) nicht realisiert werden konnten und die auch sehr schwer zu realisieren scheinen, allerdings ist nicht bewiesen wurden, dass sie nicht funktionieren.

3 Thermodynamik

Wie passt die statistische Physik zur Thermodynamik?

- makroskopisch scheint alles deterministisch und ohne statistischen Ursprung
- Übertragung der thermodynamischen Konzepte auf mikroskopische Größen
 - kein Problem: Impuls, Schwerpunkt, Teilchenzahl, innere Energie $U = \langle H \rangle$
 - schwieriger: Temperatur, Druck, Wärme, thermodynamische Entropie
- Hauptsätze der Thermodynamik statistisch begründen

3.1 0. Hauptsatz

0. Hauptsatz

Zwei Systeme, die jeweils im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System sind, befinden sich auch untereinander im Gleichgewicht.

Beschreibung in der statistischen Physik (kanonisches Ensemble):

- zwei Systeme im Gleichgewicht zur Umgebung (3. System)

System a:

$$\varrho_a = \frac{1}{Z_a(\beta_a)} e^{-\beta_a H_a} \quad (3.1)$$

$$\underbrace{U_a}_{\langle E \rangle} = -\frac{\partial}{\partial \beta_a} \ln(Z_a(\beta_a)) \Rightarrow \beta_a(U_a) \quad (3.2)$$

System b:

$$\varrho_b = \frac{1}{Z_b(\beta_b)} e^{-\beta_b H_b} \quad (3.3)$$

$$U_b = -\frac{\partial}{\partial \beta_b} \ln(Z_b(\beta_b)) \Rightarrow \beta_b(U_b) \quad (3.4)$$

$$\rightarrow \beta_a \stackrel{?}{=} \beta_b$$

- Gesamtsystem $a + b$ in thermischen Kontakt:

$$H = H_a \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_b + V_{ab} \quad (3.5)$$

V_{ab} ist WW-Term, erlaubt Energieaustausch, $V_{ab} \ll H_a, H_b$ (beliebig klein)

Gesamtsystem an Umgebung gekoppelt: Gleichgewicht kanonisch

$$\varrho_{a+b} = \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \frac{e^{-\beta(H_a \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes H_b + V_{ab})}}{Z(\beta)} \quad (3.6)$$

$$\approx \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \frac{e^{-\beta(H_a \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes H_b)}}{Z_a(\beta_a) \cdot Z_b(\beta_b)} \quad (3.7)$$

$$\text{NR: } Z(\beta) = \text{tr}(e^{-\beta(\dots)}) = \sum_{m,n} \langle n, m | e^{-\beta(H_a \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes H_b)} | n, m \rangle \quad (3.8)$$

$$= \sum_{n,m} e^{-\beta H_n^a} e^{-\beta H_m^b} = Z_a(\beta) \cdot Z_b(\beta) \quad (3.9)$$

$$= \varrho_a(\beta) \otimes \varrho_b(\beta) \quad (3.10)$$

$$\implies \beta = \beta_a = \beta_b \quad (3.11)$$

3.2 1. Hauptsatz

1. Hauptsatz

Energieerhaltung

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (3.12)$$

differentiell

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.13)$$

dU : exaktes Differential (totales Differential), vom Weg unabhängig

Kreisprozess: $\oint dU = 0$

U Zustandsgröße, $U = \text{tr}(\varrho H)$

$\delta Q, \delta W$: inexakte Differentiale, vom Weg abhängig

Kreisprozess: $\oint \delta Q = - \oint \delta W \stackrel{i.A.}{\neq} 0$

Q, W keine Zustandsgrößen

Beispiel

zwei verschiedene Prozesse mit gleicher Zustandsänderung ΔU

1. Gas wird Wärme $\delta Q = \Delta U$ zugeführt
2. oszillierender Kolben (schnell): $\delta W = \Delta U$

\implies Erhöhung der inneren Energie, aber δQ und δW unbekannt, da keine Zustandsgrößen

Wichtige Zustandsänderungen

- *quasistatisch*: so langsam, dass immer im Gleichgewicht
- *adiabatisch*: bei thermischer Isolation

3.2.1 Was ist Wärme?

- System sei durch festes H beschrieben, d.h. es wird keine Arbeit zugeführt ($\delta W = 0$)
- Kopplung an Umgebung (Wärmeübertragung) ändert ρ

$$U = \text{tr}(\rho H) \stackrel{G.G.}{=} \sum_n p_n E_n \quad (3.14)$$

$$dU = \underbrace{\text{tr}(d\rho H)}_{\delta Q} + \underbrace{\text{tr}(\rho dH)}_{\delta W \text{ (hier = 0)}} \quad (3.15)$$

$$\rightarrow \delta Q = \text{tr}(d\rho H) = \sum_n dp_n E_n \quad (3.16)$$

Wärmezufuhr entspricht Umverteilung der Wahrscheinlichkeiten p_n für Mikrozustände (während Wärmeübertragung \rightarrow kein Gleichgewicht)

\rightarrow meist nicht reversibel

3.2.2 Was ist Arbeit?

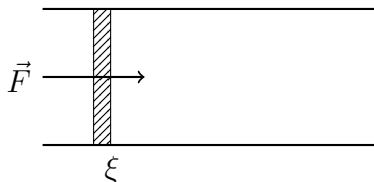
- System tauscht keine Wärme aus ($\delta Q = 0$)
- makroskopische Variablen ξ_i werden extrem geändert

$$H = H(\{\xi_i\}) \rightarrow dH = \sum_i \underbrace{\frac{\partial H}{\partial \xi_i}}_{\chi_i} d\xi_i \quad (3.17)$$

$$dU = \underbrace{\text{tr}(d\rho H)}_{\delta Q \text{ (hier = 0)}} + \underbrace{\text{tr}(\rho dH)}_{\delta W} \quad (3.18)$$

$$\delta W = \text{tr}(\rho dH) = \sum_n p_n dE_n \quad (3.19)$$

$$\text{tr}(\rho \sum_i \chi_i d\xi_i) = \sum_i \text{tr}(\rho \chi_i) d\xi_i = \sum_i \langle \chi_i \rangle d\xi_i \quad (3.20)$$



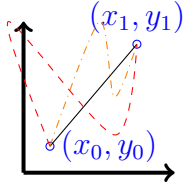
$$\delta W = F ds = -p dV = \mu dN \quad (3.21)$$

\rightarrow meist reversibel

\rightarrow Wärmezufuhr nicht reversibel

3.2.3 Exakte und inexacte Differentiale

Exaktes (vollständiges, totales) Differential: Sei $F(x, y)$ Funktionen von 2 Veränderlichen



$$dF = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} dy \quad (3.22)$$

$$\int_{x_0, y_0}^{x_1, y_1} dF = F(x_1, y_1) - F(x_0, y_0) = \text{wegunabhängig} \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial y \partial x} \stackrel{\text{Satz v. Schwarz}}{=} \frac{\partial^2 F(x, y)}{\partial x \partial y} \quad (3.24)$$

Inexaktes (unvollständiges) Differential:

$$\delta G = a(x, y) dx + b(x, y) dy \quad (3.25)$$

$$\int_{x_0, y_0}^{x_1, y_1} \delta G = \text{wegabhängig} \quad (3.26)$$

$$\text{da } \nexists G(x, y) \text{ mit } \frac{\partial G(x, y)}{\partial x} = a(x, y) \quad \frac{\partial G(x, y)}{\partial y} = b(x, y) \quad (3.27)$$

$$\left(\text{außer falls } \frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{\partial^2 G(x, y)}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 G(x, y)}{\partial x \partial y} \Leftrightarrow \exists G \right) \quad (3.28)$$

Integrierender Faktor $I(x, y)$:

$$I(x, y) \delta G = I(x, y) a(x, y) dx + I(x, y) b(x, y) dy \quad (3.29)$$

$$\text{mit } \frac{\partial}{\partial y} (I(x, y) a(x, y)) \stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial x} (I(x, y) b(x, y)) \quad (3.30)$$

$$\Rightarrow \text{exaktes Differential } dF = I(x, y) \delta G \quad (3.31)$$

Beispiel aus der Thermodynamik

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T}}_{\text{integrierender Faktor}} \delta Q \quad (3.32)$$

3.3 2. Hauptsatz

Motivation: Energieerhaltung (1. HS) erlaubt viele Prozesse, die aber nicht vorkommen, z.B. Wärme \rightarrow Energie

VL 13

2. Hauptsatz

Äquivalente Formulierungen:

- Kelvin 1854:

Ein Prozess, dessen einziges Endergebnis ist, einer Quelle Wärme zu entziehen und in Arbeit zu verwandeln ist unmöglich.

- Clausius 1854:

Ein Prozess, dessen einziges Endergebnis ein Wärmetransfer von kalt nach warm ist, ist unmöglich.

- Carnot 1824:

Wirkungsgrad η einer Wärmekraftmaschine mit zwei Wärmebädern $T_1 > T_2$:

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.33)$$

\implies absolute Temperatur

- Clausius 1865:

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird ein System durch Temperatur T und Entropie S beschrieben. In einem quasistatischen Prozess gilt:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.34)$$

2. HS: Jeder andere nicht quasistatische Weg von Gleichgewicht 1 zu Gleichgewicht 2 ist irreversibel:

$$S_2 - S_1 \geq \sum_j \int \frac{\overbrace{\delta Q}^{\text{Wärmemenge von Bad } j}}{\underbrace{T}_{\text{Temperatur von Bad } j}} \quad (3.35)$$

Wärmeisoliertes System: $\delta Q = 0$

$$\implies S_2 \geq S_1 \quad (\text{Entropie kann nicht abnehmen}) \quad (3.36)$$

Bemerkung zu Temperatur und thermodynamischer Entropie S_{th}

- beide nur bis auf Faktor definiert
- S_{th} nur bis auf additive Konstante definiert (wird im 3. HS festgelegt)

Zusammenhang Temperatur T aus Thermodynamik und β aus statistischer Physik:
 quasistatische Prozesse $\implies \rho$ im Gleichgewicht

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad S = -k \operatorname{tr}(\rho \ln(\rho)) \quad (3.37)$$

$$\text{geht, da in GG} \Rightarrow \text{in EZ ausdrücken} \quad (3.38)$$

$$\implies dS = -k \operatorname{tr}(d\rho \underbrace{\ln(\rho)}_{-\ln(Z) - \beta H}) - \underbrace{k \operatorname{tr}(d\rho)}_{=0} \quad (3.39)$$

$$\operatorname{tr}(\rho) = 1 \implies \operatorname{tr}(d\rho) = 0 \quad (3.40)$$

$$dS = k \ln(Z) \underbrace{\operatorname{tr}(d\rho)}_{=0} + k\beta \underbrace{\operatorname{tr}(d\rho H)}_{\delta Q = T dS_{th}} \quad (3.41)$$

$$dS = kT\beta dS_{th} \quad (3.42)$$

$$\implies \beta = \frac{1}{kT} \cdot \underbrace{\text{const.}}_{\text{wähle 1}} \quad \text{und } S = S_{th} + \text{const.} \quad (3.43)$$

\implies Äquivalenz von β , S und T , S_{th} bis auf Faktor und additive Konstante bei der Entropie

Bemerkung:

- 2. HS für isoliertes System ($\delta Q = 0$): $dS \geq 0$
 $\hat{=}$ Prinzip der maximalen Entropie der statistischen Physik
- Entropie im kanonischen Ensemble (2.8)

$$S(\langle E \rangle) = k \ln(Z) + \underbrace{k\beta}_{\frac{1}{T}} \underbrace{\langle E \rangle}_E \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (3.45)$$

$$\text{Definition der Temperatur in der statistischen Physik} \quad (3.46)$$

- Entropie im Großkanonischen Ensemble (2.9)

$$S(\langle E \rangle, \langle N \rangle) = k \ln(Z_G) + \underbrace{k\beta}_{\frac{1}{T}} \langle E \rangle + \underbrace{k\alpha}_{-\frac{1}{T}\mu} \langle N \rangle \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial S(E, N)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (3.48)$$

$$\frac{\partial S(E, N)}{\partial N} = -\frac{1}{T}\mu \quad (3.49)$$

3.4 3. Hauptsatz

3. Hauptsatz

Nernst 1906:

Bei $T = 0$ ist Entropie unabhängig von Parametern ξ_i von $H(\{\xi_i\})$

äquivalente Aussage:

Der absolute Temperatur-Nullpunkt ist mit endlicher Zahl von Schritten nicht erreichbar.

Planck:

Wähle additive Konstante der Entropie so, dass $S_{th}(T = 0) = 0$

$$\Rightarrow S_{th} = S \quad (3.50)$$

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{e^{-\beta(E_m - E_0)}}{\sum_n e^{-\beta(E_n - E_0)}} \quad E_0 - \text{Grundzustandsenergie} \quad (3.51)$$

$$p_m \xrightarrow{T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty} \begin{cases} 0 & , m > 0 \\ 1 & , m = 0 \end{cases} \Rightarrow S = -k \sum_m p_m \ln(p_m) = 0 \quad (3.52)$$

$$\text{unabhängig von } E_m, \text{ d.h. von Systemparametern } \xi_i \quad \checkmark \quad (3.53)$$

$$\text{(funktioniert auch bei Entartung)} \quad (3.54)$$

Beispiel ideales Gas klassisch

$$S = kN \left(\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right) \quad \text{mit } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3.55)$$

$$\Rightarrow S \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty \quad (3.56)$$

$$\Rightarrow \varrho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})}}{Z} \quad (3.57)$$

$$\rightarrow \text{Wahrscheinlichkeitsdichte zieht sich auf Punkt im Phasenraum zusammen} \quad (3.58)$$

$$\rightarrow \text{passt nicht mehr mit Planck-Zelle zusammen} \quad (3.59)$$

$$\rightarrow \text{Widerspruch zum 3. HS} \quad (3.60)$$

$$\Rightarrow \text{q.m. Rechnung für } T \rightarrow 0 \text{ notwendig!} \quad (3.61)$$

3.5 Thermodynamischer Limes

Thermodynamischer Limes

- System groß gegenüber mikroskopischen Abständen
- viele Teilchen $N \rightarrow \infty$, aber $\frac{N}{V} = \text{const.}$
- Oberflächeneffekte vernachlässigbar
- Form unwichtig, Volumen ausreichende Beschreibung

Extensive Variablen :

proportional zum Volumen

Bsp.: Teilchenzahl, Volumen, Entropie, Innere Energie, Masse, Impuls

intensive Variablen :

unveränderlich bei Volumenänderung

Bsp.: Druck, Temperatur, Energie pro Teilchen $\frac{U}{N}$

Beispiel Extensivität der Entropie

Entropie ist (lineare) homogen Funktion ersten Grades:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (3.62)$$

$$\boxed{\begin{array}{c|c} \frac{V}{2}, \frac{U}{2}, \frac{N}{2} & \frac{V}{2}, \frac{U}{2}, \frac{N}{2} \\ \hline V, U, N & \end{array}}$$

$$M_{\Delta}^1\left(\frac{U}{2}\right) = M_{\Delta}^2\left(\frac{U}{2}\right) \quad \text{und} \quad M_{\Delta}(U) \approx M_{\Delta}^1\left(\frac{U}{2}\right) \cdot M_{\Delta}^2\left(\frac{U}{2}\right) \quad (3.63)$$

$$S(V, U, N) = k \ln(M_{\Delta}(U)) = k \ln\left(M_{\Delta}^1\left(\frac{U}{2}\right)\right) + k \ln\left(M_{\Delta}^2\left(\frac{U}{2}\right)\right) = 2S\left(\frac{V}{2}, \frac{U}{2}, \frac{N}{2}\right) \quad (3.64)$$

Gleichgewicht der Ensemble

Im thermodynamischen Limes sind die makroskopischen Eigenschaften von mikrokanonischem, kanonischem und großkanonischem Ensemble äquivalent.

3.6 Grundlegende Beziehungen der Thermodynamik

Zustandsgleichungen: Zusammenhang zwischen thermischen Zustandsgrößen
 Beispiel: Zustandsgröße U (S, V, N) ist ein thermisches Potential
 natürliche Zustandsvariablen

3.6.1 Fundamentalform

1 HS:

$$dU = \underbrace{\delta Q}_{TdS} + \underbrace{\delta W}_{-pdV + \mu dN} \quad (3.65)$$

Gibbs'sche Fundamentalform

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (3.66)$$

mit den extensiven Größen U, S, V, N und den intensiven Größen T, p, μ
 Die Zustandsgröße $U = U(S, V, N)$ ist ein thermodynamisches Potential und Funktion der Zustandsvariablen S, V, N (natürliche Variablen)

3.6.2 Physikalische Notation

Partielle Ableitungen:

$$\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} \quad (3.67)$$

Funktionen:

$$U(S, V, N), \tilde{U}(T, V, N), \tilde{\tilde{U}}(S, p, N), \tilde{\tilde{\tilde{U}}}, \tilde{\tilde{\tilde{\tilde{U}}}}, \dots \quad (3.68)$$

haben völlig verschiedene Abhängigkeiten von Argumenten: trotzdem ein Symbol U !

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N}, \frac{\partial \tilde{U}(T, V, N)}{\partial V} \text{ und } \underline{\text{nicht}} \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V}!$$

3.6.3 Thermodynamische Kräfte

$U(S, V, N)$ hat vollständiges Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN \quad (3.69)$$

Vergleich mit Fundamentalform

Thermodynamische Kräfte

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (3.70)$$

Analogie zur Mechanik Potential $V(X)$, Kraft $F = -\frac{\partial V}{\partial x}$ wirkt auf X . hier th. Potential $U(S, V, N)$, th. Kraft $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$ wirkt auf S , $p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$ wirkt auf V

3.6.4 Maxwell Relationen

$$T(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad \text{und} \quad p(S, V, N) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (3.71)$$

Thermodynamische Kräfte:

- enthalten einzeln nicht die volle Information von U (da Ableitung)
- sind nicht unabhängig, da 2. Ableitung vertauschen

$$\frac{\partial^2 U(S, V, N)}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U(S, V, N)}{\partial S \partial V} \Rightarrow \text{Maxwell Relationen} \quad (3.72)$$

Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (3.73)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (3.74)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (3.75)$$

$$\dots \quad (3.76)$$

3.6.5 Kalorische und thermische Zustandsgleichung

Die Funktionen $U(S, V, N)$, $T(S, V, N)$, $p(S, V, N)$ sind schwer experimentell zu bestimmen, da S nicht experimentell einstellbar.

Auflösen der Funktion $T(S, V)$ nach $S(T, V)$:

kalorische (1) und thermische (2) Zustandsgleichung

$$U(S, V) = U(S(T, V), V) \rightarrow U(T, V) \quad (3.77)$$

$$p(S, V) = p(S(T, V), V) \rightarrow p(T, V) \quad (3.78)$$

Ideale einatomiges Gas

$$U(T, V, N) = \frac{3}{2}NkT \quad (\text{unabh. von } V) \quad (3.79)$$

$$p(T, V, N) = \frac{NkT}{V} \quad (3.80)$$

Bemerkung:

- experimentell messbar
- enthalten einzeln nicht volle Information
- nicht unabhängig

3.6.6 Entropie

$$S(U, V, N) \hat{=} \text{in der Stat. Physik mikrokan. Ensemble} \quad (3.81)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (3.82)$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) dN \quad (3.83)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (3.84)$$

Ideales Gas

aus stat Physik

$$S = kN \left(\ln \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right) \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{4\pi m U / (3N)}} \quad (3.85)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = kN \frac{1}{V} \Rightarrow p = \frac{kNT}{V} \quad \checkmark \quad (3.86)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = kN \frac{3}{2} \frac{1}{U} \Rightarrow U = \frac{3}{2}kNT \quad \checkmark \quad (3.87)$$

3.6.7 Euler-Gleichung, Gibbs-Duhem Relation

Nutze Extensivität der inneren Energie (gilt nur für kurzreichweitige WW)

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) \quad (3.88)$$

$$\frac{d}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} : \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \Big|_{\lambda S, \lambda V, \lambda N, \lambda=1} S \quad (3.89)$$

$$= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}}_T S + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}}_{-p} V + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V}}_{\mu} N = U(S, V, N) \quad (3.90)$$

Euler-Gleichung

$$U = TS - pV + \mu N \quad (3.91)$$

Differentielle Form

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu \quad (3.92)$$

Subtraktion der Fundamentalform:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (3.93)$$

Gibbs-Duhem-Relation

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu \quad (3.94)$$

mit extensiven Größen S, V, N und intensiven Größen $T, p, \mu \leftarrow$ können nicht unabhängig voneinander variiert werden.

3.7 Zustandsänderung und Materialgrößen

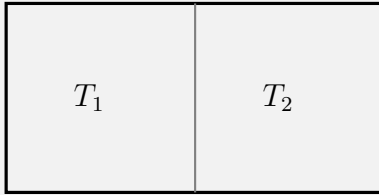
Zustandsänderung ($N=\text{const}$)

- isotherm: $T = \text{const}$
- isochor: $V = \text{const}$
- isobar: $p = \text{const}$
- adiabatisch: $S = \text{const}, \delta Q = 0$
- quasistatisch : so langsam, das System immer im (partiellen) Gleichgewicht

- reversibel: $\Delta S_{Gesamt} = 0$ (umkehrbar, hypothetischer Grenzfall, mind. quasistatisch)

quasistatisch (aber nicht reversibel)

leicht wärmeleitend



quasistatisch \rightarrow trotzdem nicht reversibel

\rightarrow mittlere Temperatur stellt sich ein

\rightarrow zwei Teilräume mit mittlerer Temperatur

Materialgrößen

- Wärmekapazität bei konst Volumen

$$c_v = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V \stackrel{\delta Q = TdS}{=} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \stackrel{\delta Q = dU + pdV}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.95)$$

- Wärmekap. bei konst Druck

$$c_p = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.96)$$

- isobarer (sogn. thermischer) Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.97)$$

- isochorer Spannungskoeffizient

$$\sigma = \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (3.98)$$

- isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (3.99)$$

- adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (3.100)$$

3.8 Thermodynamische Potentiale

3.8.1 Eigenschaften

- Zustandsgrößen mit Einheit Energie, insb. $U(S, V, N)$
- minimal im Gleichgewicht
- Abhängigkeit von natürlichen Zustandsvariablen
- partielle Ableitungen nach Zustandsvariablen sind einfache Ausdrücke
 - thermodynamische Kräfte
- volle thermodynamische Information
- alle 5 Potentiale sind gleichwertig, je nach physikalischer/chemischer Situation einfacher

Bemerkung Entropie $S(U, V, N)$ ist thermodynamisches Potential im weiteren Sinne:

- Einheit einer Entropie (k_B)
- maximal im Gleichgewicht
- partielle Ableitungen etwas komplizierter, z.B. $(\frac{\partial S}{\partial V})_{U, N} = \frac{p}{T}$

3.8.2 Freie Energie

System mit festem V, N in Umgebung mit T

Ziel: Funktion von T, V, N ($\hat{=}$ kanonisches Ensemble mit $\beta = \frac{1}{kT}$)

Legendre-Transformation Funktion $f(x, t)$ → Ersetze x durch y, t unverändert; falls:

$$y = \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} \quad \text{und } f \text{ konvex } \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} > 0 \quad (3.101)$$

y heißt konjugiert zu x bezüglich f

$$\rightarrow \text{Legendre-Transformierte } g(y, t) := f(x, t) - xy \quad (3.102)$$

Eigenschaften:

- hängt nur von y, t ab, nicht von x

$$\frac{d}{dx} g(y, t) = \underbrace{\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}}_{=y} - y = 0 \quad \checkmark \quad (3.103)$$

- kein Informationsverlust

Beweis. Rückkehr zu $f(x, t)$. Was ist x ? $\frac{\partial g(y, t)}{\partial y} = -x$ Nun machen wir die inverse Legendre-Transformation: $f(x, t) = g(y, t) + xy$ \square

Beispiel klassische Mechanik

Lagrange-Funktion $L(q, \dot{q})$ mit $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$
 \Rightarrow Hamilton-Funktion: $-H(q, p) = L(q, \dot{q}) - \dot{q}p$

Anwendung auf thermodynamisches Potential $U(S, V, N)$

$$T = \text{konj. Variable zu } S, \text{ da } T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad (3.104)$$

Legendre-Transformation:

Freie Energie / Helmholtz-Potential

$$F(T, V, N) := U(S, V, N) - T \cdot S \quad (3.105)$$

Bemerkung:

- hängt nicht von S ab ✓
- volle thermodynamische Information enthalten

3.8.3 Übersicht der thermodynamischen Potentiale

natürliche Variablenpaare: $S \leftrightarrow T, V \leftrightarrow p, N \leftrightarrow \mu$

Tabelle 1: Übersicht zu den thermodynamischen Potentialen

1	(S, V, N)	U	innere Energie
2	(T, V, N)	$F := U - TS$	freie Energie
3	(S, p, N)	$H := U + pV$	Enthalpie
4	(T, p, N)	$G := U - TS + pV$	freie Enthalpie
5	(S, V, μ)	Teilchenaustausch + feste Entropie	\rightarrow keine Anwendung
6	(T, V, μ)	$\Phi := U - TS - \mu N$	großkanonisches Potential
7	(S, p, μ)	Teilchenaustausch + feste Entropie	\rightarrow keine Anwendung
8	(T, p, μ)	$\Psi := U - TS + pV - \mu N = 0$	\rightarrow Euler-Gleichung

Bemerkung: Nutze die Euler-Gleichung: $U = TS - pV + \mu N$, um Potentiale zu vereinfachen:

$$G(T, p, N) = \mu N = \mu(T, p, N) \stackrel{\text{Extensivität}}{=} \mu(T, p) N \quad (3.106)$$

$$\Phi(T, V, \mu) = -pV \stackrel{\text{Extensivität}}{=} -p(T, \mu) V \quad (3.107)$$

3.8.4 Beispiele für physikalische/chemische Situationen

U: isoliertes System

F: System im Wärmebad T

H: chemische Reaktion bei konstantem Druck p

G: chemische Reaktion bei konstantem p und T

Φ : Adsorption an Oberflächen / Elektronengas in Metall

3.8.5 Differentielle Form

$$\text{Fundamentalform} \quad dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN \quad (3.108)$$

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT \quad dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN \quad (3.109)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN \quad (3.110)$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dN \quad (3.111)$$

$$d\Phi = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu \quad (3.112)$$

3.8.6 Thermodynamische Kräfte

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu \quad (3.113)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (3.114)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \mu \quad (3.115)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu \quad (3.116)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N \quad (3.117)$$

3.8.7 Maxwell Relationen

$$\frac{\partial^2 U(S, V, N)}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U(S, V, N)}{\partial S \partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (3.118)$$

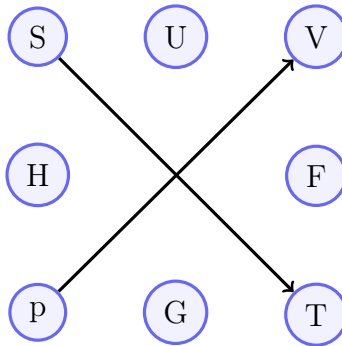
$$\partial_{SN}^2 = \partial_{NS}^2, \quad \partial_{VN}^2 = \partial_{NV}^2, \quad \dots \quad (3.119)$$

$$\frac{\partial^2 F(T, V, N)}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F(T, V, N)}{\partial T \partial V} \Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (3.120)$$

$$\partial_{TN}^2 = \partial_{NT}^2, \quad \partial_{VN}^2 = \partial_{NV}^2, \quad \dots \quad (3.121)$$

3.8.8 Thermodynamisches Viereck ($N = \text{const}$)

Variablenpaare: $S \leftrightarrow T$ und $V \leftrightarrow p$ Potentiale: U, F, G, H



Merkregel

dt.: SUV Hilft Eysikerinnen pei Großen Taten.

engl.: Good physicists Have Studied Under Very Fine Teachers.

Beispiel \implies mit Potential anfangen, zur ableitenden Variable gehen und von dort dem Pfeil folgen, Pfeilrichtung ergibt Vorzeichen

$$\frac{\partial H}{\partial S} = T \quad \frac{\partial G}{\partial p} = V \quad (3.122)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -p \quad (3.123)$$

3.8.9 Verbindung zur statistischen Physik

kanonisches Ensemble (passt zur freien Energie F)

Dichteoperator:

$$\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(V,N)} \quad \text{mit} \quad Z(\beta, V, N) = \text{tr} (e^{-\beta H(V,N)}) \quad (3.124)$$

Entropie:

$$S(\beta, V, N) = -k \text{tr}(\varrho \ln(\varrho)) = k \ln(Z) + \underbrace{k\beta}_{\frac{1}{T}} \underbrace{\langle H \rangle}_U \quad (3.125)$$

$$\Rightarrow F = U - TS = -kT \ln(Z) \quad (3.126)$$

$$\underbrace{F(T, V, N)}_{\text{Thermodyn.}} = \underbrace{-kT \ln \left(Z \left(\frac{1}{kT}, V, N \right) \right)}_{\text{stat. Physik}} \quad (3.127)$$

großkanonisches Ensemble

$$\Phi(T, V, \mu) = -kT \ln \left(Z_G \left(\frac{1}{kT}, V, \mu \right) \right) \quad (3.128)$$

mikrokanonisches Ensemble

$$S(U, V, N) = k \ln \left(Z_{\text{mikro}}(U, V, N) \right) \quad (3.129)$$

3.9 Stabilitätsbedingungen

VL 16

- thermische Stabilität:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} > 0 \quad (3.130)$$

- mechanische Stabilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} > 0 \quad (3.131)$$

- chemische Stabilität:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} > 0 \quad (3.132)$$

3.10 Phasengleichgewichte

Stoff kann in verschiedenen Phasen auftreten (fest, flüssig, gasförmig) mit verschiedenen Eigenschaften (Dichte, Kompressibilität)

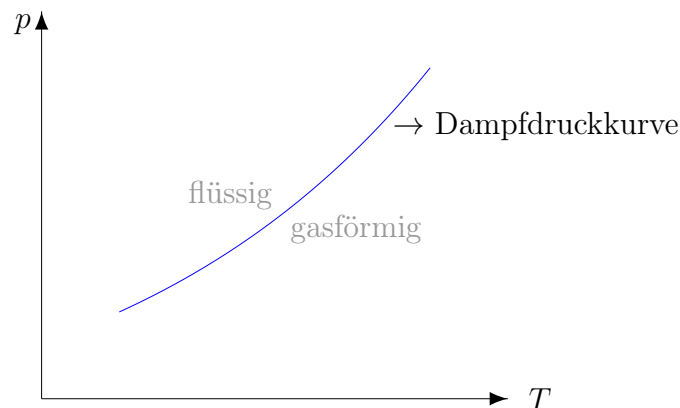
Phasengleichgewicht: zwei oder mehr Phasen in Berührung und im Gleichgewicht

z.B.: Eis + Wasserdampf + Wasser
(inhomogenes System mit drei homogenen Teilsystemen)

2 Phasen

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad \Rightarrow \quad \mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (\text{nur noch 1 Größe variabel}) \quad (3.133)$$

$$\Rightarrow \text{Koexistenzkurve (z.B. flüssig / gasförmig)} \quad (3.134)$$

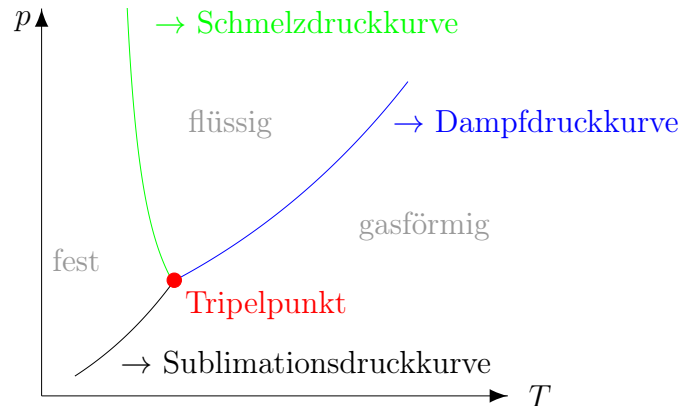


3 Phasen

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T) \quad (3.135)$$

$$\implies \text{Tripelpunkt} \quad (3.136)$$

$$(H_2O : 0.01 \text{ }^\circ\text{C}, 600 \text{ Pa}) \quad (3.137)$$



3.10.1 Clausius-Clapeyron-Gleichung

2 Phasen im Gleichgewicht

$$\implies d\mu_1(p, T) = d\mu_2(p, T) \quad (3.138)$$

Gibbs-Duhem: $SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (3.139)$

$$\implies d\mu = - \underbrace{\frac{S}{N}}_{=:s} + \underbrace{\frac{V}{N}}_{=:v} \quad (3.140)$$

$$\implies -s_1dT + v_1dp = -s_2dT + v_2dp \quad (3.141)$$

$$\implies (s_2 - s_1)dT = (v_2 - v_1)dp \quad (3.142)$$

mit: $q_{1 \rightarrow 2} = T(s_2 - s_1) \quad (3.143)$

$$\implies \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{(s_2 - s_1)}{(v_2 - v_1)} = \frac{q_{1 \rightarrow 2}}{T(v_2 - v_1)}} \quad (\text{Clausius Clapeyron}) \quad (3.144)$$

$q_{1 \rightarrow 2}$: Wärme pro Teilchen, die bei Phasenumwandlung von 1 nach 2 zugeführt werden muss

flüssig \rightarrow gasförmig: Verdampfungswärme

fest \rightarrow flüssig: Schmelzwärme

fest \rightarrow gasförmig: Sublimationswärme

\rightarrow latente („versteckte“) Wärme

Beispiele

- Dampfdruckkurve:

$$v_g > v_f \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{q_{1 \rightarrow 2}}{T \cdot v_g} \quad (3.145)$$

$$\text{ideales Gas: } pV = NkT \Rightarrow v_g = \frac{V}{N} = \frac{kT}{p} \quad (3.146)$$

$$\rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{p}{T^2} \frac{q_{fl \rightarrow g}}{k} \quad (3.147)$$

$$\xrightarrow{TdV} \frac{dp}{p} = \frac{q_{fl \rightarrow g}}{k} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \text{Annahme: } q_{fl \rightarrow g} \text{ nicht von } T \text{ abhängig} \quad (3.148)$$

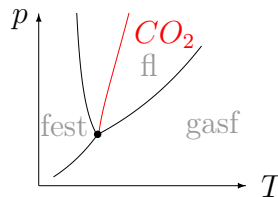
$$\Rightarrow \ln(p) \Big|_{p_0}^p = \frac{q_{fl \rightarrow g}}{k} \left(-\frac{1}{T} \right) \Big|_{T_0}^T \quad (3.149)$$

$$\Rightarrow p(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{q_{fl \rightarrow g}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (3.150)$$

- Sublimationsdruckkurve:

$$v_g \gg v_f \Rightarrow \text{wie Dampfdruckkurve} \quad (3.151)$$

$$\rightarrow q_{fest \rightarrow g} > q_{fl \rightarrow g} \Rightarrow \frac{dp}{dT} \text{ steiler} \quad (3.152)$$



- Schmelzdruckkurve:

$$v_{fest} \approx v_{fl} \Rightarrow \frac{dp}{dT} \text{ ist sehr steil} \quad (3.153)$$

$$\text{Wasser: } v_{fest} > v_{fl} \Rightarrow \frac{dp}{dT} < 0 \quad (3.154)$$

$$\text{meist: } v_{fest} < v_{fl} \Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0 \quad (3.155)$$

$$(3.156)$$

3.10.2 Phasenregel von Gibbs

K (Komponenten) verschiedene Stoffe jeweils in P verschiedenen Phasen (fest, flüssig, gasförmig) im Gleichgewicht \rightarrow Wieviele Freiheitsgrade gibt es? bzw. Was ist die Zahl unabhängiger intensiver Variablen?

$$\boxed{F = 2 + K - P} \quad \text{Gibbs'sche Phasenregel} \quad (3.157)$$

Beweis: intensive Variablen: T, p , Konzentrationen $\frac{N_k^i}{N^i}$ mit N_k^i -k-te Komponente in Phase i und N^i - Teilchen in Phase i

$$\implies 2 + K \cdot P \quad \text{intensive Variablen} \quad (3.158)$$

- Abhängigkeiten

– alle Phasen $i = 1, \dots, P$:

$$\sum_{k=1}^K \frac{N_k^i}{N^i} = \frac{N^i}{N^i} = 1 \quad \implies P \text{ Abhängigkeiten} \quad (3.159)$$

– alle Komponenten $k = 1, \dots, K$

$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \dots = \mu_k^P \quad \implies (P - 1) \cdot K \text{ Gleichungen} \quad (3.160)$$

$$\implies F = 2 + K \cdot P - (P + (P - 1) \cdot K) = 2 + K - P \quad \checkmark \quad (3.161)$$

Beispiele:

- Wasser + Wasserdampf: $K = 1, P = 2 \implies F = 1 \implies$ Dampfdruckkurve
- Tripelpunkt: $F = 0$

3.10.3 Van der Waals-Gas

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT \quad (3.162)$$

Korrektur der Zustandgleichung des idealen Gases aufgrund von Wechselwirkungen (beschreibt Phasenübergang flüssig \rightarrow gasförmig $\hat{=}$ Dampfdruckkurve)

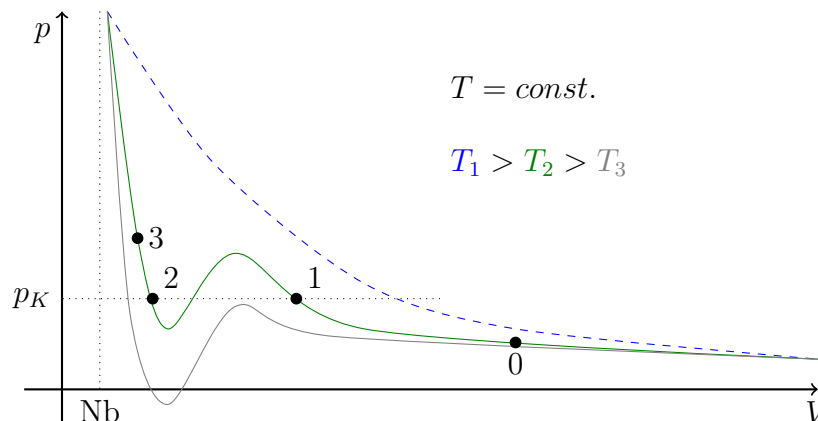
Nb Volumen wird durch Eigenvolumen anderer Gasteilchen reduziert ($\propto N$)

$a \frac{N^2}{V^2}$ Druck wird erhöht durch Binnendruck anziehender Kräfte (Randteilchen werden nach innen gezogen \rightarrow hoher Druck; $\frac{N}{V}$ im Volumen und $\frac{N}{V}$ an der Oberfläche)

$a, b > 0$ teilchenspezifische Parameter

$$p(V, T) = \frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \quad \implies \quad p(v, T) = \frac{kT}{v - b} - a \frac{1}{v^2} \quad (3.163)$$

Isothermen im $p - V$ -Diagramm:



Bemerkungen:

- $p < 0$ nicht sinnvoll
- mechanische Stabilität:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} < 0 \rightarrow \text{nicht sinnvoll} \quad (3.164)$$

- bei T, p fest \rightarrow Welches Volumen V ?
- \rightarrow 3 Schnittpunkte, aber nur 2 sinnvoll
- Kompression bei $T = const.$

- 0: Gas
 - 1: Beginn Verflüssigung
- \rightarrow Koexistenz von Gas und Flüssigkeit

$$p_1 = p_2 \quad T_1 = T_2 \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (p = const.) \quad (3.165)$$

- 2: Verflüssigung vollständig
- 3: Flüssigkeit

\rightarrow **Wo liegt Koexistenzgerade p_k ?**

Maxwell-Konstruktion des Koexistenzbereiches

VL 17

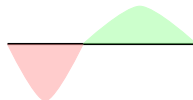
\rightarrow Freie Energie $F(T, V)$ Zustandsgröße \Rightarrow wegunabhängig!

$$F_2 - F_1 = \underbrace{\int_1^2}_{\text{v.d.W.}} dF = \underbrace{\int_1^2}_{p=p_k=const.} dF \quad (3.166)$$

$$dF = -S dT - p dV \stackrel{T=const.}{=} -p dV \quad (3.167)$$

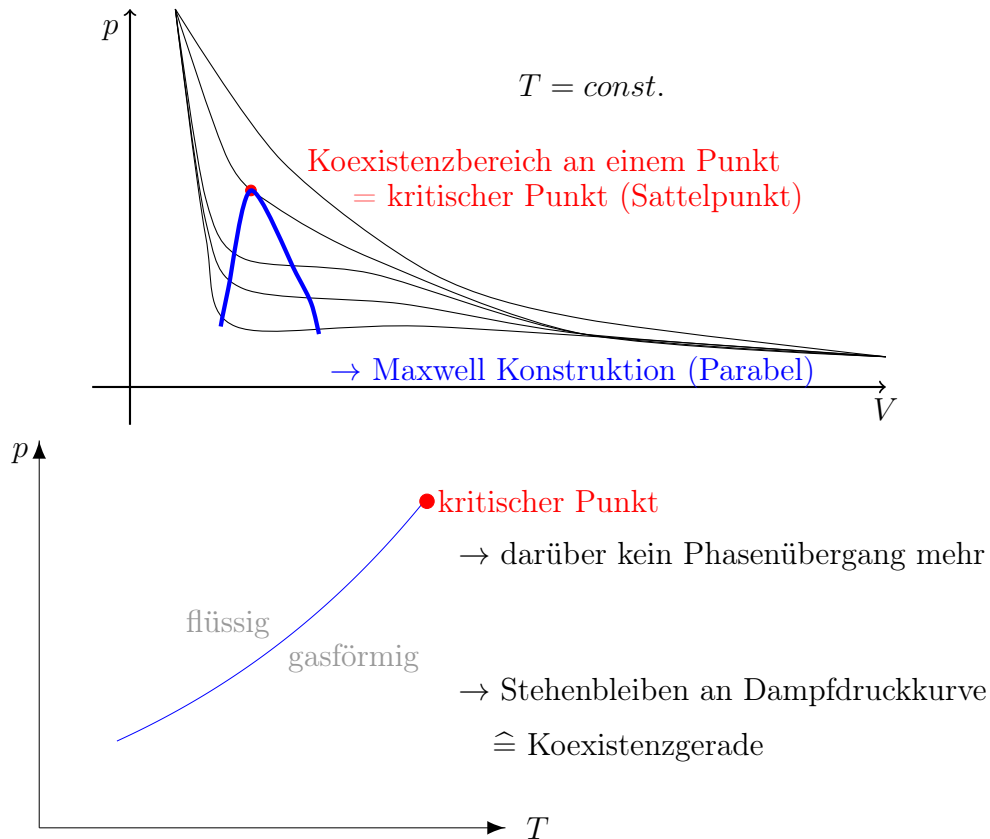
$$\underbrace{\int_1^2}_{\text{Fläche unter v.d.W. Kurve}} dF = \underbrace{p_k \cdot (V_2 - V_1)}_{\text{rechteckige Fläche}} \quad (3.168)$$

\Rightarrow Wert muss so gewählt werden, dass die rote und grüne Flächen null ergeben müssen.



$$\frac{\partial p(T, V)}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 p(T, V)}{\partial V^2} = 0 \quad (3.169)$$

$$\implies p_k, T_k, V_k \quad (3.170)$$

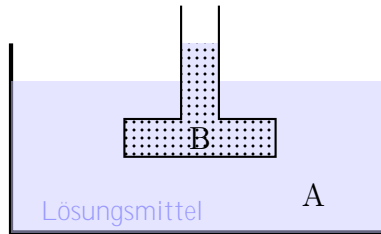
**Bemerkungen:**

- Für $T > T_k$ sind Flüssigkeit und Gas nicht unterscheidbar
- Phasenübergang 1.Ordnung: Durchgang durch Dampfdruckkurve (z.B. $T = const.$, und p variiert)
 - z.B. $T = const.$ und p variiert
 - $V_{fl} \neq V_{gas}$; $V(p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$
 - 1.Ordnung, da $V(p)$ unstetig
 - Umwandlungswärme
- Phasenübergang 2.Ordnung: kritischer Punkt (z.B. $\Delta V = V_{gas} - V_{fl}$ als Funktion von T)
 - bei $T > T_k$: $\Delta V = 0$
 - bei $T < T_k$: $\Delta V > 0$ mit $\lim_{T \rightarrow T_k} \Delta V = 0$
 - 2. Ordnung, da $\Delta V(T)$ stetig, kontinuierlicher Phasenübergang
 - keine Umwandlungswärme

3.10.4 Osmotischer Druck

Halbdurchlässige Membran

Lösungsmittel geht durch, gelöster Stoff nicht
Beispiel: Zellwand



Theorie verdünnter Lösungen

$$P^B(T, \mu, n_s) = P_{Ls}(T, \mu) + \underbrace{n_s kT}_{\text{gelöster Sto verhält sich wie ideales Gas}} + O(n_s^2) \quad (3.171)$$

$$n_s = \frac{N_s}{V_B} = \frac{\text{Zahl der gelösten Teilchen}}{\text{Volumen B}} \quad (3.172)$$

Osmotischer Druck (van 't Hoff'sches Gesetz)

$$p_{Osm} = p^B - p^A = n_s kT \quad (3.173)$$

(GG: p_L muss in A und B gleich sein)

3.10.5 Siedepunkterhöhung, Gefrierpunktniedrigung

2 Phasen:

1. Phase A, flüssig, Lösungsmittel und gelöster Stoff mit $n_s = \frac{N_s}{V_A}$
2. Phase B, gasförmig oder fest (nur Lösungsmittel)

$$n_s = 0: \text{Koexistenz } p = p_{Ls}^A(T, \mu) \stackrel{!}{=} p_{Ls}^B(T, \mu)$$

$$n_s > 0: \text{verschobene Koex.-Kurve } p' = p_{Ls}^A(T', \mu') + n_s kT' \stackrel{!}{=} p_{Ls}^B(T', \mu')$$

Gibbs-Duhem

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \Rightarrow dp = \frac{S}{V}dT + \frac{N}{V}d\mu \quad (3.174)$$

Für Phase A:

$$\Delta p = p' - p = \frac{S^A}{V^A} \Delta T + \frac{N^A}{V^A} \Delta \mu + \frac{N_s}{V^A} k(T + \Delta T) \quad (3.175)$$

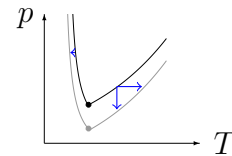
Für Phase B:

$$\Delta p = p' - p = \frac{S^B}{V^B} \Delta T + \frac{N^B}{V^B} \Delta \mu \quad (3.176)$$

$\frac{V^A}{N^A} \cdot \text{Glg 3.175} - \frac{V^B}{N^B} \cdot \text{Glg 3.176}$:

$$\left(\frac{V^A}{N^A} - \frac{V^B}{N^B} \right) \Delta p = \underbrace{\left(\frac{S^A}{N^A} - \frac{S^B}{N^B} \right)}_{-\frac{1}{T} q_{A \rightarrow B}} \Delta T + \underbrace{\frac{N_s}{N^A}}_{c_s} kT \quad (3.177)$$

$p_{A \rightarrow B}$: Umwandlungswärme pro Teilchen
 $A \rightarrow B$
 c_s : Konzentration



Sei $\Delta p = 0$:

$$\frac{\Delta T}{T} = c_s \frac{kT}{q_{A \rightarrow B}} \quad (3.178)$$

Fallunterscheidung:

1. $q_{fl \rightarrow g} > 0$ Siedepunkterhöhung
2. $q_{fl \rightarrow fest} < 0$ Gefrierpunkterhöhung (Deswegen wird im Winter Salz gestreut)

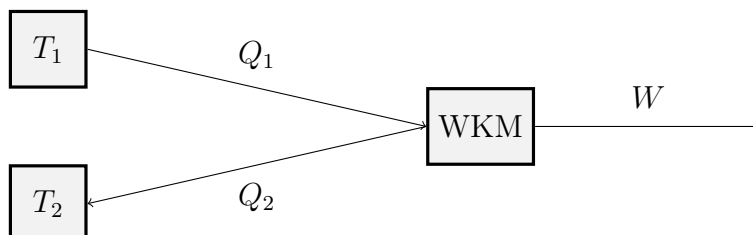
sei $\Delta T = 0$:

B sei ideales Gas mit $\frac{V^B}{N^B} \gg \frac{V^A}{N^A}$ und $pV^B = N^B kT$ dann folgt

Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{\Delta p}{p} = -c_s \quad (3.179)$$

3.11 Wärmekraftmaschinen



Wärme von 1 → Arbeit ($T_1 > T_2$)

Bilanzgleichung für eine Periode des Kreisprozesses:

1. Wärmeentzug von Bad 1 : $Q_1 = -T_1\Delta S_1 > 0 \Rightarrow \Delta S_1 < 0$
2. Wärmeabgabe an Bad 2 : $Q_2 = T_2\Delta S_2 > 0 \Rightarrow \Delta S_2 > 0$

Anwendung der Hauptsätze:

1. HS: $\Delta U_{WKM} = Q_1 - Q_2 - W = 0$
2. HS: $\Delta S_{Gesamt} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \underbrace{\Delta S_{WKM}}_{=0} + \underbrace{\Delta S_{\text{Speicher Arbeit}}}_{\approx 0} \geq 0$

$$\Delta S_2 \geq -\Delta S_1 \quad (\text{reversibel } \Delta S_2 = -\Delta S_1) \quad (3.180)$$

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{benutzte Wärme}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2\Delta S_2}{T_1(-\Delta S_1)} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.181)$$

Carnot: Für alle reversiblen WKM gilt

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.182)$$

Wärme­kraft­ma­schinen

- Praxis:
Reversibilität \Rightarrow quasistatisch \Rightarrow beliebig langsam \Rightarrow geringe Leistung (meist 30%-40% von η_{rev})

- Perpetuum Mobile 2. Art:

1. HS erfüllt, $W = 0, Q_2 = 0$
2. HS : $\Delta S_{Gesamt} = \underbrace{\Delta S_1}_{<0} \geq 0$!!!

- Kühlschrank:

Arbeit \rightarrow Abkühlung von 1: $T_1 < T_2$

$$W = Q_1 - Q_2 = -T_1 \Delta S_1 - T_2 \Delta S_2 \quad (3.183)$$

$$= -T_1(\Delta S_1 + \Delta S_2) - (T_2 - T_1)\Delta S_2 < 0 \quad (3.184)$$

\Rightarrow es muss Arbeit zugeführt werden.

Effizienz:

$$\epsilon = \frac{\text{extrahierte Wärme}}{\text{zugeführte Arbeit}} = \frac{Q_1}{-W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} \leq \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (3.185)$$

Bem.:

$$T_1 \rightarrow 0 \Rightarrow \epsilon \rightarrow 0 \hat{=} 3.HS \quad (3.186)$$

- Wärme­pumpe:

Arbeit \rightarrow Erwärmung von 2 $T_1 < T_2$, gleicher Prozess wie beim Kühlschrank aber anderes Ziel

Effizienz:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{\text{zugeführte Wärme}}{\text{zugeführte Arbeit}} = \frac{Q_2}{-W} = \dots \leq \frac{T_2}{T_2 - T_1} \quad (3.187)$$

4 Anwendung der Statistischen Physik

4.1 Ideale Quantengase

- Gas aus identischen (vielen) Teilchen
- ideal: keine Wechselwirkungen
- Quantengase: quantenmechanische Berücksichtigung, dass identische Teilchen ununterscheidbar sind

Einteilchen-Hamiltonoperator

$$\hat{h}_i \quad \text{für das } i\text{-te Teilchen} \quad (4.1)$$

identisch für alle Teilchen ($h_i \equiv h$)

Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\hat{h} |k\rangle = \varepsilon_k |k\rangle \quad (4.2)$$

Einteilchen-Eigenenergien: $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots$
Einteilchen Eigenzustände: $|0\rangle, |1\rangle, \dots$

N-Teilchen-Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (\text{ohne WW, identische Teilchen}) \quad (4.3)$$

N-Teilchen-Schrödinger-Gleichung

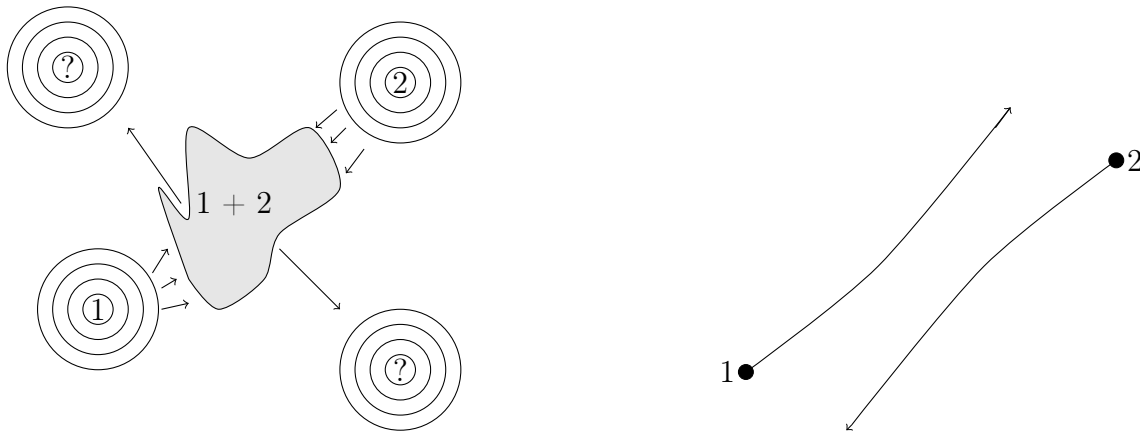
$$\hat{H} |k_1, k_2, \dots, k_N\rangle = (\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} + \dots + \varepsilon_{k_N}) |k_1, k_2, \dots, k_N\rangle \quad (4.4)$$

N-Teilchen-Eigenenergie: $(\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} + \dots + \varepsilon_{k_N})$
N-Teilchen-Eigenzustand: $|k_1, k_2, \dots, k_N\rangle = |k_1\rangle \cdot |k_2\rangle \dots |k_N\rangle$ (Produktzustand: 1. Teilchen in Zustand $|k_1\rangle$ usw.)

\implies Diese Eigenzustände sind nicht die physikalischen Eigenzustände!

4.1.1 Ununterscheidbarkeit quantenmechanischer Teilchen

Vergleich Stoß zweier identischer Teilchen quantenmechanisch und klassisch:



qm: Wellenpakete nach Stoß nicht mehr den ursprünglichen Teilchen zuordenbar
 ⇒ es ist sinnlos identische Teilchen zu nummerieren

klassisch: man kann die Teilchen nummerieren und während des Stoßvorganges individuell verfolgen

⇒ weitreichende Konsequenzen

4.1.2 Symmetrisierung

Zwei-Teilchen-Zustände Teilchen-Vertauschungsoperator: \hat{P}_{12} (Austausch von Teilchen 1 und 2)

Teilchen-Vertauschungsoperator

$$\hat{P}_{12} |k_1, k_2\rangle = |k_2, k_1\rangle \quad (4.5)$$

Eigenschaften des Teilchen-Vertauschungsoperators

$$\rightarrow \hat{P}_{12} \cdot \hat{P}_{12} = \mathbb{1} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{P}_{12}^{-1} = \hat{P}_{12} \quad (4.6)$$

$$\rightarrow \hat{P}_{12} \text{ hermitesch, d.h. } \hat{P}_{12}^\dagger = \hat{P}_{12} \quad (4.7)$$

$$\rightarrow \text{Eigenwerte } \pi \text{ von } \hat{P}_{12} |\varphi\rangle = \pi |\varphi\rangle \quad \text{mit } (\hat{P}_{12})^2 = \mathbb{1} \quad (4.8)$$

$$\Rightarrow |\varphi\rangle = \pi^2 |\varphi\rangle \Rightarrow \pi = \pm 1 \quad (4.9)$$

Beweis. zur Hermitizität von \hat{P}_{12} : Nutze Matrix in VON-Basis:

$$\langle k, l | \hat{P}_{12} | k, l \rangle = \langle k, l | l, k \rangle = \delta_{kl} \delta_{lk} \quad (4.10)$$

$$\langle k, l | \hat{P}_{12}^\dagger | k, l \rangle = (\langle k, l | \hat{P}_{12} | k, l \rangle)^* \quad (4.11)$$

$$= (\langle k, l | l, k \rangle)^* = \langle l, k | k, l \rangle = \delta_{lk} \delta_{kl} \quad (4.12)$$

$$\implies (4.10) = (4.12) \quad (4.13)$$

□

Sei A eine Observable, die nicht zwischen Teilchen unterscheidet:

$$A |k_1, k_2\rangle \stackrel{!}{=} \hat{P}_{12}^{-1} A \hat{P}_{12} |k_1, k_2\rangle \quad (4.14)$$

$$\implies A = \hat{P}_{12}^{-1} A \hat{P}_{12} \implies \hat{P}_{12} A = A \hat{P}_{12} \implies [A, \hat{P}_{12}] = 0 \quad (4.15)$$

$H = \sum_i h_i$ macht keine Unterscheidung zwischen Teilchen (da $h \equiv h_i$)

$$\implies [H, \hat{P}_{12}] = 0$$

$\implies \exists$ vollständiger Satz gemeinsamer Eigenzustände

\implies diese Eigenzustände sind in 2 Klassen einteilbar:

$$\pi = +1 : |k_1, k_2\rangle + |k_2, k_1\rangle \quad \text{symmetrisch unter Vertauschung} \quad (4.16)$$

$$\hat{P}_{12} |k_1, k_2\rangle + \hat{P}_{12} |k_2, k_1\rangle = (+1) \cdot |k_1, k_2\rangle + (+1) \cdot |k_2, k_1\rangle \quad (4.17)$$

$$\pi = -1 : |k_1, k_2\rangle - |k_2, k_1\rangle \quad \text{antisymmetrisch unter Vertauschung} \quad (4.18)$$

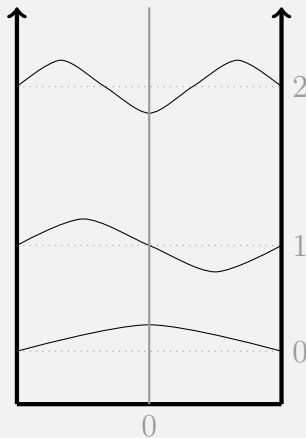
$$\hat{P}_{12} |k_1, k_2\rangle - \hat{P}_{12} |k_2, k_1\rangle = (-1) \cdot |k_1, k_2\rangle - \underbrace{(-1)}_{=+1} \cdot |k_2, k_1\rangle \quad (4.19)$$

$$\rightarrow \text{diese Zustände gibt es nur für } k_1 \neq k_2 \quad (4.20)$$

$$\rightarrow \text{Pauli-Prinzip} \quad (4.21)$$

Das Experiment zeigt, dass jeweils nur eine Klasse von Eigenzuständen auftritt!

Analogie zum unendlichen Kastenpotential



Spiegelung um null

1. Klasse: nur symmetrisch

\rightarrow Eigenzustände 0,2,4,...

2. Klasse: nur antisymmetrisch

\rightarrow Eigenzustände 1,3,5,...

Symmetrisierungspostulat

Alle Zustände eines Systems aus identischen Teilchen sind unter Vertauschung entweder vollkommen symmetrisch und man nennt die Teilchen *Bosonen* oder vollkommen antisymmetrisch und man nennt sie *Fermionen*.

Empirische Regel (Spin-Statistik-Theorem)

- Teilchen mit halbzahligem Spin ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) sind Fermionen
 - Leptonen ($e, \mu, \tau, \nu_e, \nu_\mu, \nu_\tau$) und Quarks (u, d, s, c, b, t)
- Teilchen mit ganzzahligem Spin (0,1,2,...) sind Bosonen
 - WW vermittelnden Teilchen:
 - elm. WW: Photonen γ
 - schwache WW: W^\pm, Z^0
 - starke WW: Gluonen g
 - Gravitation: Graviton
 - kollektive Anregungen: Phononen, Plasmonen, Magnonen,...
 - zusammengesetzte Teilchen:
 - * ungerade Anzahl Fermionen + beliebig viele Bosonen \Rightarrow Fermion
 - Baryonen (3 Quarks): Neutron, Proton
 - ${}^3\text{He}$ (2 Protonen, 1 Neutron, 2 Elektronen)
 - * gerade Anzahl Fermionen + beliebig viele Bosonen \Rightarrow Boson
 - Mesonen (2 Quarks): Charmonium
 - ${}^4\text{He}$ (2 Protonen, 2 Neutronen, 2 Elektronen)

Drei-Teilchen-Zustände

Bosonen ($\pi = +1$, vollkommene Symmetrie)

$$* k_1 \neq k_2, k_1 \neq k_3, k_2 \neq k_3$$

$$|k_1, k_2, k_3\rangle + |k_2, k_3, k_1\rangle + |k_3, k_1, k_2\rangle + |k_2, k_1, k_3\rangle + |k_3, k_2, k_1\rangle + |k_1, k_3, k_2\rangle \quad (4.22)$$

$$* k_1 = k_2 = k, k_3 \neq k$$

$$|k, k, k_3\rangle + |k_3, k, k\rangle + |k, k_3, k\rangle \quad (4.23)$$

$$* k_1 = k_2 = k_3 = k$$

$$|k, k, k\rangle \quad (4.24)$$

Fermionen ($\pi = -1$, vollkommen antisymmetrisch)

* $k_1 \neq k_2, k_1 \neq k_3, k_2 \neq k_3$

$$|k_1, k_2, k_3\rangle + |k_2, k_3, k_1\rangle + |k_3, k_1, k_2\rangle - |k_2, k_1, k_3\rangle - |k_3, k_2, k_1\rangle - |k_1, k_3, k_2\rangle \quad (4.25)$$

$$= \det \begin{pmatrix} |k_1\rangle & |k_1\rangle & |k_1\rangle \\ |k_2\rangle & |k_2\rangle & |k_2\rangle \\ |k_3\rangle & |k_3\rangle & |k_3\rangle \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

* keine weiteren Zustände

Bemerkung Es gibt mehr Mikrozustände für Bosonen als für Fermionen!

Vielteilchenzustände

- Bosonen ($\pi = +1$, vollkommen symmetrisch):
alle k_i unterschiedlich ($k_n \neq k_m \forall n \neq m$)

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\gamma=1}^{N!} P_\gamma |k_1, k_2, \dots, k_N\rangle \quad P_\gamma \text{ erzeuge alle } N! \text{ Permutationen} \quad (4.27)$$

einige der k_i haben gleiche Werte k_j kommt n_j mal vor, $j = 1, \dots, J < N$

$$\frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\gamma=1}^S P'_\gamma |k_1, k_2, \dots, k_N\rangle \quad P'_\gamma \text{ erzeuge alle Permutationen der Dopplung} \quad (4.28)$$

$$S = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_J!} \quad (4.29)$$

- Fermionen ($\pi = -1$, vollkommen antisymmetrisch):

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\gamma=1}^{N!} (-1)^\tau P_\gamma |k_1, k_2, \dots, k_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \underbrace{\begin{pmatrix} |k_1\rangle & |k_1\rangle & \dots & |k_1\rangle \\ |k_2\rangle & |k_2\rangle & \dots & |k_2\rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ |k_N\rangle & |k_N\rangle & \dots & |k_N\rangle \end{pmatrix}}_{\text{Slater-Determinante}} \quad (4.30)$$

hier darf kein $k_i = k_j$ sein, sonst zwei gleiche Zeilen in Determinante \Rightarrow Zustand verschwindet: Pauli-Prinzip

Anmerkung Diese Schreibweise der Symmetrisierung wird hier nicht gebraucht

4.1.3 Fockraum, Besetzungszahldarstellung

Ziel: Schreibweise ohne umständliche Symmetrisierung

Fockraum

Betrachte Einteilchenzustände $|0\rangle, |1\rangle, \dots$ und gebe an, mit wie vielen Teilchen besetzt
 \Rightarrow Besetzungszahl n_k des Einteilchenzustands $|k\rangle$
 $\Rightarrow |n_0, n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle$ ist Zustand in Fockraum ($|n_0\rangle =$ Teilchen im Einteilchenzustand $|0\rangle$)

Beispiele

- $|n_0, n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle$ ist Zustand im Fockraum
mit n_0 im Einteilchen-Grundzustand $|0\rangle$,
 \dots ,
mit n_k im Einteilchen-Zustand $|k\rangle$,
 \dots
- Vakuum: $|0, 0, 0, \dots\rangle$
- Einteilchenzustand $|k\rangle$: $|0, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots\rangle$

Bemerkung:

- Zahl der Teilchen nicht festgelegt
- Bosonen: $n_k = 0, 1, 2, \dots$
- Fermionen: $n_k = 0, 1$
- Symmetrisierung (damit) berücksichtigt

Besetzungszahloperator \hat{n}_k

$$\hat{n}_k |n_0, n_1, \dots, n_k\rangle = n_k |n_0, n_1, \dots, n_k, \dots\rangle \quad (4.31)$$

Später:

$$\hat{n}_k = a_k^+ a_k \quad (4.32)$$

Man nennt dies auch die 2. Quantisierung (erst Einteilchenzustände $|k\rangle$ und jetzt n_k als Quantenzahlen). Die a_k sind dabei für Fermionen und Bosonen unterschiedlich (siehe Quantentheorie 2).

Teilchenzahloperator

$$\hat{N} = \sum_{k=0}^{\infty} \hat{n}_k \quad (4.33)$$

Hamiltonoperator mit Besetzungszahloperator

$$\hat{H} = \sum_k \hat{n}_k \varepsilon_k \quad (4.34)$$

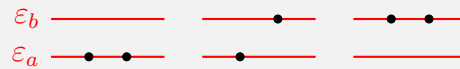
2 Niveau System

Einteilchenzustände $|a\rangle, |b\rangle$

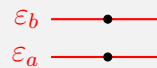
- 1 Teilchen ($|a\rangle, |b\rangle$):

Einteilchen-Darst.: $|a\rangle, |b\rangle$ Besetzungszahl.: $|1, 0\rangle, |0, 1\rangle$ 

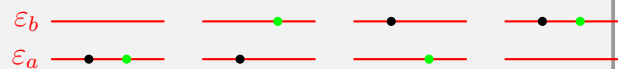
- Teilchen, Bosonen

Zweiteilchen-Darst.: $|a, a\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}(|a, b\rangle - |b, a\rangle) |b, b\rangle$ Besetzungsgrad.: $|2, 0\rangle |1, 1\rangle |0, 2\rangle$ \Rightarrow 3 Zustände

- 2 Teilchen, Fermionen

Zweiteilchen-Darst.: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|a, b\rangle - |b, a\rangle)$ Besetzungszahl.: $|1, 1\rangle$ \Rightarrow 1 Zustand

- 2 Teilchen, klassische unterscheidbar

Klass. Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit: Faktor $\frac{1}{N!}$ \Rightarrow 2 Zustände \Rightarrow M-B-Stat.

\rightarrow Besetzungszahldarstellung für klassische Teilchen nicht möglich

\rightarrow klassische Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit durch Faktor $\frac{1}{N!}$ (Maxwell-Boltzmann-Statistik \Rightarrow effektiv 2 Zustände (liegt zwischen Fermionen und Bosonen))

4.1.4 Zustandssumme

kanonische Zustandssumme für N Teilchen: $Z = \text{tr} (e^{-\beta H})$

$$Z = \text{tr} (e^{-\beta H}) = \sum_{n_0, n_1, \dots} \langle n_0, n_1, \dots | e^{-\beta \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k} | n_0, n_1, \dots \rangle \quad \text{mit} \quad \sum_k n_k = N \quad (4.35)$$

$$= \sum_{n_0, n_1, \dots} e^{-\beta \sum_k \varepsilon_k n_k} = \sum_{n_0, n_1, \dots} \prod_k e^{-\beta \varepsilon_k n_k} \quad (4.36)$$

→ weitere Umformungen wegen Summeneinschränkung schwierig (4.37)

2 Einteilchenzustände

$$N=3 \Rightarrow |3, 0\rangle, |2, 1\rangle, |1, 2\rangle, |0, 3\rangle$$

großkanonische Zustandssumme:

- Vorteil: N beliebig \Rightarrow keine Einschränkung an Summe
- Nachteil: chem. Potential μ statt N

$$Z_G = \text{tr} (e^{-\beta(\hat{H}-\mu)\hat{N}}) = \sum_{\underbrace{n_0, n_1, \dots}_{\text{bel. Besetz. ET-Zustände}}} \langle n_0, n_1, \dots | e^{-\beta(\sum_k (\varepsilon_k - \mu)\hat{n}_k)} | n_0, n_1, \dots \rangle \quad (4.38)$$

$$= \sum_{n_0, n_1, \dots} e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k} = \sum_{n_0, n_1, \dots} \prod_k \underbrace{e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu) n_k}}_{(X_k)^{n_k}} \quad (4.39)$$

$$\stackrel{*}{=} \prod_k \sum_{n_k} (X_k)^{n_k} \quad (4.40)$$

zu (*)

$$(X_0)^0 \cdot (X_1)^0 + (X_0)^1 \cdot (X_1)^0 + (X_0)^0 \cdot (X_1)^1 + (X_0)^2 \cdot (X_1)^0 + (X_0)^1 \cdot (X_1)^1 + (X_0)^0 \cdot (X_1)^2 + \dots \quad (4.41)$$

$$= [(X_0)^0 + (X_0)^1 + (X_0)^2 + \dots] [(X_1)^0 + (X_1)^1 + (X_1)^2 + \dots] \quad (4.42)$$

→ Vertauschung von Σ und Π nur möglich, da N beliebig

(richtig: Reihe konvergent, da Zustände und e-Fkt. $> 0 \Rightarrow$ absolut konvergent \Rightarrow Cauchy-Produkt)

Fermionen:

$$\sum_{n_k=0,1} (X_k)^{n_k} = 1 + X_k \quad (4.43)$$

Zustandssumme Fermionen

$$Z_G = \prod_k (1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}) \quad (4.44)$$

Bosonen:

$$\sum_{n_k=0}^{\infty} (X_k)^{n_k} = \frac{1}{1 - X_k} \quad (4.45)$$

Zustandssumme Bosonen

$$Z_G = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \quad (4.46)$$

gilt nur falls: $|X_k| < 1 \Leftrightarrow \beta(\varepsilon_k - \mu) > 0 \Leftrightarrow \mu < \varepsilon_k \forall k$ insbesondere $\mu < \varepsilon_0$ Grundzustandsenergie. Dies ist eine phy. sinnvolle Einschränkung, da sonst ∞ Bosonen im Grundzustand (kein GG möglich, da alle Teilchen aus Reservoir in Grundzustand gehen würden)

4.1.5 Großkanonisches Potential und mittlere Besetzungszahl

VL 20

Großkanonisches Potential

$$\Phi(\beta, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln(Z_G) = \mp \frac{1}{\beta} \sum_k \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}) \quad (4.47)$$

(oberes VZ Fermionen, unteres VZ Bosonen ($\mu < \varepsilon_0$))

Bemerkung: β, μ explizit, V beeinflusst Einteilchenenergien ε_k

\Rightarrow alle thermodynamischen Eigenschaften berechenbar

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N \quad (4.48)$$

$$d\Phi = -S dT - p dV - N d\mu \quad (4.49)$$

mittlere Teilchenzahl

$$\langle \hat{N} \rangle(\beta, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \pm \frac{1}{\beta} \sum_k \frac{\pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \cdot \beta}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1} \quad (4.50)$$

\rightarrow Zusammenhang mittlere Teilchenzahl und chemisches Potential

mittlere Besetzungszahl von Einteilchenzustand k

$$\text{vergleiche: } \langle \hat{N} \rangle = \sum_k \langle \hat{n}_k \rangle \quad (\text{Annahme}) \quad (4.51)$$

$$\Rightarrow \langle \hat{n}_k \rangle = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} & \text{Fermionen: Fermi-Dirac-Statistik} \\ \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} & \text{Bosonen: Bose-Einstein-Statistik } (\mu < \varepsilon_0) \end{cases} \quad (4.52)$$

Jetzt explizite Rechnung:

$$\langle \hat{n}_k \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{n}_k) = \sum_{n_0, n_1, \dots} n_k p(|n_0, n_1, \dots\rangle) \quad (4.53)$$

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{Z_G} \quad (4.54)$$

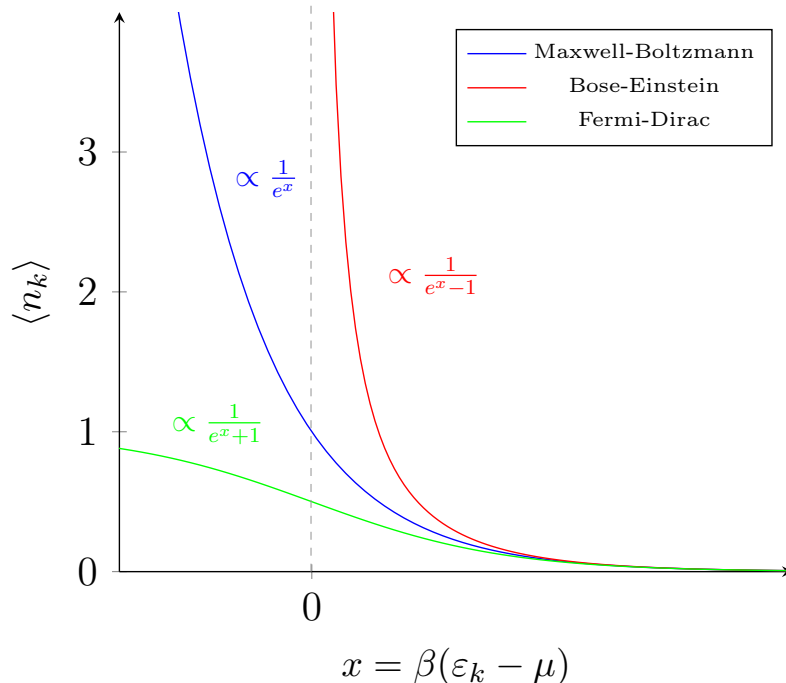
$$p(|n_0, n_1, \dots\rangle) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k} \quad (4.55)$$

$$= \frac{1}{Z_G} \sum_{n_0, n_1, \dots} n_k e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k} \quad (4.56)$$

$$= \frac{1}{Z_G} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \underbrace{\sum_{n_0, n_1, \dots} e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k}}_{Z_G} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \ln(Z_G) \quad (4.57)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \ln \left((1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)})^{\pm 1} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \cdot (-\beta)}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \quad (4.58)$$

$$= \frac{1}{e^{+\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1} \quad \checkmark \quad (4.59)$$

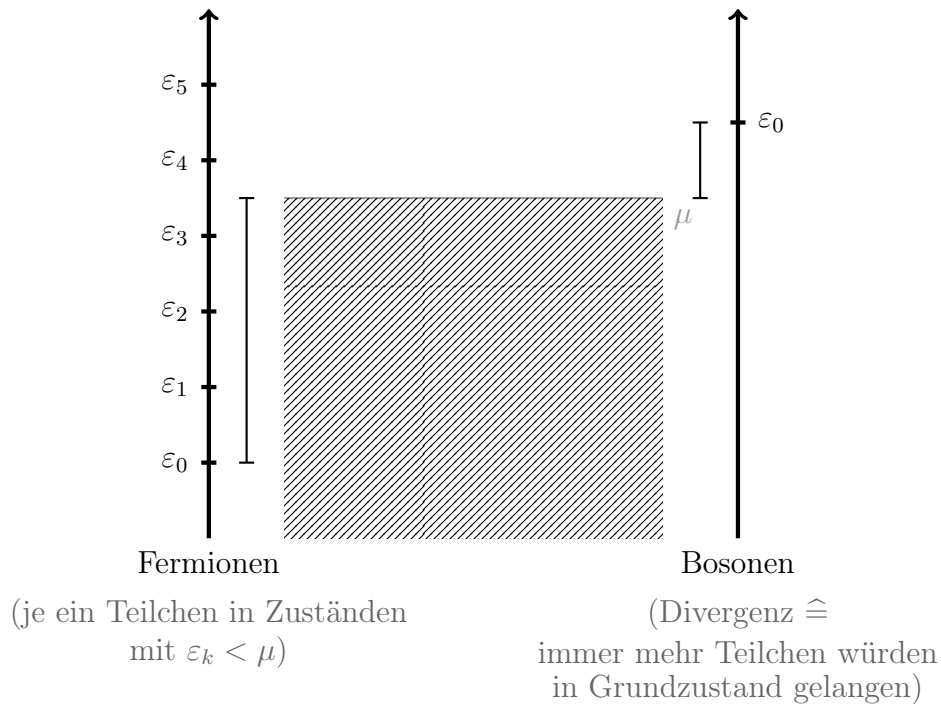


Besetzungszahl $n_k \ll 1$ (geringe Teilchendichte)

⇒ Statistik gleich

Besetzungszahl $n_k \gg 1$ (Bosonen, hohe Teilchendichte) oder $n_k \approx 1$ (Fermionen)

⇒ neue Quantenphänomene für Fermionen / Bosonen



Bemerkung:

- physikalische Bedeutung von $x \gg 1 \Leftrightarrow \varepsilon_0 - \mu \gg kT$ (bei wenigen Teilchen ist Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen gering)

→ nicht zu interpretieren als $T \rightarrow 0$, sondern als $n_k \rightarrow 0$, d.h. klassischer Grenzfall

- weitere Größen:

$$p = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (4.60)$$

- thermische Zustandsgleichung und Adiabatengleichung → Übung 12.2

4.1.6 Klassischer Grenzfall

- mittlere Besetzungszahl klein: $\langle n_k \rangle \ll 1 \Leftrightarrow e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \gg 1$

$$\Rightarrow \langle n_k \rangle \approx \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}} = e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \quad \text{Maxwell-Boltzmann Statistik} \quad (4.61)$$

- Näherung in Zustandssumme berücksichtigen:

$$\ln(Z_G) = \pm \sum_k \underbrace{\ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)})}_{\substack{\text{Taylor} \\ \approx \pm e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}} \approx e^{\beta\mu} \underbrace{\sum_k e^{-\beta\varepsilon_k}}_{=: Z(\beta, V)} \quad (4.62)$$

$$Z_G \approx e^{Z \cdot e^{\beta\mu}} \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} Z(\beta, V)^N e^{\beta\mu N} \quad (4.63)$$

- vergleiche mit:

$$Z_G(\beta, V, N) = \text{tr} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_0, n_1, \dots \\ \sum_k n_k = N}} e^{-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k} \quad (4.64)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \underbrace{\sum_{\substack{n_0, n_1, \dots \\ \sum_k n_k = N}} e^{-\beta \sum_k \varepsilon_k n_k}}_{\substack{Z(\beta, V, N) \\ \text{kan. ZS f. } N \text{ Teilchen}}} = \sum_{N=0}^{\infty} Z(\beta, V, N) e^{\beta\mu N} \quad (4.65)$$

Maxwell-Boltzmann-Näherung

$$Z(\beta, V, N) \approx \frac{1}{N!} Z(\beta, V)^N \quad (4.66)$$

klassische Beschreibung ideales Gas aus Quantenmechanik hergeleitet

- * zunächst unterscheidbare Teilchen (aber indentisch): Z^N
- * Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit durch Faktor $\frac{1}{N!} \hat{=} \text{Gibbs}$

4.1.7 Kontinuumsimes

VL 21

- bisher $\sum_{k=0}^{\infty} f(\varepsilon)$ d.h. Summe über Einteilchenzustände mit Energie ε_k .
- Volumen $V \rightarrow \infty \Rightarrow$ Zustandsdichte wird immer feiner (d.h. Kontinuierlich) genaue Werte ε_k nicht relevant sondern mittleres Verhalten

Impulsintegration in 3D

$$\sum_{k=0}^{\infty} \dots \rightarrow \underbrace{(2s+1)}_{\text{Zahl der Spinzustände}} \underbrace{\frac{1}{h^3}}_{\text{Planck in 3D}} \underbrace{\int_V d^3q}_V \underbrace{\int_{4\pi} d^3p}_{\int_0^{\infty} dp p^2} \quad (4.67)$$

$$(2s+1) \frac{V}{h^3} 4\pi \int dp p^2 \quad (4.68)$$

k-Raum Integration in 3D $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \dots \longrightarrow (2s + 1) \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_0^{\infty} dk k^2 \quad (4.69)$$

alternativ am Bsp. Teilchen im Kastenpotential mit Breite L

$$\Psi_n(x) = \sinh \left(n \frac{\pi x}{L} \right) \approx e^{ikx} - e^{-ikx} \quad (4.70)$$

mit Wellenvektor $k = n \frac{\pi}{L}$

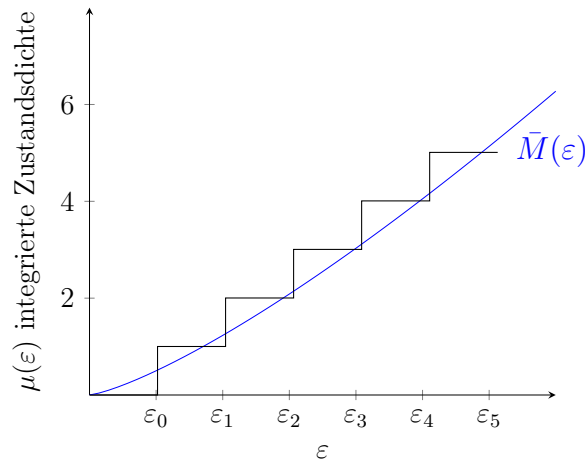
$$\sum_{K=1}^{\infty} \dots \longrightarrow \int_0^{\infty} dn \stackrel{k=n\frac{\pi}{L}}{=} \frac{L}{\pi} \int_0^{\infty} dk = \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \quad (4.71)$$

Energie-Integration Zustandsdichte:

$$d(\varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (4.72)$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} f(\varepsilon_k) \stackrel{\text{exakt}}{=} \int d\varepsilon d((\varepsilon)) f(\varepsilon) \quad (4.73)$$

$$= \int d\varepsilon \underbrace{\bar{d}(\varepsilon)}_{\text{geglättete Zustandsdichte}} f(\varepsilon) \quad (4.74)$$



Im folgenden Querstrich \bar{d} wird weggelassen

Bsp

$$N = \int d\varepsilon d(\varepsilon) n_\varepsilon \quad (4.75)$$

$$n_\varepsilon = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \quad (4.76)$$

$$U = \int d\varepsilon d(\varepsilon) \varepsilon n_\varepsilon \quad (4.77)$$

Nutze Energie-Impuls-Relation $\varepsilon(p)$:

- **Freies Teilchen**

$$\varepsilon(p) = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} = \begin{cases} mc^2 + \frac{p^2}{2m}, & \frac{p}{m} \ll c \text{ nicht relativistisch} \\ cp, & \text{mit } m = 0 \text{ hochrelativistischer Grenzfall (Photonen)} \end{cases} \quad (4.78)$$

- andere $\varepsilon(p)$, z.B. Phononen

1 Teilchen in 3D-Volumen mit Spin s und Dispersion $\varepsilon(p)$

Zustandsdichte

$$d(\varepsilon) = \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = (2s + 1) \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \underbrace{\delta(\varepsilon - \varepsilon_l)}_{\delta(p - \sqrt{2m\varepsilon}) \frac{m}{p}} \quad (4.79)$$

$$\Rightarrow d(\varepsilon) = (2s + 1) 4\pi \sqrt{2} \frac{Vm^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} \Theta(\varepsilon) \quad (4.80)$$

Bem.: abhängig von Dimension und Dispersion $\varepsilon(p)$. Sei $\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$

$$d = 3 \quad d(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2} \quad (4.81)$$

$$d = 2 \quad d(\varepsilon) \sim \varepsilon^0 \quad (4.82)$$

$$d = 1 \quad d(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-1/2} \quad (4.83)$$

Mittlere Teilchenzahl in 3D -Volumen:

$$N = \int d\varepsilon d(\varepsilon) n_\varepsilon = (2s + 1) 4\pi \sqrt{2} \frac{Vm^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \underbrace{\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}}_{n_\varepsilon} \quad (4.84)$$

$$\stackrel{x=\beta\varepsilon}{=} \frac{V}{\lambda^3} (2s + 1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dx \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu} \pm 1} \quad (4.85)$$

$$\lambda := \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \text{ thermische De-Broglie Wellenlänge} \quad (4.86)$$

Klassischer Grenzfall:

$$n_\varepsilon \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1 \quad (4.87)$$

$$N \approx \frac{V}{\lambda^3} (2s+1) \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^{x-\beta\mu}}}_{\Gamma(1/2)=1} \quad (4.88)$$

$$\frac{N\lambda^3}{V(2s+1)} = e^{\beta\mu} \stackrel{\varepsilon \approx 0}{\ll} 1 \quad (4.89)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\lambda \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}} \quad \text{klassischer Grenzfall} \quad (4.90)$$

thermische Wellenlänge \ll typischer Abstand (erfüllt für: kleine Dichte $\frac{N}{V} \rightarrow 0$, hohe Temperatur $\lambda \rightarrow 0$)

Bem.: Man kann zeigen (nächste Ordnung in Störungstheorie)

$$\frac{pV}{mkT} = 1 \pm \frac{\lambda^3}{(2s+1)2^{3/2}} \frac{N}{V} \begin{cases} \text{Fermionen} \\ \text{Bosonen} \end{cases} \quad (4.91)$$

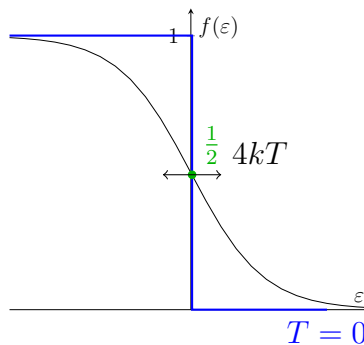
- Fermionen: höherer Druck \rightarrow effektive Abstoßung
- Bosonen: niedriger Druck \rightarrow effektive Anziehung

4.2 Fermi-Gas

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k \quad (4.92)$$

$$\langle \hat{n}_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} = f(\varepsilon) \quad \text{Fermi-Fkt.} \quad (4.93)$$

$$\hat{N} = \sum_k \hat{n}_k \quad (4.94)$$



Ableitung bei $\varepsilon = \mu$:

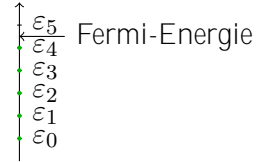
$$\left. \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} = - \left. \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \beta}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} \right|_{\varepsilon=\mu} = - \frac{\beta}{4} = - \frac{1}{4kt} \quad (4.95)$$

Symmetrie:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{2} - \frac{1}{L} \tanh\left(\frac{\varepsilon - \mu}{2kT}\right) \quad (4.96)$$

$$f(\varepsilon) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \Theta(\varepsilon - \mu) \quad (4.97)$$

Fermi-Energie ε_F ist definiert für $T = 0$.
 ε_F zwischen höchster besetzter und niedrigster unbesetzter Einteilchenenergie. Bei $T = 0$ ist $\mu = \varepsilon_F$.



Fermi-Temperatur

$$\theta_F := \frac{\varepsilon_F}{k} \begin{cases} T \ll \theta_F & \text{entartetes Quantengas} \\ T \gg \theta_F & \text{klass. Grenzfall } \lambda \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \end{cases} \quad (4.98)$$

Bsp. Fermionen im 3D-Volumen bei $T \rightarrow 0$

$$N(T = 0) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon d(\varepsilon) \quad (4.99)$$

$$d(\varepsilon) \sim \frac{(2s + 1)V m^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} \quad (4.100)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_F \sim \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad (4.101)$$

$$\left(E_{\text{kin}} = \varepsilon_F \sim \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \quad E - \text{Coulomb} \sim \frac{1}{r} \sim \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \right) \quad (4.102)$$

Energie pro Teilchen:

$$\frac{U}{N} = \frac{\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon d(\varepsilon)}{\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon d(\varepsilon)} = \frac{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{3/2}}{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{1/2}} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \quad (4.103)$$

Fermi-Druck

$$p \sim \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \quad (4.104)$$

4.2.1 Tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_F =: \frac{\varepsilon_F}{k}$

Ziel: Wärmekapazität C_V

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \text{z.B. Metallelektronen} \quad (4.105)$$

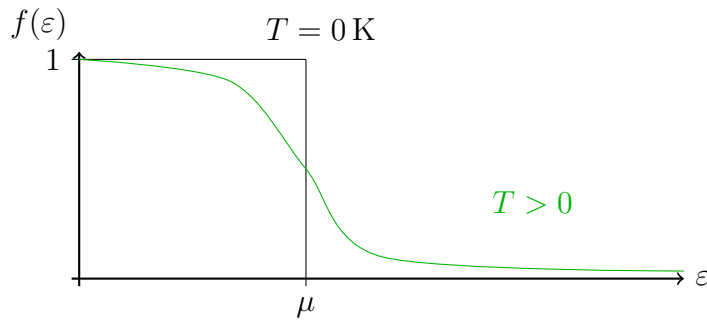
Problem: Großkanonisches Ensemble hat kein festes N

Lösung: im thermodynamischen Limes gilt: $\underbrace{\langle N \rangle}_{\text{großkan.}} = \underbrace{N}_{\text{kan}}$

1. Bestimme $N(T, V, \mu) \Rightarrow \mu(T, V, N)$
2. Bestimme $U(T, V, \mu) \xrightarrow{\text{elimin. } \mu} U(T, V, N)$
3. C_V

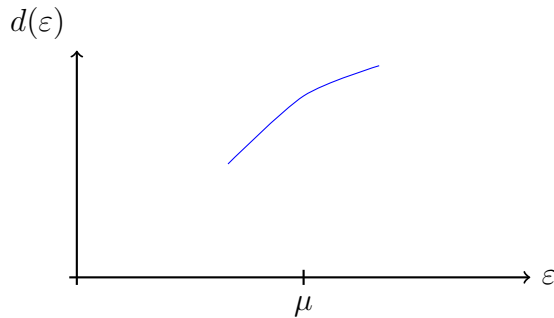
1a) Bestimme $N(T, V, \mu)$ im großkanonischen Ensemble

$T > 0$: Zustände oberhalb von μ besetzt
 Zustände unterhalb von μ geleert



Zustandsdichte $d(\varepsilon)$ steigt i.A.

\Rightarrow mehr Zustände oberhalb von μ



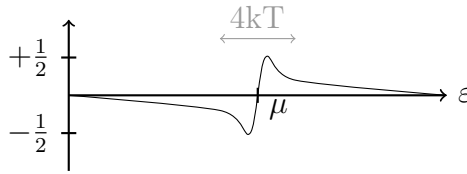
großkan.: $N(T)$ wächst, $\mu = \text{const.}$
 kan.: $N = \text{const.}$, $\mu(T)$ sinkt

Sommerfeld-Entwicklung

$$N(T, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon d(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon d(\varepsilon) \underbrace{f_{T=0}(\varepsilon)}_{=\theta(\mu-\varepsilon)} + \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon d(\varepsilon) \underbrace{[f(\varepsilon) - f_{T=0}(\varepsilon)]}_{*} \quad (4.106)$$

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon d(\varepsilon)}_{=N(T=0,\mu)} + \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon d(\varepsilon) [f(\varepsilon) - f_{T=0}(\varepsilon)] \quad (4.107)$$

→ zu (*):



→ Entwicklung der Zustandsdichte: $d(\epsilon) = d(\mu) + d'(\mu) \cdot (\epsilon - \mu) + o(\epsilon^2)$

$$N(T, \mu) = N(T = 0, \mu) + \underbrace{d(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \underbrace{[f(\epsilon) - f_{T=0}(\epsilon)]}_{\substack{\text{ungerade Fkt.} \\ =0}}}_{=0} + d'(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \underbrace{(\epsilon - \mu) [f(\epsilon) - f_{T=0}(\epsilon)]}_{\text{gerade Fkt}} + \dots \quad (4.108)$$

$$= N(T = 0, \mu) + d'(\mu) \cdot 2 \cdot \underbrace{\int_{\mu}^{\infty} d\epsilon (\epsilon - \mu) [f(\epsilon) - \underbrace{f_{T=0}(\epsilon)}_{=0 \text{ für } \epsilon > \mu}]}_{\substack{x=\beta(\epsilon-\mu) \\ \stackrel{=}{=} 2 \cdot (kT)^2 \int_0^{\infty} dx \frac{x}{e^x+1} = \frac{1}{2} \zeta(2) = \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{6}}} + \dots \quad (4.109)$$

Häufige Integrale für Fermi- und Bosegase

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{t-1}}{e^x + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^{t-1}}\right) \Gamma(t) \zeta(t) \quad (4.110)$$

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{t-1}}{e^x - 1} = \Gamma(t) \zeta(t) \quad (4.111)$$

mit Riemannscher Zeta-Funktion:

$$\zeta(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^t} \quad (4.112)$$

$$N(T, \mu) = N(T = 0, \mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 d'(\mu) + o((kT)^4) \quad (4.113)$$

1b) Bestimme $\mu(T)$ bei festem V, N :

$$N(T, \mu(T)) = \underbrace{N(T=0, \mu(T))}_* + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 d'(\mu(T)) + \dots \quad (4.114)$$

$$* = \int_{-\infty}^{\mu(T)} d\varepsilon d(\varepsilon) = \underbrace{\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon d(\varepsilon)}_N + \underbrace{\int_{\varepsilon_F}^{\mu(T)} d\varepsilon d(\varepsilon)}_{(\mu(T)-\varepsilon_F)d(\varepsilon_F)} \quad (4.115)$$

$$\Rightarrow \mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d'(\varepsilon_F)}{d(\varepsilon_F)} + o((8kT)^4) \quad (4.116)$$

2 ...

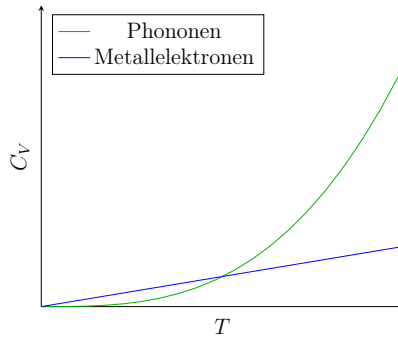
$$U(T) = U(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 d(\varepsilon_F) + o((kT)^4) \quad (4.117)$$

3

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \propto T \quad (4.118)$$

Phononen: $C_V \propto T^3$

Dulong-Petit: $C_V \propto T^0$



4.3 Bose-Einstein-Kondensation

VL 22

Bose-Gas mit fester Teilchenzahl N

Problem: Formel Großkanonisches Ensemble

Lösung:

Bestimme $\mu(T, \frac{N}{V})$ aus

$$N \stackrel{th.Lim.}{=} \langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \quad (4.119)$$

Bem.:

$$\forall k : 0 \leq \langle n_k \rangle \Leftrightarrow \forall k : \mu < \varepsilon_k \rightarrow \mu < \min_k \varepsilon_k = \varepsilon_0 \quad (4.120)$$

System idealer Bosonen in 3D Volumen, nicht relativistisch: $\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$
 Zustandsdichte:

$$d(\varepsilon) = (2s + 1) 4\pi\sqrt{2} \frac{Vm^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} \Theta(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon} \quad (4.121)$$

period. Randbed. $\Rightarrow \varepsilon_0 = 0$
 Besetzung Grundzustand :

$$\langle n_0 \rangle \stackrel{\mu = -kT}{=} \frac{1}{e - 1} = 0,58 \quad (4.122)$$

Teilchenzahl

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} = \int_0^\infty d\varepsilon d(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \quad (4.123)$$

$$\stackrel{x = \beta\varepsilon}{=} (2s + 1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3} I(z) \quad (4.124)$$

- exakt: wenn $d(\varepsilon) = \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$
- Näherung: wenn geglättetes $\bar{d}(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$

$$\text{mit } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkt}}, \quad I(z) = \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{\frac{e^x}{z} - 1} \quad (4.125)$$

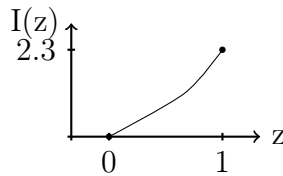
$$\text{außerdem } z = e^{\beta\mu} \text{ (Fugazität) mit } \mu < 0 \Rightarrow z \in [0, 1[\quad (4.126)$$

Wie sieht $I(z)$ aus?

$$I(z) = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) Li_{\frac{3}{2}}(z) \text{ mit polylog. } Li_S(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^S} \quad (4.127)$$

Maximalwert bei $z = 1$:

$$Li_S(z) = \zeta(S) \Rightarrow I(z = 1) = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,3 \quad (4.128)$$



\Rightarrow maximale Teilchenzahl im Limes $\mu \rightarrow 0^-$ ($z \rightarrow 1$)

$$N_c(T, V) = (2s + 1) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{V}{\lambda^3} \quad (4.129)$$

Bem.:

Dieses N_c entspricht (bis auf Faktoren) dem Übergang:

$$\begin{array}{ccc} \text{klass. Grenzfall} & \longleftrightarrow & \text{Quantengas} \\ N \ll N_c & & N \gtrsim N_c \end{array}$$

⇒ kritische de-Broglie Wellenlänge

$$\lambda_c \left(\frac{N}{V} \right) = \left((2s+1) \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.130)$$

⇒ kritische Temperatur T_c (Bose-Temp.)

$$T_c \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{h^3}{2\pi m k} \left((2s+1) \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \frac{V}{N} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (4.131)$$

Bem.: eliminiere $V \frac{N}{N_c} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$ (für später)

Für $N > N_c$ oder $T < T_c$ gibt es kein μ, z , so dass 4.124 erfüllt ist.

Eigenschaften von:

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} = \sum_k \frac{1}{\frac{e^{\beta\varepsilon_k}}{z} - 1} \quad (4.132)$$

- alle Terme > 0
- Terme monoton abfallend für wachsende ε_k
- Größter Beitrag individueller Beitrag für ε_0 (hier $\varepsilon_0 = 0$)

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{\frac{1}{z} - 1} = \frac{z}{1-z} \xrightarrow{z \rightarrow 1} \infty \quad (4.133)$$

- beliebig groß. makroskopische Werte $O(N)$ möglich !
- dieser Beitrag fehlt im Integral, da $\bar{d}(\varepsilon = 0) = 0$

- Man kann zeigen, weitere individuelle Beiträge $\langle n_k \rangle \ll \langle n_0 \rangle$

$$\Rightarrow N = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} = \langle n_0 \rangle + \int_0^\infty d\varepsilon \bar{d}(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (4.134)$$

Für $T < T_c$ ist $\langle n_0 \rangle = N - N_c = O(N)$ makroskopisch

$$\Rightarrow \langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \approx -\frac{1}{\beta\mu} \quad (4.135)$$

$$\Rightarrow \mu \approx -\frac{kT}{\langle n_0 \rangle} \text{ ist extrem klein} \quad (4.136)$$

$$\Rightarrow \mu \rightarrow 0 \quad \text{bzw.} \quad z \rightarrow 1 \quad (4.137)$$

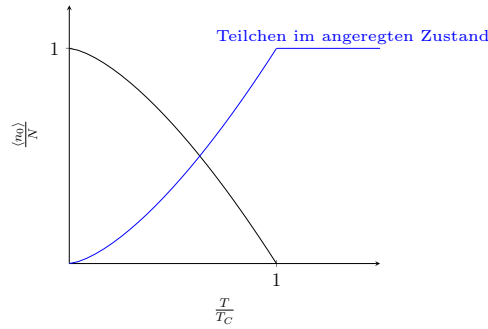
⇒ Im Integral $\mu = 0$ setzen ⇒ $z = 1$

$$\boxed{N = \langle n_0 \rangle + N_c(T, V)} \quad (4.138)$$

$T = \text{const}$: $N > N_C$ werde erhöht \Rightarrow alle weiteren Bosonen gehen in den Grundzustand, exp. wichtiger:

$N = \text{const}$: $T < T_c$ werdem erniedrigt $\Rightarrow N_c = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$ sinkt $\Rightarrow \langle n_0 \rangle$ wächst

$$\langle n_0 \rangle = N - N_c = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (4.139)$$



Bose-Einstein-Kondensation

makroskopisches Quantenphänomen, Phasenübergang: bei $T < T_c$ existieren 2 Phasen

- $\langle n_0 \rangle$ Teilchen im Grundzustand
- $N - \langle n_0 \rangle$ Teilchen im angeregten Zuständen
- Phasen räumlich nicht getrennt (nur bei flüssig/gasförmig)

Bem.: Wenn T klein genug \Rightarrow alle Teilchen im Grundzustand nach klass. Maxwell-Boltzmann-Statistik

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle n_1 \rangle} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_0}}{e^{-\beta \varepsilon_1}} = e^{\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)} \gg 1 \text{ für kleine } T \quad (4.140)$$

Bei welchen T ?

$$kT \ll \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2(\Delta k)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \hat{=} \lambda \gg V^{\frac{1}{3}} \quad (4.141)$$

Zum Vergleich T_c BEC:

$$kT_c = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \hat{=} \lambda \approx V^{\frac{1}{3}} \quad (4.142)$$

\Rightarrow BEC bereits bei um $N^{\frac{2}{3}}$ höheren Temperaturen

Ursache: Bose-Einstein-Statistik für identische quantenmechanische Teilchen

Experiment:

- Problem: hier nur ideales Bose-Gas, real: WW
- verbundene Phänomene:
 - Supraleitung (Cooper-Paare)
 - Superfluidität (4He)

⇒ experimentelle Umsetzung: weniger WW → Gas

- niedrige Temperatur → Verflüssigung
- ⇒ Lösung: verdünntes Gas

⇒ erstmals 1995 gelungen, 2001 Nobelpreis

⇒ $10^{-6}K = T$ notwendig

4.4 Photonengas

VL 23



Elektromagnetische Strahlung im Gleichgewicht mit Hohlraumwand
 ⇒ Maxwell Gleichungen → lineare Superposition von monochromatischen
 Eigenzuständen.

Eigenmoden:

- durch Form und Randbedingungen festgelegt
- sehen i.A. irregulär aus
- hier nur mittlere Dichte der Eigenfrequenzen wichtig

Zustandsdichte (siehe Abschnitt 4.1.7)

- in $k = \left| \vec{k} \right|$:

$$d(k) = \underbrace{2}_{\substack{\text{Maxwell-Gl:} \\ \vec{E}, \vec{B} \perp \vec{k}}} \cdot \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \cdot \underbrace{4\pi k^2 \cdot dk}_{\text{Kugelschale}} = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \quad (4.143)$$

- in $\omega = ck$:

$$d(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (4.144)$$

- in $\varepsilon = \hbar\omega$:

$$d(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon \quad (4.145)$$

Man nutzt hier die Multiplikation mit dem Differential, um eine dimensionslose Größe zu erzeugen und damit die Ausdrücke auf der linken Seite gleichsetzen zu können. Es gilt dann:

$$d(x) dx = d(x(y)) \frac{dx}{dy} dy \quad (4.146)$$

→ klassische ED: Amplitude der Eigenmode k kontinuierlich

QED: Qunatisierung der mode analog zum H.O.:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(k) \left(\frac{1}{2} + n \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.147)$$

$$\Rightarrow n \text{ Photonen (Bosonen) im Einteilchenzustand mit Energie } \hbar\omega \quad (4.148)$$

statistische Eigenschaften der Photonen (wichtig für Besetzung n_k)

- Spin = 1 \Rightarrow Bosonen
- keine WW \Rightarrow ideales Bosegas
- ABER: Anzahl der Photonen ist keine Erhaltungsgröße (ständige Absorption/Emission der Photonen an Wand)

$$\varrho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad \text{mit beliebiger Teilchenzahl} \quad (4.149)$$

vgl. mit großkanonischem Ensemble: $\mu = 0$ für Photonen

$$\Rightarrow \text{mittlere Besetzungszahl: } \langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_k} - 1} \quad (4.150)$$

4.4.1 Planck'sches Strahlungsgesetz

$$\text{spektrale Energiedichte} = \frac{\text{Energie}}{\text{Volumen} \cdot \text{Energieintervall}}$$

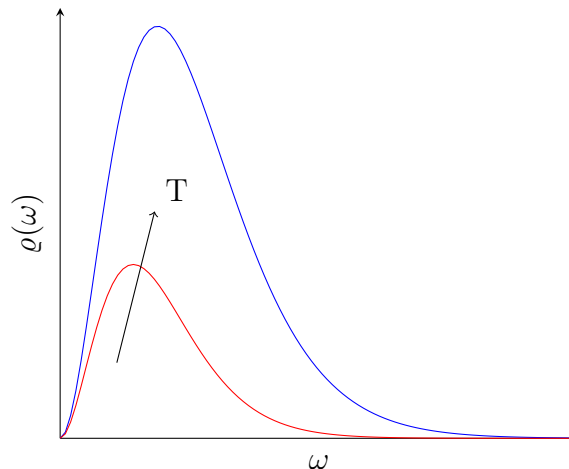
$$\varrho(\varepsilon, T) d\varepsilon = \frac{1}{V} \cdot d(\varepsilon) \cdot \langle n_\varepsilon \rangle \cdot \varepsilon d\varepsilon \quad (4.151)$$

$$= \frac{1}{V} \cdot \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon^2 \cdot \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \cdot \varepsilon d\varepsilon \quad (4.152)$$

$$= \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3 c^3 (e^{\beta\varepsilon} - 1)} \quad (4.153)$$

in ω ($\varepsilon = \hbar\omega$):

$$\varrho(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega \quad \text{Planck'sches Strahlungsgesetz (1900)} \quad (4.154)$$



- dimensionslos:

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} \quad \tilde{\varrho} := \varrho \frac{1}{kT} \left(\frac{\hbar c}{kT} \right)^3 \quad (4.155)$$

$$\Rightarrow \tilde{\varrho}(x) dx = \frac{1}{\pi^2} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (4.156)$$

→ Daraus ist erkennbar, dass es sich im Diagramm oben um die gleichen Kurven handelt, diese lediglich anders skalieren:

$$\omega \rightarrow \frac{\omega}{T} \quad , \quad \varrho \rightarrow \frac{\varrho}{T^3}$$

- Maximum:

$$\frac{d\varrho(\omega, T)}{d\omega} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \omega_{\max} \approx 2.82 \frac{kT}{\hbar} \propto T \quad (\text{Wien'sches Verschiebungsgesetz}) \quad (4.157)$$

- Grenzfälle:

– $\hbar\omega \ll kT$:

$$\varrho(\omega, T) \approx \frac{\omega^2 kT}{\pi^2 c^3} \quad (\text{Rayleigh-Jeans-Gesetz}) \quad (4.158)$$

– $\hbar\omega \gg kT$:

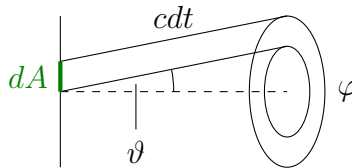
$$\varrho(\omega, T) \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (\text{Wien}) \quad (4.159)$$

Energiedichte $\left(\frac{\text{Energie}}{\text{Volumen}} \right)$

$$u(T) = \frac{U}{V} = \int_0^\infty \varrho(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (4.160)$$

$$\stackrel{x = \frac{\hbar\omega}{kT}}{=} \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{=\Gamma(4)\zeta(4)=3! \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}} = \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (\hbar c)^3} \propto T^4 \quad (4.161)$$

Strahlungsdichte $\left(\frac{\text{Energie}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} \right)$



$$j(T) dt dA = u(T) \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \sin(\vartheta) c dt \cos(\vartheta) dA}_{=\frac{1}{2} c dt dA} \quad (4.162)$$

$$\Rightarrow \boxed{j(T) = \sigma \cdot T^4} \quad \text{mit} \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} \quad (\text{Stefan-Boltzmann-Gesetz}) \quad (4.163)$$

Großkanonisches Potential:

$$\Phi = -p \cdot V \tag{4.164}$$

$$\Phi = -kT \ln(Z_G) = \dots = -\frac{V}{3} u(T) \tag{4.165}$$

⇒ Strahlungsdruck:

$$p = \frac{1}{3} u(T) \quad \left(\text{siehe Übung 12.2: } p = \frac{n}{d} u \right) \tag{4.166}$$

⇒ Entropie:

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{V}{3} \cdot 4 \cdot \frac{u(T)}{T} \tag{4.167}$$

$$\Rightarrow U = \frac{3}{4} ST \tag{4.168}$$

Beispiel: kosmische Hintergrundstrahlung

Urknall: Materie und Strahlung im Gleichgewicht

⇒ Zeitpunkt der Bildung von Atomen: Trennung von Materie und Strahlung etwa bei Temperatur 3000 K

→ danach: keine Änderung der Verteilung ($\varrho(\omega, T)$) mehr

→ Volumen Universum: Faktor 1000

→ Temperatur Universum: Faktor $\frac{1}{1000} \Rightarrow 3 \text{ K}$

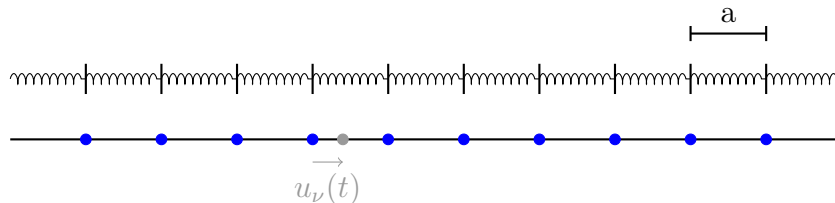
4.5 Phononengas

VL 24

Ziel: Beitrag der Gitterschwingungen zur Wärmekapazität von Festkörpern (Metallelektronen

→ Fermi-Gas → $C_V \sim T$)

1 D Gitter der Atome:



Potentielle Energie:

$$V = V_0 + \sum_{\nu=1}^N \frac{K}{2} (u_\nu - u_{\nu+1})^2 \quad (\text{per. RB: } U_{N+1} = U_1) \tag{4.169}$$

Bewegungsgleichung für Atom j:

$$\ln \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial u_j} V = -K(u_j - u_{j+1}) - K(u_{j-1} - u_j) \quad (4.170)$$

$$= -K(2u_j - u_{j+1} - u_{j-1}) \quad (4.171)$$

N gekoppelte DGL 2.Ordnung

1. Ansatz Ebene Welle:

$$u_j^k(t) = A e^{i(jka - \omega(k)t)} \quad (4.172)$$

Einsetzen:

$$-m\omega^2(k) = -K(2 - e^{ika} - e^{-ika}) = -2K \underbrace{(1 - \cos(ka))}_{2 \sin^2(\frac{ka}{2})} \quad (4.173)$$

$$\Rightarrow \omega(k) = \underbrace{\pm}_{\text{keine neue Lsg}} 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (4.174)$$

reelle Lösung:

$$u_j^k(t) = A \cos(kja - \omega(k)t) \quad (4.175)$$

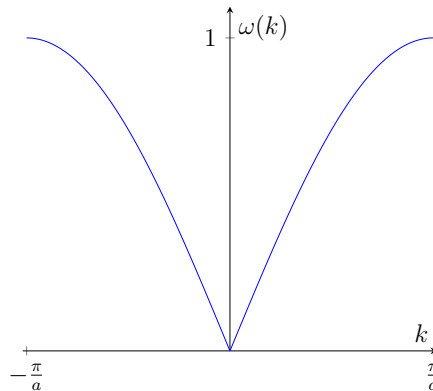
erlaubte k-Werte aus RB:

$$u_{N+1} = u_1 \Rightarrow e^{ikNa} = 1 \Rightarrow k = \frac{2\pi n}{aN}, n \in \mathbb{Z} \quad (4.176)$$

$$k' = k + \frac{2\pi}{a} \text{ ist eine Lsg} \quad (4.177)$$

$$\Rightarrow \text{wähle } k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) \Rightarrow N \text{ Eigenmoden} \quad (4.178)$$

Dispersionsrelation:



$|k| \ll \frac{\pi}{a}$:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \frac{ka}{2} \right| = \underbrace{\sqrt{\frac{K}{m}} a}_{=c_s \text{ Schallgeschw. (akustische Mode)}} |k| \quad (4.179)$$

2. Ansatz Normalkoordinaten:

$$\xi^k(t) := \sum_{j=1}^N e^{-ikja} u_j(t) \quad (4.180)$$

entkoppeln DGK für jedes $k = \frac{2\pi n}{aN}$:

$$\frac{d^2}{dt^2} \xi^k(t) = -\omega^2(k) \xi^k(t) \quad (4.181)$$

⇒ N harm. Osz. mit Frequenz $\omega(k)$

→ Quantisierung der Normalschwingung: Energien

$$E_k = \hbar\omega(k) \left(\frac{1}{2} + n_k \right) = \frac{1}{2} \hbar\omega(k) + n_k \underbrace{\hbar\omega(k)}_{\varepsilon_k} \quad (4.182)$$

⇒ analoge Beschreibung: n_k Phononen mit Energie ε_k

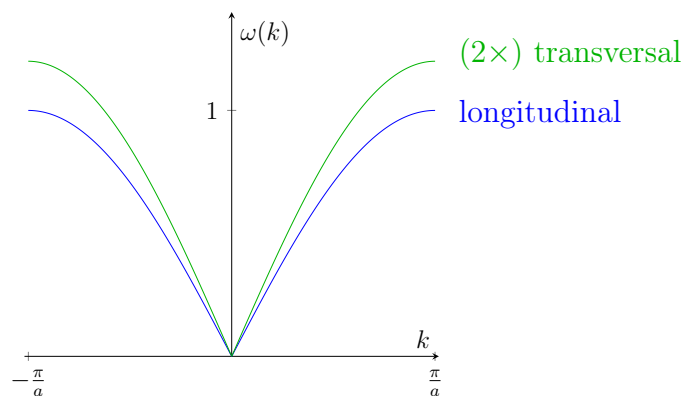
≡ ideales Bose-Gas:

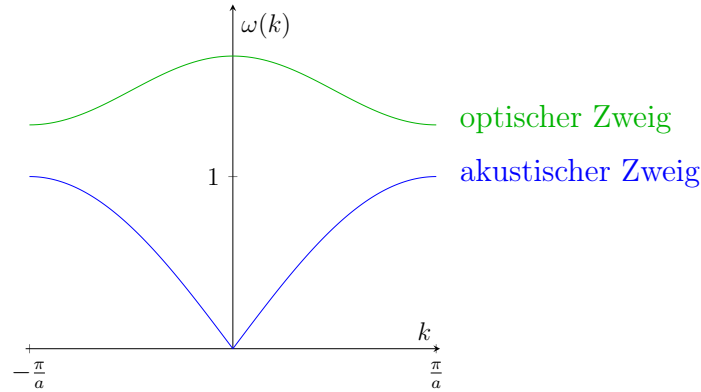
$\mu = 0$ (Wie bei Photonen)

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_k} - 1} \quad (4.183)$$

Realer Festkörper

$$\mathbf{3D:} \quad \left. \begin{array}{l} N \text{ longitudinale Moden} \\ +2N \text{ transversale Moden} \end{array} \right\} 3N \text{ Moden}$$

**1D 2 Atome per Einheitszelle:**



3D p Atome per Einheitszelle:

- 3 akust. Zweige mit $3N$ akust. Moden
- $3(p - 1)$ opt. Zweige mit $3N(p - 1)$ opt. Moden

Statistische Physik Innere Energie

$$U = U_0 + \sum_k \langle n_k \rangle \varepsilon_k = U_0 + \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta\varepsilon_k} - 1} \quad k = (\vec{k}, \underbrace{s}_{\text{Zweige}}) \quad (4.184)$$

Wärmekapazität

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \sum_k \frac{\varepsilon_k (-1) e^{\beta\varepsilon_k} \varepsilon_k \frac{-1}{k_B T^2}}{(e^{\beta\varepsilon_k} - 1)^2} = k_B \sum_k \frac{(\beta\varepsilon_k)^2 e^{\beta\varepsilon_k}}{(e^{\beta\varepsilon_k} - 1)^2} \quad (4.185)$$

1. hohe Temperaturen $k_B T \gg \max_k \varepsilon_k$

$$\Rightarrow \beta\varepsilon_k \ll 1 \Rightarrow e^{\beta\varepsilon_k} = 1 + \beta\varepsilon_k + \dots \quad (4.186)$$

$$\Rightarrow c_V = k_B \sum_k \frac{(\beta\varepsilon_k)^2}{(\beta\varepsilon_k)^2} = k_B \sum_k 1 = 3Nk_B \quad \text{Dulong-Petit} \quad (4.187)$$

2. tiefe Temperaturen $k_B T \ll \max_k \varepsilon_k$

Nur wenige Beiträge mit $\varepsilon_k \leq k_B T$ wichtig

⇒ nur wenige akustische Zweige ($s = 1, 2, 3$) mit $\omega(k) = c_S(\vec{k})|\vec{k}|$

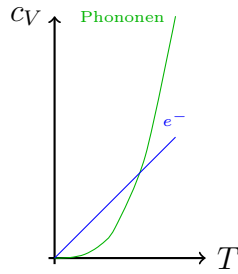
$$\sum_k \rightarrow \underbrace{3}_{\text{Zahl der Zweige}} \underbrace{\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2}}_{\text{Volumen Zelle in k-Raum}} \int_0^{k_{\max}} dk 4\pi k^2 \quad (4.188)$$

$$c_V = k_B \frac{12\pi V}{8\pi^3} \int_0^{k_{\max}} dk k^2 \frac{(\beta \hbar c k)^2 e^{\beta \hbar c k}}{(e^{\beta \hbar c k} - 1)^2} \quad (4.189)$$

$$\stackrel{x=\beta \hbar c k}{=} \frac{3V k_B}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 \underbrace{\int_0^{\beta \hbar c k_{\max} \rightarrow \infty} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}}_{\text{p.I.}} \quad (4.190)$$

$$\stackrel{\text{p.I.}}{=} \dots \underbrace{\left[x^4 \frac{-1}{e^x - 1} \right]_0^\infty}_{=0} + \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{4x^3}{e^x - 1}}_{=4\Gamma(4)\zeta(4)=\frac{\pi^4}{15}} \quad (4.191)$$

$$c_V = \frac{2\pi^2 V k_B}{5} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 \sim T^3 \quad (4.192)$$



3. allgemein: Debye-Modell

- akustische Zweige mit $\omega = c_D |\vec{k}|$
- Bestimmung von $k_{\max} = k_D$

$$\underbrace{\sum_k}_3 1 = 3 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \underbrace{4\pi \int_0^{k_{\max}=k_D} dk k^2}_{=\frac{4\pi}{3} k_D^3} \quad (4.193)$$

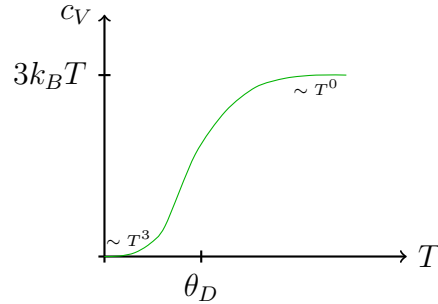
$$\Rightarrow k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad (4.194)$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{3V k_B}{2\pi} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^{\beta \hbar c k_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.195)$$

$$\text{Debye-Frequenz: } \omega_D = c k_D = c k_{\max} \quad (4.196)$$

$$\text{Debye-Temperatur: } k_B \theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c k_D \quad (4.197)$$

$$\Rightarrow c_V = 9N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.198)$$



4.6 Wechselwirkende Teilchen

VL 25

bisher: ideale Gase, d.h. keine WW
 realistische Systeme: WW oft klein

4.6.1 Virialentwicklung

Sei WW kurzreichweitig (z.B. Moleküle eines Gases).

- ⇒ bei geringer Dichte $n = \frac{N}{V}$ kleine Störung
- Entwicklung nach kleinen n

$$\underbrace{\frac{p}{kT}}_{\text{ideales Gas}} = n + \sum_{l=2}^{\infty} \underbrace{B_l(T)}_{\text{Korrektur der Ordnung } l} n^l \quad (4.199)$$

Bemerkung:

- B_l ist l -ter Virialkoeffizient
- Name wegen Virialsatz: $\langle E_{kin} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \rangle$
- $B_l = B_l(T)$
- experimentell werden $B_2(T)$ und $B_3(T)$ bestimmt

Frage: Wie hängen $\underbrace{B_2(T)}_{\text{makroskopisch}}$ mit $\underbrace{\text{WW-Potential } W(\vec{r})}_{\text{mikroskopisch}}$ zwischen Molekülen zusammen?

Ergebnis:

$$B_2(T) = \frac{1}{2} \int_V d^3r (1 - e^{-\beta W(\vec{r})}) \quad (4.200)$$

V muss nur WW-Bereich einschließen, da der Integrand sonst annähernd bzw exakt null ist.
 Daher gibt es keine V Abhängigkeit.

Herleitung Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_G = \text{Tr} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right) = \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{Z(T, V, N)}_{=: Z_n \text{ kanon.}} e^{\beta\mu N} = \underbrace{Z_0}_{e^{-\beta E_{\text{Vakuum}}=1}} + \sum_{l=1}^{\infty} Z_l z^l \quad (4.201)$$

$$\text{mit } z := e^{\beta\mu} \quad \text{Fugazität } z \ll 1 \quad (4.202)$$

Großkanonisches Potential:

$$\Phi = -pV = -kT \ln(Z_G) \quad (4.203)$$

$$\Rightarrow \frac{pV}{kT} = \ln(Z_G) = \ln \left(1 + \sum_{l=1}^{\infty} Z_l z^l \right) =: \sum_{l=1}^{\infty} a_l z^l \quad (4.204)$$

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = V \frac{\partial p}{\partial \mu} \stackrel{(4.204)}{=} V \frac{\partial p}{\partial z} \underbrace{\frac{\partial z}{\partial \mu}}_{\beta z} = V \frac{kT}{V} \sum_{l=1}^{\infty} a_l l z^{l-1} \beta z = \sum_{l=1}^{\infty} l a_l z^l \quad (4.205)$$

1 Bestimme $a_l(Z_1, Z_2, \dots)$ aus Gleichung (4.204):

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots \quad \text{mit } x = \sum_{l=1}^{\infty} Z_l z^l \quad (4.206)$$

$$\stackrel{\text{bis 2. Ord.}}{=} (Z_1 z + Z_2 z^2 + \dots) - \frac{1}{2} (Z_1 z + \dots)^2 + \dots \quad (4.207)$$

$$= \underbrace{Z_1}_{=a_1} + \underbrace{\left(Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right)}_{=a_2} z^2 + \dots \quad (4.208)$$

2 Invertiere Gleichung (4.205) zu $\sum_{m=1}^{\infty} b_m N^m$:

$$(4.205) : N = 1 \cdot a_1 \cdot (b_1 N^1 + b_2 N^2 + \dots)^1 + 2 \cdot a_2 \cdot (b_1 N + \dots)^2 + \dots \quad (4.209)$$

$$= \underbrace{a_1 b_1}_{=1} N + \underbrace{(a_2 b_2 + 2a_2 b_1^2)}_{=0} N^2 + \dots \quad (4.210)$$

$$\Rightarrow b_1 = \frac{1}{a_1} \quad b_2 = -\frac{2a_2 b_1^2}{a_1} = -\frac{2a_2}{a_1^3} \quad (4.211)$$

3 Eliminiere damit z in Gleichung (4.204):

$$\frac{pV}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l z^l = a_1(b_1 N + b_2 N^2 + \dots) + a_2(b_1 N + \dots)^2 + \dots \quad (4.212)$$

$$= \underbrace{a_1 b_1}_{=1} N + \underbrace{(a_1 b_2 + a_2 b_1^2)} N^2 + \dots \quad (4.213)$$

$$- \frac{2a_2}{a_1^2} + \frac{a_2}{a_1^2} = - \frac{a_2}{a_1^2} = - \frac{Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2}{Z_1^2} = \frac{1}{2} - \frac{Z_2}{Z_1^2} \quad (4.214)$$

$$\frac{p}{kT} = n + V \underbrace{\left(\frac{1}{2} - \frac{Z_2}{Z_1^2} \right)}_{=B_2(T)} n^2 + \dots \quad (4.215)$$

4 Bestimme kanonische Zustandssumme Z_1, Z_2, \dots :

$$\rightarrow \text{kleine Dichten } n = \frac{N}{V} \text{ im Sinne } \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \text{ kl. Grenzfall} \quad (4.216)$$

$$(4.217)$$

1 Teilchen:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \underbrace{\int d^3 q}_{=V} \underbrace{\int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}_{(\sqrt{2\pi m k T})^3} = \frac{V}{\lambda^3} \quad (4.218)$$

$$(\Rightarrow z = b_1 N + \dots = \frac{1}{a_1} N + \dots = \frac{1}{Z_1} N + \dots = \lambda^3 \cdot \frac{N}{V} + \dots \ll 1 \Rightarrow z \ll 1) \quad (4.219)$$

$$\rightarrow \text{rechtfertigt Entwicklung in (4.204) und (4.205)} \quad (4.220)$$

2 Teilchen:

$$Z_2 = \frac{1}{2!} \frac{1}{h^6} \int_V d^3 q_1 \int_V d^3 q_2 \int d^3 p_1 \int d^3 p_2 e^{-\beta \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + W(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) \right)} \quad (4.221)$$

$$W(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) \text{ Zweiteilchen WW} \quad (4.222)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{(\sqrt{2\pi m k T})^6}{h^6} \underbrace{\int_V d^3 R}_{=V} \int d^3 r e^{-\beta W(\vec{r})} \text{ mit } \vec{r} = \vec{q}_1 - \vec{q}_2, \vec{R} = \frac{\vec{q}_1 + \vec{q}_2}{2} \quad (4.223)$$

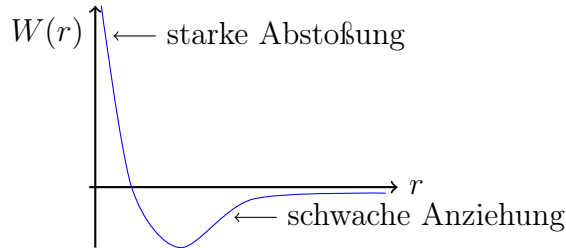
$$= \frac{V}{2\lambda^2} \int d^3 r e^{-\beta W(\vec{r})} \quad (4.224)$$

$$\Rightarrow B_2(T) = V \left(\frac{1}{2} - \frac{Z_2}{Z_1^2} \right) = \frac{1}{2} \int_V (1 - e^{-\beta W(\vec{r})}) \quad \checkmark \quad (4.225)$$

$$W(\vec{r}) \stackrel{=}{=} W(r) \quad 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 (1 - e^{-\beta W(r)}) \quad (4.226)$$

Bemerkung

- Zusammenhang zwischen makroskopischer Messgröße und mikroskopischer Eigenschaft
- ideales Gas \Rightarrow keine WW $\Rightarrow W(\vec{r}) = 0 \Rightarrow B_2(T) = 0 \Rightarrow \frac{p}{kT} = n \checkmark$
- typisches WW-Potential:



- empirischer Ansatz: *Lennard-Jones-Potential*

$$W(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \tag{4.227}$$

- Parameter: ϵ, r_0 können experimentell aus $B_2(T)$ bestimmt werden
- identisch mit van-der-Waals-Zustandsgleichung bis 2. Ordnung
 - van-der-Waals kann mehr, z.B. Phasenübergang flüssig \leftrightarrow gasförmig
 - auch für Quantengase möglich, allerdings entsprechen die idealen Quantengase den virial genäherten Gasen mit Potential (Fermionen: abstoßend, Bosonen: anziehend)

4.6.2 Ferromagnetismus, Ising-Modell

VL 26

Ferromagneten (Fe,Co,Ni,...) \Leftrightarrow Paramagneten / Diamagneten

$$\chi > 0 / \chi < 0$$

Magnetisierung ohne Magnetfeld

Magnetisierung \propto Magnetfeld

WW zwischen den Spins

keine WW



$$\vec{M} = \chi \vec{B}$$

Ziel: Erklärung Ferromagnetismus durch mikroskopische Theorie

Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -g \mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{4.228}$$

g - Landé-Faktor (=2)

μ_B - Bohr'sches Magneton

Ordnungsparameter Magnetisierung:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} g\mu_B \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \quad (4.229)$$

Heisenberg-Modell (nur WW nächster Nachbarn)

$$H_{\text{Heisenberg}} = -g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - J \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ \text{nächste} \\ \text{Nachbarn}}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (4.230)$$

Molekularfeldnäherung (Weiss 1907) “mean field theory”:

- Betrachtung Betrag von Spin i:

$$H_i = -\vec{S}_i \left[\underbrace{g\mu_B \vec{B} + J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_j}_{=: g\mu_B \vec{B}_{eff}^{(i)}} \right] \quad (4.231)$$

- Molekularfeldnäherung:

$$\vec{B}_{eff} = \left\langle \vec{B}_{eff}^{(i)} \right\rangle_i \quad (4.232)$$

$$= \vec{B} + \frac{J}{g\mu_B} \underbrace{\left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_j \right\rangle_i}_{\propto \vec{M}} = \vec{B} + \lambda \vec{M} \quad (4.233)$$

$\Rightarrow H_{MFN}$ mit Selbstkonsistenz von \vec{M}

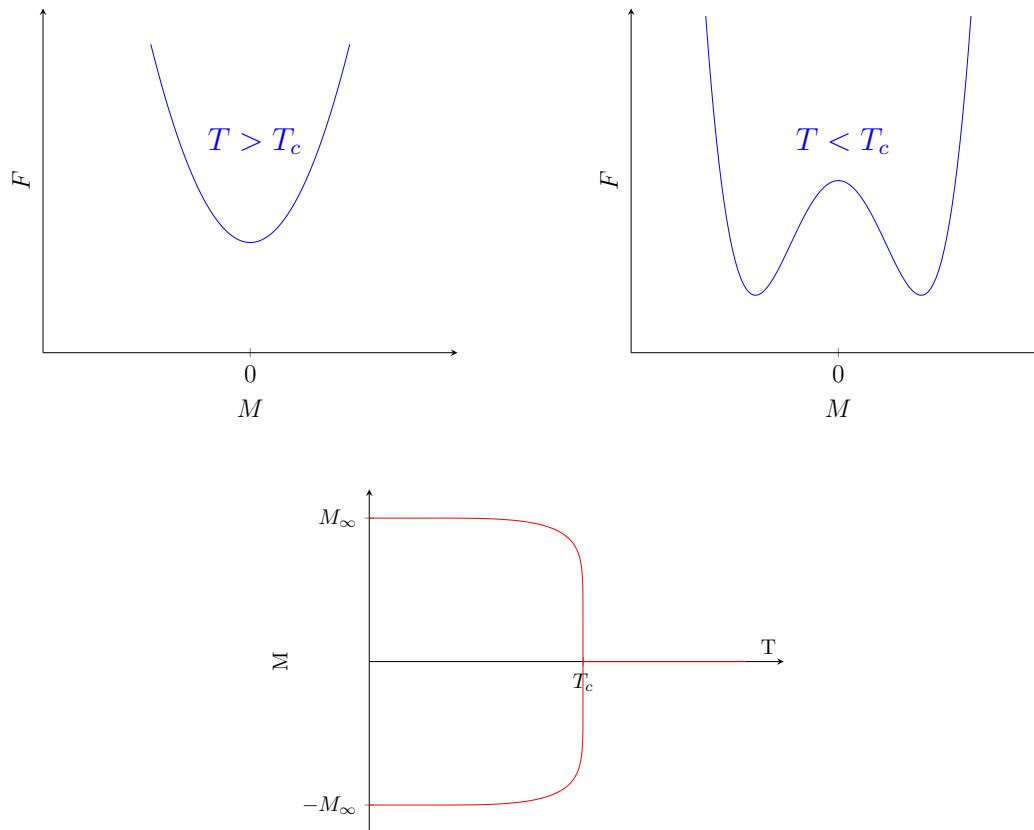
Freie Energie:

$$F_{MFN} = NkT \left\{ \frac{1}{2} \frac{T_c}{T} \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2 - \ln \left[2 \cosh \left(\frac{g\mu_B B}{2kT} + \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} \right) \right] \right\} \quad (4.234)$$

$$T_c = \frac{Jp}{4k} \quad p - \text{Zahl der Nachbarn} \quad (4.235)$$

$$M_\infty = \frac{Ng\mu_B}{2V} \quad \text{Sättigungsmagnetisierung} \quad (4.236)$$

$$B = 0, \quad \frac{M}{M_\infty} \ll 1: \quad F = NkT \left[-\ln(2) + \frac{1}{2} \frac{T_c}{T} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2 + \frac{1}{12} \left(\frac{T_c}{T} \right)^4 \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^4 + \dots \right] \quad (4.237)$$



→ Phasenübergang:

- M : Ordnungsparameter (genauer: $\langle M \rangle$)
- $T > T_c$: symmetrische oder ungeordnete Phase (H ist rotationssymmetrisch, S auch)
- $T < T_c$: spontane Symmetriebrechung, geringe Symmetrie, alle Spins ausgerichtet)

→ Phasenübergang 2. Ordnung:

- Ordnungsparameter stetig (1. Ableitung unstetig)
- Phasen nicht gleichzeitig existent
- keine Umwandlungswärme notwendig

- allgemein: *Landau-Theorie der Phasenübergänge* (“Universalitätsklassen”)

Ising-Modell

Motivation: vollständig lösbares Modell des Ferromagnetismus mit Phasenübergang (“Es könnte ja sein, dass der Phasenübergang aus MFN resultiert.”)

Heisenbergmodell ohne x - und y -Komponente des Spins:

$$H = -g\mu_B B_z \sum_i S_i^z - J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z \quad J > 0 \quad (4.238)$$

- in diesem Modell alle Mikrozustände / Eigenzustände bekannt
- S_i^z vertauschen mit Hamilton-Operator

⇒ Eigenzustände von H sind beliebige Konfigurationen der Spins

$$\text{mit } |+\rangle (\sigma = +1) \quad \text{oder} \quad |-\rangle (\sigma = -1) \quad (4.239)$$

⇒ Energie einer Spinkonfiguration:

$$E(\{\sigma_i\}) = -\tilde{B} \sum_i \sigma_i - \tilde{J} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (4.240)$$

1D : exakte Lösung, kein Phasenübergang, kein Ferromagnetismus

2D : Ising-Modell für $\tilde{B} = 0$

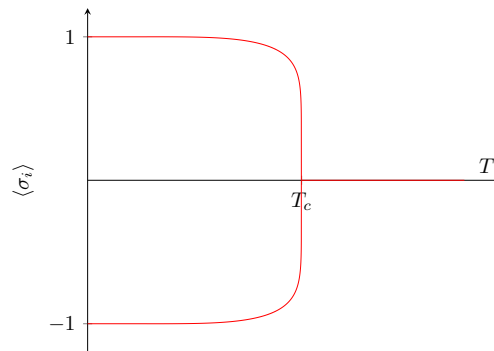
Onsager 1944: (Zustandsumme + freie Energie)

⇒ Phasenübergang:

$$\sinh\left(\frac{2\tilde{J}}{kT_c}\right) = 1 \quad \Rightarrow \quad T_c = 2,269... \cdot \frac{\tilde{J}}{k} \quad (4.241)$$

Young 1952:

$$M(T, B = 0) \propto \langle \sigma_i \rangle = \begin{cases} 0 & , T > T_c \\ \pm \left(1 - \frac{1}{\sinh^4\left(\frac{2\tilde{J}}{kT}\right)}\right)^{1/8} & , T < T_c \end{cases} \quad (4.242)$$



Numerik:

- dimensionslose Temperatur:

$$\tau := \frac{T}{\frac{\tilde{J}}{k}} \quad (4.243)$$

$$\tau_c := \frac{T_c}{\frac{\tilde{J}}{k}} = 2,269... \quad (4.244)$$

5 Transport-Gleichungen

bisher: Gleichgewicht $\hat{=}$ "Thermostatistik"

jetzt: Nicht-Gleichgewicht: Dynamik, Transport, Weg ins Gleichgewicht

5.1 Boltzmann-Gleichung, H-Theorem

Boltzmann-Gleichung

verdünntes Gas mit $\lambda \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \Rightarrow$ klassische Beschreibung

bisher:

N-Teilchen Phasenraum: $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad f = 3N$

Mikrozustand: Punkt im 6N-dimensionalen Phasenraum

Makrozustand: WS-Dichte $\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$

jetzt:

Einteilchen-Phasenraum \vec{q}, \vec{p} mit $f = 6$

Mikrozustand: N Punkte im Einteilchen-Phasenraum

$\xrightarrow{\text{nähern}}$ WS-Dichte $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ mit

$$f(\vec{q}, \vec{p}, t) \cdot d^3q d^3p \quad \text{Zahl der Teilchen im Volumen} \quad d^3q d^3p \quad (5.1)$$

$$\Rightarrow \int f(\vec{q}, \vec{p}, t) d^3q d^3p = N$$

Ziel: Bestimme $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ in Abhängigkeit von WW zwischen den Teilchen. (deutlich einfacher als 6N-dim. Phasenraum, aber nicht vollst. Information; Reduktion bis auf 1D möglich)

ohne WW: Hamilton-Bewegungsgleichung:

$$\dot{\vec{q}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m} \quad \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}} = \vec{F} \quad (\text{Kraft}) \quad (5.2)$$

Liouville-Theoreme:

$$0 = \frac{df(\vec{q}, \vec{p}, t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{q}} \dot{\vec{q}} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \dot{\vec{p}} \quad (5.3)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}} + \vec{F} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) f(\vec{q}, \vec{p}, t) = 0 \quad \text{stoßfreie Boltzmann-Gleichung} \quad (5.4)$$

Sei:

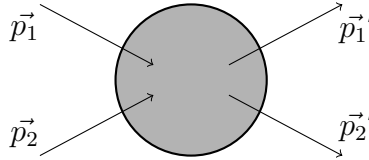
- $\vec{F} = 0$
- homogen im Ort $\Rightarrow f(\vec{p}, t)$
 - $\Rightarrow \frac{\partial f(\vec{p}, t)}{\partial t} = 0$
 - \Rightarrow jede zeitlich konstante Wahrscheinlichkeitsdichte $f(\vec{p})$ ist Lösung
 - \Rightarrow kein Weg ins GG ohne WW

mit WW:

Boltzmann-Gleichung

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}} + \vec{F} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) f(\vec{q}, \vec{p}, t) = \left(\frac{\partial f(\vec{q}, \vec{p}, t)}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}} \quad (5.5)$$

verdünntes Gas \Rightarrow Stoßdauer \ll Zeit zwischen Stößen \Rightarrow nur 2-Teilchen-Stöße wichtig



Zahl der Stoßpaare \vec{p}_1, \vec{p}_2 bei \vec{q} :

$$dN = \underbrace{F(\vec{q}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t)}_{\substack{\text{2-Teilchen-Korrelationen,} \\ \text{unbekannt}}} d^3q d^3p_1 d^3p_2 \quad (5.6)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial f(\vec{q}, \vec{p}, t)}{\partial t} \right)_{\text{Stöße}} = \int d^3p_2 d^3p_1' d^3p_1' \cdot \underbrace{\delta^3(\vec{p}_1' + \vec{p}_2' - (\vec{p}_1 + \vec{p}_2))}_{\text{Impulserhaltung}} \quad (5.7)$$

$$\cdot \underbrace{\delta \left(\frac{|\vec{p}_1|^2}{2m} + \frac{|\vec{p}_2|^2}{2m} - \left(\frac{|\vec{p}_1'}^2}{2m} + \frac{|\vec{p}_2'}^2}{2m} \right) \right)}_{\text{Energieerhaltung}} \quad (5.8)$$

$$\cdot \underbrace{|T_{12 \rightarrow 1'2'}|^2}_{\text{qm. Streumatrixelement}} \quad (5.9)$$

$$\cdot \underbrace{(F(\vec{q}, \vec{p}_1', \vec{p}_2', t) - F(\vec{q}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t))}_{\text{Zeitumkehr } (T_{12 \rightarrow 1'2'} = T_{1'2' \rightarrow 12})} \quad (5.10)$$

Stoßzahlansatz (d.h. unkorrelierte Impulse):

$$F(\vec{q}, \vec{p}_1, \vec{p}_2, t) = \underbrace{f(\vec{q}, \vec{p}_1, t)}_{=:f_1} \cdot \underbrace{f(\vec{q}, \vec{p}_2, t)}_{=:f_2} \quad (5.11)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{q}} + \vec{F} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) f(\vec{q}, \vec{p}_1, t) = \int d^3p_2 d^3p_1' d^3p_1' \cdot \delta^3(\vec{p}_f - \vec{p}_i) \cdot \delta(E_f - E_i) \quad (5.12)$$

$$\cdot |T_{i \rightarrow f}|^2 \cdot (f_1' \cdot f_2' - f_1 \cdot f_2) \quad (5.13)$$

H-Theorem

Sei:

- $\vec{F} = 0$

- homogen im Ort: $f = f(\vec{p}, t)$
- ⇒ linke Seite in Gleichung (5.12) nur $\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{p}_1, t)$

Definiere nun (verwandt mit Entropie):

$$H(t) := \int d^3 p_1 f(\vec{p}_1, t) \ln(f(\vec{p}_1, t)) \quad (5.14)$$

Boltzmann H-Theorem

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (5.15)$$

Beweis.

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 p_1 \frac{\partial f(\vec{p}_1, t)}{\partial t} (\ln(f(\vec{p}_1, t)) + 1) \quad (5.16)$$

$$= \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^3(\vec{p}_f - \vec{p}_i) \cdot \delta(E_f - E_i) \cdot |T_{i \rightarrow f}|^2 \quad (5.17)$$

$$\cdot (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \cdot (1 + \ln(f(\vec{p}_1, t))) \quad (5.18)$$

vertausche \vec{p}_1, \vec{p}_2 :

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^3(\vec{p}_f - \vec{p}_i) \cdot \delta(E_f - E_i) \cdot |T_{i \rightarrow f}|^2 \quad (5.19)$$

$$\cdot (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \cdot (1 + \ln(f(\vec{p}_2, t))) \quad (5.20)$$

addiere Gleichung (5.16) und Gleichung (5.19) und dividiere durch 2:

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^3(\vec{p}_f - \vec{p}_i) \cdot \delta(E_f - E_i) \cdot |T_{i \rightarrow f}|^2 \quad (5.21)$$

$$\cdot (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \cdot \frac{1}{2} \cdot (2 + \ln(f_1 f_2)) \quad (5.22)$$

vertausche \vec{p}_1, \vec{p}_2 mit \vec{p}'_1, \vec{p}'_2 :

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^3(\vec{p}_f - \vec{p}_i) \cdot \delta(E_f - E_i) \cdot |T_{i \rightarrow f}|^2 \quad (5.23)$$

$$\cdot (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \cdot \frac{1}{2} \cdot (2 + \ln(f'_1 f'_2)) \quad (5.24)$$

addiere Gleichung (5.23) zu Gleichung (5.21):

$$\implies \frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \cdot \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^3(\vec{p}_f - \vec{p}_i) \cdot \delta(E_f - E_i) \cdot |T_{i \rightarrow f}|^2 \quad (5.25)$$

$$\cdot \underbrace{(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)}_{=: y - x} \cdot \underbrace{(\ln(f_1 f_2) + \ln(f'_1 f'_2))}_{=: \ln x - \ln y} \quad (5.26)$$

nutze $(y - x) \cdot (\ln x - \ln y) \leq 0$ mit “=” falls $x = y$

$$\implies \frac{dH}{dt} \leq 0 \quad (5.27)$$

□

Bemerkung:

$$\dot{S} = -k \cdot \dot{H} \geq 0 \quad \text{Entropie wächst} \quad (5.28)$$

- ausgezeichnete Zeitrichtung
- Grund: Stoßzahlansatz (Impulse unkorreliert)
 - nach Stoß: Korrelation \rightarrow hier vernachlässigt
 - Auszeichnung einer Zeitrichtung
 - physikalisch dennoch sinnvoll (Empirie)

Gleichgewicht:

$$\frac{dH}{dt} = 0 \stackrel{x=y}{\iff} f_0(\vec{p}_1) f_0(\vec{p}_2) = f_0(\vec{p}'_1) f_0(\vec{p}'_2) \quad (5.29)$$

$$\implies \underbrace{\ln(f_0(\vec{p}_1)) + \ln(f_0(\vec{p}_2))}_{\text{vor Stoß}} = \underbrace{\ln(f_0(\vec{p}'_1)) + \ln(f_0(\vec{p}'_2))}_{\text{nach Stoß}} \quad (5.30)$$

- Erhaltungssatz im Gleichgewicht für beliebigen Stoß:

$$\vec{p}_1, \vec{p}_2 \longrightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2 \quad (5.31)$$

- sonst nur Impulserhaltung ($\sim \vec{p}$) und Energieerhaltung ($\sim |\vec{p}|^2$)

$$\implies \ln(f_0(\vec{p})) = A + \vec{B} \cdot \vec{p} + C \cdot |\vec{p}|^2 \quad (5 \text{ Konstanten: } A, \vec{B}, C) \quad (5.32)$$

$$f_0(\vec{p}) = D \exp\left\{(-E(\vec{p} - \vec{F}))^2\right\} \quad (5 \text{ Konstanten: } A, \vec{B}, C) \quad (5.33)$$

$$\rightarrow \text{Gauß-Verteilung} \hat{=} \text{Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung} \quad (5.34)$$

5.2 Master-Gleichung

VL 28

Beschreibt die Zeitentwicklung der WS mit DGL 1. Ordnung.

Isoliertes System

$H \Rightarrow$ Eigenzustände $|l\rangle$ sind stationär

Makroskopisches System: Es gibt trotzdem Übergänge, da die Isolation nicht vollständig ist. Übergangsrate von $|l\rangle$ nach $|m\rangle$: $a_{ml} \geq 0$. Aus der Invarianz unter Zeitumkehr folgt: $a_{ml} = a_{lm}$. $a_{ml} = 0$ fast überall, da die Kopplung nur schwach ist, finden nur Übergänge zu energetisch nahen Zuständen statt: $a_{ml} = 0$ für $|E_l - E_m| > \delta E$ (Unschärfe aufgrund unvollständiger Isolierung).

Wie ändert sich die WS p_l in einem Zustand $|l\rangle$ zu sein im Zeitraum Δt ?

$$\Delta p_l = - \underbrace{\sum_{m \neq l} a_{ml} \cdot \Delta t \cdot p_l}_{\text{Abnahme}} + \underbrace{\sum_{m \neq 0} a_{ml} \cdot \Delta t \cdot p_m}_{\text{Zunahme}} \quad (5.35)$$

$$\Rightarrow \frac{dp_l(t)}{dt} = \sum_m (a_{lm} p_m(t) - a_{ml} p_l(t)) \quad (5.36)$$

$$\text{für } m=0 \text{ Summand } 0, \text{ daher Unterscheidung egal} \quad (5.37)$$

$$\rightarrow \text{Master-Gleichung für (fast) isoliertes System} \quad (5.38)$$

Das ist ein Postulat, da es auf *Markov-Annahme* beruht ($\hat{=}$ Übergänge hängen lediglich vom aktuellen Zustand nicht aber von der Vergangenheit des Systems ab). Die Zeitumkehrinvarianz gilt nicht für $p_l(t)$ (durch Markov-Annahme), es werden also irreversible Prozesse beschrieben (z.B. Weg ins GG).

Kopplung an Wärmebad

- System hat Eigenzustände $|l\rangle$ mit Energie E_l
- Bad hat Eigenzustände $|L\rangle$ mit Energie E_L
- Gesamtsystem = System + Bad + schwache Kopplung
- Basiszustände $|l, L\rangle$ mit Energie $E_{l,L} = E_l + E_L$ (keine Eigenzustände)
- $P_{l,L}$ sei WS für System in Zustand $|l\rangle$ und im Bad in Zustand $|L\rangle$

Master-Gleichung für das Gesamtsystem:

$$\frac{dP_{l,L}}{dt} = \sum_{m,M} (a_{l,L,m,M} \cdot P_{m,M} - a_{m,M,l,L} \cdot P_{l,L}) \quad (5.39)$$

$$\text{mit } a_{l,L,m,M} = a_{m,M,l,L} \text{ und } a_{l,L,m,M} = 0 \text{ für } |E_{l,L} - E_{m,M}| > \delta E \quad (5.40)$$

Zeitentwicklung der WS $p_l = \sum_L P_{l,L}$ des Systems ist von Interesse. Nutze bedingte WS:

$$P_{l,L} = p_l \cdot P_{L|l} \quad (5.41)$$

$$\text{Annahme: kanonische Verteilung unabhängig von L:} \quad (5.42)$$

$$\frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta(E_{tot} - E_l)} =: C \cdot e^{+\beta E_L} = C \cdot e^{\frac{E_L}{kT}} \quad \text{mit } E_L + E_l = E_{tot} \quad (5.43)$$

$$\Rightarrow \frac{dp_l}{dt} = \sum_L \frac{dP_{l,L}}{dt} \stackrel{(5.39)}{=} \sum_{m,M,L} (a_{l,L,m,M} \cdot P_{m,M} - a_{m,M,l,L} \cdot P_{l,L}) \quad (5.44)$$

$$= \sum_m \left[\underbrace{\sum_{M,L} a_{l,L,m,M} \cdot C \cdot e^{\frac{E_m}{kT}} \cdot p_m}_{=: b_{lm}} - \sum_{M,L} \underbrace{a_{m,M,l,L} \cdot C \cdot e^{\frac{E_l}{kT}} \cdot p_l}_{=: b_{ml}} \right] \quad (5.45)$$

e effektive Übergangsrate e effektive Übergangsrate

Master-Gleichung für System mit Wärmebad

$$\frac{dp_l}{dt} = \sum_m (b_{lm} \cdot p_m - b_{ml} \cdot p_l) \quad (5.46)$$

→ wie oben, aber mit anderer Symmetrie:

$$b_{lm} e^{-\frac{E_m}{kT}} = b_{ml} e^{-\frac{E_l}{kT}} \rightarrow \frac{b_{lm}}{b_{ml}} = e^{-\frac{E_l - E_m}{kT}} \quad (5.47)$$

(→ qualitativ: immer leichter im System zu niedrigerer Energie und im Bad zu höherer als umgekehrt)

Gleichgewichtslösung der Master-Gleichung:

$$\frac{d}{dt} p_l^G \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \underbrace{\sum_m b_{lm} \cdot p_m^G}_{\text{Zunahme}} = \underbrace{\sum_m b_{ml} \cdot p_l^G}_{\text{Abnahme}} \quad \forall l \quad (5.48)$$

→ GG-Lösung: kanonische Verteilung für das System:

$$p_l^G = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_l}{kT}} \quad (5.49)$$

$$\Rightarrow \boxed{b_{lm} \cdot p_m^G = b_{ml} \cdot p_l^G} \quad \text{detailliertes GG} \quad (5.50)$$

$$(\text{GG gilt für jedes Zustandspaar einzeln!}) \quad (5.51)$$

Der WS-Strom ist zwischen beliebigen Paaren m, l ausgeglichen (nicht erst $\sum_m \dots$).

Anwendungen:

- Systeme ohne GG (Heizung im Gebäude)
- zeitperiodisch getrieben (Quanten-)Systeme
 - “non-equilibrium steady states” $\hat{=}$ detailliertes GG gilt nicht mehr