

# STATISTISCHE PHYSIK

Heinz Horner

Institut für Theoretische Physik

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

WS 2001/2002 SS 2004



## Inhalt

<b>I GRUNDLAGEN</b>	<b>1</b>
1 Vorbemerkungen	1
2 Begriffe der Statistik	4
2.1 Ereignisse und Wahrscheinlichkeiten . . . . .	4
2.2 Diskrete Gesamtheiten . . . . .	5
2.3 Kontinuierliche Gesamtheiten. . . . .	6
2.4 Information . . . . .	9
3 Statistische Beschreibung physikalischer Systeme	12
3.1 Klassische Mechanik . . . . .	12
3.2 Quantenmechanik . . . . .	14
3.3 Thermodynamischer Grenzfall . . . . .	16
4 Makrozustände	18
4.1 Repräsentatives Ensemble . . . . .	18
4.2 Gleichgewichtsverteilungen . . . . .	21
4.3 Zustandsdichte . . . . .	23
4.4 Systeme im Kontakt mit Reservoiren. . . . .	27

<b>5</b>	<b>Irreversibilität</b>	<b>29</b>
5.1	Reversible Dynamik . . . . .	29
5.2	Beispiele integrierbarer und nichtintegrierbarer mechanischer Systeme . . .	30
5.3	Pauli-Master-Gleichung . . . . .	34
<b>II</b>	<b>THERMODYNAMIK DES GLEICHGEWICHTS</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>Der erste Hauptsatz</b>	<b>38</b>
6.1	Zustandsgrößen, Zustandsgleichung . . . . .	38
6.2	Zustandsänderungen . . . . .	39
6.3	Thermodynamische Potentiale . . . . .	41
6.4	Materialkonstanten . . . . .	44
6.5	Relationen zwischen Materialkonstanten . . . . .	46
6.6	Ideales klassisches Gas . . . . .	48
6.7	Phasengleichgewichte . . . . .	49
6.8	Chemische Gleichgewichte, Massenwirkungsgesetz . . . . .	51
6.9	Ideale Lösungen . . . . .	52
<b>7</b>	<b>Der zweite Hauptsatz</b>	<b>55</b>
7.1	Reversible und irreversible Arbeit . . . . .	55
7.2	Reversible und irreversible Zustandsänderungen . . . . .	57
7.3	Kreisprozesse, Wirkungsgrad, Temperaturskala . . . . .	59
7.4	Wärmekraftmaschinen, Wärmepumpen . . . . .	61
<b>III</b>	<b>SPEZIELLE SYSTEME</b>	<b>64</b>
<b>8</b>	<b>Ideale Gase</b>	<b>64</b>
8.1	Besetzungszahldarstellung . . . . .	64
8.2	Einatomiges verdünntes Gas bei hohen Temperaturen . . . . .	66
8.3	Entartetes Fermigas . . . . .	70
8.4	Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	73
8.5	Zweiatomige Gase . . . . .	74
8.6	Photonen . . . . .	77
8.7	Phononen . . . . .	79
<b>9</b>	<b>Reale Gase</b>	<b>84</b>
9.1	Virialentwicklung . . . . .	84
9.2	Van der Waals-Gleichung . . . . .	86
<b>10</b>	<b>Phasenübergänge, kritische Phänomene</b>	<b>90</b>
10.1	Kritischer Punkt in der Van der Waals-Theorie . . . . .	90

10.2	Korrelationsfunktion . . . . .	91
10.3	Das Ising-Modell . . . . .	95
10.4	Kritische Exponenten . . . . .	96
10.5	Skalengesetze am kritischen Punkt . . . . .	97
<b>IV</b>	<b>TRANSPORTTHEORIE</b>	<b>103</b>
<b>11</b>	<b>Lineare Antworttheorie</b>	<b>103</b>
11.1	Response- und Korrelationsfunktionen . . . . .	103
11.2	Transportgleichungen . . . . .	107
11.3	Inelastische Streuung . . . . .	112
<b>12</b>	<b>Kinetische Gleichungen</b>	<b>113</b>
12.1	Stöße in der kinetischen Beschreibung . . . . .	113
12.2	Boltzmann-Gleichung . . . . .	115
12.3	Kontinuitätsgleichung, Diffusion, hydrodynamische Gleichungen . . . . .	117

# I GRUNDLAGEN

## 1 Vorbemerkungen

Die statistische Physik hat die Behandlung komplexer physikalischer Situationen zur Aufgabe. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Systeme, die aus sehr vielen ( $\sim 10^{23}$ ) wechselwirkenden Teilchen bestehen. Beispiele sind praktisch alle uns umgebenden Dinge: Gase, Flüssigkeiten, Festkörper. Im Prinzip sind die physikalischen Gesetze, die diese Systeme im Detail beschreiben, wohl bekannt. Es sind dies die Gesetze der Mechanik, Elektrodynamik und der Quantenmechanik. Der hohe Grad an Komplexität, d.h. die große Zahl der Freiheitsgrade, macht aber eine detaillierte Berechnung unmöglich. Hinzu kommt, daß hierfür auch eine detaillierte Kenntnis des Anfangszustandes nötig wäre. Dies ist nicht nur unpraktikabel, sondern stößt auch auf grundsätzliche Schwierigkeiten. Zur Präparation eines Anfangszustandes eines betrachteten Systems ist die Wechselwirkung mit einem anderen, ebenfalls komplexen System notwendig. Dies bedingt aber, daß eine detaillierte Kenntnis des Anfangszustandes des Systems auch eine detaillierte Kenntnis des Zustandes des präparierenden Systems bedingt. Dieser Gedanke läßt sich beliebig fortsetzen.

Ein weiterer Aspekt ist der, daß es sich in allen interessierenden Fällen um “nicht-integrable” Systeme handelt, soweit sie durch die Gesetze der klassischen Mechanik beschrieben sind. Betrachtet man etwa die klassische Bewegung von  $N$  Teilchen, so hat man  $6N$  Differentialgleichungen zu lösen. Das System hat  $6N$  Freiheitsgrade:  $3N$  Ortskoordinaten  $q_1(t) \cdots q_{3N}(t)$  und  $3N$  Impulskoordinaten  $p_1(t) \cdots p_{3N}(t)$ . Im Normalfall sind Gesamtenergie, Gesamtimpuls und Gesamtdrehimpuls die einzigen (nichttrivialen) Konstanten der Bewegung. Man hat also 7 Integrale der Bewegung. Ein System ist “nichtintegrabel”, falls die Zahl der Freiheitsgrade größer ist als die doppelte Zahl der Konstanten der Bewegung. Dies ist im obigen Beispiel für  $N \geq 3$  der Fall. Eine Eigenschaft solcher nichtintegrabler Systeme ist die, daß der Abstand zweier ursprünglich eng benachbarter Trajektorien  $q_1(t) \cdots q_{3N}(t) p_1(t) \cdots p_{3N}(t)$  exponentiell mit der Zeit anwächst, wenigstens für eine nichtverschwindende Menge von Anfangszuständen, häufig aber für fast alle Anfangszustände. Dies bedingt aber, daß die Kenntnis des Anfangszustandes extrem genau sein muß, wenn man die Trajektorien über längere Zeit berechnen möchte. Die Situation in quantenmechanischen Systemen ist vermutlich ähnlich, jedoch weit weniger gut untersucht.

Für viele interessierende Fragen ist jedoch eine detaillierte Kenntnis des momentanen Zustandes (Mikrozustand) nicht notwendig, da viele verschiedene Mikrozustände praktisch identische Werte für makroskopische Observable liefern. Die Menge von Mikrozuständen, die für gegebene makroskopische Observable und gegebene Genauigkeit, mit der diese bestimmt werden können, identische Werte liefern, nennt man Makrozustände.

Ziel der statistischen Physik ist es, Gesetze für das Verhalten solcher Makrozustände zu finden. Historisch gesehen wurden solche Gesetze in der Thermodynamik bereits vor der Entwicklung der statistischen Physik in der Form phänomenologischer Gesetze gefunden, und die Aufgabe ist deshalb, diese Gesetze aus den “mikroskopischen” Bewegungsgleichungen (Hamiltonsche Bewegungsgleichungen, Maxwell-

Gleichungen, Schrödinger-Heisenberg-Gleichung) zu begründen. Die resultierenden Gleichungen für Makrozustände können dabei grundsätzlich anderer Natur sein als die der mikroskopischen Gleichung. Beispielsweise ist die zeitliche Entwicklung von Makrozuständen irreversibel, wogegen die mikroskopischen Bewegungsgleichungen invariant sind gegen Bewegungsumkehr. Außerdem sind diese Gleichungen oft unabhängig von Details der mikroskopischen Gleichungen wie etwa der genaueren Form der Wechselwirkung der Teilchen untereinander.

Eine weitere Aufgabe der statistischen Physik ist die Berechnung phänomenologischer Größen der Thermodynamik. Dies sind "Materialkonstanten" wie Kompressibilität, spezifische Wärme, Dielektrizitätskonstante, magnetische Suszeptibilität oder Transportgrößen wie Wärmeleitfähigkeit, Viskosität, elektrischer Widerstand, Diffusionskonstante.

Da ein gegebener Makrozustand eine große Menge von verschiedenen Mikrozuständen repräsentiert, ist es naheliegend, Methoden der Statistik zu benutzen. Entsprechend sind die gewonnenen Aussagen solche über Wahrscheinlichkeiten, Mittelwerte und Korrelationen. Aufgrund der großen Teilchenzahl ( $N \approx 10^{23}$ ) und der damit verbundenen großen Zahl von Mikrozuständen sind die Wahrscheinlichkeitsaussagen jedoch extrem genau. Relative Schwankungen makroskopischer Observablen sind von der Größenordnung  $1/\sqrt{N}$ .

Diese statistische Beschreibung bedingt aber auch, daß die resultierenden Gleichungen nicht nur physikalische Begriffe der zugrundeliegenden mikroskopischen Beschreibung enthalten wie etwa Energie, Teilchenzahl, Impuls, sondern auch Begriffe der Statistik. Wichtigstes Beispiel hierfür ist die Entropie, die eine zentrale Rolle in der Thermodynamik spielt und mit dem Begriff der Information in der Statistik verknüpft wird.

Die Aussagen der statistischen Physik betreffen makroskopische Eigenschaften, typischerweise Observable, die über ein Volumen gemittelt sind, dessen Ausdehnung groß ist gegenüber dem mittleren Abstand von Teilchen. Der mittlere Teilchenabstand in Festkörpern und Flüssigkeiten ist etwa  $10^{-7}$  cm. Außerdem wird meist über Zeiten gemittelt, die lang sind gegenüber den typischen Zeitskalen der mikroskopischen Bewegung. Diese sind etwa  $10^{-13}$  sec für die Bewegung der Atome und  $10^{-15}$  sec für die der Elektronen in einem Festkörper. In gewissen Situationen können aber auch Aussagen über das Verhalten einzelner Teilchen gewonnen werden, wenn diese mit einem makroskopischen System wechselwirken. Ein Beispiel hierfür sind Farbzentren oder andere Defekte in Festkörpern.

Die Statistische Physik von Gleichgewichtszuständen kann, ausgehend vom oben genannten Entropiebegriff, relativ systematisch entwickelt werden. Dies ist der wesentliche Inhalt der Vorlesung. Die Behandlung von Nichtgleichgewichtszuständen ist weit komplexer. Dies ist schon dadurch bedingt, daß ein thermischer Gleichgewichtszustand (Makrozustand) durch einige wenige Zustandsgrößen charakterisiert ist. Dies gilt jedoch für einen Nichtgleichgewichtszustand im allgemeinen nicht mehr. Eine systematische Behandlung dieser Zustände ist nur dann möglich, wenn der Zustand in irgendeinem Sinne nahe an einem Gleichgewichtszustand ist, etwa bei kleinen Abweichungen von einem Gleichgewicht oder falls lokale Gleichgewichte mit langsamen räumlichen Variationen existieren.

Lehrbücher:

Brenig: Statistische Theorie der Wärme

Reif: Physik der Wärme

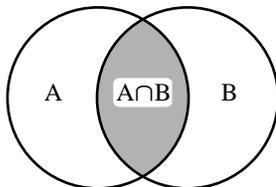
Kittel, Krömer: Thermal Physics

Schwabl: Statistische Physik

## 2 Begriffe der Statistik

### 2.1 Ereignisse und Wahrscheinlichkeiten

In der Statistik spricht man von Ereignissen und Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten dieser Ereignisse. Ereignisse sind Mengen, und unter einem Elementarereignis versteht man eine Teilmenge, die nicht leer ist und nicht weiter zerlegt werden kann. Für Elementarereignisse  $a_i$  gilt



$$a_i \cap a_j = \emptyset \quad (2.1)$$

wobei der Schnitt (Produkt) zweier Mengen  $A \cap B$  entsprechend nebenstehender Figur gegeben ist.

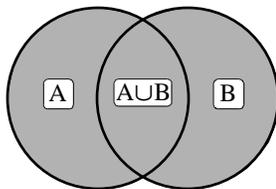
Es sei  $\mathcal{E}$  die Menge aller Elementarereignisse.

In der statistischen Physik verstehen wir Mikrozustände als Elementarereignisse. Dies sind vollständig charakterisierte physikalische Zustände. In der klassischen Physik von  $N$  Teilchen in 3 Dimensionen sind sie durch Angabe aller Orte  $q_1 \cdots q_{3N}$  und Impulse  $p_1 \cdots p_{3N}$  gegeben. Den  $6N$ -dimensionalen Raum bezeichnet man als Phasenraum und damit entspricht einem Mikrozustand ein Punkt im Phasenraum. In der Quanten-Statistischen Mechanik ist ein Mikrozustand durch Angabe eines vollständigen Satzes von Quantenzahlen gegeben. Betrachtet man etwa Teilchen in einem Volumen der Länge  $L$ , sind hierfür die Komponenten der Wellenvektoren aller Teilchen  $k_i = 2\pi n_{i,\alpha}/L$  und deren Spins  $s_i$  geeignet. Dabei sind  $n_{i,\alpha}$  ganze Zahlen und  $i = 1 \cdots N$ ,  $\alpha = 1 \cdots 3$ .

Es seien  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  Teilmengen von  $\mathcal{E}$ , nicht notwendigerweise elementar. Falls

$$\mathcal{A} \cap \mathcal{B} = \emptyset \quad (2.2)$$

nennt man  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  unvereinbar.  $\bar{\mathcal{A}}$  ist komplementär zu  $\mathcal{A}$  falls



$$\mathcal{A} \cap \bar{\mathcal{A}} = \emptyset \quad \text{und} \quad \mathcal{A} \cup \bar{\mathcal{A}} = \mathcal{E}. \quad (2.3)$$

wobei die Vereinigung (Summe)  $A \cup B$  entsprechend nebenstehender Figur gegeben ist.

In der statistischen Physik werden wir Makrozustände einführen, die unvereinbare Teilmengen aus Mikrozuständen darstellen. Beispielsweise kann man alle Mikrozustände mit einer Energie in einem Intervall  $E - \frac{1}{2}dE \cdots E + \frac{1}{2}dE$  zu einem Makrozustand der Energie  $E$  zusammenfassen. In der Quantenmechanik sind die Energiewerte von Mikrozuständen, für  $N$  Teilchen in einem Volumen der Größe  $V = L^3$ , diskret. Der typische Abstand benachbarter Energieniveaus ist  $\sim L^{-1}$ , wogegen die typische Energie  $E \sim N$  ist. Im thermodynamischen Grenzfall  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  kann also  $\Delta E$  sehr klein gewählt werden und die Energie kann als kontinuierliche Variable aufgefaßt werden.

In der Statistik wird einem Ereignis  $\mathcal{A}$  eine Wahrscheinlichkeit  $P(\mathcal{A})$  für das Auftreten von  $\mathcal{A}$  zugeordnet. Dabei ist  $0 \leq P(\mathcal{A}) \leq 1$  reell und  $P(\mathcal{E}) = 1$ .

Für zwei Ereignisse  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  gilt

$$\begin{aligned} P(\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) &= P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) && \text{falls } \mathcal{A} \cap \mathcal{B} = \emptyset \text{ oder } P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B}) = 0 \\ P(\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) &< P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) && \text{sonst} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dies läßt sich einfach auf mehr als zwei Ereignisse erweitern.

Für  $P(\mathcal{B}) > 0$  definiert man eine bedingte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von  $\mathcal{A}$  falls sich  $\mathcal{B}$  ereignet hat (Bayes-Gesetz)

$$P(\mathcal{A}|\mathcal{B}) = \frac{P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B})}{P(\mathcal{B})}. \quad (2.5)$$

Falls diese nicht vom Eintreffen von  $\mathcal{B}$  abhängt, also  $P(\mathcal{A}|\mathcal{B}) = P(\mathcal{A})$ , bezeichnet man  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  als unabhängig und dann gilt  $P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B}) = P(\mathcal{A})P(\mathcal{B})$ .

## 2.2 Diskrete Gesamtheiten

Betrachten wir zunächst den Fall, daß ein System eine endliche Zahl von diskreten Mikrozuständen (Elementarereignissen)  $z_1, z_2, \dots, z_i, \dots, z_n$  annehmen kann. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System im Zustand  $z_i$  befindet, sei  $p_i \geq 0$ . Die Wahrscheinlichkeiten sind so normiert, daß

$$\sum_i p_i = 1. \quad (2.6)$$

Es sei  $\hat{A}$  eine Observable, die im Zustand  $z_i$  den Wert  $A_i$  annimmt. Der Mittelwert (Erwartungswert) ist dann

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i A_i p_i. \quad (2.7)$$

Als Maß für die mittlere Abweichung einer Einzelbeobachtung vom Mittelwert benutzt man die als ‘‘Varianz’’ oder ‘‘Schwankung’’ bezeichnete Größe

$$\Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}. \quad (2.8)$$

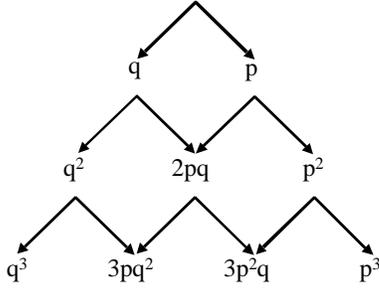
Falls keine Entartung auftritt, d.h. falls  $A_i$  für jeden Zustand verschieden ist, gilt  $\Delta A = 0$  nur für einen reinen Zustand, in dem ein  $p_i = 1$ , alle anderen = 0 sind.

Es sei  $\hat{B}$  eine weitere Observable, die im Zustand  $z_i$  den Wert  $B_i$  annimmt. Im Fall eines quantenmechanischen Systems seien  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  simultan meßbar, die zugehörigen Operatoren mögen kommutieren. Als Korrelation bezeichnet man dann

$$\langle \hat{A}\hat{B} \rangle^c = C_{AB} = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \quad (2.9)$$

mit

$$\langle \hat{A}\hat{B} \rangle = \sum_i A_i B_i p_i. \quad (2.10)$$



Als Beispiel betrachten wir die Binomialverteilung. Man erhält sie, indem man, ausgehend von einem bestimmten Punkt mit Wahrscheinlichkeit  $p$  einen Schritt nach rechts, mit Wahrscheinlichkeit  $q = 1 - p$  einen Schritt nach links macht. Aufeinanderfolgende Schritte seien nicht korreliert. Nach  $n$  Schritten kann man  $n + 1$  Zustände erreichen,  $z_0 \dots z_n$ .

Die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen des Zustandes  $z_\ell$  ist

$$p_\ell = p^\ell q^{n-\ell} \binom{n}{\ell} = p^\ell q^{n-\ell} \frac{n!}{\ell!(n-\ell)!} \quad (2.11)$$

und damit durch die Binomialentwicklung von  $(p+q)^n$  gegeben. Da  $p+q = 1$ , ergibt sich die Normierung (2.6).

Für Schritte der Länge  $d$  ist der Abstand des Zustandes  $\ell$  vom Ausgangspunkt  $D_\ell = d(\ell - \frac{1}{2}n)$  und dessen Mittelwert

$$\begin{aligned} \langle D \rangle &= d \sum_{\ell} \left( \ell - \frac{1}{2}n \right) p_\ell = d \left( p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^n \Big|_{q=1-p} - \frac{1}{2}n \right) \\ &= nd \left( p - \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die Varianz von  $D$  erhält man aus

$$\begin{aligned} \langle D^2 \rangle &= d^2 \sum_{\ell} \left( \ell - \frac{1}{2}n \right)^2 p_\ell \\ &= d^2 \left( p \frac{\partial}{\partial p} - \frac{1}{2}n \right) \left( p \frac{\partial}{\partial p} - \frac{1}{2}n \right) (p+q)^n \Big|_{q=1-p} \\ &= d^2 (p^2 n(n-1) + pn - pn^2 + \frac{1}{4}n^2) \end{aligned} \quad (2.13)$$

und damit

$$\Delta D = \sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2} = d \sqrt{p(1-p)n}. \quad (2.14)$$

Gemessen an der gesamten nach  $n$  Schritten zugänglichen Strecke sind die relativen Schwankungen

$$\frac{\Delta D}{nd} = \sqrt{\frac{p(1-p)}{n}}. \quad (2.15)$$

Die relativen Schwankungen werden also für große  $n$  klein.

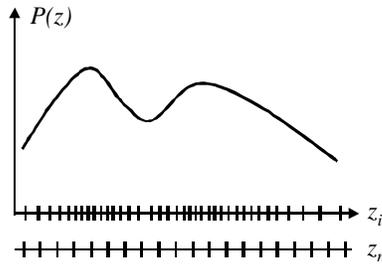
Der hier diskutierte Prozeß kann als vereinfachtes Modell zur Diffusion von Verunreinigungen oder Fehlstellen in Festkörpern angesehen werden.

## 2.3 Kontinuierliche Gesamtheiten.

In vielen Fällen hat man es mit Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu tun, die Funktionen einer oder mehrerer kontinuierlicher Variablen sind. Wir untersuchen zunächst

eine Verteilung, die nur von einer einzigen Variablen  $z$  abhängt. Diese Verteilung sei als Grenzfall von Wahrscheinlichkeiten für diskrete Zustände gewonnen. Wir gehen also von diskreten Zuständen  $i$  aus, wobei  $z_i$  der Wert der Variablen (Observablen)  $z$  im Zustand  $i$  sei. Die Wahrscheinlichkeit für den Zustand  $i$  sei  $p_i = p(z_i)$ . Gemessen beispielsweise an der Genauigkeit  $\Delta$ , mit der  $z$  bestimmt werden kann, seien die Zustände relativ dicht, aber nicht notwendigerweise gleichmäßig angeordnet.

In einem quantenmechanischen physikalischen System könnte  $z$  beispielsweise die Energie sein und  $z_i$  die möglichen Eigenwerte des Hamiltonoperators.



Es sei  $A(z)$  eine Observable, beispielsweise  $z$  selbst, dann ist

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i A(z_i) p(z_i). \quad (2.16)$$

Führen wir nun eine gleichmäßige Einteilung der  $z$ -Achse in Intervalle der Größe  $\Delta$  durch, wobei das  $n$ -te Intervall durch  $z_n = n\Delta$

charakterisiert ist, so erhält man näherungsweise, falls  $A(z_i)$  und  $p(z_i)$  langsam auf der Skala  $\Delta$  veränderlich sind

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n A(z_n) p(z_n) \Omega_\Delta(z_n) \quad (2.17)$$

wobei  $\Omega_\Delta(z_n)$  die Zahl der Zustände im  $n$ -ten Intervall ist. Falls auch  $\Omega_\Delta(z_n)$  langsam veränderlich ist, erhält man mit

$$\Omega_\Delta(z_n) = \Delta \Omega(z_n) \quad (2.18)$$

näherungsweise

$$\langle \hat{A} \rangle = \int dz \Omega(z) p(z) A(z). \quad (2.19)$$

Dabei kann man  $\Omega(z) dz$  als Integrationsmaß im Sinne eines Lebesgue-Integrals interpretieren.  $\Omega(z)$  wird aber auch als "a priori"-Wahrscheinlichkeit bezeichnet.

Eine Situation wie die geschilderte ergibt sich auf ganz natürliche Weise für ein endliches quantenmechanisches System, in dem man immer diskrete Zustände hat, wobei aber der Abstand der Zustände mit der Größe des Systems abnimmt. Dementsprechend wollen wir  $\Omega(z)$  als Zustandsdichte bezeichnen. In der statistischen Physik werden  $z$  und zusätzlichen Variablen dieser Art als Parameter benutzt, die Makrozustände charakterisieren. Beispiele hierfür sind Energie  $E$ , Teilchenzahl  $N$  oder Volumen  $V$ . Teilchenzahl und Energie (quantenmechanisch) sind diskrete Variable. Trotzdem können sie im thermodynamischen Grenzfall  $V \rightarrow \infty$  als kontinuierliche Variable in obigen Sinn behandelt werden. Dies setzt voraus, daß alle Mikrozustände, die einen Makrozustand bilden, mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Ist dies nicht erfüllt, ist es notwendig den Makrozustand durch Hinzunahme weiterer Zustandsvariable soweit in neue Unterzustände (Untermengen von Mikrozuständen) aufzuteilen, bis das Postulat der Gleichverteilung erfüllt ist.

Hätten wir statt  $z$  beispielsweise  $z^2$  oder allgemein  $y = f(z)$  gewählt, hätten wir eine andere Zustandsdichte  $\tilde{\Omega}(y)$  bekommen. Mit  $A(z) = \tilde{A}(f(z))$  und  $p(z) = \tilde{p}(f(z))$  erhält man

$$\langle \hat{A} \rangle = \int dy \tilde{\Omega}(y) \tilde{p}(y) \tilde{A}(y) \quad (2.20)$$

was, für beliebige  $A(z)$  und  $p(z)$  nur gelten kann, falls

$$dy = \left| \frac{df(z)}{dz} \right| dz \quad \Omega(z) = \tilde{\Omega}(f(z)) \left| \frac{df(z)}{dz} \right|. \quad (2.21)$$

Die Bestimmung der “a priori”-Wahrscheinlichkeit für klassische Systeme stellt ein gewisses Problem dar, das aber durch die Quantenmechanik etwas befriedigender gelöst wird.

Die Verallgemeinerung auf Wahrscheinlichkeitsverteilungen mehrerer Variablen  $z_1 \dots z_\nu$  ist offensichtlich.  $A$ ,  $p$  und  $\Omega$  sind Funktionen mehrerer Variablen, und man erhält entsprechend Mehrfachintegrale. Transformiert man auf neue Variable  $y_1 \dots y_\nu$  mit  $y_i = f_i(z_1 \dots z_\nu)$ , erhält man

$$\Omega(z_1 \dots z_\nu) = \tilde{\Omega}(y_1 \dots y_\nu) \left| \det \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right) \right| \quad (2.22)$$

wobei

$$\det \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right) = \left\| \begin{array}{ccc} \frac{\partial f_1}{\partial z_1} & \dots & \frac{\partial f_\nu}{\partial z_1} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_1}{\partial z_\nu} & \dots & \frac{\partial f_\nu}{\partial z_\nu} \end{array} \right\| \quad (2.23)$$

als Jacobi-Determinante bezeichnet wird.

Die vorher gewonnenen Definitionen für Korrelationen und Varianz können direkt übernommen werden, wenn man  $\sum_i$  durch  $\int dz_1 \dots dz_\nu \Omega(z)$  ersetzt.

Als Beispiel untersuchen wir den Grenzfall der vorher untersuchten Binomialverteilung für

$$n \rightarrow \infty \quad d \rightarrow 0 \quad \sqrt{nd} = 2b. \quad (2.24)$$

Für diesen Fall erwarten wir, entsprechend (2.14), eine endliche Varianz. Es sei  $z_\ell = d(\ell - \frac{1}{2}n)$ . Dann ist  $\Omega(z) = 1/d$ . Zur Auswertung von (2.11) benutzen wir die Stirlingsche Formel

$$\ln n! \simeq \left( n + \frac{1}{2} \right) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi \quad (2.25)$$

und erhalten für  $p = q = \frac{1}{2}$

$$p_\ell \simeq \sqrt{\frac{n}{2\pi\ell(n-\ell)}} \exp \left\{ \ell \ln \frac{n}{2\ell} + (n-\ell) \ln \frac{n}{2(n-\ell)} \right\}. \quad (2.26)$$

Mit  $\ell = \frac{1}{2}n(1 + z_\ell/b\sqrt{n})$  wird für große  $n$

$$p_\ell = \frac{d}{b\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}z_\ell^2/b^2} \quad (2.27)$$

wobei  $\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2$  benutzt wurde. Absorbiert man die Zustandsdichte, die ja in diesem Beispiel konstant ist, in die Wahrscheinlichkeitsverteilung, erhält man eine Gauss-Verteilung

$$p(z) = \frac{1}{b\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}z^2/b^2} \quad (2.28)$$

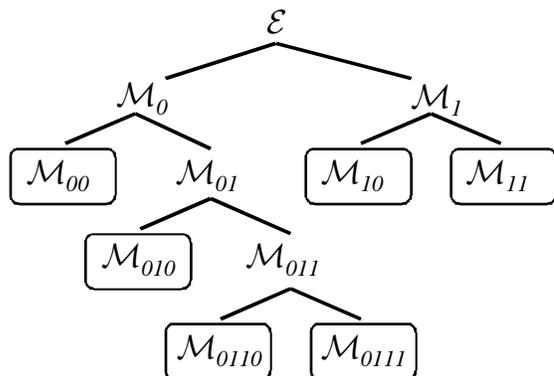
mit Mittelwert  $\langle z \rangle = 0$  und Varianz  $\Delta z = b$ .

## 2.4 Information

Die Angabe einer Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine statistische Gesamtheit stellt eine gewisse Information über das tatsächliche Auftreten eines Ereignis dar. Diese Information ist aber, falls die Verteilung nicht einen reinen Zustand beschreibt, unvollständig, und weitere Information wird benötigt, um das tatsächlich aufgetretene Elementarereignis zu identifizieren.

Zur Quantisierung der fehlenden Information betrachten wir zunächst eine diskrete endliche Gesamtheit  $z_1 \dots z_n$  mit gegebenen Wahrscheinlichkeiten  $p_i$ .

Nehmen wir an, wir kennen die Verteilung, unser Freund kennt das aufgetretene Ereignis. Er kann unsere Fragen nur mit ja oder nein beantworten. Wieviele Fragen müssen wir im Mittel bei optimaler Taktik stellen, um das aufgetretene Ereignis zu identifizieren?



Wir unterteilen die Menge  $M$  von Ereignissen in Untermengen  $M_0M_1$ , diese weiter in  $M_{00}M_{01}$  beziehungsweise  $M_{10}M_{11}$  und entsprechend weiter, bis jede Teilmenge nur noch ein Ereignis enthält. Damit ist jedes Ereignis durch eine Binärzahl charakterisiert, wobei die Zahl der Stellen der jeweiligen Binärzahl nicht notwendigerweise gleich sein muß. Entsprechend dem gezeigten Verzweigungsschema können nun die Fragen gestellt werden.

Die Taktik besteht nun darin, eine solche Einteilung vorzunehmen, daß man im Mittel mit möglichst wenig Fragen auskommt. Dies ist dann der Fall, wenn jede Frage mit gleicher Wahrscheinlichkeit mit ja und nein beantwortet wird. Für die Aufteilung der Teilmenge  $M_b$  in die Mengen  $M_{b_0}$  und  $M_{b_1}$  gilt dann

$$\sum_{i \in M_{b_0}} p_i = \sum_{i \in M_{b_1}} p_i = 2^{-(\ell+1)} \quad (2.29)$$

wobei  $\ell$  die Gesamtzahl der Unterteilungen ist, die zu  $M_b$  geführt hat.  $b$  ist also eine  $\ell$ -stellige Binärzahl. Vereinbarungsgemäß ist die Unterteilung soweit durchzuführen, daß jede Teilmenge am Ende nur noch jeweils ein Elementarereignis enthält. Für das Ereignis  $z_i$  seien dies  $\ell_i$  Unterteilungen, und (2.29) zeigt

$$p_i = 2^{-\ell_i} \quad (2.30)$$

wobei aber der so berechnete Wert im allgemeinen nicht ganzzahlig ist. Dann gilt aber

$$\ell_i - 1 < -\log_2 p_i \leq \ell_i \quad (2.31)$$

Als ‘‘fehlende Information’’, ‘‘Informationsdefizit’’, ‘‘Ignoranz’’ oder einfach ‘‘Information’’  $I$  bezeichnet man die im Mittel notwendige Zahl von Fragen (Shannon)

$$I \geq -\sum_i p_i \log_2 p_i > I - 1 \quad (2.32)$$

oder vereinfacht

$$I = -\sum_i p_i \log_2 p_i = -\frac{1}{\ln 2} \sum_i p_i \ln p_i. \quad (2.33)$$

Für einen reinen Zustand  $i$  mit  $p_i = 1$  und  $p_j = 0$  für  $j \neq i$  ist beispielsweise  $I = 0$ , und für  $n$  gleich verteilte Zustände ist  $I = \log_2 n$ .

Das so gewonnene Informationsmaß läßt sich auf verschiedene Weise, je nach Fragestellung, auf kontinuierliche Verteilungen über einer oder mehreren Variablen verallgemeinern. Zunächst kann man in (2.33)  $p_i$  durch  $p(z)$  und die Summe durch ein Integral ersetzen. Dies ergibt

$$I = -\int d^\nu z \Omega(z) p(z) \log_2 p(z). \quad (2.34)$$

Man kann sich aber auch dafür interessieren, wieviel Fragen notwendig sind um herauszufinden ob der gegebene Zustand einen Wert von  $z$  mit einer gewissen Genauigkeit  $\Delta$  besitzt. Dazu unterteilt man, entsprechend der vorher geschilderten Prozedur, den durch die Variablen  $z_1 \dots z_\nu$  aufgespannten Zustandsraum, bis man zu Volumenelementen der Größe  $\Delta$  kommt. Statt (2.29) erhält man

$$\int_{\Delta_n} d^\nu z \Omega(z) p(z) \simeq \Delta \Omega(z_n) p(z_n) = 2^{-\ell} \quad (2.35)$$

wobei  $z_n$  der Mittelpunkt des Volumenelements  $\Delta_n$  ist. Entsprechend (2.33) erhält man

$$I_\Delta = -\log_2 \Delta - \int d^\nu z \Omega(z) p(z) \{ \log_2 \Omega(z) + \log_2 p(z) \}. \quad (2.36)$$

Falls die Zustandsdichte  $\Omega(z)$  konstant ist, unterscheiden sich die beiden Definitionen nur durch eine Konstante. Wenn nichtanders vereinbart, werden wir die Definition (2.34) verwenden.

Untersuchen wollen wir den Spezialfall einer Verteilung zweier Variabler  $p(y, z)$ , die sich als Produkt schreiben läßt

$$p(y, z) = p_1(y) p_2(z). \quad (2.37)$$

Außerdem sei  $\Omega(y, z) = 1$ . Für eine solche Verteilung sind die Variablen  $y$  und  $z$  nicht korreliert. Dies bedeutet, daß die Korrelation zwischen  $A(y)$  und  $B(z)$  verschwindet

$$\langle \hat{A} \hat{B} \rangle = \int dy dz p_1(y) p_2(z) A(y) B(z) = \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \quad (2.38)$$

wobei  $p_1(y)$  und  $p_2(z)$  jeweils für sich normiert seien. Die fehlende Information ist offensichtlich die Summe der fehlenden Informationen für  $p_1(y)$  und  $p_2(z)$

$$I = I_1 + I_2 \quad (2.39)$$

mit

$$\begin{aligned} I_1 &= - \int dy p_1(y) \log_2 p_1(y) \\ I_2 &= - \int dz p_2(z) \log_2 p_2(z). \end{aligned} \tag{2.40}$$

Für eine nicht faktorisierende Verteilung kann man Verteilungen

$$\begin{aligned} p_1(y) &= \int dz p(y, z) \\ p_2(z) &= \int dy p(y, z) \end{aligned} \tag{2.41}$$

definieren. Eine solche Verteilung enthält sowohl Information über die Verteilung der Variablen  $y$  und  $z$  als auch Information über deren Korrelationen. Letztere bezeichnet man als Transinformation. Sie ist

$$I_1 + I_2 - I = - \frac{1}{\ln 2} \int dy dz p(y, z) \ln \frac{p_1(y)p_2(z)}{p(y, z)}. \tag{2.42}$$

Mit der Ungleichung  $\ln x \leq x - 1$  findet man

$$I \leq I_1 + I_2 \tag{2.43}$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für eine faktorisierende Verteilung gilt. Diese und ähnliche Ungleichungen werden wir später zur Konstruktion von Wahrscheinlichkeitsverteilungen für physikalische Systeme benutzen.

# 3 Statistische Beschreibung physikalischer Systeme

## 3.1 Klassische Mechanik

Da man den Anfangszustand eines komplexen physikalischen Systems und dessen Wechselwirkung mit der Umgebung nicht im Detail bestimmen kann, wird es durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung repräsentiert. Damit ist es nur noch möglich Wahrscheinlichkeitsaussagen über die zeitliche Entwicklung eines Systems zu machen. Für makroskopische Systeme sind diese Aussagen in der Regel extrem zuverlässig, wenngleich das Auftreten sehr unwahrscheinlicher Zustände prinzipiell nicht ausgeschlossen werden kann. Versucht man die Häufigkeit des Auftretens solcher Ereignisse abzuschätzen, erhält man typischerweise Zeiten, die das Alter des Universums um viele Größenordnungen übersteigen.

Die Frage, wie eine geeignete Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmt werden kann, wollen wir im nächsten Kapitel untersuchen. Zunächst betrachten wir die zeitliche Entwicklung einer solchen Verteilung und wenden uns zuerst einem System von  $N$  klassischen Teilchen zu.

Bei voller Kenntnis ist der Zustand des Systems beispielsweise durch Angabe von  $3N$  Ortskoordinaten  $q_{i\alpha}$  und  $3N$  Impulskoordinaten  $p_{i\alpha}$  spezifiziert, wobei die Indizes  $i = 1 \dots N$  und  $\alpha = 1 \dots 3$  durchlaufen. Die Indexpaare  $(i\alpha)$  können wir zu  $(i\alpha) = k$  zusammenfassen. Den durch diese  $6N$  Koordinaten aufgespannten Raum bezeichnet man als Phasenraum  $\Gamma$ , und der Zustand ist durch einen Punkt in  $\Gamma$  charakterisiert. Es sei  $H(p, q; t)$  die Hamilton-Funktion, die explizit von der Zeit abhängen kann, falls zeitabhängige Kräfte auf das System wirken. Wir werden uns aber fast immer auf Systeme beschränken, für die eine zeitunabhängige Hamilton-Funktion existiert, also auf konservative Systeme. Für wechselwirkende Teilchen ist beispielsweise

$$H(p, q) = \sum_i \left\{ \frac{1}{2m_i} \sum_\alpha \left( p_{i\alpha} + \frac{e_i}{c} A_{i\alpha}(q_i) \right)^2 + V_i(q_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} W(q_i, q_j), \quad (3.1)$$

wobei  $e_i$  die Ladung des Teilchen  $i$  ist,  $V(q_i)$  und  $A_\alpha(q_i)$  Potential und Vektorpotential äußerer Kräfte sind, und  $W(q_i, q_j)$  die Wechselwirkung beschreibt.

Die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes ist durch die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt} p_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = \{H, p_k\} \quad \frac{d}{dt} q_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} = \{H, q_k\} \quad (3.2)$$

gegeben. Dabei haben wir die Definition der Poisson-Klammern

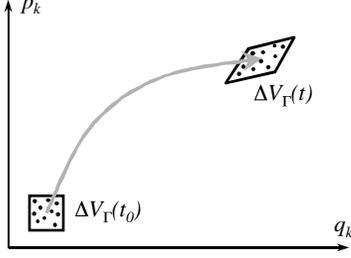
$$\{A, B\} = \sum_k \left( \frac{\partial A}{\partial p_k} \frac{\partial B}{\partial q_k} - \frac{\partial A}{\partial q_k} \frac{\partial B}{\partial p_k} \right) \quad (3.3)$$

benutzt. Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen können als Bewegungsgleichungen eines Punktes im Phasenraum  $\Gamma$  angesehen werden. Dessen "Geschwindigkeit"  $v_\Gamma$  ist ein  $6N$ -dimensionaler Vektor mit Komponenten

$$v_\Gamma = (\dot{p}_k; \dot{q}_k) = \left( -\frac{\partial H}{\partial q_k}; \frac{\partial H}{\partial p_k} \right). \quad (3.4)$$

Betrachtet man nicht nur einen Zustand, sondern alle möglichen Zustände, erhält man eine Strömung in  $\Gamma$ . Diese Strömung ist inkompressibel

$$\operatorname{div}_\Gamma v_\Gamma = \sum_k \left( \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} \right) = \sum_k \left( -\frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} \right) = 0. \quad (3.5)$$



Betrachtet man also die Bewegung der Punkte, die zur Zeit  $t_0$  ein Volumen  $\Delta V_\Gamma(t_0)$  im Phasenraum füllen, füllen sie zur Zeit  $t$  ein Volumen  $\Delta V_\Gamma(t)$ , wobei

$$\Delta V_\Gamma(t) = \Delta V_\Gamma(t_0). \quad (3.6)$$

Um dies zu zeigen, betrachtet man die zeitliche Änderung des Volumens  $V_\Gamma(t)$

$$\begin{aligned} \frac{dV_\Gamma(t)}{dt} &= \int_{\Delta S_\Gamma(t)} ds n_\Gamma(s) \cdot v_\Gamma(s, t) \\ &= \int_{\Delta V_\Gamma(t)} d^{3N} p d^{3N} q \operatorname{div}_\Gamma v(p, q, t) = 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dabei ist  $\Delta S_\Gamma(t)$  die Oberfläche des Volumelements zur Zeit  $t$  und  $n_\Gamma(s)$  eine Normale auf diese Oberfläche. Der zweite Ausdruck ergibt sich aus dem Gaußschen Satz.

Bei unvollständiger Kenntnis des Anfangszustandes sei das System durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q; t_0)$  im Phasenraum  $\Gamma$  repräsentiert.

Betrachten wir einen Punkt  $(\dot{p}(t_0), \dot{q}(t_0))$  und ein ihn umgebendes Volumen  $\Delta V_\Gamma(t_0)$ , so ist  $\Delta V_\Gamma(t_0) \mathcal{P}_\Gamma(\dot{p}(t_0), \dot{q}(t_0); t_0)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Anfangszustand einer der Zustände ist, die durch Punkte in  $\Delta V_\Gamma(t_0)$  repräsentiert sind, wobei die Zustandsdichte den Wert  $\Omega(p, q) = 1$  habe.. Die zeitliche Entwicklung des Zustandes  $(\dot{p}(t_0), \dot{q}(t_0))$  ist durch (3.2) gegeben und zur Zeit  $t$  sei dieser Zustand  $(\dot{p}(t), \dot{q}(t))$ . Das ihn umgebende Volumelement sei  $\Delta V_\Gamma(t)$ . Aus (3.6) folgt aber dann

$$\mathcal{P}_\Gamma(\dot{p}(t_0), \dot{q}(t_0), t_0) = \mathcal{P}_\Gamma(\dot{p}(t), \dot{q}(t), t) \quad (3.8)$$

oder in Form einer Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t) + \sum_k \left\{ \dot{p}_k \frac{\partial}{\partial p_k} + \dot{q}_k \frac{\partial}{\partial q_k} \right\} \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t) = 0. \quad (3.9)$$

Mit den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (3.2) erhält man die sogenannte Liouville-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t) &= -\{H, \mathcal{P}_\Gamma\} \\ &= -\sum_k \left\{ \frac{\partial H(p, q; t)}{\partial p_k} \frac{\partial \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t)}{\partial q_k} - \frac{\partial H(p, q; t)}{\partial q_k} \frac{\partial \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t)}{\partial p_k} \right\}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dabei ist  $\{H, \mathcal{P}_\Gamma\}$  die Poisson-Klammer.

Vorausgesetzt haben wir dabei, daß die a priori Wahrscheinlichkeit  $\Omega(p, q)$  für jeden Punkt im Phasenraum gleich ist und damit  $\Omega(p, q) = 1$  gewählt werden kann. Diese Annahme erscheint plausibel und folgt, wenigstens für ein einzelnes Teilchen, aus Translations- und Galilei-Invarianz, stellt aber im Grunde genommen ein Postulat dar.

Bekanntlich sind die Poisson-Klammern invariant gegenüber kanonischen Transformationen, also Transformationen der ursprünglichen Koordinaten  $p_k, q_k$  in neue  $\bar{p}_k(p, q; t), \bar{q}_k(p, q; t)$ , so daß

$$\{\bar{p}_k, \bar{p}_\ell\} = 0 \quad \{\bar{q}_k, \bar{q}_\ell\} = 0 \quad \{\bar{p}_k, \bar{q}_\ell\} = \delta_{kl}. \quad (3.11)$$

Für solche Transformationen ist die Jacobi-Determinante (2.23) gleich 1, und damit ist auch  $\Omega(\bar{p}, \bar{q}) = 1$ . Außerdem ist die Form der Liouville-Gleichung invariant. Für andere als kanonische Transformationen erhält man entsprechend (2.22) im allgemeinen eine nichttriviale Zustandsdichte und eine geänderte Form der Liouville-Gleichung.

### 3.2 Quantenmechanik

In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems (Mikrozustand) durch einen Vektor  $|\psi\rangle$  mit Norm  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$  in einem Hilbertraum repräsentiert. Im Schrödinger-Bild ändert sich dieser Vektor als Funktion der Zeit entsprechend der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (3.12)$$

wobei  $H$  der Hamilton-Operator des Systems ist, den man beispielsweise mit Hilfe des Korrespondenzprinzips aus der klassischen Hamiltonfunktion erhält indem man Orte  $q_k$  und Impulse  $p_k$  durch die entsprechenden Operatoren  $\hat{q}_k$  und  $\hat{p}_k$  ersetzt. Letztere erfüllen die Vertauschungsrelationen  $[\hat{p}_k, \hat{q}_l] = -i\hbar\delta_{kl}$ .

In der Quantenmechanik wird eine physikalische Observable durch einen hermiteschen Operator  $\hat{A}$  beschrieben. Aus der Eigenwertgleichung

$$\hat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle \quad (3.13)$$

erhält man die reellen Eigenwerte  $a_n$  und die Eigenvektoren  $|\varphi_n\rangle$ , die eine vollständige ortonormierte Basis mit  $\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{n,m}$  bilden. Eine Messung an einem beliebigen Zustand  $|\psi\rangle$  liefert einen der Eigenwerte  $a_n$  mit Wahrscheinlichkeit  $p_n = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2$ .

In einer statistische Beschreibung können wir nicht davon ausgehen, daß der Zustand  $|\psi\rangle$  exakt bekannt ist. Stattdessen betrachten wir mehrere Zustände  $|\psi_i\rangle$ , und geben Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  für deren Auftreten an. Diese Zustände sollen normiert sein, müssen aber nicht eine orthogonale Basis bilden. Der Erwartungswert einer Observablen  $\hat{A}$  ist dann

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_i p_i \langle\psi_i|\hat{A}|\psi_i\rangle. \quad (3.14)$$

Eine vollständige orthonormierte Basis im Hilbertraum sei durch die Vektoren  $|\nu\rangle$  gegeben. Dann kann man (3.14) umformen und erhält

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_{\nu\mu} \sum_i p_i \langle\psi_i|\nu\rangle \langle\nu|\hat{A}|\mu\rangle \langle\mu|\psi_i\rangle$$

$$= \sum_{\nu\mu} \rho_{\mu\nu} A_{\nu\mu}. \quad (3.15)$$

Der Operator  $\rho$ , dessen Matrixelemente

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i \langle \mu | \psi_i \rangle p_i \langle \psi_i | \nu \rangle \quad (3.16)$$

sind, ist der “statistische Operator”. Damit kann ein Erwartungswert als Spur geschrieben werden

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{\nu\mu} \langle \mu | \rho | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle = \sum_{\mu} \langle \mu | \rho \hat{A} | \mu \rangle \\ &= \text{Tr } \rho \hat{A}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Diese Schreibweise hat den Vorteil, daß sie unabhängig von der Wahl der Basis  $|\nu\rangle$  ist, da die Spur in jeder beliebigen vollständigen orthonormierten Basis ausgewertet werden kann. Da die  $p_i$  reell sind, ist  $\rho_{\mu\nu} = \rho_{\nu\mu}^*$ , und  $\rho$  ist damit ein hermitescher Operator. Aus (3.16) mit  $\mu = \nu$  erhält man  $\rho_{\nu\nu} \geq 0$ . Da dies in jeder beliebigen Basis gilt, ist  $\rho$  ein positiv semidefiniter Operator, also ein Operator dessen Eigenwerte nicht negativ sind. Den statistischen Operator können wir formal in der Form

$$\rho = \sum_{\mu,\nu} |\mu\rangle \rho_{\mu\nu} \langle \nu| \quad (3.18)$$

schreiben. Der statistische Operator ist normiert:

$$\text{Tr } \rho = \sum_i p_i = 1 \quad (3.19)$$

Die zeitliche Entwicklung des statistischen Operators erhält man aus der Schrödinger-Gleichung (3.12) und aus (3.16)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho_{\mu\nu}(t) = \sum_i \left\{ \langle \mu | H | \psi_i(t) \rangle p_i \langle \psi_i(t) | \nu \rangle - \langle \mu | \psi_i(t) \rangle p_i \langle \psi_i(t) | H | \nu \rangle \right\} \quad (3.20)$$

und damit die von Neumann-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = \frac{-i}{\hbar} [H(t), \rho(t)]. \quad (3.21)$$

Die formale Ähnlichkeit mit der Liouville-Gleichung (3.10) ist offensichtlich. Auch Erwartungswerte in der klassischen statistischen Mechanik können wir entsprechend (3.17) schreiben, indem wir als Spur ein Integral über den Phasenraum  $\Gamma$  benutzen

$$\text{Tr } \rho \hat{A} = \int d^{3N} p d^{3N} q \mathcal{P}_{\Gamma}(p, q; t) A(p, q). \quad (3.22)$$

Dieses Integral kann mittels eines beliebigen Satzes kanonischer Variabler berechnet werden. Dies entspricht der Unabhängigkeit der Spur von der gewählten vollständigen orthonormalen Basis im Fall der Quantenmechanik. Diese vereinheitlichte Notation gestattet es auch, die statistische Physik für klassische und quantenmechanische Systeme weitgehend simultan zu entwickeln.

### 3.3 Thermodynamischer Grenzfall

Die Methoden der statistischen Physik werden vorwiegend für Systeme benutzt, deren Teilchenzahl enorm groß ist  $N \sim 10^{23}$  und deren Volumen  $V$ , gemessen an mikroskopischen Längenskalen, ebenfalls enorm groß ist. Es ist daher notwendig, den sogenannten thermodynamischen Grenzfall  $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$  zu untersuchen, wobei etwa die Dichte  $n = N/V$  konstant gehalten wird.

Als extensive Observable bezeichnet man eine Größe, deren Erwartungswert im Grenzfall  $V \rightarrow \infty$  so divergiert, daß  $\langle \hat{A} \rangle / V$  endlich bleibt. Beispiele sind die Teilchenzahl, die Energie, das magnetische Moment und andere. Für diese Größen kann man zugehörige Dichten konstruieren, so daß

$$\hat{A} = \int d^3r \hat{n}_A(r). \quad (3.23)$$

Beispielsweise ist die Teilchendichte  $n(r)$  am Ort  $r$

$$n(r) = \sum_i \delta(r - q_i) \quad (3.24)$$

oder die Stromdichte

$$j(r) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} (p_i \delta(r - q_i) + \delta(r - q_i) p_i) \quad (3.25)$$

oder die Energiedichte  $n_E(r)$ , ohne äußere Kräfte,

$$n_E(r) = \sum_i \frac{1}{m_i} \sum_{\alpha} p_{i\alpha} \delta(r - q_i) p_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(r - \frac{1}{2}(q_i + q_j)) W(q_i - q_j), \quad (3.26)$$

wobei die beiden Beiträge die Dichte der kinetischen Energie und die Dichte der potentiellen Energie darstellen. Die entsprechenden Dichten  $\hat{n}_A(r)$  im quantenmechanischen Fall erhält man wieder aus dem Korrespondenzprinzip, wobei im Beispiel der kinetischen Energie oder der Stromdichte auf die Reihenfolge der einzelnen Terme zu achten ist (hermitesche Operatoren).

Für ein, wenigstens im Mittel, räumlich homogenes System hängt der Erwartungswert einer Dichte nicht vom Ort ab und damit wird

$$\langle \hat{A} \rangle = V \langle \hat{n}_A(r) \rangle. \quad (3.27)$$

Beobachtet man etwa zwei Dichten  $\hat{n}_A(r)$  und  $\hat{n}_B(r')$ , so findet man im Regelfall, daß deren Korrelation

$$C_{AB}(r, r') = C_{AB}(|r - r'|) = \langle \hat{n}_A(r) \hat{n}_B(r') \rangle - \langle \hat{n}_A(r) \rangle \langle \hat{n}_B(r') \rangle \quad (3.28)$$

als Funktion des Abstandes der Punkte  $r$  und  $r'$  rasch abfallen. Für große Abstände findet man typischerweise

$$C_{AB}(r) \sim e^{-r/\xi} \quad (3.29)$$

wobei die ‘‘Korrelationslänge’’  $\xi$  auch im thermodynamischen Grenzfall endlich bleibt und von der Größenordnung der Reichweite der Wechselwirkung oder der

mittleren freien Weglänge der Teilchen ist. Nur in unmittelbarer Nähe von kontinuierlichen Phasenübergängen kann  $\xi$  stark anwachsen.

Für die Korrelation der extensiven Observablen findet man

$$\langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle = \int d^3r d^3\bar{r} \langle \hat{n}_A(r + \bar{r}) \hat{n}_B(r) \rangle^c \sim V \xi^3 \quad (3.30)$$

wobei zu beachten ist, daß die beiden Terme auf der linken Seite jeweils von der Größenordnung  $V^2$  sind. Speziell für die Varianz der Observablen  $\hat{A}$  erhält man

$$\Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} \sim \sqrt{V \xi^3} \quad (3.31)$$

und damit verschwinden die relativen Schwankungen  $\Delta A / \langle \hat{A} \rangle$  einer extensiven Variablen im thermodynamischen Grenzfall

$$\Delta A / \langle \hat{A} \rangle \sim \sqrt{\xi^3 / V} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0. \quad (3.32)$$

Als intensive Variablen bezeichnet man Größen, die auch im thermodynamischen Grenzwert endlich bleiben. Dazu gehören die Erwartungswerte von Dichten, Stromdichten, aber auch Größen wie Temperatur, Druck oder chemisches Potential, die wir im weiteren Verlauf diskutieren werden.

Im Fall der Quantenmechanik, falls die Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  nicht kommutieren, hängt eine simultane Bestimmung der Erwartungswerte von der Reihenfolge ab, also  $\langle \hat{A}\hat{B} \rangle \neq \langle \hat{B}\hat{A} \rangle$ . Konstruiert man die zugehörigen Dichten, findet man jedoch im Regelfall

$$[\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \xrightarrow{|r-r'| \gg \zeta} 0. \quad (3.33)$$

wobei auch  $\zeta$  im thermodynamischen Grenzfall endlich bleibt. Beispielsweise findet man mit (3.25) und (3.26)

$$[\hat{j}(r), \hat{n}_{E_{pot}}(r')] = 2i\hbar \hat{n}(r) \nabla' W(2r - 2r') \hat{n}(2r' - r) \quad (3.34)$$

und man erhält für die Kohärenzlänge  $\zeta$  die Reichweite der Wechselwirkung.

Damit ist für endliche  $\zeta$

$$\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle = \int d^3r d^3r' \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \rangle \sim V \xi^3 \quad (3.35)$$

und folglich können Operatoren, die extensiven Variablen entsprechen, im thermodynamischen Grenzfall als vertauschbar und damit simultan meßbar angesehen werden.

## 4 Makrozustände

### 4.1 Repräsentatives Ensemble

Wir wenden uns jetzt der Frage zu, welchen Anfangswert man für den statistischen Operator oder die Wahrscheinlichkeitsdichte im  $\Gamma$ -Raum zu wählen hat, wenn man unvollständige Kenntnis über den tatsächlichen Anfangswert hat. Wir beschreiben also den Anfangszustand durch ein statistisches Ensemble und nennen dies einen Makrozustand. Bei der Konstruktion dieses Ensembles werden folgende zwei Prinzipien (Boltzmann, Brillouin, Jaynes) benutzt: 1) Kompatibilität mit der vorhandenen Kenntnis, 2) Keine Vorurteile, also maximale fehlende Information.

Der erste Punkt ist offensichtlich. Die Kenntnis, die wir über den Anfangszustand haben, kann dabei in verschiedener Form vorliegen. Es seien  $\hat{A}, \hat{B} \dots$  makroskopische Observable, beispielsweise Teilchenzahl, Energie, Impuls, Magnetisierung. In der Quantenmechanik sind dies Operatoren, die, wenigstens im thermodynamischen Grenzfall, als vertauschbar angesehen werden. Die Kenntnis kann dergestalt sein, daß wir den Wert einer Observablen genau kennen, beispielsweise die Teilchenzahl oder die Energie in einem abgeschlossenen System. Es kann aber auch sein, daß wir nur Mittelwerte kennen, etwa wenn das betrachtete System Energie oder Teilchen mit einem anderen System austauschen konnte. Unsere Kenntnis kann sich auch auf zugehörige Dichten beziehen, oder deren Mittelwerte. Diese können räumlich inhomogen sein, aber im Normalfall so, daß Variationen nur auf einer makroskopischen Skala auftreten.

Wir müssen versuchen, das den Anfangszustand repräsentierende Ensemble ohne Vorurteile zu konstruieren. Außer dem, was wir wissen, soll keine weitere Information enthalten sein. Das bedeutet, daß die fehlende Information maximal sein soll.

Bei gegebenen  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q)$  ist diese für die klassische Mechanik

$$I = - \int d^{3N} p d^{3N} q \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t) \log_2 \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t) \quad (4.1)$$

wobei die additiven Beiträge, die die Meßgenauigkeit enthalten (2.36), weggelassen wurden. Zur Berechnung der fehlenden Information im quantenmechanischen Fall benutzen wir als Basis die Eigenvektoren zum statistischen Operator

$$\rho|\varphi_\nu\rangle = P_\nu|\varphi_\nu\rangle \quad (4.2)$$

die, da  $\rho$  hermetisch ist, vollständig sind und orthonormiert werden können. Dann ist

$$I = - \sum_\nu P_\nu \log_2 P_\nu = - \text{Tr } \rho \log_2 \rho. \quad (4.3)$$

Unsere Kenntnis bestehe in der Kenntnis der Mittelwerte von Observablen

$$\langle \hat{A}_i \rangle = \text{Tr } \rho \hat{A}_i = A_i \quad (4.4)$$

und in der Kenntnis, daß die Observablen  $\hat{B}_j$  exakt die Werte  $B_j$  annehmen. Im quantenmechanischen Fall seien alle Observablen vertauschbar, wenigstens

näherungsweise im vorher besprochenen Sinn. Der statistische Operator  $\rho$  oder die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\mathcal{P}_\Gamma$  ist dann von der Gestalt

$$\rho = \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) f(\{\hat{A}_i\}\{\hat{C}_k\}) \quad (4.5)$$

wobei  $\hat{C}_k$  noch andere Observable seien, über deren Erwartungswerte aber keinerlei Kenntnis vorliege. Bei der Berechnung der Information ist zu beruckichtigen, daß bezuglich der Observablen  $\hat{B}_j$  vollständige Information vorliegt, und damit ist (4.3) durch

$$I = -\text{Tr} \rho \log_2 f \quad (4.6)$$

zu ersetzen.

Das Problem ist also, die fehlende Information (4.2,4.5a) unter Beruckichtigung der Nebenbedingungen (4.4) und der Normierung

$$\text{Tr} \rho = 1. \quad (4.7)$$

zu maximieren. Diese Aufgabe eines Variationsverfahrens mit Nebenbedingung löst man mittels Lagrange-Multiplikatoren. Diese seien für die Normierung (4.7)  $\alpha_0$  und für die anderen Nebenbedingungen  $\alpha_i$ . Man untersucht damit das uneingeschränkte Variationsproblem

$$\delta \left\{ I \ln 2 - \alpha_0 \text{Tr} \rho - \sum_i \alpha_i \text{Tr} \hat{A}_i \rho \right\} = 0 \quad (4.8)$$

und hat die Lagrange-Multiplikatoren gerade so zu bestimmen, daß die Nebenbedingungen (4.4,4.6) erfüllt sind. Zur Berechnung von  $\delta \dots$  ersetzt man  $f$  in (4.5) durch  $f + \delta f$  und linearisiert bezuglich  $\delta f$ . Mit (4.6) hat man also

$$\begin{aligned} & \delta \text{Tr} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) f \left\{ -\ln f - \alpha_0 - \sum_i \alpha_i \hat{A}_i \right\} \\ &= \text{Tr}_{\{B_j\}} \delta f \left\{ -\ln f - 1 - \alpha_0 - \sum_i \alpha_i \hat{A}_i \right\} = 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

wobei  $\text{Tr}_{\{B_j\}}$  eine Summe über alle (simultanen) Eigenzustände zu den Operatoren  $\hat{B}_j$  mit Eigenwerten  $B_j$  ist. Obiger Ausdruck muß für beliebige  $\delta f$  gelten, und man erhält damit

$$f(\{\hat{A}_i\}\{\hat{C}_k\}) = e^{-1-\alpha_0-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \quad (4.10)$$

und

$$\rho = Z^{-1} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i}. \quad (4.11)$$

Dabei dient der Faktor

$$Z = e^{1+\alpha_0} = \text{Tr} \prod_j \delta(\hat{B}_j - B_j) e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \quad (4.12)$$

der richtigen Normierung und der Multiplikator  $\alpha_0$  braucht nicht mehr weiter untersucht werden. Die Größe  $Z$  nennt man Zustandssumme, und sie ist eine Funktion der fest vorgegebenen Werte  $B_i$  und der Lagrange-Multiplikatoren  $\alpha_j$

$$Z = Z(\{B_i\}\{\alpha_j\}). \quad (4.13)$$

Durch Differentiation nach den  $\alpha_i$  erhält man mit (4.12) die Erwartungswerte

$$\langle \hat{A}_i \rangle = A_i = -\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \ln Z(\{B_j\}\{\alpha_i\}) \quad (4.14)$$

und kann daraus bei vorgegebenen  $A_i$  die zugehörigen Werte der  $\alpha_i$  bestimmen. In der Thermodynamik werden wir aber dann so vorgehen, daß wir den Lagrange-Multiplikatoren einen physikalischen Sinn geben, beispielsweise Temperatur, chemisches Potential, Druck, Magnetfeld, und die Erwartungswerte als Funktionen dieser Parameter betrachten.

Damit charakterisieren die  $\alpha_i$  und die  $B_j$  unsere (unvollständige) Kenntnis über den Anfangszustand, und wir bezeichnen den so spezifizierten Zustand als Makrozustand. Zu beachten ist weiterhin, daß der statistische Operator nicht von Observablen abhängt, über die wir keinerlei Kenntnis haben.

Bisher haben wir lediglich eine stationäre Lösung der Variationsrechnung gefunden, und es bleibt zu zeigen, daß wir damit auch ein globales Maximum der fehlenden Information erhalten haben. Zur Vereinfachung betrachten wir nur den Fall, daß keinerlei exakte Kenntnis vorliegt, also  $\rho = f(\{\hat{A}_i\}\{\hat{C}_k\})$  ist.

Zunächst berechnen wir die zur gefundenen Lösung (4.11) gehörige Information (4.6)

$$\begin{aligned} I \ln 2 &= -\text{Tr } \rho \ln \left( Z^{-1} e^{-\sum_i \alpha_i \hat{A}_i} \right) \\ &= \ln Z + \sum_i \alpha_i \text{Tr } \rho \hat{A}_i = \ln Z + \sum_i \alpha_i A_i. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Es sei  $\tilde{\rho}$  ein anderer statistischer Operator, der mit den Nebenbedingungen verträglich und normiert sei. Dies bedeutet

$$A_i = \text{Tr } \tilde{\rho} \hat{A}_i \quad (4.16)$$

und die Information (4.15) kann auch in der Form

$$I \ln 2 = -\text{Tr } \tilde{\rho} \ln \rho \quad (4.17)$$

geschrieben werden. Die Differenz der zu  $\rho$  beziehungsweise  $\tilde{\rho}$  gehörigen Informationen ist dann

$$\Delta I \ln 2 = (I - \tilde{I}) \ln 2 = -\text{Tr } \tilde{\rho} (\ln \rho - \ln \tilde{\rho}). \quad (4.18)$$

Die Auswertung erfordert im quantenmechanischen Fall etwas Sorgfalt, da im allgemeinen  $[\rho, \tilde{\rho}] \neq 0$  ist. Unter Verwendung der Basis zu  $\rho$  beziehungsweise  $\tilde{\rho}$

$$\rho|n\rangle = P_n|n\rangle \quad \tilde{\rho}|\nu\rangle = \tilde{P}_\nu|\nu\rangle \quad (4.19)$$

und der Ungleichung  $\ln(x) \leq x - 1$  erhält man

$$\begin{aligned} \Delta I \ln 2 &= -\sum_{n,\nu} \tilde{P}_\nu \langle \nu|n\rangle \langle n|\{\ln \rho - \ln \tilde{\rho}\}|\nu\rangle = -\sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 \tilde{P}_\nu \ln \frac{P_n}{\tilde{P}_\nu} \\ &\geq -\sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 \tilde{P}_\nu \left( 1 - \frac{P_n}{\tilde{P}_\nu} \right) = -\sum_{n,\nu} |\langle \nu|n\rangle|^2 (\tilde{P}_\nu - P_n) = 0. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Damit ist also tatsächlich ein globales Maximum gefunden, und  $\rho$ , entsprechend (4.11), ist der statistische Operator, der die anfangs angeführten Kriterien erfüllt.

## 4.2 Gleichgewichtsverteilungen

Die Beobachtung zeigt, daß komplexe makroskopische Systeme für lange Zeiten einem Gleichgewichtszustand zustreben, falls sie abgeschlossen sind oder mit anderen Systemen (Bädern) in Kontakt stehen, die ebenfalls im Gleichgewicht sind. In einem solchen Gleichgewichtszustand sind die Meßwerte extensiver Observablen oder deren Dichten, gemittelt über makroskopische Teilvolumina, zeitlich konstant

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(t) \rangle &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \langle \hat{A} \rangle_{Equ} \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Dies gilt nicht für mikroskopische Beobachtungen, wofür die Brownsche Bewegung ein Beispiel ist.

Dies legt die Hypothese nahe, daß das thermische Gleichgewicht durch einen statistischen Operator oder eine klassische Verteilung beschrieben wird, die selbst nicht von der Zeit abhängt, also mit (3.21)

$$\frac{d}{dt} \rho_{Equ} = \frac{-i}{\hbar} [H, \rho_{Equ}] = 0 \quad (4.22)$$

wobei natürlich  $H$  auch nicht von der Zeit abhängen darf und damit auch die physikalische Bedeutung der Energie hat.

Neben der Energie seien weitere Erhaltungsgrößen  $\hat{A}_i$  gegeben, beispielweise Teilchenzahl, Impuls und Drehimpuls. Typischerweise ist jedoch die Teilchenzahl die einzige zusätzliche Erhaltungsgröße, da Impuls- und Drehimpuls-Erhaltung durch Randbedingungen, etwa durch Wände, die das System begrenzen, verletzt wird.

Für eine Erhaltungsgröße gilt

$$[\hat{A}, H] = 0 \quad (4.23)$$

und damit ist die Stationaritätsbedingung (4.22) für jeden statistischen Operator erfüllt, der nur eine Funktion von  $H$  und von weiteren Erhaltungsgrößen  $\hat{A}_i$  ist. Falls Energie und Teilchenzahl die einzigen Erhaltungsgrößen sind, ist damit

$$\rho_{Equ} = P_{Equ}(H, \hat{N}). \quad (4.24)$$

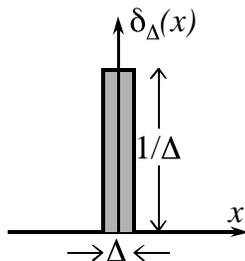
Es ist dann im Fall der Quantenmechanik oft zweckmäßig, eine Darstellung zu wählen, in der  $H$  und  $\hat{N}$  diagonal sind, also

$$\begin{aligned} H|E, N, V, \nu\rangle &= E|E, N, V, \nu\rangle \\ \hat{N}|E, N, V, \nu\rangle &= N|E, N, V, \nu\rangle \end{aligned} \quad (4.25)$$

wobei  $\nu$  zusätzliche Quantenzahlen sind, falls Entartungen vorliegen. Falls jedoch  $H$  und  $\hat{N}$  die einzigen Erhaltungsgrößen sind, kann keine Entartung auftreten. Der typische Abstand benachbarter Energiewerte  $\Delta E$  ist jedoch für große Teilchenzahlen extrem klein. Wie wir später abschätzen werden ist

$$\Delta E \sim e^{-y(E/N, V/N)N} \quad (4.26)$$

wobei  $y(E/N, V/N)$  im thermodynamischen Grenzfall endlich bleibt. Das Volumen  $V$  ist natürlich keine Quantenzahl, sei aber zur Charakterisierung eines Zustandes in einem quantenmechanischen System mit angegeben, wenn dieses System auf ein Volumen  $V$  begrenzt ist. Falls  $V$  endlich ist, liegen diskrete Zustände vor, wobei aber der Abstand der möglichen Energie-Eigenwerte für mikroskopische Volumina  $V$  extrem klein ist und damit der in Abschnitt 2.2 besprochene Grenzfall einer kontinuierlichen Verteilung realisiert ist. Mit



$$\delta_{\Delta}(x) = \frac{1}{\Delta} \quad |x| < \frac{1}{2}\Delta$$

$$\delta_{\Delta}(x) = 0 \quad |x| > \frac{1}{2}\Delta \quad (4.27)$$

erhält man für die Zustandsdichte

$$\Omega(E, N, V) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \text{Tr}_{N, V} \delta_{\Delta}(H - E) \quad (4.28)$$

wobei  $\text{Tr}_{N, V}$  die Spur über alle Zustände mit Teilchenzahl  $N$  und Volumen  $V$  ist. Damit  $\Omega(E, N, V)$  eine glatte Funktion der Energie wird, ist  $\Delta$  etwas größer als der mittlere Abstand (4.26) benachbarter Energiewerte  $\Delta E$  zu wählen.

Die Behandlung klassischer Systeme ist analog, die Relationen (4.22) und (4.23) sind durch die entsprechenden Ausdrücke mit Poisson-Klammern zu ersetzen, und statt (4.24) erhält man

$$\mathcal{P}_{\Gamma, Equ}(p, q) = P_{Equ}(E, N, V) \quad \text{mit} \quad E = H(p, q) \quad (4.29)$$

wobei in (4.28) die Spur entsprechend (3.22) als Integral über den Phasenraum  $\Gamma$  zu verstehen ist.

Die tatsächliche Form, die wir für  $P_{Equ}(E, N, V)$  zweckmäßigerweise zu wählen haben, richtet sich entsprechend der Diskussion in Abschnitt 4.1 nach dem Kenntnisstand, den wir besitzen. Folgende Situationen sind typisch:

1.) Mikrokanonische Gesamtheit. Hierbei sei der Wert der Energie  $E = E_0$  und der Teilchenzahl  $N = N_0$  fest vorgegeben. Damit wird

$$P_{mik}(E, N, V) = Z_{mik}^{-1} \delta(E - E_0) \delta(N - N_0) \quad (4.30)$$

$$Z_{mik} = \int dE \int dN \Omega(E, N, V) \delta(E - E_0) \delta(N - N_0)$$

$$= \Omega(E_0, N_0, V) = \text{Tr} \delta(H - E_0) \delta(\hat{N} - N_0). \quad (4.31)$$

Damit ist die Zustandssumme  $Z_{mik}(E_0, N_0, V)$  im quantenmechanischen Fall durch die Zahl der Zustände in einem Intervall  $\Delta$  um die Energie  $E_0$  gegeben, wobei noch der oben diskutierte Grenzfall  $\Delta \rightarrow 0$   $V \rightarrow \infty$  zu beachten ist. Aus (4.15) erhält man

$$I_{mik} \ln 2 = \ln \Omega(E_0, N_0, V) \quad (4.32)$$

2.) Kanonische Gesamtheit. Es seien der Mittelwert der Energie  $\langle H \rangle_{Equ} = E_0$  und die Teilchenzahl exakt vorgegeben. Für die Energie führt man einen Lagrange-Multiplikator  $\beta$  ein und erhält

$$P_{kan}(E, N, V) = Z_{kan}^{-1} \delta(N - N_0) e^{-\beta E}. \quad (4.33)$$

Diesen Lagrange-Multiplikator  $\beta$  werden wir später mit der absoluten Temperatur in Zusammenhang bringen. Die Zustandssumme für diese Gesamtheit ist

$$Z_{kan}(\beta, N_0, V) = \int dE \Omega(E, N_0, V) e^{-\beta E} = \text{Tr}_{N_0, V} e^{-\beta H} \quad (4.34)$$

und mit (4.14) erhält man

$$\langle H \rangle_{Equ} = E_0 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{kan}(\beta, N_0, V) \quad (4.35)$$

für den Erwartungswert der Energie, und mit (4.15)

$$I_{kan} \ln 2 = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln Z_{kan}(\beta, N_0, V) \quad (4.36)$$

für die fehlende Information.

3.) Großkanonische Gesamtheit. Es seien der Mittelwert der Energie  $\langle H \rangle_{Equ} = E_0$  und der Mittelwert der Teilchenzahl  $\langle \hat{N} \rangle_{Equ} = N_0$  gegeben. Für die Energie benutzt man wieder  $\beta$  als Lagrange-Multiplikator und für die Teilchenzahl  $-\beta\mu$ , wobei später  $\mu$  die Bedeutung des chemischen Potentials erhalten wird. Die großkanonische Gesamtheit ist damit

$$P_{grk}(E, N, V) = Z_{grk}^{-1} e^{-\beta(E - \mu N)}, \quad (4.37)$$

die zugehörige Zustandssumme ist

$$Z_{grk}(\beta, \mu, V) = \int dE \int dN \Omega(E, N, V) e^{\beta(E - \mu N)} = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \quad (4.38)$$

und daraus

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle_{Equ} = N_0 &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V) \\ \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{Equ} = E_0 - \mu N_0 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V) \end{aligned} \quad (4.39)$$

und schließlich

$$I_{grk} \ln 2 = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln Z_{grk}(\beta, \mu, V). \quad (4.40)$$

Wie wir sehen werden, beschreibt die mikrokanonische Gesamtheit isolierte Systeme, die kanonische Gesamtheit Systeme im Kontakt mit Wärmereservoirs und die großkanonische Gesamtheit solche Systeme, die Wärme und Teilchen mit Reservoiren austauschen können.

### 4.3 Zustandsdichte

Die Verteilungen  $P(E, N, V)$  geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Mikrozustand vorgefunden wird. Die spezifischen Eigenschaften des betrachteten Systems, beispielsweise die möglichen Zustände zu gegebener Energie und

Teilchenzahl, sind, soweit sie für das Gleichgewicht relevant sind, in der Zustandsdichte  $\Omega(E, N, V)$  enthalten. Deren Verhalten im thermodynamischen Grenzfall wollen wir jetzt untersuchen.

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall von  $N$  nicht wechselwirkenden quantenmechanischen Teilchen in einem Kasten mit Kantenlänge  $L$ . Die Eigenzustände zur Energie eines einzelnen Teilchens können in der Form

$$\varphi_k(r) = \prod_{\alpha=1}^3 \sin k_{\alpha} r_{\alpha} \quad (4.41)$$

geschrieben werden, wobei die Randbedingung

$$\varphi_k(r) = 0 \quad \text{für} \quad r_{\alpha} = 0 \quad \text{oder} \quad r_{\alpha} = L \quad (4.42)$$

gelte. Dies bedingt

$$k_{\alpha} = n_{\alpha} \pi / L \quad (4.43)$$

mit ganzzahligem positivem  $n$ . Die zugehörige Energie ist

$$E_1(k) = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (4.44)$$

und man erhält für die Zustandsdichte von  $N$  identischen Teilchen mit (4.28)

$$\Omega(E, N, V) = \frac{1}{N!} \sum_{n_1 \dots n_{3N}=1}^{\infty} \delta \left( E - \sum_{\ell} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_{\ell}^2 \right). \quad (4.45)$$

Der Faktor  $1/N!$  berücksichtigt die Tatsache, daß die Teilchen ununterscheidbar sind, also daß  $N$ -Teilchen Mikrozustände, die sich nur durch Permutation der Einteilchen-Quantenzahlen  $\vec{k}_1 \dots \vec{k}_N$  unterscheiden, nur einfach gezählt werden dürfen. Substituiert man

$$x_{\ell} = \frac{\hbar \pi}{L \sqrt{2mE}} n_{\ell} \quad (4.46)$$

und ersetzt die Summe durch ein Integral, erhält man

$$\Omega(E, N, V) = \frac{1}{N!} \left( \frac{2m}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}N} V^N E^{\frac{3}{2}N-1} \int_0^{\infty} dx_1 \dots dx_{3N} \delta \left( 1 - \sum_{\ell} x_{\ell}^2 \right). \quad (4.47)$$

Das verbleibende Integral läßt sich auf das Volumen einer  $3N - 1$  dimensionalen Einheitskugel reduzieren, und damit wird

$$\Omega(E, N, V) = \frac{1}{N! \left( \frac{3}{2}N - 1 \right)!} \left( \frac{m}{\hbar^2 2\pi} \right)^{\frac{3}{2}N} V^N E^{\frac{3}{2}N-1}. \quad (4.48)$$

Setzt man noch den führenden Term der Stirlingschen Formel ein, erhält man für große  $N$

$$\Omega(E, N, V) = \left( \frac{m}{3\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \left( \frac{V}{N} \right)^N \left( \frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}N-1} e^{\frac{5}{2}N}. \quad (4.49)$$

Damit ist  $\ln \Omega(E, N, V)$  eine extensive Größe. Man sieht aber auch, daß  $\Omega(E, N, V)$  als Funktion der Energie oder des Volumens extrem rasch wächst.

Dies gilt auch für wechselwirkende makroskopische Systeme, vorausgesetzt, die Korrelationslänge ist mikroskopisch. Um dies zu zeigen, betrachten wir ein System mit  $N$  Teilchen in einem Volumen  $V$ . Dies unterteilen wir in zwei Hälften mit je  $N/2$  Teilchen und Volumen  $V/2$ . Die Zustandsdichte des gesamten Systems ist durch (4.28) gegeben. Vernachlässigt man die Wechselwirkung der beiden Teilsysteme, so ist der Hamiltonoperator des Gesamtsystems

$$H = H_{(1)} + H_{(2)} \quad (4.50)$$

wobei  $H_{(1)}$  und  $H_{(2)}$  die beiden Teilsysteme beschreiben. Die Eigenzustände zu  $H$  sind Produktzustände aus Eigenzuständen zu  $H_{(1)}$  und  $H_{(2)}$  und entsprechend erhält man

$$\begin{aligned} \text{Tr} \delta(E - H) &= \text{Tr}_{(1)} \text{Tr}_{(2)} \delta(E - H_{(1)} - H_{(2)}) \\ &= \int dE_1 \text{Tr}_{(1)} \text{Tr}_{(2)} \delta(E_1 - H_{(1)}) \delta(E - E_1 - H_{(2)}) \end{aligned} \quad (4.51)$$

wobei  $\text{Tr}_{(1)}$  und  $\text{Tr}_{(2)}$  die Spuren über die beiden Teilsysteme sind. Dies liefert

$$\Omega(E, N, V) = \int_0^E dE_1 \Omega(E_1, \frac{1}{2}N, \frac{1}{2}V) \Omega(E - E_1, \frac{1}{2}N, \frac{1}{2}V). \quad (4.52)$$

Der Integrand ist symmetrisch um  $E_1 = \frac{1}{2}E$ , und wir nehmen an, daß hier ein Maximum mit Breite  $\Delta_E \ll E$  existiert. Dann ist

$$\Omega(E, N, V) = \Delta_E \Omega^2(\frac{1}{2}E, \frac{1}{2}N, \frac{1}{2}V) \quad (4.53)$$

oder

$$\ln \Omega(E, N, V) = 2 \ln \Omega(\frac{1}{2}E, \frac{1}{2}N, \frac{1}{2}V) + \ln \Delta_E. \quad (4.54)$$

Mit  $\epsilon = E/N$  und  $v = V/N$  ist die allgemeine Lösung dieser Gleichung

$$\ln \Omega(E, N, V) = N y(\epsilon, v) + \ln c_N \quad (4.55)$$

wobei  $\Delta_E = c_N / c_{N/2}^2$  gilt. Dies setzen wir in (4.52) ein und substituieren  $E_1 = \frac{1}{2}N\epsilon(1+x)$ . Damit wird

$$c_N e^{Ny(\epsilon, v)} = \frac{1}{2} E c_{N/2}^2 \int_0^1 dx e^{\frac{1}{2}Ny((1+x)\epsilon, v) + \frac{1}{2}Ny((1-x)\epsilon, v)} \quad (4.56)$$

Zur Auswertung dieses Integrals entwickeln wir im Exponenten bis zur zweiten Ordnung in  $x$  und erhalten für  $\partial^2 y(\epsilon, v) / \partial \epsilon^2 < 0$  ein Gauss-Integral

$$\begin{aligned} c_N e^{Ny(\epsilon, v)} &= \frac{1}{2} E c_{N/2}^2 e^{Ny(\epsilon, v)} \int_0^1 dx e^{-\frac{1}{2}N\epsilon^2 |\partial^2 y(\epsilon, v) / \partial \epsilon^2| x^2} \\ &= \sqrt{\frac{\pi N}{2 |\partial^2 y(\epsilon, v) / \partial \epsilon^2|}} c_{N/2}^2 e^{Ny(\epsilon, v)} \end{aligned} \quad (4.57)$$

Damit wird  $c_N = \sqrt{|\partial^2 y(\epsilon, v) / \partial \epsilon^2| / 2\pi N}$  und  $\Delta_E / E \sim 1 / \sqrt{N}$ .

Die entscheidende Annahme dabei war  $\partial^2 y(\epsilon, v) / \partial \epsilon^2 < 0$ . Ist dies nicht erfüllt, ist das betrachtete System nicht homogen, was aber stillschweigend vorausgesetzt war. Im Zusammenhang mit Phasenübergängen werden wir darauf zurückkommen. Für

das klassische Gas (4.49) erhält man  $y(\epsilon, v) = \frac{3}{2} \ln \epsilon + \ln v + \text{const}$  und damit ist obige Konvexitätsbedingung erfüllt.

Falls  $\partial y(\epsilon, v)/\partial \epsilon > 0$  führt das rasche Anwachsen der Zustandsdichte als Funktion der Energie dazu, daß die in Abschnitt 4.2 diskutierten Verteilungen für die Zwecke der Thermodynamik gleichwertig sind. Als Beispiel betrachten wir die Verteilung der Energie in der kanonischen Gesamtheit

$$W_{kan}(E; N, V) = Z_{kan}^{-1}(\beta, N, V) \Omega(E, N, V) e^{-\beta E}. \quad (4.58)$$

Da der Boltzmann-Faktor  $e^{-\beta E}$  mit wachsender Energie schneller als jede Potenz abfällt, erwartet man ein scharfes Maximum von  $W_{kan}(E; N, V)$ . Den zugehörigen Energiewert  $E_{max}$  erhält man durch Differentiation von  $W$  oder auch von  $\ln W$

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln W_{kan}(E; N, V) \Big|_{E_{max}} = -\beta + \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, N, V) \Big|_{E_{max}} = 0. \quad (4.59)$$

Zur Bestimmung der Breite entwickeln wir  $\ln W$  um  $E_{max}$  und benutzen (4.54)

$$\begin{aligned} \ln W_{kan}(E; N, V) &= \ln W_{kan}(E_{max}; N, V) + \frac{1}{2}(E - E_{max})^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega(E, N, V) \Big|_{E_{max}} \\ &= \ln W_{kan}(E_{max}; N, V) - \frac{y_2 N}{2E_{max}^2} (E - E_{max})^2. \end{aligned} \quad (4.60)$$

In dieser Näherung ist  $W_{kan}(E; N, V)$  also eine Gaussfunktion um  $E_{max}$  mit relativer Breite  $\Delta E/E \sim 1/\sqrt{N}$  und Mittelwert  $E_0 = E_m$ . Für die Zustandssumme erhält man daraus

$$Z_{kan}(\beta, N, V) = \sqrt{\frac{2\pi}{y_2 N}} E_0^2 \Omega(E_0, N, V) e^{-\beta E_0} \quad (4.61)$$

und

$$\ln Z_{kan}(\beta, N, V) = \ln \Omega(E_0, N, V) - \beta E_0 + \mathcal{O}(\ln N) \quad (4.62)$$

und mit (4.36)

$$I_{kan} \ln 2 = \ln \Omega(E_0, N, V) + \mathcal{O}(\ln N). \quad (4.63)$$

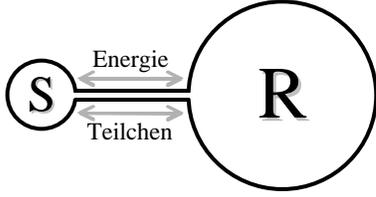
Ein Vergleich mit (4.32) zeigt, daß die fehlende Information mit der der mikrokanonischen Gesamtheit bis auf Korrekturen übereinstimmt. Entsprechendes gilt für die großkanonische Gesamtheit.

Die Zahl der quantenmechanischen Zustände in einem Energieintervall  $dE$  ist  $\Omega(E, N, V)dE$ . Damit ist der Abstand  $\Delta E$  benachbarter Energieeigenwerte (4.26)

$$\Delta E = \frac{1}{\Omega(E, N, V)} \sim e^{-y(E/N, V/N) N} \quad (4.64)$$

und damit für große Systeme extrem klein.

## 4.4 Systeme im Kontakt mit Reservoiren.



Häufig findet man eine Situation, in der das betrachtete System mit einem sehr viel größeren System, genannt Reservoir oder Bad, Energie und möglicherweise auch Teilchen austauschen kann. Das Gesamtsystem, bestehend aus System und Reservoir, sei abgeschlossen, und die Kopplung zwischen System und Reservoir sei schwach.

Der Hamiltonoperator kann zerlegt werden in

$$H = H_S + H_R + W \quad (4.65)$$

wobei  $H_S$  und  $H_R$  das System und das Reservoir für sich beschreiben,  $W$  die Kopplung aneinander. Es sei  $|\varphi_\nu\rangle$  eine vollständige Basis für das System,  $|\phi_n\rangle$  eine solche für das Reservoir. Als Basis für das Gesamtsystem kann man, wenigstens bei schwacher Kopplung, Produktzustände  $|\varphi_\nu\phi_n\rangle$  als Basis verwenden.

Das Gesamtsystem sei durch eine mikrokanonische Gesamtheit mit fester Energie  $E$  und fester Teilchenzahl  $N$  beschrieben. Unter Vernachlässigung der Wechselwirkung  $W$  und mit  $\hat{N} = \hat{N}_S + \hat{N}_R$  ist der statistische Operator des Gesamtsystems

$$\rho_{S+R} = \Omega_{S+R}^{-1}(E, N, V) \delta(E - H_S - H_R) \delta(N - \hat{N}_S - \hat{N}_R). \quad (4.66)$$

Es sei  $\hat{A}_S$  eine Observable in  $S$ . Dann ist

$$\langle \varphi_\nu \phi_n | \hat{A}_S | \varphi_\mu \phi_m \rangle = \delta_{nm} \langle \varphi_\nu | \hat{A}_S | \varphi_\mu \rangle. \quad (4.67)$$

Damit können wir den Erwartungswert vereinfachen

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_S \rangle &= \text{Tr}_{S+R} \rho_{S+R} \hat{A}_S \\ &= \sum_{\nu\mu} \sum_{nm} \langle \varphi_\nu \phi_n | \rho_{S+R} | \varphi_\mu \phi_m \rangle \langle \varphi_\mu \phi_m | \hat{A}_S | \varphi_\nu \phi_n \rangle \\ &= \sum_{\nu\mu} \sum_n \langle \varphi_\nu \phi_n | \rho_{S+R} | \varphi_\mu \phi_n \rangle \langle \varphi_\mu | \hat{A}_S | \varphi_\nu \rangle = \text{Tr} \rho_S \hat{A}_S. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Damit haben wir den statistischen Operator  $\rho_S$  des Systems durch seine Matrixelemente

$$\langle \varphi_\nu | \rho_S | \varphi_\mu \rangle = \sum_n \langle \varphi_\nu \phi_n | \rho_{S+R} | \varphi_\mu \phi_n \rangle \quad (4.69)$$

definiert. Dies können wir in der Form

$$\rho_S = \text{Tr}_R \rho_{S+R} \quad (4.70)$$

schreiben, wobei  $\text{Tr}_R$  die Spur über die Zustände  $|\phi_n\rangle$  des Reservoirs ist. Für die spezielle Form (4.66) können wir  $\text{Tr}_R$  durch Eigenfunktionen zu  $H_R$  und  $\hat{N}_R$  auswerten und als Integral über Energie  $E_R$  und Teilchenzahl  $N_R$  des Reservoirs schreiben

$$\begin{aligned} \rho_S &= \Omega_{S+R}^{-1}(E, N, V) \int dE_R \int dN_R \Omega_R(E_R, N_R, V_R) \\ &\quad \times \delta(E - E_R - H_S) \delta(N - N_R - \hat{N}_S) \end{aligned} \quad (4.71)$$

wobei  $\Omega_R$  die Zustandsdichte des Reservoirs sei.

Wir wollen annehmen, daß das Reservoir groß ist gegen das System, also  $E \approx E_R$  und  $N \approx N_R$ , oder  $E - E_R \ll E_R$  und  $N - N_R \ll N_R$ . Da  $\Omega_R$  schnell von  $E_R$  und  $N_R$  abhängt, können wir nicht  $\Omega_R$  nach  $E_R - E$  und  $N_R - N$  entwickeln, da aber  $\ln \Omega_R$  viel langsamer von diesen Größen abhängt, entwickeln wir  $\ln \Omega_R$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_R(E_R, N_R, V_R) &= \ln \Omega_R(E, N, V_R) + (E_R - E) \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_R(E, N, V_R) \\ &\quad + (N_R - N) \frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega_R(E, N, V_R). \end{aligned} \quad (4.72)$$

Wir definieren

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_R(E, N, V_R) \\ -\beta\mu &= \frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega_R(E, N, V_R) \\ \beta p &= \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega_R(E, N, V_R), \end{aligned} \quad (4.73)$$

wobei  $p$  später als Druck identifiziert wird. Die beiden ersten Relationen setzen wir in (4.71) ein. Wegen der verbleibenden  $\delta$ -Funktionen können die Integrationen über  $E_R$  und  $N_R$  durchgeführt werden, und man erhält für  $\rho_S$  den statistischen Operator der großkanonischen Gesamtheit

$$\rho_S = Z_{grk}^{-1}(\beta, \mu, V_S) e^{-\beta(H_S - \mu \hat{N}_S)} \quad (4.74)$$

mit

$$Z_{grk}(\beta, \mu, V_S) = \Omega_{R+S}(E, N, V) / \Omega_R(E, N, V_R). \quad (4.75)$$

Diese Größe läßt sich aber auch wie in (4.38) aus der Normierungsbedingung berechnen.

Beachtenswert an diesem Resultat ist die Tatsache, daß  $\beta$ ,  $p$  und  $\mu$ , gegeben durch (4.73), nur von Eigenschaften des Reservoirs abhängen, nicht von denen des Systems. Andererseits beobachtet man, daß Systeme, die untereinander in thermischem Kontakt stehen, also Energie austauschen können, im Gleichgewicht die gleiche Temperatur annehmen. Es liegt daher nahe,  $\beta$  mit der Temperatur  $T$  in Zusammenhang zu bringen, und zwar, wie wir später noch begründen werden, in der Form

$$\beta = 1/k_B T \quad (4.76)$$

wobei  $k_B = 1.38054 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  die Boltzmann-Konstante ist. Die Größe  $\mu$  bezeichnet man als chemisches Potential, und auch sie ist für Systeme, die Teilchen austauschen können, im Gleichgewicht gleich. Die fehlende Information werden wir schließlich mit der Entropie verknüpfen, und zwar mit

$$S = k_B I \ln 2 \quad (4.77)$$

Erlaubt man nur Energieaustausch zwischen System und Reservoir, liefert eine entsprechende Rechnung die kanonische Gesamtheit für das System, wobei  $\beta$  ebenfalls durch (4.73) gegeben ist. Diese Gleichungen können aber auch benutzt werden, um Temperatur, Druck und chemisches Potential in der mikrokanonischen Gesamtheit zu definieren. Damit haben wir die Grundlagen für die Thermodynamik des Gleichgewichts geschaffen.

## 5 Irreversibilität

### 5.1 Reversible Dynamik

Die Bewegungsgleichungen der Mechanik (für konservative Systeme) und die der Quantenmechanik sind invariant gegenüber “Bewegungsumkehr” oder “Zeitspiegelung”. Betrachten wir ein klassisches abgeschlossenes System (ohne Magnetfelder). Sein Mikrozustand zur Zeit  $t = 0$  sei  $\{p_k(0), q_k(0)\}$ . Seine zeitliche Entwicklung genügt den Hamiltonschen Gleichungen

$$\text{Der Zustand} \quad \frac{d}{dt} p_k = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_k} \quad \frac{d}{dt} q_k = \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_k}. \quad (5.1)$$

$$\{p_k^T(0), q_k^T(0)\} = \{-p_k(0), q_k(0)\} \quad (5.2)$$

ist ein Anfangszustand, in dem die Positionen aller Teilchen identisch sind mit denen des vorherigen Zustandes, ihre Impulse und damit auch ihre Geschwindigkeiten aber gerade entgegengesetzt.

Die Hamiltonfunktion ist eine gerade Funktion der Impulse, falls keine Magnetfelder vorhanden sind

$$H(p, q) = H(-p, q). \quad (5.3)$$

Benutzt man dies in den Bewegungsgleichungen für den zeitgespiegelten Zustand, erhält man als Lösung

$$\{p_k^T(t), q_k^T(t)\} = \{-p_k(-t), q_k(-t)\}. \quad (5.4)$$

Für den Fall, daß Magnetfelder vorhanden sind, gilt dies ebenfalls dann, wenn bei der Zeitspiegelung (Bewegungsumkehr) auch die Magnetfelder umgekehrt werden. Dies ist plausibel, da Magnetfelder ja immer durch bewegte Ladungen erzeugt werden.

Es sei  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q; 0)$  eine Verteilungsfunktion im Phasenraum  $\Gamma$ , die einen Makrozustand zur Zeit  $t = 0$  beschreibt. Dann beschreibt

$$\mathcal{P}_\Gamma^T(p, q; 0) = \mathcal{P}_\Gamma(-p, q; 0) \quad (5.5)$$

den “zeitgespiegelten Makrozustand”. Entsprechend (5.4) gilt dann für  $t \neq 0$

$$\mathcal{P}_\Gamma^T(p, q; t) = \mathcal{P}_\Gamma(-p, q; -t). \quad (5.6)$$

Damit ergibt sich folgender Widerspruch: Der durch  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q; -t)$  beschriebene Zustand sei kein Gleichgewichtszustand, entwickle sich aber bis zur Zeit  $t = 0$  in einen solchen. Damit sollte aber  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q; 0)$  nur von  $H$  und  $N$  abhängen, falls keine weiteren Erhaltungssätze existieren. Damit wäre  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q; 0) = \mathcal{P}_\Gamma(-p, q; 0) = \mathcal{P}_\Gamma^T(p, q; 0)$ , und mit (5.6) wäre  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q; t) = \mathcal{P}_\Gamma(-p, q; -t)$  ein Nichtgleichgewichtszustand. Dies widerspricht aber jeder Beobachtung an makroskopischen Systemen. Offensichtlich kann also  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q; 0)$  nicht eine Gleichgewichtsverteilung im Sinne von Abschnitt 4.2 sein, sondern muß eine Verteilung sein, die, bedingt durch praktisch oder prinzipiell vorhandene Ungenauigkeiten und Unvollständigheiten experimenteller Möglichkeiten, nicht von einer solchen unterschieden werden kann.

Die Situation im quantenmechanischen Fall ist entsprechend. Es sei  $\phi(r_1 \dots r_N; t)$  eine Wellenfunktion (in der Ortsdarstellung), die einen Mikrozustand beschreibt. Die Wellenfunktion des zeitgespiegelten Zustandes ist dann

$$\phi^T(r_1 \dots r_N; t) = \phi^*(r_1 \dots r_N; -t). \quad (5.7)$$

Wählt man eine Basis  $|\nu\rangle$ , die selbst zeitspiegelungsinvariant ist, in der Ortsdarstellung also reel ist, so findet man für den statistischen Operator

$$\langle \nu | \rho^T(t) | \mu \rangle = \langle \nu | \rho(-t) | \mu \rangle^*. \quad (5.8)$$

Damit bleibt obiges Problem auch in der Quantenmechanik bestehen.

Die Problematik zeigt sich auch, wenn wir das zeitliche Verhalten der fehlenden Information betrachten. Falls der Anfangszustand kein Gleichgewichtszustand ist, gilt

$$I(t=0) < I_{Equ} \quad (5.9)$$

wobei

$$I(t) \ln 2 = -\text{Tr} \rho(t) \ln \rho(t). \quad (5.10)$$

Die Zeitabhängigkeit dieser Größe erhält man aus

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} I(t) \ln 2 &= -\text{Tr} \frac{d}{dt} (\rho(t) \ln \rho(t)) \\ &= -\text{Tr} (\ln \rho(t) + 1) \frac{d}{dt} \rho(t) \end{aligned} \quad (5.11)$$

und mit der von Neumann- oder Liouville-Gleichung (3.21)

$$\frac{d}{dt} I(t) \ln 2 = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} (\ln \rho(t) + 1) [\rho(t), H] = 0. \quad (5.12)$$

Das Verschwinden dieses Ausdrucks ergibt sich aus der Invarianz der Spur gegenüber zyklischen Vertauschungen

$$\text{Tr} \hat{A} \hat{B} \hat{C} = \text{Tr} \hat{B} \hat{C} \hat{A} = \text{Tr} \hat{C} \hat{A} \hat{B}. \quad (5.13)$$

Das bedeutet aber wieder, daß sich ein statistischer Operator, der einen Nichtgleichgewichtszustand beschreibt, nicht in einen Operator der Form entwickeln kann, wie er in Abschnitt 4.2 für das Gleichgewicht diskutiert wurde. Dazu müßte ja die fehlende Information zunehmen, was wiederum obigem Resultat (5.12) widerspricht.

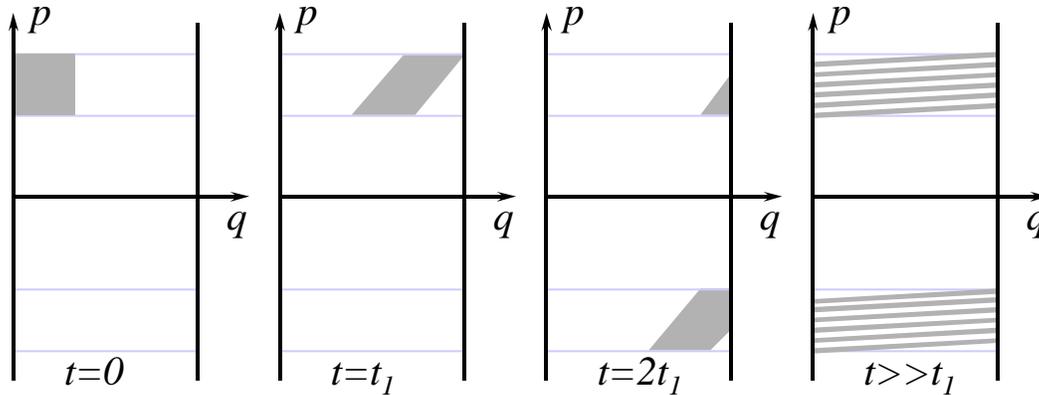
## 5.2 Beispiele integrierbarer und nichtintegrierbarer mechanischer Systeme

Trotz dieser Widersprüche liefert die Annahme eines Strebens ins Gleichgewicht und einer damit verbundenen Vergrößerung der fehlenden Information Aussagen, die beliebig gut mit Beobachtungen und Erfahrungen übereinstimmen.

Wesentliche Aspekte der Erklärung dafür kann man bereits an einfachen mechanischen Beispielen mit nur einer geringen Zahl von Freiheitsgraden studieren. Ein

Beispiel dafür ist “Billard”, idealisiert als die Bewegung eines freien Teilchens auf einer Ebene, begrenzt durch ideal reflektierende Wände.

Betrachten wir aber zunächst die Bewegung eines freien Teilchens entlang einer Strecke  $a$ , so daß das Teilchen an den Enden ohne Energieverlust reflektiert wird. Der zugehörige Phasenraum ist zweidimensional, seine Koordinaten sind Ort  $q = 0 \dots a$  und Impuls  $p = -\infty \dots \infty$ . Die Energie  $E = p^2/2m$  ist Erhaltungsgröße, und damit sind die Trajektorien im Phasenraum Paare von Parallelen zur  $q$ -Achse. Als Anfangsverteilung wählen wir ein kleines Rechteck im Phasenraum. Die zeitliche Entwicklung ist in der folgenden Figur gezeigt:



Für hinreichend große Zeiten zerfasert das ursprünglich kompakte Volumenelement im  $\Gamma$ -Raum immer mehr und füllt schließlich den ganzen auf Grund der Energieerhaltung zugänglichen Bereich. Die Gesamtlänge der Fasern wächst bei einer ursprünglichen Unschärfe  $\Delta p$  entsprechend

$$\ell = \Delta v t + q = \frac{\Delta p}{m} \cdot t + q. \quad (5.14)$$

Die Anfangsverteilung war alleine durch die Verteilung der Orte und Impulse gegeben,

$$\mathcal{P}_\Gamma(p, q; 0) = p_1(p, 0)p_2(q, 0) \quad (5.15)$$

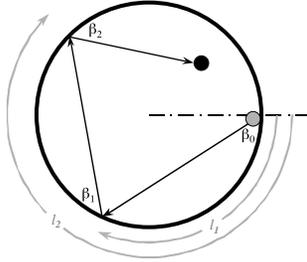
enthielt also keine Korrelationen zwischen Ort und Impuls des Teilchens. Der Zustand, der sich für große Zeiten entwickelt, enthält starke Korrelationen zwischen Ort und Impuls des Teilchens, gegeben durch die Faserstruktur im  $\Gamma$ -Raum. Diese Struktur ist allerdings für hinreichend große Zeiten experimentell nicht mehr verifizierbar. Die Verteilungen der Impulse und Orte

$$\begin{aligned} P_1(p; t) &= \int dq \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t) \\ P_2(q; t) &= \int dp \mathcal{P}_\Gamma(p, q; t) \end{aligned} \quad (5.16)$$

ist jedoch für große Zeiten eine Gleichverteilung, so wie dies für einen Gleichgewichtszustand postuliert wurde.

Die fehlende Information ist damit nicht gewachsen, aber sie steckt jetzt in Korrelationen, die experimentell nicht zugänglich sind.

Gelänge es zu einer Zeit  $t$  eine Bewegungsumkehr zu erreichen, hätte man zur Zeit  $2t$  wieder den Ausgangszustand. Bedenkt man aber, daß dies durch einen Eingriff von außen geschehen muß und daß dies für große Zeiten mit extremer Genauigkeit geschehen muß, so sieht man, daß dies praktisch nicht möglich ist.



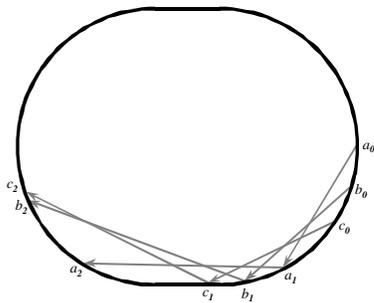
Als nächstes Beispiel untersuchen wir “Billard” in einem Kreis (mit Radius  $R$ ). Der Phasenraum ist vierdimensional, und es existieren zwei Erhaltungsgrößen, die Energie und der Drehimpuls. Die Zahl der Freiheitsgrade ist gerade doppelt so groß wie die Zahl der Erhaltungsgrößen, und das System ist integrabel.

Die Bahn des Teilchens zwischen den Stößen mit der Wand ist geradlinig, und zur Charakterisierung der Bahn ist es ausreichend, aufeinanderfolgende Stöße zu betrachten.

Den einzelnen Stoß charakterisieren wir durch den Ort  $\ell_n$ , gemessen am Umfang des Kreises, und den Winkel  $\beta_n$  zwischen Bahn und Tangente im Punkt des Stoßes. Offensichtlich gilt

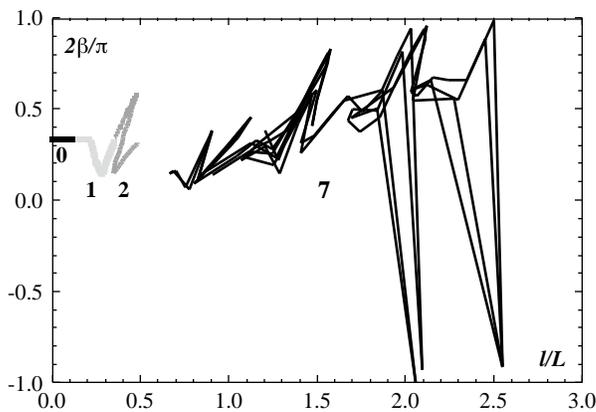
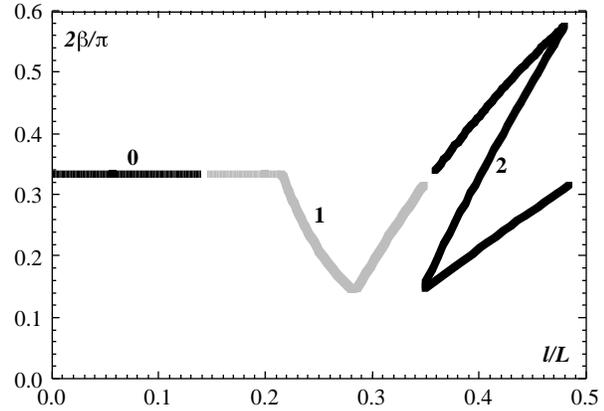
$$\beta_{n+1} = \beta_n \quad \ell_{n+1} = [\ell_n + 2\beta_n\pi R]_{\text{mod } 2\pi R}. \quad (5.17)$$

Betrachten wir ein Ensemble von Anfangspunkten  $\ell_0$  und Winkeln  $\beta_0$ , erhält man Verhältnisse, die im wesentlichen der vorhergehenden Situation entsprechen. Die Achsen  $q$  und  $p$  sind aber jetzt durch  $\ell_n$  und  $\beta_n$  zu ersetzen. Diese spannen eine zweidimensionale Untermannigfaltigkeit im  $\Gamma$ -Raum auf, die sich als Schnitt der Energiefläche  $E = H(p_1p_2q_1q_2)$  und der Fläche  $q_1^2 + q_2^2 = R^2$  ergibt (Poincaré-Schnitt).



Diese Situation ist insofern untypisch, als eine kleine Störung in der Wand die Drehimpulserhaltung stört. Ein Beispiel dafür ist Billard in einem Oval, bestehend aus zwei Halbkreisen und kurzen Geraden, die diese verbinden. In nebenstehender Figur sind einige Bahnen ( $a, b, c$ ), die alle mit Winkel  $\beta_0 = 30^\circ$ , aber mit verschiedenen  $\ell_0$  starten. Man sieht, daß die Winkel  $\beta_2$  und die zurückgelegten Abschnitte  $\ell_2 - \ell_0$  sich für die verschiedenen Bahnen stark unterscheiden.

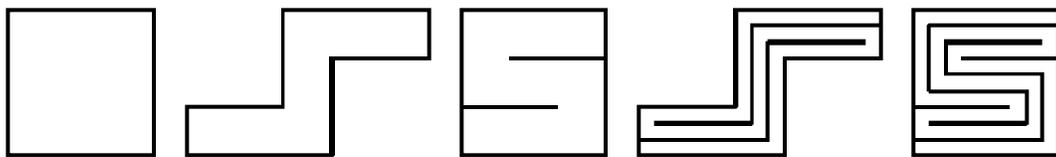
Dies wird in nebenstehender Figur noch deutlicher. Ausgangszustand sind Bahnen mit Anfangswerten  $\beta_0 = 30^\circ$  und  $\ell_0 = 0 \dots \frac{1}{3}\pi R$ . Nach dem zweiten Stoß sieht man eine “Faltung”, die entsprechend auch für andere Anfangswerte auftritt. Damit wird beispielsweise ein Rechteck, welches die Anfangsverteilung darstellt, nicht nur rautenförmig geschert, sondern zusätzlich gedreht und gefaltet.



Bereits nach wenigen Schritten ist das ursprüngliche Phasenraumvolumen stark verzerrt, wie im Beispiel für den 7. Schritt gezeigt ist.

Dieses Verhalten ist typisch für nichtintegrale Systeme, in denen die Zahl der Erhaltungsgrößen kleiner ist als die halbe Zahl der Freiheitsgrade.

Diese Faltung wird in idealisierter Form durch die “Bäcker”-Transformation beschrieben. Diese Transformation entspricht der Methode, mit der Bäcker oder Hausfrauen Teig oder Töpfer Ton kneten. Die einzelnen Schritte sind in der folgenden Figur dargestellt:



In jedem Zyklus wird die Gesamtlänge verdreifacht und wächst damit exponentiell mit der Zeit

$$\ell(t) \sim 3^{t/\tau} \quad (5.18)$$

wobei  $\tau$  die Zeit für einen Zyklus ist.

Diese Konstruktion zeigt aber auch, daß zwei Trajektorien, die anfangs einen kleinen Abstand hatten, zu späteren Zeiten einen Abstand haben, der zunächst exponentiell mit der Zeit wächst. Zu noch späteren Zeiten können sich die Trajektorien auf Grund des Faltungsprozesses wieder beliebig nahe kommen. Diese Wiederkehrzeiten sind in den hier betrachteten Systemen mit wenigen Freiheitsgraden nicht besonders groß. Mit wachsender Zahl von Freiheitsgraden wachsen aber die Wiederkehrzeiten exponentiell mit der Zahl der Freiheitsgrade, und man erhält bei makroskopischen Systemen Zeiten, die das Alter des Weltalls um Größenordnungen übersteigen.

Dieser Exkurs hat folgende Grundannahmen der statistischen Physik, insbesondere

des Strebens ins Gleichgewicht verdeutlicht:

1. Ein Anfangszustand, der kein Gleichgewichtszustand sei, werde durch eine Verteilung repräsentiert, die keine oder nur geringe Korrelationen enthält.
2. Im Laufe der Zeit bilden sich starke Korrelationen, die allerdings experimentell nicht zugänglich sind. Im Fall der klassischen Mechanik bildet sich aus einer anfangs kompakten Verteilung eine faserige Struktur im  $\Gamma$ -Raum. Dieser Prozeß verläuft rasch, typischerweise exponentiell in der Zeit. Entsprechend verringert sich der typische Abstand  $\Delta(t)$  zwischen den Fasern exponentiell,  $\Delta(t) \sim e^{-t/\tau}$ .
3. Vernachlässigung der Korrelationen oder “Grobmittelung” ergibt für lange Zeiten eine Gleichgewichtsverteilung. Bei Verdoppelung der Auflösungsgrenze wächst die Zeit bis zum Erreichen dieser Grenze nur um  $t - t' = \tau \ln 2$  falls  $\Delta(t) = \frac{1}{2}\Delta(t')$ .
4. Ein Mikrozustand aus dem Ensemble von Anfangszuständen kommt im Laufe der Zeit seinem Anfangswert beliebig nahe. Für makroskopische Systeme sind diese Wiederkehrzeiten extrem lang ( $t \sim e^N$ ). Dies ist eine Konsequenz der hohen Dimension des Phasenraums  $\Gamma$ .

### 5.3 Pauli-Master-Gleichung

Im folgenden wollen wir eine Gleichung für die Zeitabhängigkeit des statistischen Operators herleiten, die zwar nicht exakt ist, aber tatsächlich das Streben ins Gleichgewicht beschreibt.

Wir betrachten ein quantenmechanisches System, dessen Hamiltonoperator in der Form

$$H = \mathring{H} + W \quad (5.19)$$

geschrieben werden kann. Die “Störung”  $W$  sei in irgendeinem Sinne klein, so daß bezüglich  $W$  Störungsrechnung betrieben werden kann. Als Störung können wir verschiedene Dinge betrachten.  $W$  kann beispielsweise die Wechselwirkung zwischen einem Subsystem und einem Reservoir beschreiben, oder wir teilen das System in kleine Zellen, die aber noch makroskopische Ausdehnung haben, und  $W$  beschreibe die Wechselwirkung der Zellen untereinander. In verdünnten Gasen kann  $\mathring{H}$  freie Teilchen, in Festkörpern Elementaranregungen (Phononen, Elektronen, Magnonen) beschreiben und  $W$  deren Wechselwirkung. Wir können aber auch schwache äußere Störungen betrachten, beispielsweise die Bewegung einer Fliege im Labor.

Es sei  $|\nu\rangle$  eine vollständige orthonormierte Basis von Eigenzuständen zu  $\mathring{H}$

$$\mathring{H}|\nu\rangle = \mathring{E}_\nu|\nu\rangle = \hbar\omega_\nu|\nu\rangle. \quad (5.20)$$

Wir wollen uns im folgenden nur für die Diagonalelemente des statistischen Operators in dieser Basis interessieren und nehmen an, daß diese zur Berechnung aller uns interessierenden Größen ausreichen. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn  $W$  die Wechselwirkung zwischen Reservoir und System beschreibt, und wenn wir nur Messungen am System durchführen. Ähnliches gilt, wenn  $W$  die Wechselwirkung

zwischen kleinen, aber makroskopischen Zellen beschreibt, und wenn wir nur an Mittelwerten innerhalb dieser Zellen interessiert sind.

Die zeitliche Entwicklung des statistischen Operators läßt sich mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar} \quad (5.21)$$

angeben:

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t). \quad (5.22)$$

Dies erfüllt die von Neumann-Gleichung (3.21).

Der Zeitentwicklungsoperator läßt sich störungstheoretisch behandeln, wobei  $\mathring{H}$  so gewählt sei, daß  $\langle \mu|W|\mu \rangle = 0$ . Man erhält mit  $i\hbar dU(t)/dt = (\mathring{H} + W)U(t)$

$$U(t) = e^{-i\mathring{H}t/\hbar} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{-i\mathring{H}(t-t')/\hbar} W e^{-i\mathring{H}t'/\hbar} + \\ - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-i\mathring{H}(t-t')/\hbar} W e^{-i\mathring{H}(t'-t'')/\hbar} W e^{-i\mathring{H}t''/\hbar} + \dots \quad (5.23)$$

Nehmen wir zunächst an, daß der Statistische Operator zur Zeit  $t = t_0$  in obiger Basis (5.20) diagonal ist. Dies ist z.B. gerechtfertigt, wenn System und Bad für  $t < t_0$  nicht in Kontakt waren. Dann erhält man für die Diagonalelemente von  $\rho(t)$  für spätere Zeit

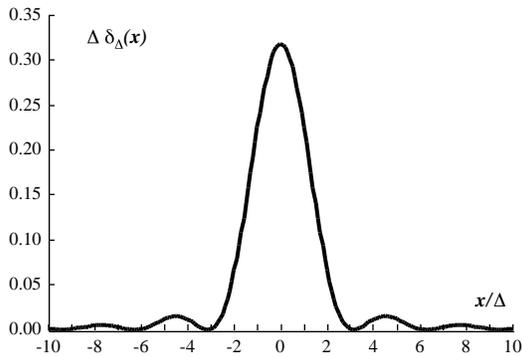
$$\rho_\mu(t) = \sum_\nu \langle \mu|U(t-t_0)|\nu \rangle \rho_\nu(t_0) \langle \nu|U^\dagger(t-t_0)|\mu \rangle \quad (5.24)$$

Zur Berechnung der Zeitabhängigkeit benutzen wir die Störungsreihe (5.23) in erster Ordnung und erhalten mit (5.20) für  $\mu \neq \nu$

$$w_{\mu\nu}(t-t_0) = \langle \mu|U(t-t_0)|\nu \rangle \langle \nu|U^\dagger(t-t_0)|\mu \rangle = \frac{|W_{\mu\nu}|^2}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' dt'' e^{i\omega_{\mu\nu}(t'-t'')} \\ = 4 \frac{|W_{\mu\nu}|^2}{\hbar^2 \omega_{\mu\nu}^2} \sin^2 \frac{1}{2} \omega_{\mu\nu}(t-t_0) \quad (5.25)$$

Dabei ist  $W_{\mu\nu} = \langle \mu|W|\nu \rangle$  und  $\omega_{\mu\nu} = (\mathring{E}_\mu - \mathring{E}_\nu)/\hbar$ . Aus der Forderung  $\sum_\mu \rho_\mu(t) = 1$  erhält man mit (5.24)

$$\langle \mu|U(t-t_0)|\mu \rangle \langle \mu|U^\dagger(t-t_0)|\mu \rangle = w_{\mu\mu}(t-t_0) = 1 - \sum_{\nu(\neq\mu)} w_{\mu\nu}(t-t_0). \quad (5.26)$$



Es ist zweckmäßig, die Funktion

$$\delta_\Delta(x) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{\sin^2 x/\Delta}{x^2} \quad (5.27)$$

einzuführen. Diese Funktion kann als Darstellung einer  $\delta$ -Funktion mit Breite  $\Delta$  aufgefaßt werden.

Damit kann man (5.25) für  $\mu \neq \nu$  in der Form

$$w_{\mu\nu}(t-t_0) = (t-t_0) R_{\mu\nu}(\Delta) \quad (5.28)$$

mit  $\Delta = 2\hbar/(t - t_0)$  und

$$R_{\mu\nu}(\Delta) = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{\mu\nu}|^2 \delta_{\Delta}(\dot{E}_{\mu} - \dot{E}_{\nu}). \quad (5.29)$$

Zur Herleitung dieses Resultats wurde  $U(t)$  in Störungsrechnung erster Ordnung berechnet. Dies ist nur für nicht allzu lange Zeiten berechtigt, etwa bis zu Zeiten von der Größenordnung  $\tau_w = 2\hbar/\bar{W}$ , wobei  $\bar{W}$  ein typischer Wert für  $|W_{\mu\nu}|^2/(\dot{E}_{\mu} - \dot{E}_{\nu})$  sei. Setzt man (5.25) in (5.24) ein, erhält man

$$\rho_{\mu}(\tau + t_0) = \rho_{\mu}(t_0) + \tau \sum_{\nu} R_{\mu\nu}(2\hbar/\tau) (\rho_{\nu}(t_0) - \rho_{\mu}(t_0)), \quad (5.30)$$

wobei  $\tau < \tau_w$  sei.

Für größere Zeiten kann man (5.30) iterieren

$$\frac{1}{\tau} (\rho_{\mu}(\tau + t_{\ell}) - \rho_{\mu}(t_{\ell})) = \sum_{\nu} R_{\mu\nu} (\rho_{\nu}(t_{\ell}) - \rho_{\mu}(t_{\ell})), \quad (5.31)$$

wobei  $R_{\mu\nu} = R_{\mu\nu}(2\hbar/\tau)$  sei. Der entscheidende Schritt dabei ist die Vernachlässigung der Nichtdiagonalelemente von  $\rho$  zu den Zeiten  $t_{\ell} = \ell\tau + t_0$ . Diese Reduktion sollte nicht zu häufig geschehen, was einen möglichst großen Wert von  $\tau$  erfordert. Andererseits sollte  $\tau$  nicht größer als  $\tau_w$  gewählt werden, was schließlich  $\tau = \tau_w$  und damit  $R_{\mu\nu} = R_{\mu\nu}(\bar{W})$  nahelegt.

Für Vorgänge, die gegenüber  $\tau_w$  langsam ablaufen, kann man obige Gleichung in Form einer Differentialgleichung schreiben

$$\frac{d}{dt} \rho_{\mu}(t) = \sum_{\nu} R_{\mu\nu} (\rho_{\nu}(t) - \rho_{\mu}(t)). \quad (5.32)$$

Diese Gleichung beschreibt einen stochastischen Prozeß und ist als Pauli- oder Master-Gleichung bekannt. Sie wird häufig als Ausgangspunkt für die statistische Physik von Nichtgleichgewichtsphänomenen und Transportvorgängen benutzt.

Die grundlegende Näherung besteht in der Vernachlässigung der Außerdiagonalanteile des statistischen Operators. Diese beschreiben jedoch Korrelationen, die oft experimentell nicht meßbar sind, und die für die zeitliche Entwicklung letztlich nicht relevant sein sollten.

Das Auftreten einer  $\delta$ -artigen Funktion mit Breite  $\bar{W}$  ist eine Konsequenz des Energiesatzes. Dabei ist zu beachten, daß  $H$  erhalten ist, nicht  $\dot{H}$ . Die Eigenzustände zu  $H$  unterscheiden sich aber von denen zu  $\dot{H}$  um Beträge der Größenordnung  $\bar{W}$ , wie man beispielsweise in zweiter Ordnung der stationären quantenmechanischen Störungsrechnung sieht. Man erkennt mit  $\tau_w \bar{W} = 2\hbar$  aber auch eine gewisse Analogie zur Unschärferelation.

Die Master-Gleichung läßt sich genauso für zeitabhängige Störungen herleiten, beispielsweise für den Fall, daß  $W(t)$  den Einfluß eines Wärmebades beschreibt. Hierfür erhält man die allgemeinere Form

$$\frac{d}{dt} \rho_{\mu}(t) = \sum_{\nu} (R_{\mu\nu} \rho_{\nu}(t) - R_{\nu\mu} \rho_{\mu}(t)) \quad (5.33)$$

wobei dann für die Übergangswahrscheinlichkeiten (5.29) geänderte Ausdrücke auftreten, etwa

$$R_{\mu\nu} = \beta_B |W_{\mu\nu}|^2 e^{-\frac{1}{2}\beta_B(\mathring{E}_\mu - \mathring{E}_\nu)}. \quad (5.34)$$

Dabei ist  $\beta_B = 1/k_B T_B$  und  $T_B$  ist die Temperatur des Wärmebades.

Wir untersuchen jetzt das zeitliche Verhalten der fehlenden Information für einen statistischen Operator  $\mathring{\rho}(t)$ , der Lösung der Mastergleichung (5.32) sei. Entsprechend (5.11) erhält man mit (5.32)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathring{I}(t) \ln 2 &= -\frac{d}{dt} \sum_{\mu} \mathring{\rho}_{\mu}(t) \ln \mathring{\rho}_{\mu}(t) = -\sum_{\mu} (\ln \mathring{\rho}_{\mu}(t) + 1) \frac{d}{dt} \mathring{\rho}_{\mu}(t) \\ &= -\sum_{\mu\nu} (\ln \mathring{\rho}_{\mu}(t) + 1) R_{\mu\nu} (\mathring{\rho}_{\nu}(t) - \mathring{\rho}_{\mu}(t)). \end{aligned} \quad (5.35)$$

Unter Verwendung der Ungleichung  $\ln x \leq x - 1$  und  $R_{\mu\nu} = R_{\nu\mu}$  wird

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathring{I}(t) \ln 2 &= -\sum_{\mu \neq \nu} \ln \frac{\mathring{\rho}_{\mu}(t)}{\mathring{\rho}_{\nu}(t)} R_{\mu\nu} \mathring{\rho}_{\nu}(t) \\ &\geq -\sum_{\mu\nu} (\mathring{\rho}_{\mu}(t) - \mathring{\rho}_{\nu}(t)) R_{\mu\nu} = 0 \end{aligned} \quad (5.36)$$

Das Gleichheitszeichen in obiger Ungleichung gilt nur für  $x = 1$ . Damit zeigt sich, daß die fehlende Information so lange monoton zunimmt, bis für jedes Paar von Zuständen  $\mu\nu$ , für das  $R_{\mu\nu} \neq 0$  ist,  $\mathring{\rho}_{\mu}(t) = \mathring{\rho}_{\nu}(t)$  ist. Falls also alle Matrixelemente  $W_{\mu\nu} \neq 0$  sind, wächst die fehlende Information so lange, bis  $\mathring{\rho}_{\mu}(t) = \mathring{\rho}_{\nu}(t)$ , falls  $|\mathring{E}_{\mu} - \mathring{E}_{\nu}| < \bar{W}$ . Man erhält also eine Gleichverteilung auf alle Zustände, die bezüglich  $\mathring{H}$  fast entartet sind. Dies bedeutet aber, daß der statistische Operator nur noch von  $\mathring{H}$  abhängen kann, so wie wir dies für einen Gleichgewichtszustand in der mikrokanonischen Gesamtheit gefordert hatten. Die typische Zeitskala für die Relaxation in diesen Gleichgewichtszustand ist durch  $\tau_w$  gegeben. Diese Zeit ist in makroskopischen Systemen auch für sehr schwache Störungen, wegen des Auftretens des typischen Niveauabstandes  $\mathring{E}_{\mu} - \mathring{E}_{\nu}$ , sehr kurz.

Obige Überlegungen gelten auch noch, falls einige  $W_{\mu\nu} = 0$  sind. Gelingt es, die Zustände in zwei oder mehr Gruppen  $\mu_1 \dots \mu_i \dots$  und  $\nu_1 \dots \nu_j \dots$  aufzuteilen, so daß  $W_{\mu_i \nu_j} = 0$  für jedes  $\mu_i$  aus einer und  $\nu_j$  aus einer anderen Gruppe, dann müssen die  $\mathring{\rho}_{\mu}$  nur noch innerhalb jeder Gruppe gleich sein. In diesem Fall existieren aber zusätzliche Erhaltungsgrößen, und der statistische Operator für das Gleichgewicht kann auch von diesen zusätzlichen Erhaltungsgrößen abhängen.

Für die Mastergleichung (5.33) mit Übergangsraten (5.34) erhält man als asymptotischen Wert den statistischen Operator der kanonischen Verteilung  $\rho_{\mu} = Z^{-1}(T_B) e^{-\beta_B \mathring{E}_{\mu}}$ .

## II THERMODYNAMIK DES GLEICHGEWICHTS

### 6 Der erste Hauptsatz

#### 6.1 Zustandsgrößen, Zustandsgleichung

Wir hatten gesehen, daß der statistische Operator, der einen Gleichgewichtszustand beschreibt, nur von wenigen Parametern abhängt. Diese Parameter bezeichnet man als Zustandsgrößen. Zustandsgrößen können extensive Variable sein, Energie, Teilchenzahl, Volumen, oder intensive Größen, Temperatur, chemisches Potential, Druck. Welche dieser Größen zur Spezifikation des Gleichgewichtszustandes gewählt werden, hängt von der betrachteten statistischen Gesamtheit ab.

In der mikrokanonischen Gesamtheit werden Energie  $E$ , Teilchenzahl  $N$  und Volumen  $V$  vorgegeben. Die mikrokanonische Zustandssumme ist (4.31)

$$Z_{\text{mik}}(E, N, V) = \Omega(E, N, V) \quad (6.1)$$

und daraus können wir weitere Größen ableiten. Die fehlende Information (4.15) ist

$$I_{\text{mik}}(E, N, V) \ln 2 = \ln Z_{\text{mik}}(E, N, V) \quad (6.2)$$

und für Temperatur und chemisches Potential (4.73) erhält man

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_{\text{mik}}(E, N, V) \quad \mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N} \ln Z_{\text{mik}}(E, N, V). \quad (6.3)$$

Wie wir sehen werden, ist der Druck

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{\text{mik}}(E, N, V). \quad (6.4)$$

Für die mikrokanonische Gesamtheit sind also Energie, Teilchenzahl und Volumen unabhängige Zustandsgrößen, und Temperatur, chemisches Potential und Druck sind Funktionen dieser Variablen.

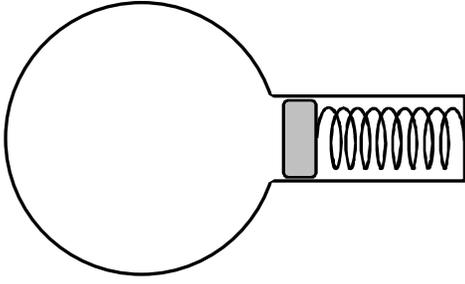
In den anderen Gesamtheiten werden die extensiven Zustandsgrößen teilweise durch intensive ersetzt. In der kanonischen Gesamtheit beispielsweise sind  $\beta, N, V$  die unabhängigen Variablen, und die Zustandssumme ist (4.34)

$$Z_{\text{kan}}(\beta, N, V) = \int dE \Omega(E, N, V) e^{-\beta E}. \quad (6.5)$$

Daraus erhält man durch Differentiation die Energie (4.35)

$$E = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{kan}}(\beta, N, V) \quad (6.6)$$

und auch andere abhängige Zustandsgrößen. Ähnliche Relationen hatten wir für die großkanonische Gesamtheit hergeleitet (4.37)-(4.40).



Betrachten wir Systeme, in denen das Volumen nicht fest vorgegeben ist, können wir weitere Gesamtheiten definieren. Eine Möglichkeit ist in der nebenstehenden Figur gezeigt. Ein beweglicher Stempel mit einer Fläche  $F$  wird mit einer konstanten Kraft  $K$  gegen das System gedrückt. Der vom Stempel ausgeübte Druck ist

$$p = K/F \quad (6.7)$$

und die Gesamtenergie

$$E_{\text{tot}} = E + p(V - V_0) \quad (6.8)$$

ist erhalten.  $E$  ist dabei die Energie des Systems und  $p(V - V_0)$  die in der Feder gespeicherte Energie. Der konstante Beitrag  $-pV_0$  ist nicht wesentlich und wird nicht weiter berücksichtigt. Damit erhält man für den Fall der kanonischen Gesamtheit die Zustandssumme

$$Z_{p, \text{kan}}(\beta, N, p) = \int dE \int dV \Omega(E, N, V) e^{-\beta(E+pV)} \quad (6.9)$$

und daraus

$$E + pV = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{p, \text{kan}}(\beta, N, p) \quad (6.10)$$

und

$$V = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Z_{p, \text{kan}}(\beta, N, p). \quad (6.11)$$

Beachtet man, daß der Integrand in (6.9) im thermodynamischen Grenzfall als Funktion von  $V$  eine ganz enge Verteilung um den Mittelwert (6.11) darstellt und damit der Mittelwert durch den Wert des Maximums ersetzt werden kann, erhält man das vorher angegebene Resultat (6.4).

Die Relationen zwischen abhängigen und unabhängigen Zustandsgrößen nennt man Zustandsgleichungen. Wählt man beispielsweise die extensiven Variablen  $E, N, V$  als unabhängige Größen, so sind die Gleichungen (6.3,6.4) die zugehörigen Zustandsgleichungen.

## 6.2 Zustandsänderungen

In der Thermodynamik interessieren wir uns für das Verhalten von Systemen bei Zustandsänderungen, also Änderungen der vorgegebenen unabhängigen Zustandsvariablen. Als wichtigstes Beispiel betrachten wir Änderungen der Energie. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, etwa dadurch, daß an dem System mechanische oder andere Arbeit geleistet wird

$$dE = \delta A \quad (6.12)$$

oder daß Wärme zugeführt wird

$$dE = \delta Q \quad (6.13)$$

oder daß zusätzliche Teilchen in das System gebracht werden

$$dE = \delta_N E. \quad (6.14)$$

Die gesamte Änderung der Energie ist die Summe obiger Beiträge

$$dE = \delta A + \delta Q + \delta_N E. \quad (6.15)$$

Dies ist der “erste Hauptsatz der Thermodynamik”. Seine historische Bedeutung (Robert Mayer, 1842, Hermann v. Helmholtz, 1847) liegt darin, daß Wärme als Form der Energie erkannt wurde.

Die Energie hatten wir als Zustandsgröße identifiziert. Das bedeutet, daß beispielsweise ein Zustand  $(E, N, V)$  aus einem Zustand  $(E_0, N, V)$  sowohl durch Wärmezufuhr  $\delta Q$  wie auch durch mechanische Arbeit  $\delta A$  in Verbindung mit Reibungskräften hervorgegangen sein kann. Entsprechend sind Wärme und Arbeit keine Zustandsgrößen, und dieser Unterschied wird durch die Schreibweise  $dE$  beziehungsweise  $\delta Q, \delta A$  verdeutlicht.

Zustandsänderungen, bei denen nur Gleichgewichtszustände durchlaufen werden, bezeichnet man als reversibel oder quasistatisch, da man dies, wie noch zu zeigen ist, durch hinreichend langsame Änderungen erreichen kann.

Betrachten wir eine mikrokanonische Gesamtheit mit den unabhängigen Zustandsvariablen  $E, N, V$ . Die Änderung der fehlenden Information ist bei einer infinitesimalen Zustandsänderung

$$\begin{aligned} dI_{\text{mik}}(E, N, V) \ln 2 &= d \ln \Omega(E, N, V) = d \ln Z_{\text{mik}}(E, N, V) \\ &= \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_{\text{mik}}(E, N, V) dE + \frac{\partial}{\partial N} \ln Z_{\text{mik}}(E, N, V) dN + \\ &+ \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{\text{mik}}(E, N, V) dV. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Setzen wir hier (6.3,6.4) ein und lösen nach  $dE$  auf, erhalten wir mit  $\beta = 1/k_B T$

$$dE = k_B T \ln 2 dI_{\text{mik}} + \mu dN - p dV. \quad (6.17)$$

Ein Vergleich mit dem ersten Hauptsatz zeigt, daß für diesen Fall

$$\delta A = -p dV \quad \delta_N E = \mu dN. \quad (6.18)$$

Der erste Term in (6.17) bedeutet eine quasistatische Wärmezufuhr. In der Thermodynamik führt man den Begriff der Entropie  $S$  ein, so daß für quasistatische Wärmezufuhr

$$\delta Q = T dS. \quad (6.19)$$

Ein Vergleich mit (6.17) legt es nahe, diesen Begriff der Entropie mit der fehlenden Information in Zusammenhang zu bringen (Boltzmann, 1877)

$$S = k_B I \ln 2 \quad (6.20)$$

und zwar nicht nur für die mikrokanonische Gesamtheit, sondern generell für Gleichgewichtsverteilungen.

### 6.3 Thermodynamische Potentiale

In der mikrokanonischen Gesamtheit waren  $E, N$  und  $V$  die unabhängigen Zustandsgrößen. Andere Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck oder chemisches Potential hatten wir durch Differentiation des Logarithmus der Zustandsdichte (6.3,6.4) erhalten. Letztere ist aber, bis auf Faktoren, gleich der Entropie. Damit wird

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (6.21)$$

wobei  $S = S(E, N, V)$ . Wie in der Thermodynamik üblich, werden die Größen, die bei der Differentiation konstant gehalten werden, als Index angegeben.

Statt der Energie kann man auch die Entropie als unabhängige Zustandsgröße ansehen, also  $E = E(S, N, V)$ . Eine infinitesimale reversible Änderung der Energie ist dann durch den ersten Hauptsatz (6.17) gegeben

$$dE = T dS - p dV + \mu dN. \quad (6.22)$$

Die partiellen Ableitungen sind

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} = T; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -p; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu. \quad (6.23)$$

Nehmen wir an, wir haben ein System mit Entropie  $S_0$ , Volumen  $V_0$ , Teilchenzahl  $N$  und Energie  $E_0$ . Wir führen zunächst eine gewisse Wärme quasistatisch so zu, daß die Entropie auf einen Wert  $S_1$  ansteigt. Dann wird das System ebenfalls quasistatisch vom Volumen  $V_0$  auf ein Volumen  $V_1$  expandiert, ohne daß weitere Wärme zugeführt wird. Die Teilchenzahl sei konstant. Die Energie ist dann

$$E_1^{(1)} = E_0 + \int_{S_0}^{S_1} dS T(S, N, V_0) - \int_{V_0}^{V_1} dV p(S_1, N, V). \quad (6.24)$$

Wir können aber auch zunächst das Volumen von  $V_0$  nach  $V_1$  ändern und dann die Entropie von  $S_0$  nach  $S_1$ . Damit ist

$$E_1^{(2)} = E_0 - \int_{V_0}^{V_1} dV p(S_0, N, V) + \int_{S_0}^{S_1} dS T(S, N, V_1). \quad (6.25)$$

Natürlich sollte das Resultat für beide Fälle gleich sein, da ja der Endzustand durch die Größen  $S, V, N$  eindeutig spezifiziert sein sollte. Allgemein sollte eine "quasistatische" Zustandsänderung unabhängig vom "Weg" im Raum der unabhängigen Zustandsvariablen sein. Ähnlich wie in der Diskussion konservativer Kräfte in der Mechanik ist die Bedingung für die oben diskutierte Situation

$$\left(\frac{\partial T(S, N, V)}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p(S, N, V)}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{\partial^2 E(S, N, V)}{\partial V \partial S}. \quad (6.26)$$

Dies ist aber gerade erfüllt, da die "Kräfte"  $T$  und  $p$  entsprechend (6.23) Ableitungen des "Potentials"  $E(S, N, V)$  sind. Die Energie  $E(S, N, V)$  wird deshalb als thermodynamisches Potential bezeichnet.

Die zugeführten Wärmemengen

$$\Delta Q^{(1)} = \int_{S_0}^{S_1} dS T(S, N, V_0); \quad \Delta Q^{(2)} = \int_{S_0}^{S_1} dS T(S, N, V_1) \quad (6.27)$$

und die jeweils geleistete Arbeit

$$\Delta A^{(1)} = - \int_{V_0}^{V_1} dV p(S_1, N, V); \quad \Delta A^{(2)} = - \int_{V_0}^{V_1} dV p(S_0, N, V) \quad (6.28)$$

sind aber im allgemeinen auf den verschiedenen Wegen verschieden. Arbeit und Wärme sind damit keine Potentiale. Benutzt man beispielsweise den ersten Weg, um von  $E_0$  nach  $E_1$  zu kommen, und den zweiten Weg, in entgegengesetzter Richtung, um von  $E_1$  wieder nach  $E_0$  zu gelangen, erhält man einen "Kreisprozeß". Dann ist

$$\Delta Q^{(1)} - \Delta Q^{(2)} = - \{ \Delta A^{(1)} - \Delta A^{(2)} \} = \Delta Q = -\Delta A \quad (6.29)$$

und falls  $\Delta Q > 0$  ist, hat man damit Wärme in mechanische Arbeit umgewandelt. Solche Kreisprozesse werden wir später noch untersuchen.

Je nach Situation ist es zweckmäßig, andere unabhängige Zustandsgrößen zu betrachten, beispielsweise Temperatur  $T$ , Volumen  $V$  und Teilchenzahl  $N$ , etwa wenn das System mit einem Wärmebad verbunden ist. Betrachten wir die Größe

$$F = E - TS \quad (6.30)$$

die als freie Energie bezeichnet wird. Eine infinitesimale Änderung ist

$$dF = dE - T dS - S dT \quad (6.31)$$

und mit (6.22)

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN. \quad (6.32)$$

Damit ist die freie Energie das thermodynamische Potential mit den unabhängigen Zustandsgrößen  $T$ ,  $N$  und  $V$ . Dies sind aber auch die Größen, die die kanonische Gesamtheit spezifizieren. Benutzt man auch für diese Gesamtheit (6.20) als Zusammenhang zwischen fehlender Information und Entropie, folgt aus (4.35,4.36)

$$\begin{aligned} F(T, N, V) &= -k_B T \ln Z_{\text{kan}}(T, N, V) \\ &= -k_B T \ln \int dE \Omega(E, N, V) e^{-E/k_B T}. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Ganz entsprechend kann man andere Potentiale konstruieren, beispielsweise die Enthalpie

$$H(S, N, p) = E + pV \quad (6.34)$$

mit

$$dH = T dS + V dp + \mu dN \quad (6.35)$$

und  $S$ ,  $N$  und  $p$  als unabhängige Zustandsvariablen.

Ausgehend von der freien Energie  $F(T, N, V)$  oder der Enthalpie  $H(S, N, p)$ , erhält man die freie Enthalpie

$$G(T, N, p) = F + pV = H - TS = E - TS + pV \quad (6.36)$$

mit

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (6.37)$$

und  $T$ ,  $N$  und  $p$  als unabhängige Variablen.

Ein weiteres gebräuchliches thermodynamisches Potential ist das Gibbsche

$$J(T, \mu, V) = F - \mu N \quad (6.38)$$

mit

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu. \quad (6.39)$$

Dieses Potential ist mit der großkanonischen Gesamtheit verknüpft

$$\begin{aligned} J(T, \mu, V) &= -k_B T \ln Z_{\text{grk}}(T, \mu, V) \\ &= -k_B T \ln \int dE \int dN \Omega(E, N, V) e^{-(E - \mu N)/k_B T}. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Die thermodynamischen Potentiale sind extensive Größen. Betrachten wir speziell die freie Enthalpie und das daraus berechnete chemische Potential

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}. \quad (6.41)$$

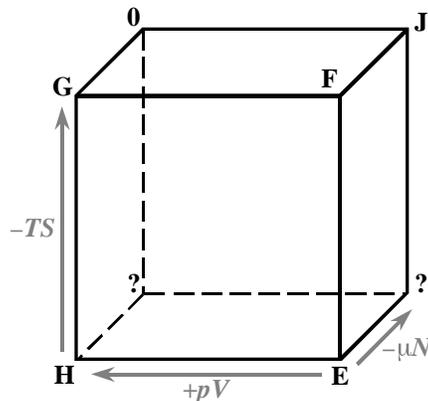
Da  $G$  nur  $N$  als extensive Variable enthält, muß es proportional zu  $N$  sein, also

$$\mu = \frac{G}{N} = \mu(T, p). \quad (6.42)$$

Damit sind aber auch  $\mu$ ,  $T$  und  $p$  nicht gleichzeitig als unabhängige Zustandsgrößen wählbar. Aus (6.42) folgt außerdem

$$dG - \mu dN - N d\mu = 0 = -S dT - N d\mu + V dp. \quad (6.43)$$

Diese Beziehung zwischen den intensiven Zustandsgrößen  $T$ ,  $\mu$  und  $p$  ist als Duhem-Gibbs-Relation bekannt.



Die hier diskutierten gebräuchlichen thermodynamischen Potentiale können an den Ecken eines Würfels entsprechend nebeneinander angeordnet werden. Bewegt man sich in Pfeilrichtung entlang einer Kante zu einem anderen Potential, sind die angegebenen Größen hinzuzufügen, z.B.  $F = E - TS$ . Die mit "?" gekennzeichneten Potentiale sind nicht gebräuchlich. Der mit "0" gekennzeichnete Punkt hat den Wert 0, also  $G - \mu N = J + pV = 0$ .

## 6.4 Materialkonstanten

Die thermodynamisch wichtigen Eigenschaften von Materie werden durch die Materialkonstanten erfaßt. Dies sind beispielsweise spezifische Wärme, Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität und andere. Wir werden diese Größen als zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach den jeweils zu diesen Potentialen gehörigen unabhängigen Zustandsvariablen kennenlernen.

Beginnen wir mit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen. Sie gibt an, wieviel Wärme zugeführt werden muß, um bei konstantem Volumen, also ohne daß mechanische Arbeit auftritt, eine gewisse Temperaturänderung zu erreichen

$$C_V dT = \delta Q. \quad (6.44)$$

Dabei ist es irrelevant, ob die Wärmezufuhr quasistatisch erfolgt oder nicht. Da keine mechanische Arbeit und auch keine Energieänderung durch Teilchenaustausch auftreten soll, ist  $dE = \delta Q$ , und damit ist der Gleichgewichtszustand nach der Wärmezufuhr eindeutig festgelegt und damit auch die Temperaturänderung. Wir können aber auch speziell eine quasistatische Wärmezufuhr betrachten. Dann ist

$$C_V dT = T dS \quad (6.45)$$

oder

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (6.46)$$

Das thermodynamische Potential mit  $T, V$  und  $N$  als unabhängigen Variablen ist die freie Energie (6.32), und die Entropie ist

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (6.47)$$

Damit ist die spezifische Wärme

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F(T, N, V)}{\partial T^2}. \quad (6.48)$$

Die freie Energie hatten wir mit der kanonischen Zustandssumme verknüpft (6.33)

$$\begin{aligned} F(T, N, V) &= -k_B T \ln Z_{\text{kan}}(T, N, V) \\ &= -k_B T \ln \text{Tr}_{N,V} e^{-H/k_B T}. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Daraus erhalten wir

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{1}{k_B T^3} \left\{ \frac{\text{Tr} H^2 e^{-H/k_B T}}{\text{Tr} e^{-H/k_B T}} - \left( \frac{\text{Tr} H e^{-H/k_B T}}{\text{Tr} e^{-H/k_B T}} \right)^2 \right\} \quad (6.50)$$

und damit ist die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \right\}. \quad (6.51)$$

Sie ist also durch die Schwankungen der Energie in der kanonischen Gesamtheit gegeben. Daraus folgt, daß die spezifische Wärme positiv ist.

Wir hatten in Abschnitt 3.3 gesehen, daß diese Schwankungen und damit auch die spezifische Wärme extensive Größen sind, so wie dies auch aus der thermodynamischen Definition (6.45) folgt. Führen wir die zu  $H$  gehörige Energiedichte ein

$$H = \int d^3r \hat{h}(r) \quad (6.52)$$

dann ist für ein homogenes System

$$C_V = \frac{V}{k_B T^2} \int d^3r \langle \hat{h}(r) \hat{h}(0) \rangle^c. \quad (6.53)$$

Auf ähnliche Weise können wir die spezifische Wärme bei vorgegebenem Druck  $p$  (und fester Teilchenzahl  $N$ ) untersuchen. Da sich Materie bei Erwärmung normalerweise ausdehnt, wird bei vorgegebenem Druck Arbeit geleistet. Damit ist wichtig, ob Zustandsänderung, Wärmezufuhr und Arbeit, quasistatisch sind oder nicht. Im quasistatischen Fall ist

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,p} \quad (6.54)$$

und mit der freien Enthalpie  $G(T, N, p)$  ist

$$C_p = -T \frac{\partial^2 G(T, N, p)}{\partial T^2}. \quad (6.55)$$

Auch hierfür kann man einen Zusammenhang mit Energieschwankungen herleiten, allerdings in einem kanonischen Druckensemble wie in Abschnitt 6.1 diskutiert.

Die isotherme Kompressibilität (bei fester Teilchenzahl)  $\kappa_T$  ist für quasistatische Zustandsänderungen definiert als

$$dV = -\kappa_T V dp \quad (dT = dN = 0). \quad (6.56)$$

Mit der freien Enthalpie  $G(T, N, p)$  findet man

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G(T, N, p)}{\partial p^2} \quad (6.57)$$

und auch einen Zusammenhang mit Schwankungen des Volumens im kanonischen Druckensemble. Man kann aber auch von

$$dp = -\frac{1}{\kappa_T V} dV \quad (6.58)$$

ausgehen und findet mit der freien Energie  $F(T, N, V)$

$$\frac{1}{\kappa_T} = V \frac{\partial^2 F(T, N, V)}{\partial V^2}. \quad (6.59)$$

Für die isotherme Kompressibilität ist es wichtig, daß das System mit einem Wärmebad in Kontakt steht und daß die Volumenänderung so langsam erfolgt, daß keine Temperaturänderung im System auftritt.

Für Volumenänderungen an thermisch isolierten Systemen definiert man für quasistatische Prozesse die adiabatische Kompressibilität  $\kappa_S$ , bei der keine Wärme zu- oder abgeführt wird und damit die Entropie konstant ist. Aus der Enthalpie  $H(S, N, p)$  erhält man

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 H(S, N, p)}{\partial p^2} \quad (6.60)$$

oder aus der Energie  $E(S, N, V)$

$$\frac{1}{\kappa_S} = V \frac{\partial^2 E(S, N, V)}{\partial V^2}. \quad (6.61)$$

Als Beispiel einer gemischten zweiten Ableitung eines thermodynamischen Potentials betrachten wir den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  bei vorgegebenem Druck  $p$  und Teilchenzahl  $N$ . Mit  $G(T, N, p)$  ist

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{N,p} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G(T, N, p)}{\partial T \partial p}. \quad (6.62)$$

Da aber die Entropie als Ableitung von  $G$  nach  $T$  gewonnen werden kann (6.37), gilt auch

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}. \quad (6.63)$$

Erhöht man also isotherm den Druck um  $dp$ , wird eine Wärmemenge

$$-\delta Q = -T dS = \alpha V T dp \quad (6.64)$$

abgegeben.

## 6.5 Relationen zwischen Materialkonstanten

Zwischen verschiedenen Materialkonstanten bestehen Verknüpfungen, die wir im folgenden untersuchen wollen. Dazu erweisen sich Jacobi-Determinanten als nützlich. Es reicht aus, zwei unabhängige Variable zu betrachten.

Es seien  $f = f(x, y)$  und  $g = g(x, y)$  zwei Funktionen der Variablen  $x$  und  $y$ . Die Jacobi-Determinante ist

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_y = -\frac{\partial(f, g)}{\partial(y, x)}. \quad (6.65)$$

Speziell gilt

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y. \quad (6.66)$$

Für Jacobi-Determinanten gilt eine Kettenregel. Es sei  $u = u(x, y)$  und  $v = v(x, y)$ . Dann gilt

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \quad (6.67)$$

falls  $f$  und  $g$  als Funktionen von  $u$  und  $v$  angesehen werden. Speziell gilt

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(u, v)} = 1 = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \quad (6.68)$$

wobei zunächst  $x$  und  $y$ , dann  $u$  und  $v$  als unabhängige Variable angesehen werden. Als Beispiel für die Anwendung der Jacobi-Determinanten leiten wir einen Zusammenhang zwischen isothermer und adiabatischer Kompressibilität her. Da die Teilchenzahl für beide Fälle konstant ist, genügt es, Druck und Temperatur, beziehungsweise Entropie als unabhängige Variable zu betrachten. Die isotherme Kompressibilität ist

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \quad (6.69)$$

und die adiabatische

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)}. \quad (6.70)$$

Wir bilden den Quotienten und erhalten mit obigen Regeln

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_T}{\kappa_S} &= \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} \\ &= \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{C_p}{C_V} \end{aligned} \quad (6.71)$$

wobei wir die Definitionen der spezifischen Wärme (6.46, 6.55) benutzt haben.

Eine weitere Relation zwischen  $C_p$  und  $C_V$  erhält man aus folgender Rechnung

$$C_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)}. \quad (6.72)$$

Die zweite Jacobi-Determinante liefert  $-1/\kappa_T V$  (6.69). Die erste Determinante schreiben wir explizit

$$\begin{aligned} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)} &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} - \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} \\ &= -\frac{1}{T} C_p V \kappa_T + \alpha V \alpha V \end{aligned} \quad (6.73)$$

wobei (6.54, 6.57, 6.62) und (6.63) benutzt wurden. Damit ist

$$C_V = C_p - TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (6.74)$$

Wir hatten gesehen, daß die spezifische Wärme mit Fluktuationen der Energie in der kanonischen Gesamtheit in Zusammenhang gebracht werden kann. Entsprechende Relationen gelten auch für andere Materialkonstanten, beispielsweise

für die isotherme Kompressibilität. Bei der folgenden Rechnung sei die Temperatur stillschweigend als konstant angesehen.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V, N)}{\partial(p, N)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, N)}{\partial(V, \mu)} \frac{\partial(V, \mu)}{\partial(N, \mu)} \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(p, N)}. \quad (6.75)$$

Für ein homogenes System gilt

$$\frac{\partial(V, \mu)}{\partial(N, \mu)} = \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, \mu} = \frac{V}{N} \quad (6.76)$$

außerdem ist

$$\frac{\partial(\mu N)}{\partial(pN)} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T, N} = \frac{\partial^2 G(T, N, p)}{\partial p \partial N} = \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, p} = \frac{V}{N}. \quad (6.77)$$

Damit ist

$$\kappa_T = \frac{V}{N^2} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -\frac{V}{N^2} \frac{\partial^2 J(T, \mu, V)}{\partial \mu^2}. \quad (6.78)$$

Das Gibbssche Potential  $J(T, \mu, V)$  ergibt sich aus der großkanonischen Zustandssumme (6.40), und man erhält, ähnlich wie in (6.51, 6.53)

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{V}{k_B T N^2} \{ \langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2 \} \\ &= \frac{V^2}{k_B T N^2} \int d^3 r \langle \hat{n}(r) \hat{n}(0) \rangle^c. \end{aligned} \quad (6.79)$$

Damit ist die isotherme Kompressibilität mit Schwankungen der Dichte verknüpft. Dieser Zusammenhang kann in der Nähe des kritischen Punktes eines Gases leicht experimentell verifiziert werden. Am kritischen Punkt divergiert die Kompressibilität  $\kappa$ . Gleichzeitig divergiert die Korrelationslänge  $\xi$  der Dichteschwankungen, und damit ist die Divergenz von  $\kappa$  Einklang mit (6.79). Dichteschwankungen machen sich als Schwankungen des Brechungsindex bemerkbar, und wenn in der Nähe des kritischen Punktes die Korrelationslänge gleich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes wird, beobachtet man verstärkte Streuung, die als kritische Opaleszenz bekannt ist.

## 6.6 Ideales klassisches Gas

Wir können nun obige Relationen für das klassische ideale Gas verifizieren. Ausgangspunkt ist die, in Abschnitt 4.3 berechnete Zustandsdichte (4.49). Mit (6.2, 6.20) erhält man

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= k_B \ln \Omega(E, N, V) \\ &= k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{5}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (6.80)$$

Dies kann man nach der Energie auflösen und erhält

$$E(S, N, V) = \frac{3\pi\hbar^2}{m} N^{5/3} V^{-2/3} e^{2S/3k_B N - 5/3} \quad (6.81)$$

und die Zustandsgleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T = \frac{2E}{3k_B N}; \quad E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (6.82)$$

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -p = -\frac{2}{3} \frac{E}{V}; \quad pV = N k_B T \quad (6.83)$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \mu = \frac{5}{3} \frac{E}{N} - \frac{2S}{3k_B N} \frac{E}{N} = \frac{1}{N} \{E + pV - TS\}. \quad (6.84)$$

Dies ist aber die in (6.36, 6.42) allgemein hergeleitete Relation für die Freie Enthalpie. Durch Einsetzen obiger Resultate erhält man

$$\mu = \mu(T, p) = -k_B T \left\{ \ln A + \frac{5}{2} \ln T - \ln p \right\} \quad (6.85)$$

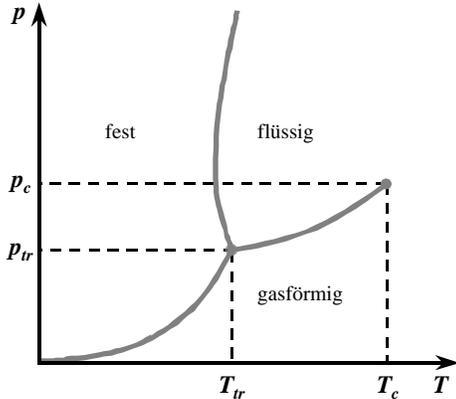
wobei

$$A = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} k_B^{5/2} \quad (6.86)$$

Dieses Beispiel werden wir auch in den folgenden Betrachtungen benutzen.

## 6.7 Phasengleichgewichte

Ein wichtiges Beispiel für die Anwendung der Thermodynamik sind Gleichgewichte zwischen verschiedenen Phasen einer Substanz, etwa einer gasförmigen, flüssigen oder festen Phase. Ein typisches Phasendiagramm ist in der folgenden Figur gezeigt. An den Phasengrenzen im  $p-T$ -Diagramm können jeweils zwei Phasen koexistieren. Am Tripelpunkt ( $p_{tr} T_{tr}$ ) koexistieren drei Phasen, und am kritischen Punkt ( $p_c T_c$ ) verschwindet der Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.



Betrachten wir das Gleichgewicht zwischen einer Phase  $i$  und einer Phase  $j$ . Die Koexistenzkurve im  $p-T$ -Diagramm sei

$$p = p_{ij}(T). \quad (6.87)$$

Da zwischen beiden Phasen Teilchen ausgetauscht werden können, müssen die chemischen Potentiale gleich sein

$$\mu_i(T, p_{ij}(T)) = \mu_j(T, p_{ij}(T)). \quad (6.88)$$

Beim Übergang von  $\Delta N_{ij}$  Teilchen aus der Phase  $i$  in die Phase  $j$  tritt eine "latente Wärme"  $\Delta Q_{ij}$  auf

$$\begin{aligned} \Delta Q_{ij} &= T \left\{ - \left( \frac{\partial S_i}{\partial N} \right)_{T,p} + \left( \frac{\partial S_j}{\partial N} \right)_{T,p} \right\} \Delta N_{ij} \\ &= T \left\{ \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_p \right\} \Delta N_{ij} \end{aligned} \quad (6.89)$$

wobei für den Druck (6.87) einzusetzen ist. Die zweite Gleichung folgt aus der ersten dadurch, daß Entropie und chemisches Potential als erste Ableitungen der freien Enthalpie (6.37) auftreten. Differentiation von (6.88) entlang der Phasengrenze liefert

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_j}{\partial T}\right)_p = - \left\{ \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_j}{\partial p}\right)_T \right\} \frac{dp_{ij}(T)}{dT}. \quad (6.90)$$

Die Ableitungen der chemischen Potentiale nach dem Druck können aber aus der Duhem-Gibbs-Relation (6.43) oder (6.77) berechnet werden

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_T = \frac{V_i}{N_i}. \quad (6.91)$$

Damit erhalten wir die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\Delta Q_{ij} = -T \frac{dp_{ij}(T)}{dT} \Delta V_{ij} \quad (6.92)$$

die einen Zusammenhang zwischen latenter Wärme  $\Delta Q_{ij}$ , Volumenänderung  $\Delta V_{ij}$  und Steigung der Phasengrenze im  $p - T$ -Diagramm liefert.

Diese Gleichung kann man benutzen, um näherungsweise die Dampfdruckkurve (Sublimationskurve) zu berechnen. Wir vernachlässigen das Volumen der Flüssigkeit (feste Phase) gegenüber dem der Gasphase und nehmen an, daß für die Energie der Flüssigkeit lediglich die Bindungsenergie wichtig ist

$$E_f = -\epsilon N \quad \epsilon > 0. \quad (6.93)$$

Die Gasphase wird als ideales Gas nicht wechselwirkender Teilchen angesehen (6.80-6.85). Beide Annahmen gelten nicht in der Nähe des kritischen Punktes, sind aber sonst relativ gut erfüllt.

Damit kann die latente Wärme durch Integration des ersten Hauptsatzes (6.15) mit (6.18) berechnet werden

$$\begin{aligned} \Delta Q_{fg} &= \Delta E_g - \Delta E_f + p_{fg} \{ \delta V_g - \Delta V_f \} \\ &\approx \left\{ \frac{3}{2} k_B T + \epsilon + k_B T \right\} \Delta N. \end{aligned} \quad (6.94)$$

Für die Dampfdruckkurve erhält man (6.92)

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{\frac{5}{2} k_B T + \epsilon}{k_B T^2} p(T). \quad (6.95)$$

und damit wird

$$p(T) = A T^{\frac{5}{2}} e^{-\epsilon/k_B T}. \quad (6.96)$$

Aus (6.23) und (6.93) erhält man  $\mu_{fl} = -\epsilon$ . Da die chemischen Potentiale der flüssigen und gasförmigen Phase gleich sein müssen, und da (6.96) auch die Zustandsgleichungen des Gases (6.85) erfüllen muß, ist die zunächst unbestimmte Integrationskonstante  $A$  durch (6.86) gegeben.

Damit läßt sich die Bindungsenergie aus der Dampfdruckkurve, wenigstens näherungsweise, experimentell bestimmen.

## 6.8 Chemische Gleichgewichte, Massenwirkungsgesetz

Wir untersuchen eine chemische Reaktion in der  $\nu_A$  Moleküle der Sorte  $A$  mit  $\nu_B$  Molekülen der Sorte  $B$  reagieren und  $-\nu_C$  Moleküle der Sorte  $C$  ergeben. Die Wahl des Vorzeichens von  $\nu_C$  ist für die weitere Rechnung zweckmäßig. Die chemische Reaktion sei also



Die Reaktion von Wasserstoff ( $A$ ) mit Sauerstoff ( $B$ ) zu Wasser ( $C$ ) ist beispielsweise



und damit  $\nu_A = 2$ ,  $\nu_B = 1$ ,  $\nu_C = -2$ . Nach  $dn$  Reaktionen haben sich die Teilchenzahlen um

$$dN_i = \nu_i dn \quad (6.99)$$

geändert. Läuft die Reaktion quasistatisch ohne Wärmezufuhr und Volumenänderung ab, gilt

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial N_i} \right) \nu_i = 0. \quad (6.100)$$

In Verallgemeinerung von (6.23) ist das chemische Potential

$$\mu_i = \left( \frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S,V} \quad (6.101)$$

und damit gilt für das Gleichgewicht

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (6.102)$$

Wir untersuchen diese Relation für den Fall, daß alle Reaktionspartner als ideale Gase angesehen werden können. Dabei ist zu berücksichtigen, daß man zur Energie und Entropie und damit zur freien Energie auch Beiträge von der Bindungsenergie und von Energie und Entropie auf Grund innerer Freiheitsgrade (Rotationen und Vibrationen) bekommt. Dies liefert zur freien Energie einen Beitrag

$$F_{\text{int}} = \sum_i \{ \epsilon_i(T) - T\sigma_i(T) \} N_i \quad (6.103)$$

und man erhält damit, unter Verwendung von (6.36), (6.42) und (6.85)

$$\mu_i = \epsilon_i(T) - T\sigma_i(T) - k_B T \left\{ \ln A_i + \frac{5}{2} \ln T - \ln p_i \right\}. \quad (6.104)$$

Dabei ist  $A_i$  entsprechend (6.86) mit der Masse des Moleküls  $i$  berechnet. Die Größen  $p_i$  bezeichnet man als Partialdrucke der jeweiligen Moleküle  $i$ , und falls alle Reaktionspartner in Form verdünnter Gase vorliegen, gilt

$$p_i = k_B T \frac{N_i}{V} \quad p = \sum_i p_i \quad (6.105)$$

Setzt man dies in (6.104) ein, erhält man das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i \left\{ A_i T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{\epsilon_i(T) - T\sigma_i(T)}{k_B T}} \right\}^{\nu_i} = K(T). \quad (6.106)$$

wobei  $K(T)$  oder die weiter unten eingeführte Größe  $K(p, T)$  als Massenwirkungskonstante bezeichnet wird. Die Ähnlichkeit mit dem Resultat für die Dampfdruckkurve ist offensichtlich.

Es ist zweckmäßig, die Konzentrationen

$$c_i = N_i / \sum_j N_j \quad \sum_i c_i = 1 \quad (6.107)$$

einzuführen. Dann ist  $p_i = c_i p$ , und das Massenwirkungsgesetz wird

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(p, T) = p^{-\sum_i \nu_i} K(T). \quad (6.108)$$

Die in einem Reaktionsschritt freiwerdende Wärme kann man auch ganz analog zur Diskussion der latenten Wärme berechnen, und man erhält bei konstantem Druck  $p$  und Temperatur  $T$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta n} = q = - \sum_i \left\{ \epsilon_i(T) - T\sigma_i(T) + \frac{5}{2} k_B T \right\} \nu_i. \quad (6.109)$$

Setzt man dies in (6.106) ein, erhält man

$$K(T) = e^{q/k_B T} \prod_i \left\{ A_i T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{2}} \right\}^{\nu_i}. \quad (6.110)$$

Betrachten wir die als Beispiel gewählte Dissoziation von Wasser (6.98). Dann ist

$$c^2_{\text{H}_2} c_{\text{O}_2} = c^2_{\text{H}_2} c_{\text{O}} p^{-1} e^{q/k_B T} \prod_i \{A_i\}^{\nu_i} T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{5}{2}}. \quad (6.111)$$

Die Umwandlungswärme  $q$  ist negativ, und damit ist für die Dissoziation Wärme notwendig. Beim umgekehrten Prozeß, der Verbrennung, wird Wärme frei. Damit verschiebt sich bei Erhöhung der Temperatur oder bei Erniedrigung des Druckes das Gleichgewicht zu Gunsten des dissoziierten Zustandes.

## 6.9 Ideale Lösungen

Die Überlegungen der vorhergehenden Abschnitte lassen sich auch auf verdünnte Lösungen übertragen. Größen, die sich auf das Lösungsmittel beziehen, seine mit einem Querstrich, solche, die sich auf den gelösten Stoff beziehen, mit einem Apostroph gekennzeichnet. Wir nehmen an, daß die Konzentration des gelösten Stoffes klein ist

$$c' = N' / (\bar{N} + N') \ll 1. \quad (6.112)$$

Wir gehen aus von der freien Enthalpie (6.36)

$$G = E - TS + pV. \quad (6.113)$$

Das Lösungsmittel beschreiben wir dadurch, daß jedes Teilchen eine Energie  $\bar{\epsilon}$ , eine Entropie  $\bar{\sigma}$  und ein Volumen  $\bar{v}$  besitzt, entsprechend für die gelöste Substanz  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$  und  $v'$ . Diese Größen können wir zu einer freien Enthalpie  $\bar{g}$  beziehungsweise  $g'$  pro Teilchen zusammenfassen. Damit ist

$$G = \bar{g}\bar{N} + g'N' - TS_{\text{mix}}. \quad (6.114)$$

Der Beitrag  $S_{\text{mix}}$  ist die "Mischungsentropie", die ihren Ursprung in der Tatsache hat, daß ein Teilchen des gelösten Stoffs irgendwo in der Lösung sein kann. Diesen Beitrag können wir dadurch abschätzen, daß jedem gelösten Teilchen ein Volumen  $V/N'$  zur Verfügung steht, es aber nur ein Volumen  $v'$  benötigt. Da  $V = \bar{N}\bar{v} + N'v' \sim \bar{N}\bar{v}$  ist, erhält man

$$S_{\text{mix}} \approx -k_B N' \ln \frac{N'v'}{\bar{N}\bar{v}} = -k_B \left\{ \ln c' + \ln \frac{v'}{\bar{v}} \right\} N'. \quad (6.115)$$

Der zweite Term kann als Zusatzbeitrag zu  $g'$  betrachtet werden.

Aus der freien Enthalpie erhält man die chemischen Potentiale

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{\partial G}{\partial \bar{N}} = \bar{g} - k_B T \frac{N'}{\bar{N}} = \bar{g} - k_B T c' \\ \mu' &= \frac{\partial G}{\partial N'} = g' + k_B T \ln c' \end{aligned} \quad (6.116)$$

wobei alle nicht von  $c'$  abhängenden Beiträge in  $g'$  absorbiert wurden.  $g'$  hängt also nur von der Temperatur ab und kann in guter Näherung durch  $\epsilon'$  oder die "Lösungswärme"  $-q'$  ersetzt werden.

Betrachten wir nun den Fall, daß die Lösung mit der zugehörigen Gasphase im Gleichgewicht steht. Die Konzentration des Lösungsmittels in der Gasphase sei  $\bar{c}_G$ , die der gelösten Substanz sei  $c'_G$  und die in der Lösung sei jetzt mit  $c'_L$  bezeichnet. Die Gasphase sei als Mischung idealer Gase betrachtet. Die chemischen Potentiale sind dann mit (6.85,6.104) und  $p = k_B T (\bar{N}_G + N'_G)/V_G$

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= -k_B T \left( \ln \bar{A} + \frac{5}{2} \ln T - \ln p - \ln \bar{c}_G \right) \\ \mu' &= -k_B T \left( \ln A' + \frac{5}{2} \ln T - \ln p - \ln c'_G \right). \end{aligned} \quad (6.117)$$

Die chemischen Potentiale der gelösten Substanz müssen in der Lösung und in der Gasphase gleich sein, und damit erhält man ein dem Massenwirkungsgesetz ähnliches Verhalten

$$c'_G = c'_L p^{-1} A' T^{\frac{5}{2}} e^{-q'/k_B T}. \quad (6.118)$$

Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale des Lösungsmittels erhält man mit  $\bar{c}_G = 1 - c'_G$

$$p = \frac{e^{-c'_L}}{1 - c'_G} \bar{A} T^{\frac{5}{2}} e^{\frac{\bar{g}}{k_B T}} \approx \frac{1 - c'_L}{1 - c'_G} \bar{p}_0 \quad (6.119)$$

wobei  $\bar{p}_0$  der Dampfdruck (6.96) des reinen Lösungsmittels ist. Falls  $c'_G \ll c'_L$  ist, erhält man eine Dampfdruckerniedrigung, die proportional zur Konzentration des gelösten Stoffs ist.

Falls eine Flüssigkeit mit einem Gemisch aus seinem eigenen Dampf und anderen Gasen im Gleichgewicht ist, wobei sich die anderen Gase nicht (oder nur schlecht) lösen, falls also  $c'_L \ll c'_G$  ist, ist der Partialdruck

$$\bar{p} = \bar{c}_G p = \bar{p}_0. \quad (6.120)$$

Der Partialdruck in Gegenwart anderer Gase ist also gleich dem Druck der reinen Substanz in der Gasphase. Dies ist beispielsweise für die Sättigung der Atmosphäre mit Wasserdampf wichtig.

Untersucht man eine Lösung, die durch eine semi-permeable Membran vom reinen Lösungsmittel getrennt ist, wobei die Membran das Lösungsmittel, aber nicht den gelösten Stoff durchlassen möge, ist der Druck um den osmotischen Druck erhöht. Die chemischen Potentiale des Lösungsmittels müssen auf beiden Seiten gleich sein, und damit ist

$$p_{\text{osm}} = p - p_0 = \frac{c'_L}{1 - c'_L} p_0 = k_B T \frac{N'_L}{V}. \quad (6.121)$$

Die Druckerhöhung entspricht also dem Druck eines idealen Gases mit der Dichte des gelösten Stoffs.

Obige Überlegungen gelten nicht für Elektrolyte, also Säuren oder Salze gelöst in Wasser, da die gelösten Stoffe in Wasser in Ionen dissoziieren und dann auch bei geringen Konzentrationen die Wechselwirkung der gelösten Teilchen auf Grund ihrer Ladung nicht mehr vernachlässigt werden kann.

## 7 Der zweite Hauptsatz

### 7.1 Reversible und irreversible Arbeit

Wir wenden uns zunächst der Frage zu, unter welchen Bedingungen eine Zustandsänderung reversibel abläuft, also so, daß nur Gleichgewichtszustände durchlaufen werden. Wir beginnen mit Zustandsänderungen auf Grund von Arbeit und betrachten einen Hamiltonoperator (Hamiltonfunktion) der Form

$$H(x) = \hat{H} - x\hat{K}. \quad (7.1)$$

Arbeit möge durch Änderung des Parameters  $x$  vorgenommen werden. Der Zusatzterm  $-x\hat{K}$  kann beispielsweise äußere elektrische und magnetische Felder beschreiben, oder auch Kräfte, die das Volumen bestimmen. Wir konstruieren die zugehörige, ebenfalls  $x$ -abhängige, Basis

$$H(x)|\mu; x\rangle = E_\mu(x)|\mu; x\rangle. \quad (7.2)$$

Dabei ist  $x$  als Parameter und nicht als Quantenzahl zu verstehen.

Mit Änderung von  $x$  ändern sich auch die Basiszustände. Dies wird durch

$$\frac{d}{dx}|\nu; x\rangle = \sum_{\mu} g_{\nu\mu}(x)|\mu; x\rangle \quad (7.3)$$

beschrieben. Zur Berechnung von  $g_{\nu\mu}(x)$  differenzieren wir (7.2) nach  $x$  und bilden das Matrixelement mit  $\langle\nu; x|$ . Dies liefert für  $\nu \neq \mu$

$$g_{\nu\mu}(x) = \frac{K_{\nu\mu}(x)}{E_\nu(x) - E_\mu(x)} = -g_{\mu\nu}(x) \quad (7.4)$$

wobei  $K_{\nu\mu}(x) = \langle\nu; x|\hat{K}|\mu; x\rangle$  und  $\hat{K}$  selbstadjungiert ist.

Das weitere Vorgehen ähnelt der Rechnung zur Master-Gleichung in Kapitel 5.3. Die untersuchte Zustandsänderung sei durch  $x = x(t)$  charakterisiert. Wir betrachten Matrixelemente des Zeitentwicklungsoperators in der jetzt zeitabhängigen Basis  $|\nu; x(t)\rangle$

$$U_{\mu\nu}(t, t_0) = \langle\mu; x(t)|\hat{U}(t, t_0)|\nu; x(t_0)\rangle. \quad (7.5)$$

Diese genügen der Gleichung

$$\frac{d}{dt}U_{\mu\nu}(t, t_0) = \dot{x}(t) \sum_{\lambda} g_{\mu\lambda}(x(t)) U_{\lambda\nu}(t, t_0) - \frac{i}{\hbar} E_\mu(x(t)) U_{\mu\nu}(t, t_0) \quad (7.6)$$

wobei der erste Beitrag aus der Zeitabhängigkeit der Basis resultiert. Wir sind an langsamen Änderungen  $\dot{x}(t)$  interessiert und können den ersten Term in der Bewegungsgleichung störungstheoretisch behandeln. Dazu ist es zweckmäßig eine Wirkung

$$J_\mu(t, t') = \int_{t'}^t dt'' E_\mu(x(t'')) \quad (7.7)$$

einzuführen. Die ersten beiden Terme der Störungsreihe sind dann

$$U_{\mu\nu}(t, t_0) = e^{-iJ_\mu(t, t_0)/\hbar} \delta_{\mu\nu} + \int_{t_0}^t dt' e^{-iJ_\mu(t, t')/\hbar} \dot{x}(t') g_{\mu\nu}(x(t')) e^{-iJ_\nu(t', t_0)/\hbar} + \dots \quad (7.8)$$

Diese Entwicklung hat große Ähnlichkeit mit der Entwicklung (5.23), die Ausgangspunkt der Herleitung der Master-Gleichung war, und damit kann die dort folgende Argumentation direkt übernommen werden. Für die Übergangsraten (5.29) erhält man  $R_{\mu\nu} = \dot{x}^2 \Gamma_{\mu\nu}(x)$ , wobei

$$\Gamma_{\mu\nu}(x) = \frac{1}{t} \int_0^t dt' dt'' e^{-\frac{i}{\hbar} \{J_\mu(t', t'') - J_\nu(t', t'')\}} \times \frac{K_{\mu\nu}(x(t'))}{E_\mu(x(t')) - E_\nu(x(t'))} \frac{K_{\mu\nu}(x(t''))}{E_\mu(x(t'')) - E_\nu(x(t''))}. \quad (7.9)$$

Die Master-Gleichung (5.32) wird jetzt

$$\frac{d}{dt} \rho_\mu(t) = \dot{x}^2(t) \sum_\nu \Gamma_{\mu\nu}(x(t)) (\rho_\nu(t) - \rho_\mu(t)) \quad (7.10)$$

Auch die Diskussion der Entropiezunahme ist ganz analog zu derjenigen für die Mastergleichung (5.36), und man erhält

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S(t) &= -\dot{x}^2(t) \sum_{\mu\nu} \left( \ln \frac{\rho_\mu(t)}{\rho_\nu(t)} + 1 \right) \Gamma_{\mu\nu}(x(t)) \rho_\nu(t) \\ &= \gamma(t) \dot{x}^2(t) \geq 0 \end{aligned} \quad (7.11)$$

wobei  $\gamma(t) \geq 0$ . Die Entropieproduktion ist also proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit  $\dot{x}(t)$  und kann für hinreichend langsame Änderungen von  $x(t)$  vernachlässigt werden.

Betrachten wir eine Zustandsänderung, in der nur Arbeit verrichtet wird und der Parameter  $x$  mit konstanter Geschwindigkeit  $\dot{x}$  von  $x_0$  nach  $x_1$  verändert wird. Die Entropie ist dann

$$S_1 = S_0 + \int_{t_0}^{t_1} dt \dot{S}(t) = S_0 + \gamma(x_1 - x_0) \dot{x} \quad (7.12)$$

und die Energie

$$E_1 = E_0 + \int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \dot{x}(t) \left( \frac{\partial E(S, x)}{\partial x} \right) + \dot{S}(t) \left( \frac{\partial E(S, x)}{\partial S} \right) \right\}_{\substack{x=x(t) \\ S=S(t)}}. \quad (7.13)$$

Die Ableitung der Energie nach der Entropie (6.23) liefert die Temperatur, und wir erhalten, falls  $\gamma$  und  $\dot{x}$  konstant sind ( $x_1 - x_0$  klein),

$$E_1 = E_0 + \left\{ \left( \frac{\partial E(S, x)}{\partial x} \right) + \gamma T \dot{x} \right\} (x_1 - x_0). \quad (7.14)$$

Wir können eine Kraft  $K$  definieren

$$dE = -K\delta x \quad (7.15)$$

und erhalten aus (7.14) einen reversiblen Anteil

$$K_{\text{rev}}(x) = - \left( \frac{\partial E(S, x)}{\partial x} \right)_S \quad (7.16)$$

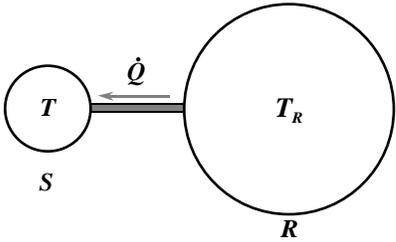
und einen irreversiblen Anteil, eine ‘‘Reibungskraft’’

$$K_{\text{irr}}(x, \dot{x}) = -\frac{T}{\dot{x}}\dot{S}(t) = -\gamma T\dot{x}. \quad (7.17)$$

Das Auftreten von Reibungskräften, die proportional zur Geschwindigkeit sind, ist auch aus der klassischen Physik (mechanische Reibung, Viskose-Reibung, Wirbelströme) wohl bekannt.

## 7.2 Reversible und irreversible Zustandsänderungen

Auch bei Wärmezufuhr oder Abgabe können wir reversible und irreversible Prozesse unterscheiden. Dazu untersuchen wir ein System  $S$  mit Temperatur  $T$  und ein Reservoir  $R$  mit Temperatur  $T_R$ . Beide können über eine Verbindung mit endlichem Wärmeleitvermögen  $\Lambda$  Wärme austauschen. Der Wärmestrom ist dann



$$\dot{Q} = \dot{E} = \Lambda(T_R - T) = -\dot{E}_R. \quad (7.18)$$

Dem System wird damit eine Entropie

$$\dot{S} = \frac{1}{T}\dot{Q} = \Lambda \frac{T_R - T}{T} \quad (7.19)$$

pro Zeiteinheit zugeführt ( $T_R > T$ ) wogegen das Reservoir eine Entropie

$$-\dot{S}_R = \frac{1}{T_R}\dot{Q} = \Lambda \frac{T_R - T}{T_R} \quad (7.20)$$

abgibt. Daraus erhält man

$$\begin{aligned} \dot{S} &= -\frac{T_R}{T}\dot{S}_R = -\dot{S}_R + \Lambda \frac{(T_R - T)^2}{TT_R} \\ &= -\dot{S}_R + \frac{T_R}{T} \frac{1}{\Lambda} \dot{S}_R^2 = \dot{S}_{\text{rev}} + \dot{S}_{\text{irr}} \end{aligned} \quad (7.21)$$

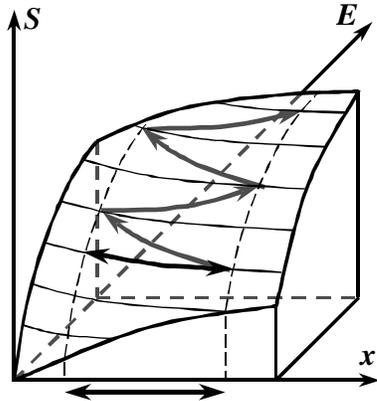
also einen reversiblen Anteil und einen irreversiblen Anteil, letzterer ist immer positiv, aber quadratisch in der Geschwindigkeit, mit der die Wärme transportiert wird. Betrachten wir nun simultan Wärmetransport und Arbeit, erhalten wir den 1. Hauptsatz in der Form

$$\dot{E} = \dot{Q} - K\dot{x}. \quad (7.22)$$

Für die zeitliche Änderung der Entropie erhält man

$$\begin{aligned}\dot{S} + \dot{S}_R &= \dot{S}_{\text{irr}} - \frac{1}{T} K_{\text{irr}} \dot{x} \\ &= \frac{T_R}{T} \frac{1}{\Lambda} \dot{S}_R^2 + \gamma \dot{x}^2 \geq 0.\end{aligned}\quad (7.23)$$

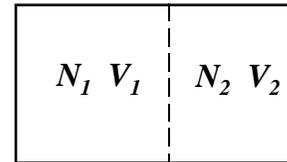
Damit nimmt die gesamte Entropie  $S + S_R$  immer zu und bleibt nur im Grenzfall sehr langsamer Prozesse (quasistatisch, reversibel) erhalten. Dies ist eine mögliche Formulierung des zweiten Hauptsatzes (Clausius 1850).



Für periodische Änderungen von  $x$  sind die Verhältnisse für reversible und irreversible Zustandsänderungen auf nebenstehender Figur dargestellt.

Irreversible Zustandsänderungen erhält man auch bei der Mischung von verschiedenen Komponenten eines Gemisches. Wir wollen dies am Beispiel von zwei Komponenten zeigen, die als ideale Gase betrachtet werden können. Ausgangszustand seien

$N_1$  Teilchen der einen Sorte in einem Volumen  $V_1$  und  $N_2$  Teilchen der anderen Sorte in einem Volumen  $V_2$ . Druck  $p$  und Temperatur  $T$  seien für beide Komponenten gleich. Dann ist mit (6.82)



$$E = \frac{3}{2} k_B T (N_1 + N_2) \quad (7.24)$$

und mit (6.80)

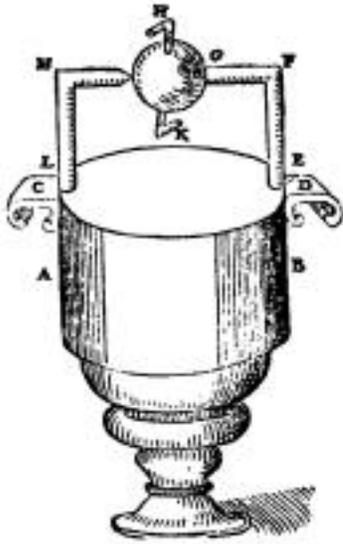
$$\begin{aligned}S &= k_B \left\{ \frac{3}{2} N_1 \ln \frac{m_1 k_B T}{2\pi\hbar^2} + N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} + \frac{5}{2} N_1 \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} N_2 \ln \frac{m_2 k_B T}{2\pi\hbar^2} + N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} + \frac{5}{2} N_2 \right\}.\end{aligned}\quad (7.25)$$

Wenn wir nun die Trennwand zwischen den Teilvolumina  $V_1$  und  $V_2$  entfernen, mischen sich die Komponenten, und beiden steht das Volumen  $V_1 + V_2$  zur Verfügung. Dabei ändert sich die Energie (7.24) nicht, aber für die Entropie erhält man

$$\bar{S} = S + k_B \left\{ N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right\} > S. \quad (7.26)$$

Den Zuwachs bezeichnet man als Mischungsentropie.

### 7.3 Kreisprozesse, Wirkungsgrad, Temperaturskala



Heron von Alexandria  
100 n.C

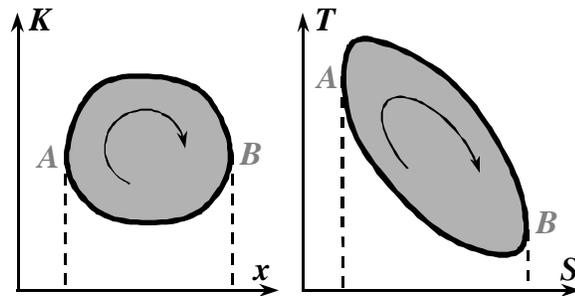
Wärmekraftmaschinen dienen der Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit. Diese Maschinen benutzen meist Kreisprozesse, also periodische Zustandsänderungen, in denen der Ausgangszustand nach einer Periode  $\tau$  wieder erreicht wird. Die Arbeit möge durch eine Änderung eines Parameters  $x(t)$  erfolgen.  $K(t)$  sei die zugehörige Kraft (7.16,7.17). Dann ist die pro Zyklus geleistete Arbeit (7.22)

$$-\Delta A = \int_0^\tau dt K(t) \dot{x}(t). \quad (7.27)$$

Sie ist also gleich der Fläche, die in untenstehendem  $K-x$  Diagramm von der geschlossenen Kurve begrenzt wird. Die pro Zyklus aufgenommene Wärme ist (7.19,7.20)

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \int_0^\tau dt T(t) \dot{S}(t) \\ &= \int_0^\tau dt T_R(t) \dot{S}_R(t). \end{aligned} \quad (7.28)$$

Diese Größe ergibt sich als eingeschlossene Fläche in einem  $T-S$  Diagramm.



In dem gezeigten Beispiel wird auf dem Weg von  $A$  nach  $B$  Wärme aufgenommen und von  $B$  nach  $A$  wieder abgegeben. Dies geschieht bei verschiedenen Temperaturen, und deshalb benötigt man mehrere, mindestens zwei, Wärmereservoirs. Dabei wird aus einem Reservoir bei hoher Temperatur Wärme aufgenommen ( $A \rightarrow B$ ) und bei tieferer Temperatur an ein anderes Reservoir abgegeben ( $B \rightarrow A$ ). Der erste Hauptsatz besagt  $\Delta Q = -\Delta A$ .

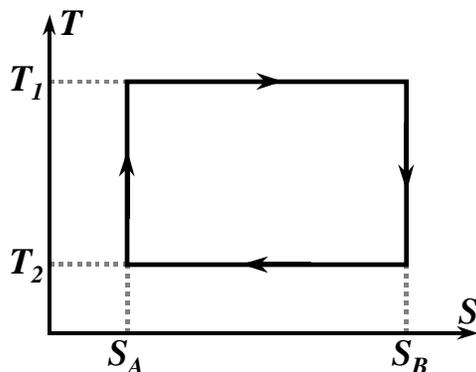
Eine Maschine, die nur ein Wärmereservoir benötigt und durch Abkühlung dieses Reservoirs Arbeit leistet, bezeichnet man als Perpetuum Mobile zweiter Art. Es sei  $T_R$  die Temperatur des Reservoirs. Dann ist

$$\Delta Q = -\Delta A = -T_R \Delta S_R = -T_R \int_0^\tau dt \dot{S}_R(t) > 0. \quad (7.29)$$

Andererseits ist für eine periodisch arbeitende Maschine  $S(\tau) = S(0)$ , da die Entropie eine Zustandsgröße der Maschine ist und diese nach einer Periode wieder im ursprünglichen Zustand ist. Damit ergibt sich aus der ursprünglichen Formulierung des zweiten Hauptsatzes (7.23)

$$\int_0^\tau dt \{ \dot{S}(t) + \dot{S}_R(t) \} = \int_0^\tau dt \dot{S}_R(t) = \Delta S_R \geq 0 \quad (7.30)$$

und damit ein Widerspruch zu (7.29). Es kann also kein Perpetuum Mobile zweiter Art geben. Auch dies ist eine mögliche Formulierung des zweiten Hauptsatzes (Thomson-Kelvin, 1851).



Wir untersuchen jetzt eine Wärmekraftmaschine, die reversibel mit zwei Reservoiren, einem mit Temperatur  $T_1$  und einem mit  $T_2 < T_1$ , arbeitet. Im  $T - S$  Diagramm möge der in der Figur gezeigte Kreisprozeß durchlaufen werden. Der Prozeß besteht also aus zwei Isothermen ( $T_1, T_2$ ) und zwei Adiabaten ( $S_A, S_B$ ). Die in einem Zyklus geleistete Arbeit ist

$$-\Delta A = \Delta Q = (T_1 - T_2)(S_B - S_A). \quad (7.31)$$

Die bei Temperatur  $T_1$  aufgenommene Wärme ist

$$\Delta Q_1 = T_1(S_B - S_A) \quad (7.32)$$

und die bei Temperatur  $T_2$  abgegebene Wärme

$$\Delta Q_2 = -T_2(S_B - S_A). \quad (7.33)$$

Aus diesen Gleichungen sieht man, daß von der aufgenommenen Wärme nur ein Bruchteil

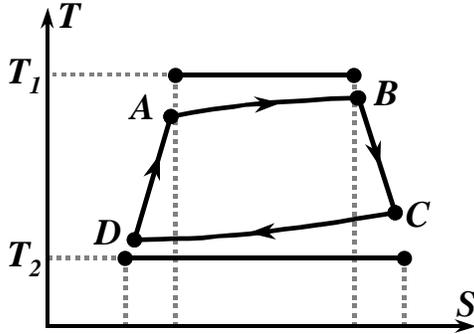
$$\eta = \frac{\Delta Q}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (7.34)$$

in Arbeit umgesetzt werden kann. Diese Größe bezeichnet man als Wirkungsgrad.

Es ist zu beachten, daß der Wirkungsgrad nicht von der speziellen Konstruktion der Maschine, also etwa dem benutzten Arbeitsmedium, abhängt. Vorausgesetzt wurde lediglich, daß die Reservoirre auf Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  sind und daß die Maschine reversibel arbeitet. Da der Wirkungsgrad (7.34) nicht nur Temperaturdifferenzen ( $T_1 - T_2$ ) sondern auch die absolute Temperatur  $T_1$  enthält, kann man damit den absoluten Nullpunkt der Temperatur festlegen und mit nur einer Referenztemperatur (beispielsweise Temperatur des Tripelpunktes des Wassers) eine Temperaturskala festlegen. Diese Skala hängt auch nicht von Eigenschaften spezieller Materialien ab (Beispiel Fahrenheit-Skala:  $100^\circ F =$  Temperatur einer gesunden Kuh,  $0^\circ F =$  tiefste Temperatur in Danzig im Jahre 1700, thermische Ausdehnung von Quecksilber).

## 7.4 Wärmekraftmaschinen, Wärmepumpen

Der mittels (7.34) berechnete Wirkungsgrad stellt eine theoretische obere Grenze dar, die nur bei hinreichend langsam (quasistatisch, reversibel) arbeitenden



Maschinen erreicht wird. Zusätzliche Verluste treten dadurch auf, daß bei schnell laufenden Maschinen in den Phasen, in denen Wärme aufgenommen wird ( $A \rightarrow B$ ) und in denen Wärme abgegeben wird ( $C \rightarrow D$ ), Temperaturdifferenzen zwischen Reservoir und Arbeitsmedium auftreten. Dies ist in nebenstehendem  $T-S$  Diagramm gezeigt. Hinzu kommt in allen Phasen eine Entropiezunahme auf Grund von irreversiblen Kräften (Reibung) oder anderen irreversiblen Prozessen.

Auf Grund des ersten Hauptsatzes gilt

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = -\Delta A \quad (7.35)$$

wobei  $\Delta Q_1$  die aus Reservoir 1 aufgenommene und  $-\Delta Q_2$  die an Reservoir 2 abgegebene Wärme ist. Der zweite Hauptsatz (7.19,7.20,7.23) besagt

$$\frac{\Delta Q_1}{T_{AB}} + \frac{\Delta Q_2}{T_{CD}} - \int_0^\tau dt \frac{1}{T(t)} K_{\text{irr}}(t) \dot{x}(t) = 0. \quad (7.36)$$

Dabei ist  $T_{AB}$  ein Mittelwert zwischen  $T_A$  und  $T_B$ ,  $T_{AB} < T_1$ , und entsprechend  $T_{CD} > T_2$ ,  $T_{AB} > T_{CD}$ . Setzt man dies in (7.35) ein, erhält man

$$-\Delta A = \Delta Q_1 \frac{T_{AB} - T_{CD}}{T_{AB}} + \int_0^\tau dt \frac{T_{CD}}{T(t)} K_{\text{irr}}(t) \dot{x}(t) \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Delta Q_2 \quad (7.37)$$

wobei  $K_{\text{irr}}(t) \dot{x}(t) < 0$  zu beachten ist.

Wir wollen nun einige spezielle Prozesse untersuchen, zunächst den Carnot-Prozeß. Arbeitsmedium ist ein ideales Gas. Isothermen in einem  $p-V$  Diagramm erhält man aus der Zustandsgleichung (6.83)

$$pV = k_B T N. \quad (7.38)$$

Bei festem  $N$  und einer Temperatur  $T$  ist also

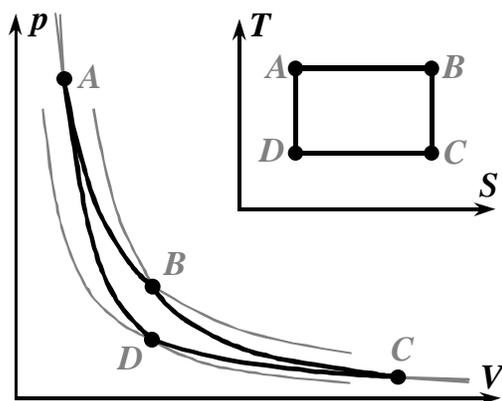
$$p(V, T) = k_B T N \frac{1}{V}. \quad (7.39)$$

Die Adiabaten erhält man aus dem Ausdruck für die Entropie (6.80)

$$S = k_B \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right\} N \quad (7.40)$$

druch Elimination der Temperatur mit Hilfe der Zustandsgleichung (7.38)

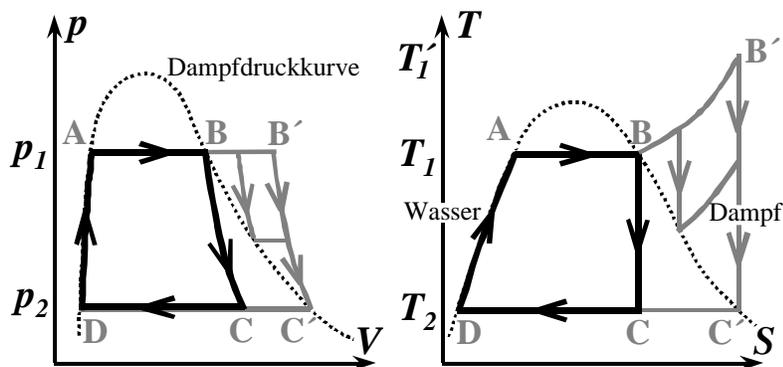
$$p(S, V) \sim V^{-5/3}. \quad (7.41)$$



Der gesamte Carnot-Prozeß benutzt zwei Isothermen ( $A \rightarrow B$ ) mit Temperatur  $T_1$  und ( $C \rightarrow D$ ) mit  $T_2$ . Die Stücke ( $B \rightarrow C$ ) und ( $D \rightarrow A$ ) sind Adiabaten. Das  $T - S$  Diagramm entspricht dem in Abschnitt 7.3 gezeigten, und der Wirkungsgrad ist  $\eta = (T_1 - T_2)/T_2$ , also der maximal mögliche. Technisch spielt dieser Prozeß keine Rolle, da er schwierig ohne zusätzliche Verluste realisierbar ist (große Volumenänderungen notwendig).

Als technisch wichtigen Prozeß betrachten wir den Clausius-Rankine-Prozeß, besser als Dampfmaschine bekannt. Hier werden als Arbeitsmedium Wasser und Wasserdampf benutzt.  $T - S$  und  $p - V$  Diagramm sind in nebenstehender Figur gezeigt: Von

$A \rightarrow B$  wird Wasser verdampft, von  $B \rightarrow C$  über einen Kolben oder eine Turbine entspannt, von  $C \rightarrow D$  kondensiert (Wärmeabgabe) und von  $D \rightarrow A$  aufgeheizt und gleichzeitig von  $p_2$  auf  $p_1$  gebracht.



Auf dem Weg  $B \rightarrow C$  wird Wasser in Form von Tröpfchen auskondensiert. Dies würde jedoch zur Zerstörung von Kolben oder Turbinen führen. Deshalb benutzt man überhitzten Dampf ( $B \rightarrow B' \rightarrow C' \rightarrow C$ ), wobei mehrstufige Prozesse einen besseren Wirkungsgrad ergeben.

Obwohl dieser Prozeß irreversible Zustandsänderungen benutzt ( $D \rightarrow A$  und  $B \rightarrow B'$ ) und sein theoretischer Wirkungsgrad kleiner ist als der einer Carnot-Maschine, erreicht man in der Praxis bessere Wirkungsgrade, da die zusätzlichen Reibungsverluste kleiner sind. Realistische Werte für den Wirkungsgrad eines Dampfkraftwerkes sind  $\eta = .3 \dots .4$ . Eine Carnot-Maschine hätte bei vergleichbaren Verhältnissen ( $T_1 = 700^\circ K$ ,  $T_2 = 300^\circ K$ ) einen theoretischen Wirkungsgrad  $\eta = .54$ .

Durchläuft man den Zyklus einer Wärmekraftmaschine in umgekehrter Richtung, erhält man eine Wärmepumpe (Kältemaschine). Hier ist  $\Delta A > 0$ , und dem Reservoir auf der niederen Temperatur  $T_2$  wird Wärme entzogen und auf die höhere Temperatur  $T_1$  gepumpt. Durch eine Kopplung von Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe kann man beispielsweise effektiver heizen. Benutzt man ein Kraftwerk zur Stromerzeugung und heizt elektrisch, hat man einen Wirkungsgrad  $\eta = \eta_{\text{Kraftwerk}} \approx .32$ . Benutzt man eine Wärmepumpe, um Wärme von der Temper-

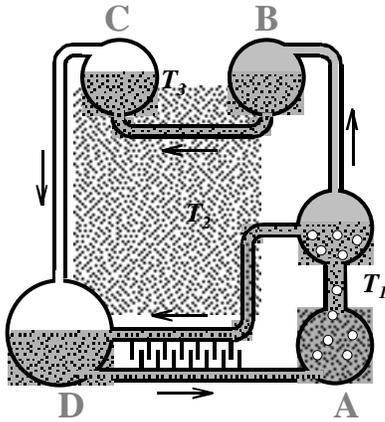
atur  $T_3$  auf  $T_2$  zu pumpen, ist

$$Q_2 = Q_3 + A \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3}. \quad (7.42)$$

Aus einer Wärmemenge  $Q_1$ , die dem Kraftwerk zugeführt wird, erhält man also eine Wärmemenge

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_2 - T_3} A = \frac{\eta_{\text{Kraftwerk}}}{\eta_{\text{Pumpe}}} Q_1. \quad (7.43)$$

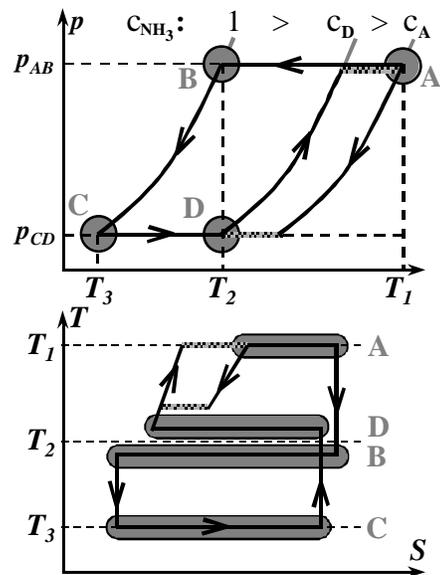
Damit lassen sich Gesamtwirkungsgrade  $\eta > 1$  technisch realisieren.



Wärmepumpen kann man auch ganz ohne bewegliche Teile konstruieren. Ein Beispiel sind Kühlschränke, die mittels Gasheizung betrieben werden. Sie benutzen beispielsweise Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) als Dampf, in flüssiger Form und Ammoniak-Wasser-Lösungen (Absorberkühlschrank). Im Kocher (Austreiber) A wird  $\text{NH}_3$  aus einer  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Lösung bei einer hohen Temperatur  $T_1$  verdampft. Im Verflüssiger B wird es wieder kondensiert und gibt Wärme ab. Da der Dampf hier mit reinem flüssigem  $\text{NH}_3$  koexistiert, ist  $T_2 < T_1$ . Im Verdampfer C wird es wieder verdampft und nimmt Wärme auf. Hier, wie auch im Absorber D, existiert ein Gemisch aus  $\text{NH}_3$ -Dampf und einem anderen Gas, beispielsweise  $\text{H}_2$ . Dadurch ist bei gleichem Gesamtdruck  $p$  der Partialdruck  $p'$  von  $\text{NH}_3$  um den Partialdruck  $\bar{p}$  des Gases vermindert, also  $p = p' + \bar{p}$ , und damit ist  $T_3 < T_2$ . Der  $\text{NH}_3$ -Dampf wird schließlich im Absorber D unter Wärmeabgabe bei einer Temperatur  $T_2 > T_3$  wieder kondensiert. Durch Abdampfen von  $\text{NH}_3$  im Kocher A erniedrigt sich die Konzentration des Ammoniaks von  $c_D$  auf  $c_A$ , im Absorber D wird durch Kondensation die Konzentration wieder von  $c_A$  auf  $c_D > c'_A$  gebracht. Diese beiden Gefäße sind durch Leitungen für die Lösungen mit Konzentrationen  $c_A$  und  $c_D$  verbunden.

Die Temperatur  $T_1$  wird durch Heizen erreicht und hier wird Wärme zugeführt. Im Verflüssiger B und im Absorber D wird bei Umgebungstemperatur  $T_2$  Wärme abgegeben. Die Kühlleistung wird im Verdampfer C erbracht. Dort wird Wärme bei einer tieferen Temperatur  $T_3$  vom System aufgenommen.

Die Temperatur  $T_1$  wird durch Heizen erreicht und hier wird Wärme zugeführt. Im Verflüssiger B und im Absorber D wird bei Umgebungstemperatur  $T_2$  Wärme abgegeben. Die Kühlleistung wird im Verdampfer C erbracht. Dort wird Wärme bei einer tieferen Temperatur  $T_3$  vom System aufgenommen.



Wärmepumpen nach dem Absorber-Prinzip könnten auch für Brennkraftwerke vorteilhaft sein um die Temperaturdifferenz zwischen Verbrennung ( $1500^\circ\text{C}$ ) und Dampfmaschine ( $500^\circ\text{C}$ ) zu nutzen und damit den Wirkungsgrad zu verbessern.

## III SPEZIELLE SYSTEME

### 8 Ideale Gase

#### 8.1 Besetzungszahldarstellung

In den folgenden Abschnitten wenden wir uns wieder der statistischen Physik zu. Dabei werden wir spezielle Systeme untersuchen und deren thermodynamische Eigenschaften und Materialkonstanten berechnen.

Eine wichtige Rolle spielen dabei "ideale Gase". Darunter verstehen wir nicht nur verdünnte Gase im eigentlichen Sinn, sondern auch Photonen oder Quasiteilchen (Elementaranregungen) in Festkörpern, deren Wechselwirkung näherungsweise vernachlässigt werden kann.

Für Photonen, aber auch für die anderen Systeme bei tiefen Temperaturen, ist eine quantenmechanische Beschreibung notwendig, und es ist wichtig, eine geeignete Darstellung (Basis) zu finden. Dies ist die Besetzungszahldarstellung.

Wir gehen aus von einem Hamiltonoperator  $H_1$ , der ein einzelnes Teilchen beschreibt, und suchen die zugehörigen Eigenvektoren und Eigenwerte

$$H_1|\varphi_\nu\rangle = \epsilon_\nu|\varphi_\nu\rangle. \quad (8.1)$$

Der Hamiltonoperator  $H_N$  für ein System von  $N$  Teilchen sei eine Summe aus Einteilchenoperatoren. Dies ist dann der Fall, wenn die Wechselwirkung der Teilchen (Quasiteilchen) untereinander vernachlässigt werden kann.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Eigenfunktionen zu  $H_N$  darzustellen. In der Ortsdarstellung kann man ein Produkt aus Einteilchenwellenfunktionen  $\varphi_{\nu_i}(\vec{r}_i)$  verwenden. Man gibt also an: Teilchen "1" ist in einem Zustand " $\nu_1$ ", Teilchen "2" ist in einem Zustand " $\nu_2$ ", ..., Teilchen "N" ist in einem Zustand " $\nu_N$ ". Falls die Teilchen ununterscheidbar sind, ist dieses Produkt je nach Statistik der Teilchen (Bose-Fermi-Statistik) zu symmetrisieren oder zu antisymmetrisieren. Diese Darstellung ist für die statistische Physik nicht zweckmäßig, insbesondere wenn variable Teilchenzahlen betrachtet werden sollen, etwa in der großkanonischen Gesamtheit. Im übertragenen Sinn entspricht dies einer Buchhaltung, in der man registriert, welche Sitzplatznummer jeder einzelne Besucher einer Theatervorstellung reserviert hat.

Zur Besetzungszahldarstellung gelangen wir durch eine Überlegung, die der von Planck und Einstein vorgeschlagenen Quantisierung des Lichtes entspricht. In einem Hohlraumresonator hat man stehende Wellen als Lösungen der Maxwell-Gleichungen. Die verschiedenen möglichen Lösungen werden durch Zahlen  $\nu$  charakterisiert; zu jedem  $\nu$  gehört eine Eigenfrequenz  $\omega_\nu$ . Die Quantisierung besteht nun darin, daß man angibt, mit wieviel Quanten (Photonen) jeder mögliche Schwingungszustand besetzt ist. Der Zustand ist also durch einen Satz von Besetzungszahlen  $\{n\}$ , für jede mögliche Schwingungsmode ein  $n_\nu = 0, 1, 2, \dots$ , gekennzeichnet. Jedes Quant mit Frequenz  $\omega_\nu$  trägt eine Energie  $\epsilon_\nu = \hbar\omega_\nu$  bei, und damit ist

$$H|\{n\}\rangle = \sum_\nu \epsilon_\nu n_\nu |\{n\}\rangle. \quad (8.2)$$

Diese Notation können wir unmittelbar auch auf Teilchen übertragen. Im Beispiel einer Theatervorstellung entspricht dies einer Buchhaltung, in der auf einem Sitzplan des Theaters jeder reservierte Sitz markiert wird, beziehungsweise angegeben wird, wieviele Personen jeden einzelnen Sitz belegt haben.

Die Besetzungszahldarstellung hat, gegenüber der Ortsdarstellung, einige wichtige Vorteile. Die Gesamtzahl der Teilchen ist nicht von vorneherein festgelegt. Dies ist für die großkanonische Gesamtheit wichtig, aber auch für Prozesse, bei denen Umwandlungen von Teilchen stattfinden (beispielsweise Absorption oder Emission von Photonen, chemische Reaktionen). Die Statistik der Teilchen ist durch die möglichen Werte der Besetzungszahlen  $n_\nu$  berücksichtigt, für Bosonen ist  $n_\nu = 0, 1, 2, \dots$ , für Fermionen (Pauli-Prinzip)  $n_\nu = 0, 1$ . Die Zustände  $|\{n\}\rangle$  bilden eine vollständige orthogonale (normierte) Basis im Fockraum  $\mathcal{F} = \mathcal{H}_0 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \dots$ , wobei  $\mathcal{H}_N$  der Hilbertraum für eine feste Teilchenzahl  $N$  ist. Jeder dieser Basisvektoren ist durch seine Besetzungszahlen eindeutig charakterisiert.

$$\langle \{m\} | \{n\} \rangle = \prod_{\nu} \delta_{m_\nu n_\nu}. \quad (8.3)$$

Es ist zweckmäßig, Besetzungszahloperatoren  $\hat{n}_\nu$  zu definieren

$$\hat{n}_\nu |\{n\}\rangle = n_\nu |\{n\}\rangle. \quad (8.4)$$

Damit wird der Hamiltonoperator für nicht wechselwirkende Teilchen

$$H = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \hat{n}_{\nu} \quad (8.5)$$

und man erhält mit (8.4) die Eigenwertgleichung (8.2). Den Teilchenzahloperator kann man als

$$\hat{N} = \sum_{\nu} \hat{n}_{\nu} \quad (8.6)$$

schreiben, und damit ist

$$\hat{N} |\{n\}\rangle = \sum_{\nu} n_{\nu} |\{n\}\rangle. \quad (8.7)$$

Observable  $A$ , die als Summe von Observablen an einzelnen Teilchen definiert sind, besitzen Erwartungswerte

$$\langle \{n\} | A | \{n\} \rangle = \sum_{\nu} \langle \nu | A | \nu \rangle n_{\nu} \quad (8.8)$$

und allgemeine Matrixelemente sind

$$\begin{aligned} \langle \{m\} | A | \{n\} \rangle &= \sum_{\nu} \langle \nu | A | \nu \rangle n_{\nu} \prod_{\lambda} \delta_{m_{\lambda} n_{\lambda}} \\ &+ \sum_{\nu \neq \mu} \langle \mu | A | \nu \rangle \sqrt{m_{\nu} n_{\mu}} \delta_{m_{\mu} n_{\mu}-1} \delta_{m_{\nu} n_{\nu}+1} \prod_{\lambda (\neq \mu, \nu)} \delta_{m_{\lambda} n_{\lambda}}. \end{aligned} \quad (8.9)$$

Die Relation (8.8) ist unmittelbar einsichtig, jedes Teilchen in einem Quantenzustand trägt  $\langle \nu | A | \nu \rangle$  bei. Die Herleitung von (8.9) ist etwas aufwendiger, aber auch dieser Ausdruck läßt sich interpretieren. Falls alle Besetzungszahlen übereinstimmen, also  $m_{\lambda} = n_{\lambda}$  für alle  $\lambda$ , erhält man (8.8). Der zweite Term beschreibt eine Situation, in

der der Einteilchenoperator  $A$  ein Teilchen aus einem Zustand  $\nu$  in einen Zustand  $\mu$  überführt. Dann muß  $m_\mu = n_\mu + 1$  und  $m_\nu = n_\nu - 1$  sein und alle anderen Besetzungszahlen bleiben unverändert, also  $m_\lambda = n_\lambda$  für  $\lambda \neq \mu, \nu$ . Der Faktor  $\sqrt{m_\nu n_\mu}$  hat für Fermionen den Wert 1, da hier wegen der  $\delta$ -Funktionen nur dann ein Beitrag entsteht, wenn  $m_\nu = 1$  und  $n_\mu = 1$  ist. Für Bosonen ist er eine Konsequenz der Statistik, entsprechende Beiträge treten auch bei der algebraischen Behandlung des harmonischen Oszillators in der Quantenmechanik auf. Mehr als ein Teilchen kann, bei Anwendung eines Einteilchenoperators, seinen Zustand nicht ändern. Bei Anwendung eines Zweiteilchenoperators, etwa der Wechselwirkung zwischen Paaren von Teilchen, könnten maximal zwei Teilchen ihre Zustände ändern.

In der klassischen Beschreibung ist eine Einteilchenobservable

$$A(p_1 \dots p_N, q_1 \dots q_N) = \sum_i A_1(p_i, q_i) \quad (8.10)$$

und deren Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \sum_i \int d^{3N} p d^{3N} q A_1(p_i, q_i) \mathcal{P}_\Gamma(p, q). \quad (8.11)$$

Für nicht wechselwirkende oder schwach wechselwirkende klassische Gase ist es zweckmäßig, die "Dichte im  $\mu$ -Raum"

$$f(p, r) = \int d^{3N} p d^{3N} q \sum_i \delta(p - p_i) \delta(r - q_i) \mathcal{P}_\Gamma(p, q) \quad (8.12)$$

einzuführen.  $f(p, r) d^3 r d^3 p$  ist dann die Zahl der Teilchen in einem Volumen  $d^3 r$  um den Punkt  $r$  und einem Bereich  $d^3 p$  um den Impuls  $p$ . Damit wird der Erwartungswert (8.11)

$$\langle A \rangle = \int d^3 p d^3 r A_1(p, r) f(p, r). \quad (8.13)$$

Die Darstellung im  $\mu$ -Raum hat den Vorteil, daß dieser Raum nur sechs Dimensionen hat, nicht  $6N$  wie der  $\Gamma$ -Raum. Die Dichte  $f(p, r)$  enthält natürlich nur beschränkte Information, im Vergleich zu  $\mathcal{P}_\Gamma(p, q)$ , und kann nur für nicht wechselwirkende oder schwach wechselwirkende Gase benutzt werden. Diese Beschreibung ist in gewissem Sinn das klassische Äquivalent zur Besetzungszahldarstellung.

## 8.2 Einatomiges verdünntes Gas bei hohen Temperaturen

Thermodynamische Eigenschaften idealer einatomiger klassischer Gase hatten wir bereits an mehreren Stellen besprochen. Dabei waren wir von der Zustandsdichte (4.49) ausgegangen.

Im folgenden benutzen wir die Besetzungszahldarstellung zur Untersuchung der Eigenschaften eines einatomigen Gases unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen. Wir berechnen zunächst das Gibbssche Potential

$$J(T, \mu, V) = -k_B T \ln Z_{\text{grk}}(T, \mu, V). \quad (8.14)$$

Für einen Hamiltonoperator der Gestalt (8.5) ist die Zustandssumme, ausgewertet in der Besetzungszahldarstellung,

$$\begin{aligned}
Z_{\text{grk}}(T, \mu, V) &= \text{Tr} e^{-\beta \sum_{\nu} (\epsilon_{\nu} - \mu) \hat{n}_{\nu}} \\
&= \sum_{\{n\}} e^{-\beta \sum_{\nu} (\epsilon_{\nu} - \mu) n_{\nu}} \\
&= \prod_{\nu} \left\{ \sum_n e^{-\beta (\epsilon_{\nu} - \mu) n} \right\}. \tag{8.15}
\end{aligned}$$

Für Fermionen nimmt  $n$  die Werte 0, 1 an, für Bosonen alle nichtnegativen ganzen Zahlen. Im Fall von Bosonen ergibt die Summe über alle  $n$  eine geometrische Reihe

$$\begin{aligned}
Z_{\text{Fermi}}(T, \mu, V) &= \prod_{\nu} \left\{ 1 + e^{-\beta (\epsilon_{\nu} - \mu)} \right\} \\
Z_{\text{Bose}}(T, \mu, V) &= \prod_{\nu} \left\{ 1 - e^{-\beta (\epsilon_{\nu} - \mu)} \right\}^{-1}. \tag{8.16}
\end{aligned}$$

Damit erhält man für das Potential

$$J(T, \mu, V) = \pm k_B T \sum_{\nu} \ln \left\{ 1 \mp e^{-\beta (\epsilon_{\nu} - \mu)} \right\} \tag{8.17}$$

wobei das obere Vorzeichen für Bosonen, das untere für Fermionen gilt.

Betrachten wir als Volumen  $V$  einen Würfel der Kantenlänge  $L$  und freie Teilchen, dann ist

$$\epsilon_{\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right\} \quad k_{\alpha} = \frac{\pi}{L} \nu_{\alpha}. \tag{8.18}$$

Falls die Atome einen Spin  $s$  tragen, ist ein Einteilchenzustand  $|\varphi_{\nu}\rangle$  außer durch  $(k_1 k_2 k_3)$  auch noch durch  $s_z = -s, -s+1, \dots, s$  charakterisiert. Entsprechend muß man in (8.17) über alle  $k_1 k_2 k_3$  und  $s_z$  summieren. Falls kein Magnetfeld vorhanden ist, hängt die Einteilchenenergie  $\epsilon_{\nu}$  nicht von  $s_z$  ab. Im thermodynamischen Grenzfall kann man die Summe über  $k_1 k_2 k_3$  in ein Integral umwandeln (siehe Abschnitt 4.3) und erhält

$$J(T, \mu, V) = \pm (2s+1) k_B T V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \ln \left\{ 1 \mp e^{-\beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)} \right\}. \tag{8.19}$$

Wir wollen dieses Resultat zunächst für  $\mu < 0$  und im Grenzfall  $-\beta\mu \gg 1$  diskutieren. Dann können wir den Logarithmus in (8.19) entwickeln und erhalten

$$\begin{aligned}
J(T, \mu, V) &= -(2s+1) k_B T V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-\beta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right)} \\
&= -(2s+1) k_B T V e^{\beta\mu} \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \tag{8.20}
\end{aligned}$$

In diesem Grenzfall erhält man keinen Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen. Die Größe

$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \tag{8.21}$$

bezeichnet man als “thermische de Broglie-Wellenlänge”. Sie ist, bis auf einen Faktor  $\sqrt{\pi}$ , gleich der Wellenlänge von Teilchen der Energie  $k_B T$ .

Aus (6.36, 6.38, 6.42) erhält man

$$J = -pV = -(2s + 1)k_B T e^{\beta\mu} V \lambda^{-3}(T) \quad (8.22)$$

und

$$N = - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{TV} = (2s + 1) V \lambda^{-3}(T) e^{\beta\mu}. \quad (8.23)$$

Setzt man dies in (8.22) ein, erhält man die Zustandsgleichung eines klassischen idealen Gases

$$pV = k_B T N \quad (8.24)$$

und für das chemische Potential mit  $v = V/N$

$$\mu = -k_B T \ln[(2s + 1) v / \lambda^3(T)]. \quad (8.25)$$

Diese Resultate hatten wir bereits in Abschnitt (6.6) kennengelernt.

Wir haben hier den Grenzfall  $-\beta\mu = \ln v / \lambda^3 \gg 1$  betrachtet. Da  $\lambda(T)$  mit wachsender Temperatur kleiner wird, ist dies der Grenzfall eines verdünnten Gases bei hinreichend hoher Temperatur.

Aus dem Gibbsschen Potential erhält man durch Differentiation die Entropie

$$S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu V} = \frac{1}{T} \left( \frac{5}{2} - \beta\mu \right) pV \quad (8.26)$$

Die Energie ist (6.30, 6.38)

$$E = J + TS + \mu N = \frac{3}{2} k_B T N. \quad (8.27)$$

Daraus lassen sich die Materialkonstanten berechnen.

Mit Hilfe des 1. Hauptsatzes (6.22) erhält man für die spezifische Wärme (6.46) allgemein

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{VN} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{VN} \quad (8.28)$$

und speziell aus (8.27)

$$C_V = \frac{3}{2} k_B N. \quad (8.29)$$

Die isotherme Kompressibilität (6.57) wird mit (8.24)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{TN} = \frac{1}{p}. \quad (8.30)$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient (6.62) ist

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{pN} = \frac{1}{T}. \quad (8.31)$$

Die spezifische Wärme  $C_p$  erhält man aus (6.74)

$$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} = \frac{5}{2}k_B N \quad (8.32)$$

und schließlich die adiabatische Kompressibilität aus (6.71)

$$\kappa_s = \frac{C_V}{C_p} \kappa_T = \frac{3}{5p}. \quad (8.33)$$

Wir wollen uns noch die mittleren Besetzungszahlen berechnen. Diese erhalten wir am einfachsten durch Differentiation

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_\nu \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_\nu} \ln \text{Tr} e^{-\beta \sum_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu) \hat{n}_\lambda} \\ &= \frac{\partial}{\partial \epsilon_\nu} J = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)} \mp 1}. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Im Grenzfall  $-\beta\mu \gg 1$  und mit (8.18) erhält man

$$\langle \hat{n}(\vec{k}) \rangle = e^{\beta\mu} e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m}. \quad (8.35)$$

Dies können wir in eine Verteilung der Geschwindigkeiten umrechnen, wobei  $v = \hbar|\vec{k}|/m$  ist:

$$p(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}. \quad (8.36)$$

Dies ist die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Für Stickstoff bei Raumtemperatur (300 K) hat diese Verteilung ein Maximum bei etwa 500 m/sec.

Die obigen Resultate gelten im Grenzfall  $v \gg \lambda^3(T)$ . Wir wollen jetzt noch die führenden Korrekturen zur Zustandsgleichung berechnen. Dazu entwickeln wir den Logarithmus in (8.19) bis zur zweiten Ordnung

$$\pm \ln(1 \mp x) = -x \mp \frac{1}{2}x^2 + \dots \quad (8.37)$$

Daraus erhält man, entsprechend (8.23, 8.24),

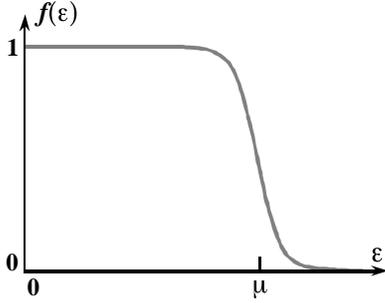
$$pV = k_B T N \left\{ 1 \mp \frac{2^{-5/2}}{(2s+1)} \lambda^3(T) \frac{N}{V} + \dots \right\}. \quad (8.38)$$

Diese Quantenkorrekturen sind allerdings an realen Gasen kaum experimentell beobachtbar. Bei tiefen Temperaturen wird zwar  $\lambda(T)$  größer, die maximale Dichte eines Gases entlang der Dampfdruckkurve nimmt allerdings so schnell ab (6.96), daß die Quantenkorrekturen insgesamt kleiner werden. Bei höheren Temperaturen und damit höheren erreichbaren Dichten muß man die Wechselwirkung der Teilchen berücksichtigen. Dies führt zu Korrekturen, die wir später diskutieren werden und die weit größer sind als die Quantenkorrekturen.

### 8.3 Entartetes Fermigas

Für das Verhalten bei tiefen Temperaturen und nicht allzu geringen Dichten ist die Statistik der Teilchen (Bose-Fermi) von ausschlaggebender Bedeutung. Wir untersuchen als wichtigstes Beispiel ein Gas von Fermionen mit Spin  $s = 1/2$ . Diese Untersuchung ist speziell für Elektronen in Metallen wichtig, da diese wenigstens näherungsweise als freie Elektronen betrachtet werden können.

Die Energie eines Teilchens mit Wellenzahl  $\vec{k}$  sei  $\epsilon(\vec{k})$ . Wir könnten wieder von dem Gibbsschen Potential (8.19) ausgehen. Etwas einfacher ist es, den vorher gewonnenen Ausdruck für die mittleren Besetzungszahlen (8.34) zu verwenden



$$f(\epsilon(\vec{k})) = \langle \hat{n}_s(\vec{k}) \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\vec{k}) - \mu)} + 1}. \quad (8.39)$$

Für hinreichend tiefe Temperaturen hat  $\langle \hat{n}_s(\vec{k}) \rangle$  als Funktion von  $\epsilon(\vec{k})$  den in nebenstehender Figur gezeigten Verlauf.

Im Grenzfall  $T \rightarrow 0$  erhalten wir den Grundzustand. Dafür ist

$$\langle \hat{n}_s(\vec{k}) \rangle = \begin{cases} 1 & \epsilon(\vec{k}) < \epsilon_F \\ 0 & \epsilon(\vec{k}) > \epsilon_F \end{cases}. \quad (8.40)$$

Dabei ist  $\epsilon_F = \mu(T = 0)$  die "Fermi-Energie". Für  $\epsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$  können wir den "Fermi-Impuls"  $k_F$  definieren

$$\epsilon_F = \epsilon(k_F) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (8.41)$$

Die Gesamtteilchenzahl im Grundzustand ist

$$N(T = 0) = 2V \int_{|\vec{k}| < k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = 2V \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} k_F^3 \quad (8.42)$$

und damit ist

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}. \quad (8.43)$$

Die Grundzustandsenergie ist

$$E_0 = E(T = 0) = 2V \int_{|\vec{k}| < k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{3}{5} N \epsilon_F. \quad (8.44)$$

Die folgende Diskussion der Eigenschaften eines Fermigas bei tiefen Temperaturen können wir für eine allgemeinere Einteilchenenergie  $\epsilon(\vec{k})$  durchführen. Dies ist nützlich, da Elektronen in einem Metall durch die periodisch angeordneten Ionen eine gegenüber  $\epsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$  geänderte Energie besitzen. Wir definieren eine auf ein Teilchen bezogene Zustandsdichte

$$\Omega_1(\epsilon) = \frac{V}{N} \sum_s \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k})). \quad (8.45)$$

Speziell für freie Teilchen gilt

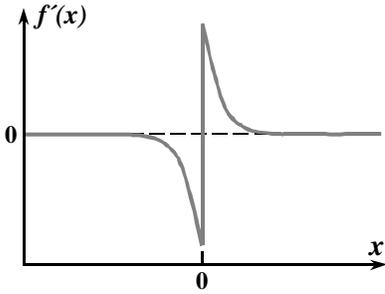
$$\Omega_1(\epsilon) = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_F^3}}. \quad (8.46)$$

Zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen verwenden wir eine von Sommerfeld angegebene Entwicklung. Sie beruht darauf, daß die mittleren Besetzungszahlen bei tiefen Temperaturen nur in der Nähe der Fermienergie wesentlich von den Werten bei  $T = 0$  abweichen. Wir betrachten zunächst die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials bei fester Teilchenzahl. Da wir die Zustandsdichte (8.45) auf ein Teilchen bezogen haben, muß

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \Omega_1(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = 1 \quad (8.47)$$

gelten. Davon subtrahieren wir das entsprechende Integral für  $T = 0$ , wobei  $\mu(T = 0) = \epsilon_F$  zu beachten ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \Omega_1(\epsilon) \left\{ \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} - \Theta(\epsilon_F - \epsilon) \right\} = 0. \quad (8.48)$$



Die Funktion

$$f'(x) = \frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \quad (8.49)$$

hat den in nebenstehender Figur gezeigten Verlauf. Außerdem ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f'(x) = 0; \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx x f'(x) = \frac{\pi^2}{6}. \quad (8.50)$$

Diese Resultate können wir in (8.48) verwenden, wenn wir  $\Omega_1(\epsilon)$  um  $\epsilon_F$  entwickeln. Man erhält

$$\mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{\Omega_1'(\epsilon_F)}{\Omega_1(\epsilon_F)} (k_B T)^2 + \dots \quad (8.51)$$

Ähnlich kann man die Energie entwickeln

$$\begin{aligned} E(T) &= E_0 + N \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \epsilon \Omega_1(\epsilon) \left\{ \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} - \Theta(\epsilon_F - \epsilon) \right\} \\ &= E_0 + N \left\{ (\mu - \epsilon_F) \epsilon_F \Omega_1(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\epsilon_F \Omega_1'(\epsilon_F) + \Omega_1(\epsilon_F)) \right\}. \end{aligned} \quad (8.52)$$

Setzt man noch das chemische Potential (8.51) ein, erhält man

$$\begin{aligned} E(T) &= E_0 + N \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \Omega_1(\epsilon_F) \\ &= E_0 + N \frac{\pi^2}{4} k_B T^2 / \Theta_F \end{aligned} \quad (8.53)$$

wobei die Fermitemperatur

$$\Theta_F = \frac{3}{2k_B \Omega_1(\epsilon_F)} = \epsilon_F / k_B \quad (8.54)$$

definiert ist. Dabei gilt der erste Ausdruck allgemein, der zweite nur für freie Teilchen.

Die spezifische Wärme erhält man durch Differentiation (8.28)

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{NV} = \frac{\pi^2}{2} N k_B T / \Theta_F. \quad (8.55)$$

Dieses Verhalten findet man experimentell für Metalle bei tiefen Temperaturen gut bestätigt, und aus der daraus bestimmbaren Fermitemperatur kann man die Zustandsdichte an der Fermikante gewinnen.

	$\Theta_F [K]$	$T [K]$
$^3\text{He}$ -Gas (1 atm)	.006	300
$^3\text{He}$ flüssig	12	$\lesssim 3$
Elektr. in Na	37000	$< 1000$
Weißer Zwerge (Elektr.)	$10^{11}$	$10^4$
Kern, Neutronenstern	$4 \cdot 10^{12}$	–

Einige typische Werte von  $\Theta_F$  sind in nebenstehender Tabelle gezeigt. Obige Resultate gelten für  $T \ll \Theta_F$ , also nicht für  $^3\text{He}$ -Gas.

Der Spin ist mit einem magnetischen Moment

$$\vec{m} = g \mu_B \vec{s} \quad (8.56)$$

verknüpft, wobei für Elektronen  $g = 2.02$  und  $\mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24} [J/T]$  ist und für Nukleonen  $\mu_N = 5.05 \cdot 10^{-27} [J/T]$ . Die  $g$ -Faktoren sind für ein Proton 5.6 und für ein Neutron -3.8. Dieses magnetische Moment führt dazu, daß in einem Magnetfeld  $B$  (in  $z$ -Richtung) die Einteilchenenergien von der  $z$ -Komponente des Spins abhängen

$$\epsilon_s(\vec{k}) = \epsilon(\vec{k}) - g \mu_B B s. \quad (8.57)$$

Damit sind auch die Fermienergien verschieden. Für Spin 1/2 Teilchen ist

$$\epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow} = g \mu_B B. \quad (8.58)$$

Die Differenz der Teilchenzahlen für Teilchen mit  $s = \pm \frac{1}{2}$  ist für  $T = 0$  und kleine Felder

$$N_\uparrow - N_\downarrow = \frac{1}{2} N \Omega_1(\epsilon_F) g \mu_B B \quad (8.59)$$

und daraus resultiert eine Magnetisierung

$$M = \frac{1}{2} g \mu_B (N_\uparrow - N_\downarrow) \quad (8.60)$$

und damit eine Suszeptibilität (bei  $T = 0$ )

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_{N,V,T=0} = \frac{1}{4} g^2 \mu_B^2 N \Omega_1(\epsilon_F). \quad (8.61)$$

Diese Erscheinung ist als Pauli-Paramagnetismus bekannt. Damit hat man eine weitere Möglichkeit, die Zustandsdichte experimentell zu bestimmen.

## 8.4 Bose-Einstein-Kondensation

Der Fall eines nicht wechselwirkenden entarteten Bose-Gases mit fester Teilchenzahl ist in der Natur soweit bekannt nicht realisiert.  $^4\text{He}$  zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit einer Bose-Einstein-Kondensation, die in einem idealen Bose-Gas bei hinreichend tiefen Temperaturen und nicht allzu geringen Dichten auftritt. Das Verhalten im Detail ist jedoch recht verschieden.

Im Grundzustand eines idealen Bose-Gases bevölkern alle  $N$  Teilchen den Einteilchenzustand  $\epsilon_0$  mit tiefster Energie

$$\begin{aligned}\langle \hat{n}_0 \rangle &= N_0 = N \\ \langle \hat{n}_\nu \rangle &= 0 \quad \nu \neq 0.\end{aligned}\tag{8.62}$$

Da andererseits die mittleren Besetzungszahlen durch (8.34) gegeben sind, muß  $\mu(T=0) = \epsilon_0$  sein.

Für tiefe Temperaturen wird weiterhin wenigstens ein endlicher Bruchteil von Teilchen den Einteilchenzustand mit Energie  $\epsilon_0$  bevölkern, der Rest wird sich auf Zustände mit  $\epsilon_\nu > \epsilon_0$  verteilen. Wir untersuchen dies für freie Teilchen mit  $\epsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Solange  $N_0 \sim N$  ist, muß  $\mu(T) = 0$  sein, und die Gesamtteilchenzahl ist für Teilchen mit Spin  $s = 0$

$$N = N_0 + V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar^2 k^2 / 2m} - 1}.\tag{8.63}$$

Wir führen  $x = \beta\hbar^2 k^2 / 2m$  als Integrationsvariable ein und erhalten

$$N - N_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3(T)} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} \simeq 2.544V/\lambda^3(T)\tag{8.64}$$

wobei  $\lambda(T)$  die in (8.21) definierte thermische de Broglie-Wellenlänge ist.

$N_0/N$  hat damit den in nebenstehender Figur gezeigten Verlauf und verschwindet für eine bestimmte Temperatur  $T = T_c$ . Für Temperaturen  $T > T_c$  ist  $\mu(T) < 0$ , und  $\langle \hat{n}(k=0) \rangle$  ist nicht mehr extensiv.

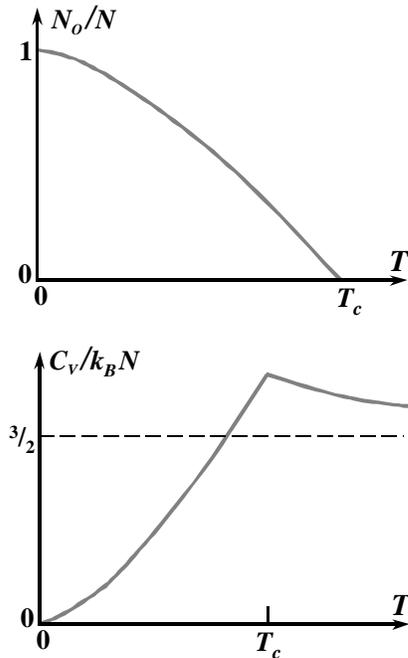
Eine ähnliche Rechnung ergibt die Energie für  $T < T_c$

$$E \simeq 0.791 k_B T^{5/2} T_c^{-3/2} N\tag{8.65}$$

und damit

$$C_V \simeq 1.978 k_B N (T/T_c)^{3/2}.\tag{8.66}$$

Insgesamt ergibt sich für die spezifische Wärme der in der Figur gezeigte Verlauf.



Das Auftreten einer extensiven Besetzungszahl  $N_0$  für  $T < T_c$  bezeichnet man als Bose-Einstein-Kondensation. Anzeichen einer solchen Kondensation findet man im Auftreten einer superfluiden Phase in  ${}^4\text{He}$  unterhalb von  $T_c \simeq 2.176\text{K}$ . Für die spezifische Wärme findet man jedoch  $C_V \sim T^3$  für  $T \ll T_c$  und  $C_V \sim \ln|T - T_c|$  für  $T \simeq T_c$ . Auch das Phänomen der Supraleitung, das in manchen Metallen bei tiefen Temperaturen auftritt, kann als Kondensation von Paaren von Elektronen mit Gesamtspin  $s = 0$  angesehen werden.

Erst vor kurzem ist es gelungen, ein Bose-Einstein-Kondensat aus einem Gas von schwach wechselwirkenden Alkaliatomen in einer Magnetfalle bei  $10^{-7}\text{K}$  zu erzeugen.

## 8.5 Zweiatomige Gase

Bisher haben wir nur translatorische Freiheitsgrade von Gasatomen oder Gas-molekülen berücksichtigt. Bei höheren Temperaturen können jedoch auch innere Freiheitsgrade, elektronische Anregungen und bei Molekülen Rotationen und Vibrationen angeregt werden. In verdünnten Gasen liefern diese additive Beiträge zu Energie und Entropie und können deshalb jeweils getrennt für sich behandelt werden.

Wir beginnen mit der Diskussion von Rotationen in zweiatomigen Molekülen. Das Molekül bestehe aus einem Atom der Masse  $m_1$  und einem der Masse  $m_2$ , die einen Abstand  $r_0$  haben. Das Trägheitsmoment ist dann

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2. \quad (8.67)$$

Der Drehimpuls ist  $\hbar\ell$ , und die Energie ist

$$\epsilon_\ell = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{I} \ell(\ell + 1) = k_B \Theta_r \frac{1}{2} \ell(\ell + 1) \quad (8.68)$$

wobei  $\Theta_r = \hbar^2/k_B I$  die charakteristische Temperatur für Rotationen sei. Da jeder Zustand mit gegebenem  $\ell$ ,  $2\ell + 1$ -fach entartet ist, ist die zugehörige Besetzungszahl

$$\langle \hat{n}_\ell \rangle = \frac{e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}}{\sum_{\ell'} (2\ell' + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell'(\ell'+1)\Theta_r/T}}. \quad (8.69)$$

Die spezifische Wärme kann man aus (6.51)

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \right\} \quad (8.70)$$

berechnen.

Man erhält also

$$C_{\text{rot}} = \frac{1}{4} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \left\{ \frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell^2 (\ell + 1)^2 e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}} - \left( \frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell(\ell + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\frac{1}{2}\ell(\ell+1)\Theta_r/T}} \right)^2 \right\}. \quad (8.71)$$

Falls die Atome unterscheidbar sind, treten für  $\ell$  die Werte  $\ell = 0, 1, 2, \dots$  auf. Falls die Atome (Kerne) identisch sind, muß die Statistik (Bose-Fermi) berücksichtigt werden.

Für Fermionen (beispielsweise  $H_2$ ) im Spin-Singulet ( $s = 0$ ) Zustand ist die Spinfunktion antisymmetrisch und damit die Ortsfunktion symmetrisch (Para-Zustand). Damit ist  $\ell = 0, 2, 4, \dots$  möglich. Im Spin-Triplet ( $s = 1$ )-Zustand muß die Ortsfunktion antisymmetrisch sein (Ortho-Zustand), und damit ist  $\ell = 1, 3, 5, \dots$  möglich.

Für Bosonen, deren Spin  $s = 0$  ist, muß die Wellenfunktion symmetrisch sein (Para-Zustand), also  $\ell = 0, 2, 4, \dots$

Für Bosonen mit Spin  $s = 1$  (beispielsweise  $D_2$ ) erhält man Para-Zustände,  $\ell = 0, 2, 4, \dots$ , für den Spin-Singulet-Zustand ( $s = 0$ ) und den Spin-Quintuplet ( $s = 2$ )-Zustand, Ortho-Zustände,  $\ell = 1, 3, 5, \dots$ , für den Spin-Triplet ( $s = 1$ )-Zustand.

Für tiefe Temperaturen  $T \ll \Theta_r$  erhält man aus (8.71) für unterscheidbare Atome

$$C_{\text{rot}}/k_B N = 3 \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-\Theta_r/T} + \dots \quad (8.72)$$

für Para-Zustände

$$C_{\text{rot}}/k_B N = 45 \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-3\Theta_r/T} + \dots \quad (8.73)$$

und für Ortho-Zustände

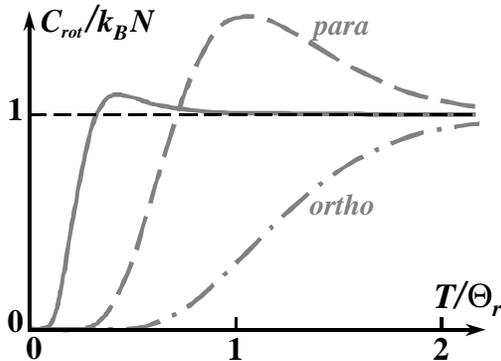
$$C_{\text{rot}}/k_B N = \frac{175}{3} \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-5\Theta_r/T} + \dots \quad (8.74)$$

Für hohe Temperaturen  $T \gg \Theta_r$  können viele Rotationszustände angeregt sein, und die Summe über  $\ell$  kann durch ein Integral ersetzt werden

$$\sum_{\ell} (2\ell + 1) \dots \approx \left\{ \begin{matrix} 1 \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \int d\ell (2\ell + 1) \dots \approx \left\{ \begin{matrix} 2 \\ 1 \end{matrix} \right\} \frac{T}{\Theta_r} \int dx \dots \quad (8.75)$$

wobei  $x = \frac{1}{2}\ell(\ell + 1)\Theta_r/T$ . Die in der Klammer angegebenen Faktoren beziehen sich auf unterscheidbare (oben) und ununterscheidbare Atome. Der Beitrag der Rotation zur spezifischen Wärme wird damit bei hohen Temperaturen

$$C_{\text{rot}} = k_B N \left\{ \frac{\int dx x^2 e^{-x}}{\int dx e^{-x}} - \left( \frac{\int dx x e^{-x}}{\int dx e^{-x}} \right)^2 \right\} = k_B N. \quad (8.76)$$



Der gesamte Verlauf des Rotationsbeitrages zur spezifischen Wärme ist in der nebenstehenden Figur als Funktion von  $T/\Theta_r$  gezeigt. Typische Werte der charakteristischen Temperatur  $\Theta_r$  finden wir in der später folgenden Tabelle. Für Sauerstoff und Stickstoff ist  $\Theta_r$  im Bereich einiger Grad Kelvin, bei Raumtemperatur und auch bei tieferen Temperaturen sind also Rotationen hoch angeregt.

Bei höheren Temperaturen müssen auch Vibrationen von Molekülen berücksichtigt werden. Wir untersuchen wieder zweiatomige Moleküle in harmonischer Näherung. Die Schwingungsenergie eines Moleküls ist dann

$$\epsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (8.77)$$

wobei  $\omega$  die Frequenz des als harmonischer Oszillator angesehenen Moleküls ist. Als charakteristische Temperatur definieren wir

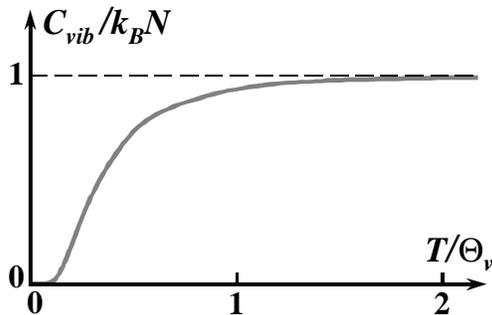
$$\Theta_\nu = \hbar\omega/k_B. \quad (8.78)$$

Der Vibrationsanteil der freien Energie ist dann

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= -k_B T N \ln \sum_\nu e^{-(\nu+\frac{1}{2})\Theta_\nu/T} \\ &= -k_B T N \ln \frac{e^{-\frac{1}{2}\Theta_\nu/T}}{1 - e^{-\Theta_\nu/T}}. \end{aligned} \quad (8.79)$$

Den zugehörigen Beitrag zur spezifischen Wärme erhält man aus (6.48)

$$\begin{aligned} C_{\text{vib}} &= -T \frac{\partial^2 F_{\text{vib}}}{\partial T^2} = \left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_\nu/T}}{(e^{\Theta_\nu/T} - 1)^2} k_B N \\ &\approx \left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)^2 e^{-\Theta_\nu/T} k_B N \quad \text{für } T \ll \Theta_\nu \\ &\approx k_B N \quad \text{für } T \gg \Theta_\nu. \end{aligned} \quad (8.80)$$



Der gesamte Verlauf ist in der nebenstehenden Figur gezeigt.

Typische Werte von  $\Theta_\nu$  sind zusammen mit  $\Theta_r$  und einer charakteristischen Temperatur für elektronische Anregungen  $\Theta_{\text{el}} = \epsilon_{\text{el}}/k_B$  in der folgenden Tabelle angegeben ( $\epsilon_{\text{el}}$  ist die niedrigste elektronische Anregungsenergie)

Bei Raumtemperatur sind folglich Vibrationen praktisch nicht angeregt. Elektronische Anregungen spielen keine Rolle, da die Moleküle bereits bei Temperaturen dissoziieren, die weit unterhalb von  $\Theta_{\text{el}}$  liegen.

	$\Theta_r$	$\Theta_\nu$	$\Theta_{\text{el}}[K]$
H <sub>2</sub>	85	5958	129.000
D <sub>2</sub>	43	4210	129.000
O <sub>2</sub>	2.1	2228	11.300
I <sub>2</sub>	.05	305	17.000

Die Behandlung der Rotationen und Vibrationen von Molekülen mit mehr als zwei Atomen ist im allgemeinen komplizierter. Wir untersuchen deshalb nur den klassischen Grenzfall unter der Annahme, daß die Energie eine quadratische Funktion von  $f$  Freiheitsgraden  $x_1 \dots x_f$  ist. Dabei ist  $f = 3$  für Atome (3 Impuls- oder Geschwindigkeitskomponenten),  $f = 5$  für zweiatomige Moleküle, falls  $T \ll \Theta_\nu$  (3 Geschwindigkeitskomponenten, 2 Winkelgeschwindigkeiten),

$f = 7$  für zweiatomige Moleküle, falls  $T \gg \Theta_v$  (6 Geschwindigkeitskomponenten, Abstand der Atome, harmonische Näherung),  $f = 6$  für nicht gestreckte Moleküle, beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}$ , für  $T \ll \Theta_v$  (3 Geschwindigkeitskomponenten der Schwerpunktsbewegung, 3 Winkelgeschwindigkeiten entsprechend den 3 Eulerwinkeln).

Da die Hamiltonfunktion als quadratische Funktion der  $f$  Freiheitsgrade angenommen wurde, kann sie auf Hauptachsen transformiert werden und für ein Molekül in der Form

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^f h_{\ell} s_{\ell}^2 \quad (8.81)$$

geschrieben werden. Die freie Energie ist dann in klassischer Näherung

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln \int dx_1 \dots dx_f e^{-\frac{1}{2} \sum_{\ell} h_{\ell} s_{\ell}^2 / k_B T} \\ &= -Nk_B T \left\{ \frac{f}{2} \ln T + \text{const} \right\} \end{aligned} \quad (8.82)$$

und mit (6.48) erhält man die spezifische Wärme

$$C_V = \frac{f}{2} Nk_B \quad (8.83)$$

und die Energie

$$E = \frac{f}{2} Nk_B T. \quad (8.84)$$

Dieses Resultat ist als Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Mechanik bekannt.

## 8.6 Photonen

Ein wichtiges und grundlegendes Ergebnis der Quantenstatistik ist das Plancksche Gesetz der Hohlraumstrahlung (Planck, 1900). Photonen, die Quanten der elektromagnetischen Strahlung, sind Bosonen (Spin 1), charakterisiert durch Wellenzahl  $\vec{k}$  und Polarisation  $\left( \frac{\hbar}{|k|} \cdot \vec{s} = \pm 1 \right)$ . Ihre Energie (im Vakuum)

$$\epsilon(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k}) = \hbar c |\vec{k}| \quad (8.85)$$

ist zweifach entartet.

Wir betrachten ein Gas von Photonen mit einer Temperatur  $T$  (Temperatur der Wände des Hohlraumes) in einem Volumen  $V$ . Die Zahl der Photonen ist nicht eingeschränkt, und damit ist das chemische Potential  $\mu = 0$ . Die freie Energie (Gibbssches Potential) ist (8.17)

$$\begin{aligned} F &= 2k_B T V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \ln \left\{ 1 - e^{-\hbar c |\vec{k}| / k_B T} \right\} \\ &= \frac{k_B^4 T^4 V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln (1 - e^{-x}) \end{aligned} \quad (8.86)$$

wobei  $x = \hbar c |\vec{k}| / k_B T$  substituiert wurde. Mit

$$\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = -\frac{\pi^4}{45} \quad (8.87)$$

und der Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.670 \cdot 10^{-8} [Jm^{-2}s^{-1}K^{-4}] \quad (8.88)$$

erhält man

$$F = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad (8.89)$$

und daraus die Entropie

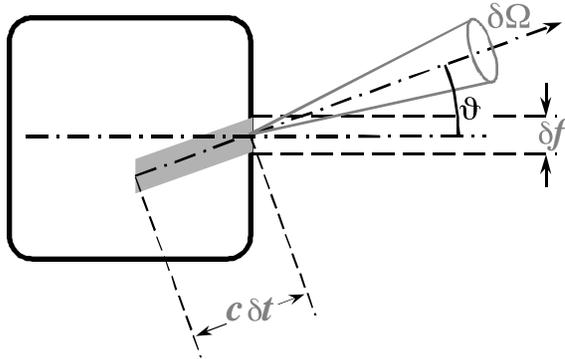
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3 \quad (8.90)$$

die Energie

$$E = F + TS = 4 \frac{\sigma}{c} VT^4 \quad (8.91)$$

und den Druck

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 = \frac{1}{3} \frac{E}{V}. \quad (8.92)$$



Betrachten wir nun einen Hohlraum mit einem Loch der Größe  $\delta f$ , wie abgebildet. Uns interessiert die Energie  $\delta E$ , die in der Zeit  $\delta t$  in den Raumwinkel  $\delta \Omega$  abgestrahlt wird. Diese Energie ist gleich dem Bruchteil  $\delta \Omega / 4\pi$  der Energie, die im grau eingezeichneten Volumen enthalten ist, also

$$\delta E = \frac{E}{V} \delta f \cos \vartheta c \delta t \frac{\delta \Omega}{4\pi} = \frac{1}{\pi} \sigma T^4 \cos \vartheta \delta f \delta \Omega \delta t. \quad (8.93)$$

Die gesamte pro Zeiteinheit und pro Fläche abgestrahlte Energie ist

$$I = \int_0^{\pi/2} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\delta E}{\delta f \delta t} = \sigma T^4. \quad (8.94)$$

Dies ist das Stefan-Boltzmann-Gesetz (1879, 1884).

Von Interesse ist die spektrale Verteilung der Energie. Dazu gehen wir aus von

$$\frac{E}{V} = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c |k|}{e^{\hbar c |k| / k_B T} - 1} \quad (8.95)$$

und führen die Frequenz  $\omega = c|k|$  als Integrationsvariable ein. Die spektrale Dichte ist dann

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (8.96)$$

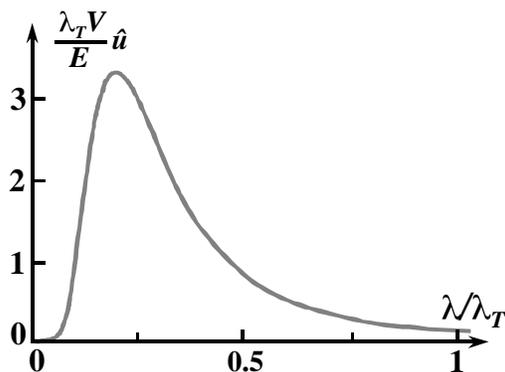
und

$$\frac{E}{V} = \int d\omega u(\omega). \quad (8.97)$$

Obiges Gesetz für die spektrale Dichte wurde von Planck (1900) gefunden. Statt auf die Frequenz kann man die spektrale Dichte auch auf die Wellenlänge beziehen und erhält mit

$$\begin{aligned} \hat{u}(\lambda) &= (4\pi)^2 \frac{\hbar c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{2\pi\hbar c/\lambda k_B T} - 1} \\ &= \frac{15}{\lambda_T \pi^4} \frac{E}{V} \left(\frac{\lambda_T}{\lambda}\right)^5 \frac{1}{e^{\lambda_T/\lambda} - 1}. \end{aligned} \quad (8.98)$$

wobei  $\lambda_T = 2\pi\hbar c/k_B T$  die Wellenlänge eines Photons mit Energie  $k_B T$  ist.



Der Verlauf von  $\hat{u}(\lambda)$  ist in nebenstehender Figur gezeigt. Da Maximum dieser Funktion ist bei  $\lambda_{\max} \simeq 0.2014\lambda_T$ , und entsprechend erhält man eine Wellenlänge

$$\lambda_{\max} \simeq 1.265 \frac{\hbar c}{k_B T} = 0.2898 \frac{1}{T} [\text{cm}] \quad (8.99)$$

wobei die Temperatur in  $K$  einzusetzen ist. Dieses Verhalten wurde von W. Wien (1893) gefunden.

Für  $T = 5500K$ , welches der Temperatur der Sonnenoberfläche entspricht, erhält man  $\lambda_{\max} \simeq 0.5\mu$ . Dies entspricht grünem sichtbarem Licht, also dem Bereich der maximalen Empfindlichkeit des Auges.

Für Wellenlänge  $\lambda \gg \lambda_{\max}$  erhält man

$$\hat{u}(\lambda) = 8\pi k_B c T / \lambda^4. \quad (8.100)$$

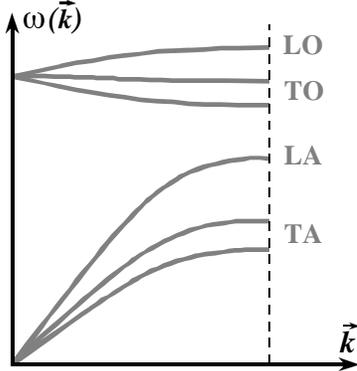
Dieses Gesetz wurde, basierend auf klassischen Überlegungen, von Rayleigh (Sir Strutt, später Lord Rayleigh) und Jeans hergeleitet. Zu beachten ist, daß es  $\hbar$  nicht enthält.

Die oben hergeleiteten Strahlungsgesetze gelten auch für die thermische Strahlung schwarzer Körper, die eine Temperatur  $T$  haben. Ein schwarzer Körper absorbiert einfallendes Licht jeder Wellenlänge vollständig. Ein farbiger Körper absorbiert nur einen Bruchteil  $A(\lambda) < 1$  des einfallenden Lichtes. Das Kirchhoffsche Gesetz (1859) besagt, daß die spektrale Dichte der thermischen Strahlung eines solchen Körpers mit Temperatur  $T$  gerade um den Faktor  $A(\lambda)$  gegenüber der eines schwarzen Körpers auf gleicher Temperatur verringert ist. Dies läßt sich aus dem zweiten Hauptsatz herleiten.

## 8.7 Phononen

Ähnlich wie Moleküle können auch Festkörper thermisch angeregte Schwingungen ausführen. Behandelt man diese Schwingungen, vorausgesetzt, die Auslenkungen sind hinreichend klein, in harmonischer Näherung, erhält man Elementaranregungen (Phononen), die nicht miteinander wechselwirken. In einem Kristall

sind diese Phononen durch einen Wellenvektor innerhalb der ersten Brillouin-Zone (Wellenlänge größer als Gitterkonstante) und durch ihre Polarisation charakterisiert.



Ein typisches Spektrum eines Kristalls bestehend aus zwei verschiedenen Atomsorten ist in nebenstehender Figur gezeigt. Man unterscheidet akustische *A* und optische *O* Phononen und, je nach Polarisationsrichtung, longitudinale *L* und transversale *T*. Die Gesamtzahl der möglichen Schwingungen ist, für einen Kristall mit  $N$  Atomen

$$\sum_{\lambda} \sum_{\vec{k}} = \sum_{\lambda} V \int_{\text{B.Z.}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = 3N. \quad (8.101)$$

Dabei charakterisiert  $\lambda$  die Polarisation und gegebenenfalls Art (optisch, akustisch) des Phonons. Das Integral erstreckt sich über die erste Brillouin-Zone, also ein endliches Volumen im  $\vec{k}$ -Raum.

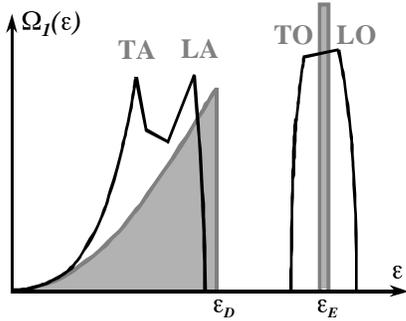
Für akustische Phononen gilt im Grenzfall kleiner Werte von  $|\vec{k}|$

$$\omega_{\lambda}(\vec{k}) = c_{\lambda}(\vec{e}_{\vec{k}})|\vec{k}|. \quad (8.102)$$

Dabei ist  $c_{\lambda}(\vec{e})$  die Schallgeschwindigkeit für Polarisation  $\lambda$  und Ausbreitung in Richtung  $\vec{e}_{\vec{k}} = \vec{k}/|\vec{k}|$ .

Wir definieren eine Phonon-Zustandsdichte, bezogen auf ein Teilchen (8.45)

$$\Omega_1(\epsilon) = \frac{V}{N} \sum_{\lambda} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon - \hbar\omega_{\lambda}(\vec{k})). \quad (8.103)$$



Die folgende Figur zeigt einen typischen Verlauf zusammen mit einer Näherung, die wir im folgenden besprechen werden. Für die Zustandsdichte folgt aus (8.101) und (8.103)

$$\int d\epsilon \Omega_1(\epsilon) = 3. \quad (8.104)$$

Das Verhalten der Zustandsdichte für kleine Werte von  $\epsilon$  erhält man durch Einsetzen von (8.102). Es seien  $k = |\vec{k}|$  und  $\vec{e} = \vec{k}/k$ . Dann ist für  $\epsilon \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \Omega_1(\epsilon) &= \frac{V}{N} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda_A} \int d^2e \int dk k^2 \delta(\epsilon - \hbar c_{\lambda}(\vec{e})k) \\ &= \frac{V}{N} \frac{\epsilon^2}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{\lambda_A} \int d^2e \frac{1}{c_{\lambda}^3(\vec{e})} \\ &= \frac{3}{2\pi^2\hbar^3} \frac{V}{N} \frac{\epsilon^2}{\bar{c}^3}. \end{aligned} \quad (8.105)$$

Dabei ist  $\bar{c}$  eine gemittelte Schallgeschwindigkeit, gegeben durch

$$\frac{1}{\bar{c}^3} = \frac{1}{3 \cdot 4\pi} \sum_{\lambda_A} \int d^2e \frac{1}{c_{\lambda}^3(\vec{e})} \simeq \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right\}. \quad (8.106)$$

In obigen Ausdrücken wird jeweils über die akustischen Zweige  $\lambda_A$  summiert.

Bei tiefen Temperaturen tragen nur die langwelligen akustischen Phononen zu Energie oder spezifischer Wärme bei, und wir können deshalb obigen Ausdruck (8.105) benutzen, also für  $T \rightarrow 0$  ist

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \int d\epsilon \Omega_1(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} \\ &= \frac{3}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4 V}{\hbar^3 \bar{c}^3} \frac{1}{N} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (8.107)$$

wobei  $x = \epsilon/k_B T$  als Integrationsvariable eingeführt wurde. Das verbleibende Integral kann man durch partielle Integration auf (8.87) zurückführen und erhält dafür  $\pi^4/15$ . Damit ist

$$E = 6\sigma_{\text{ph}} \frac{1}{\bar{c}} V T^4. \quad (8.108)$$

Die Konstante  $\sigma_{\text{ph}}$  ist durch (8.88) gegeben, falls man die dort auftretende Lichtgeschwindigkeit durch die gemittelte Schallgeschwindigkeit  $\bar{c}$  ersetzt. Der Faktor 6 statt 4, wie im Fall von Photonen (8.91), resultiert aus der Tatsache, daß 3 statt 2 Polarisierungen berücksichtigt werden müssen. Die spezifische Wärme wird damit für tiefe Temperaturen

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{VN} = 24\sigma_{\text{ph}} \frac{1}{\bar{c}} V T^3. \quad (8.109)$$

Dieses Verhalten proportional  $T^3$  ist experimentell bei tiefen Temperaturen an Isolatoren gut bestätigt. Bei Metallen findet man bei sehr tiefen Temperaturen zunächst ein Verhalten proportional zu  $T$ , den in Abschnitt 8.3 besprochenen Beitrag der Leitungselektronen, und erst bei etwas höheren Temperaturen dominiert das  $T^3$  Verhalten der Phononen.

Zur Berechnung der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen wurde von Debye (1912) und Einstein (1907) die folgende und in der vorangegangenen Figur gezeigte Näherung vorgeschlagen. In einem Bravais-Gitter, also in einem Gitter mit nur einem Atom pro Elementarzelle, treten nur akustische Phononen auf. Deren Zustandsdichte wird durch

$$\Omega_1(\epsilon) = \frac{3V}{2\pi^2 \hbar^3 N \bar{c}^3} \epsilon^2 \Theta(\epsilon_D - \epsilon) \quad (8.110)$$

angenähert. Die ‘‘Debye-Energie’’  $\epsilon_D$  oder die ‘‘Debye-Temperatur’’  $\Theta_D = \epsilon_D/k_B$  ergibt sich aus der Normierung der Zustandsdichte (8.104) zu

$$\Theta_D = \left\{ 6\pi^2 N/V \right\}^{1/3} \hbar \bar{c} / k_B \quad (8.111)$$

und damit wird

$$\Omega_1(\epsilon) = \frac{9}{k_B^3 \Theta_D^3} \epsilon^2. \quad (8.112)$$

Die spezifische Wärme erhält man mit (8.107,8.109), damit ist

$$\begin{aligned}
C_{\text{Debye}} &= \frac{N}{k_B T^2} \int d\epsilon \Omega_1(\epsilon) \epsilon^2 \frac{e^{\epsilon/k_B T}}{(e^{\epsilon/k_B T} - 1)^2} \\
&= 9k_B N \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}.
\end{aligned} \tag{8.113}$$

Der Grenzfall tiefer bzw. hoher Temperaturen ist

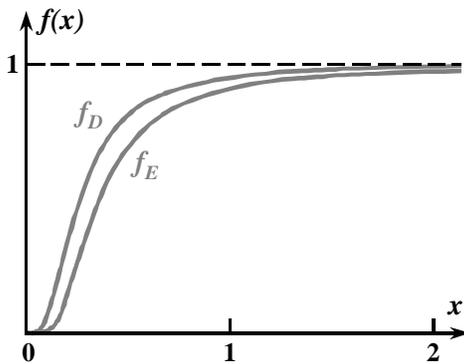
$$\begin{aligned}
C_{\text{Debye}} &= \frac{12}{5} \pi^4 k_B N \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad \text{für } T \ll \Theta_D \\
&= 3k_B N \quad \text{für } T \gg \Theta_D.
\end{aligned} \tag{8.114}$$

Den Grenzfall tiefer Temperaturen hatten wir bereits in (8.109) berechnet; der Grenzfall hoher Temperaturen folgt auch aus dem Gleichverteilungssatz (8.83). Der Gesamtverlauf ist weiter unten gezeigt.

Für Kristalle mit  $n$  Atomen in der Einheitszelle kommen noch  $3(n - 1)$  optische Zweige hinzu. Diese kann man näherungsweise als  $\delta$ -Funktionsbeitrag zur Zustandsdichte behandeln (Einstein-Näherung), wie in obiger Figur gezeigt. Einen solchen Beitrag zur spezifischen Wärme haben wir aber bereits in Zusammenhang mit den Vibrationen zweiatomiger Gasmoleküle besprochen (8.80). Bezeichnen wir mit  $N$  die Zahl der Elementarzellen ( $nN$  Teilchen), so ist der Beitrag optischer Phononen näherungsweise

$$\begin{aligned}
C_{\text{Einstein}} &= 3(n - 1)k_B N \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \\
&= 3(n - 1)k_B N \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad \text{für } T \ll \Theta_D \\
&= 3(n - 1)k_B N \quad \text{für } T \gg \Theta_D
\end{aligned} \tag{8.115}$$

wobei  $\Theta_E = \epsilon_E/k_B$  ist.



Den gesamten Verlauf der ‘‘Debye-Funktion’’

$$f_D(x) = 3x^3 \int_0^{1/x} dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} \tag{8.116}$$

und der entsprechenden Funktion

$$f_E(x) = \frac{1}{x^2} \frac{e^{1/x}}{(e^{1/x} - 1)^2} \tag{8.117}$$

für die Einstein-Näherung finden wir in der obigen Figur.

Insbesondere das Anwachsen der spezifischen Wärme proportional zu  $T^3$  ist bei tiefen Temperaturen experimentell gut bestätigt. Bei Temperaturen  $T > \Theta_D$  findet man meist einen Abfall auf Grund anharmonischer Effekte.

Einige Werte von  $\Theta_D$  für verschiedene Elemente findet man in der nebenstehenden Tabelle.

	$\Theta_D [K]$
He	20
Pb	88
Na	172
Ag	215
NaCl	281
Ge	377
Al	398
Fe	453
Si	674
C (Diamant)	1860

## 9 Reale Gase

### 9.1 Virialentwicklung

Für Gase bei höheren Dichten wird die Wechselwirkung der Atome oder Moleküle wichtig. Wir wollen dies für einatomige Gase (Edelgase) mit Hilfe der “Virialentwicklung” untersuchen. Ausgangspunkt der Rechnung ist das Gibbsche Potential (6.38)

$$\begin{aligned}
 J(T, \mu, V) &= -pV = -k_B T \ln \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \\
 &= -k_B T \ln \left\{ \sum_N e^{\beta \mu N} \text{Tr}_N e^{-\beta H} \right\} \\
 &= -k_B T \ln \left\{ \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N \right\}. \tag{9.1}
 \end{aligned}$$

Dabei ist  $Z_N$  die kanonische Zustandssumme für  $N$  Teilchen im vorgegebenen Volumen  $V$ . Für niedere Dichten und hohe Temperaturen, also im klassischen Grenzfall, ist (siehe Abschnitt 8.2)

$$e^{\beta \mu} = y \ll 1. \tag{9.2}$$

Wir können dann  $J$  nach Potenzen der “Fugazität”  $y$  entwickeln

$$\begin{aligned}
 J &= -k_B T \ln \left\{ 1 + yZ_1 + y^2 Z_2 + \dots y^n Z_n + \dots \right\} \\
 &= -k_B T \left\{ yZ_1 + y^2 \left( Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) + y^3 \left( Z_3 - Z_1 Z_2 + \frac{1}{3} Z_1^3 \right) + \dots \right\}. \tag{9.3}
 \end{aligned}$$

Die Teilchenzahl

$$N = - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{TV} \tag{9.4}$$

können wir ebenfalls entwickeln

$$N = yZ_1 + 2y^2 \left( Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) + 3y^3 \left( Z_3 - Z_1 Z_2 + \frac{1}{3} Z_1^3 \right) + \dots \tag{9.5}$$

und  $y$  durch die Teilchenzahl ausdrücken. Damit ist

$$\begin{aligned}
 pV &= Nk_B T \left\{ 1 - \frac{N}{Z_1} \left( Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 \right) \right. \\
 &\quad \left. - 2 \frac{N^2}{Z_1^2} \left( Z_1 Z_3 - 2Z_2^2 + Z_1^2 Z_2 - \frac{1}{6} Z_1^4 \right) + \dots \right\}. \tag{9.6}
 \end{aligned}$$

Dies liefert, wie wir sehen werden, eine Potenzreihenentwicklung nach der Dichte  $n = N/V$ , die Virialentwicklung

$$pV = Nk_B T \left\{ 1 + n b(T) + n^2 c(T) + \dots \right\}. \tag{9.7}$$

Wir berechnen zunächst  $b(T)$  in klassischer Näherung. Die Zustandssumme eines Teilchens ist

$$Z_1 = \int d^3r \int d^3p e^{-\beta p^2/2m} = (2\pi m k_B T)^{3/2} V. \quad (9.8)$$

Die Hamiltonfunktion für zwei Teilchen sei

$$H_2 = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + W(|r_1 - r_2|). \quad (9.9)$$

Damit ist die Zustandssumme für zwei Teilchen

$$\begin{aligned} Z_2 &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \int d^3p_1 d^3p_2 e^{-\beta H_2} \\ &= \frac{1}{2} \{2\pi m k_B T\}^3 \int d^3r_1 d^3r_2 e^{-\beta W(|r_1 - r_2|)}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Es sei

$$f(r) = e^{-\beta W(r)} - 1. \quad (9.11)$$

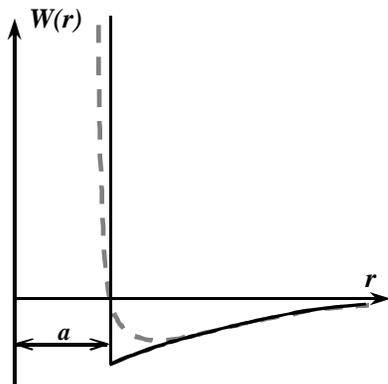
Dann ist mit (9.8)

$$Z_2 = \frac{1}{2} Z_1^2 \left\{ 1 + \frac{1}{V} \int d^3r f(|r|) \right\} \quad (9.12)$$

und

$$b(T) = -\frac{1}{2} \int d^3r f(|r|). \quad (9.13)$$

Diesen Virialkoeffizienten wollen wir für das in nebenstehender Figur gezeigte Potential diskutieren. Dies ist eine Annäherung an ein realistisches Potential (gestrichelt gezeichnet). Mit



$$\begin{aligned} W(r) &= \infty && \text{für } r < a \\ &= \bar{W}(r) && \text{für } r > a \end{aligned} \quad (9.14)$$

gilt, falls  $|\bar{W}(r)| \ll k_B T$  für alle  $r > a$  ist,

$$\begin{aligned} f(r) &= -1 && \text{für } r < a \\ &= -\beta \bar{W}(r) && \text{für } r > a. \end{aligned} \quad (9.15)$$

Damit wird

$$\begin{aligned} b(T) &= b_0 + b_1/T \\ b_0 &= \frac{2\pi}{3} a^3 \\ b_1 &= -\frac{2\pi}{k_B} \int dr r^2 \bar{W}(r). \end{aligned} \quad (9.16)$$

Damit hat man eine experimentelle Methode aus der Temperaturabhängigkeit des Virialkoeffizienten  $b(T)$ , Information über die Wechselwirkung der Gasatome zu gewinnen.

Obiges Resultat haben wir in klassischer Näherung erhalten. Quantenkorrekturen erhält man durch die quantenmechanische Berechnung von  $Z_2$ . Das Resultat können wir aber bereits aus (8.38) ablesen

$$b_{\text{qu}}(T) = \mp \frac{2^{-5/2}}{2s+1} \lambda^3(T). \quad (9.17)$$

Diese Korrektur ist aber für alle Gase klein gegen den oben berechneten Beitrag (9.16).

Auf ähnliche Weise kann man  $c(T)$  und die höheren Virialkoeffizienten berechnen. Für  $c(T)$  erhält man

$$c(T) = -\frac{1}{3} \int d^3r d^3r' f(|r|) f(|r'|) f(|r-r'|). \quad (9.18)$$

## 9.2 Van der Waals-Gleichung

Eine verbesserte Zustandsgleichung für klassische Gase bei höheren Dichten liefert die Van der Waals-Gleichung (1873). Diese Gleichung beschreibt auch den Phasenübergang Flüssigkeit-Gas wenigstens näherungsweise.

Wir betrachten wieder ein einatomiges Gas mit dem in (9.14) gegebenen Potential und der Hamiltonfunktion

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} W(|r_i - r_j|). \quad (9.19)$$

Die freie Energie ist

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln \int d^{3N} p \int d^{3N} r e^{-\beta H(p,r)} \\ &= F_0 - k_B T \ln V^{-N} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \prod_{i>j} e^{-\beta W(|r_i - r_j|)} \end{aligned} \quad (9.20)$$

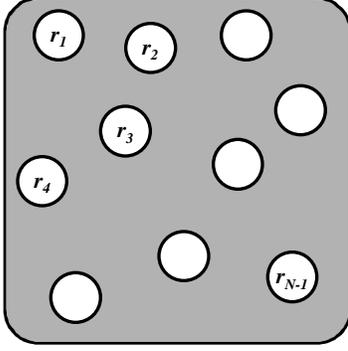
wobei  $F_0$  die freie Energie des idealen einatomigen Gases ist.

Betrachten wir zunächst nur den abstoßenden Teil des Potentials. Dann ist

$$e^{-\beta W(|r_i - r_j|)} \approx 1 - \Theta(a - |r_i - r_j|). \quad (9.21)$$

Wir untersuchen

$$\begin{aligned} Y_N &= V^{-N} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \prod_{i>j=1}^N (1 - \Theta(a - |r_i - r_j|)) \\ &= V^{-(N-1)} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_{N-1} \prod_{i>j=1}^{N-1} (1 - \Theta(a - |r_i - r_j|)) \\ &\quad \times V^{-1} \int d^3 r_N \prod_{\ell=1}^N (1 - \Theta(a - |r_N - r_\ell|)). \end{aligned} \quad (9.22)$$



Die Integration über  $r_N$  erstreckt sich über das in nebenstehender Figur gezeigte Volumen  $V'$ , wobei die ausgeschlossenen Volumina Kugeln mit Radius  $a$  sind

$$\begin{aligned} V'_N &\approx V - (N-1) \frac{4\pi}{3} a^3 \\ &= V \left( 1 - 2 \frac{N-1}{V} b_0 \right). \end{aligned} \quad (9.23)$$

Die verbleibende Integration über  $r_1 \dots r_{N-1}$  ergibt  $Y_{N-1}$ . Damit erhält man

$$\begin{aligned} Y_N &= \left( 1 - 2 \frac{N-1}{V} b_0 \right) Y_{N-1} \\ &= \left( 1 - 2 \frac{N-1}{V} b_0 \right) \left( 1 - 2 \frac{N-2}{V} b_0 \right) \dots \left( 1 - 2 \frac{1}{V} b_0 \right) \\ &\approx \left( 1 - \frac{N}{V} b_0 \right)^N \end{aligned} \quad (9.24)$$

und

$$F_{\text{rep}} = F_0 - N k_B T \ln \left( 1 - \frac{N}{V} b_0 \right). \quad (9.25)$$

Daraus erhält man für die Entropie

$$S_{\text{rep}} = - \frac{\partial F_{\text{rep}}}{\partial T} = S_0 + N k_B \ln \left( 1 - \frac{N}{V} b_0 \right). \quad (9.26)$$

Wir sehen also, daß die Entropie gegenüber dem Wert des idealen Gases,  $S_0$ , reduziert ist. Dies hat seine Ursache darin, daß den einzelnen Atomen nicht mehr das gesamte Volumen zur Verfügung steht, sondern nur noch ein Bruchteil  $\left( 1 - \frac{N}{V} b_0 \right) V$ . Wegen  $F = E - TS$  sieht man aber auch, daß der abstoßende Teil der Wechselwirkung nicht zur Energie beiträgt.

Der anziehende Teil  $\bar{W}(r)$  des Potentials trägt jedoch zur potentiellen Energie bei. Ist das ausgeschlossene Volumen  $Nb_0 \ll V$  und ist die Wechselwirkung  $\bar{W}(r)$  schwach, können wir annehmen, daß die Dichte in der Umgebung eines herausgegriffenen Teilchens im Abstand  $r > a$  konstant gleich  $N/V$  ist. Dann ist die gesamte potentielle Energie

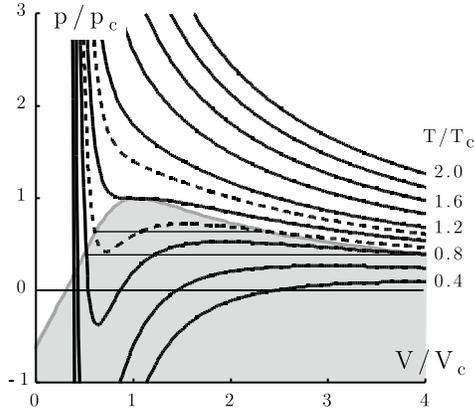
$$E_{\text{pot}} = \frac{N^2}{2V} \int d^3r \bar{W}(r) = - \frac{N^2}{V} k_B b_1 \quad (9.27)$$

und die freie Energie

$$F = F_0 - N k_B T \ln \left( 1 - \frac{N}{V} b_0 \right) - \frac{N^2}{V} k_B b_1. \quad (9.28)$$

Mit  $p = -(\partial F / \partial V)_{T,N}$  erhält man die Van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$pV = N k_B T \left\{ \frac{1}{1 - \frac{N}{V} b_0} - \frac{N b_1}{V T} \right\}. \quad (9.29)$$



Isothermen dieser Gleichung sind in nebenstehender Figur gezeigt. Betrachtet man die isotherme Kompressibilität

$$\frac{1}{\kappa_T} = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{TN} \quad (9.30)$$

so sieht man, daß für eine Temperatur kleiner als die “kritische Temperatur”

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{b_1}{b_0} \quad (9.31)$$

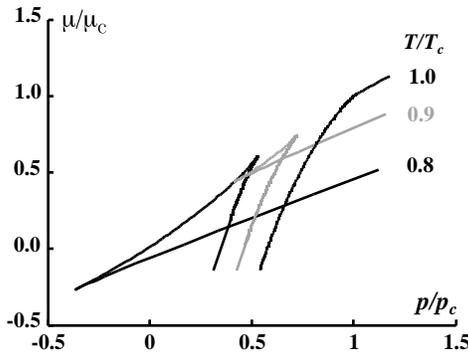
negative Werte auftreten können. Für  $T = T_c$  ist  $\kappa_T$  endlich, bis auf den “kritischen Punkt”

$$p_c = \frac{1}{27} k_B \frac{b_1}{b_0^2} \quad V_c = 3b_0 N \quad (9.32)$$

bei dem sie divergiert.

Für Temperaturen  $T < T_c$  erwartet man Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase. Dies ist in obiger Herleitung der Van der Waals-Gleichung nicht enthalten. Koexistenz bedeutet, daß das Gesamtvolumen  $V$  in zwei Teile zerfällt  $V = V_1 + V_2$ , von denen einer mit Flüssigkeit, der andere mit Gas gefüllt ist. Für jeden Teil für sich kann die Van der Waals-Gleichung wieder benutzt werden. Da beide Phasen im Gleichgewicht stehen, muß gelten

$$\begin{aligned} p(V_1, T, N_1) &= p(V_2, T, N_2) \\ \mu(V_1, T, N_1) &= \mu(V_2, T, N_2). \end{aligned} \quad (9.33)$$



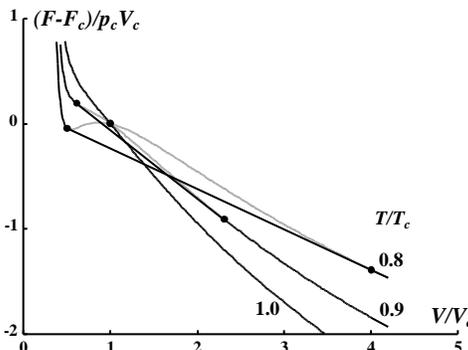
Beide Größen können aber nur vom Verhältnis  $v_1 = V_1/N_1$  bzw.  $v_2 = V_2/N_2$  abhängen. Das chemische Potential kann man aus der Duham-Gibbs-Relation (6.42,6.36) und der freien Enthalpie berechnen

$$\mu = \frac{G(T, N, p)}{N} = \frac{F}{N} + p \frac{V}{N}. \quad (9.34)$$

Man erhält den auf der nebenstehenden Figur gezeichneten Verlauf, wobei für  $T < T_c$  der jeweils tiefste Zweig zu wählen ist und die anderen Zweige unphysikalisch sind.

Für Volumina  $\bar{V}_F < V < \bar{V}_G$  erwartet man Koexistenz zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Dabei sind  $\bar{V}_F$  und  $\bar{V}_G$  die jeweiligen Volumina an der Koexistenzgrenze. Die freie Energie im Zweiphasengebiet ist

$$F(V) = \frac{V_F}{V} F_F + \frac{V_G}{V} F_G \quad (9.35)$$

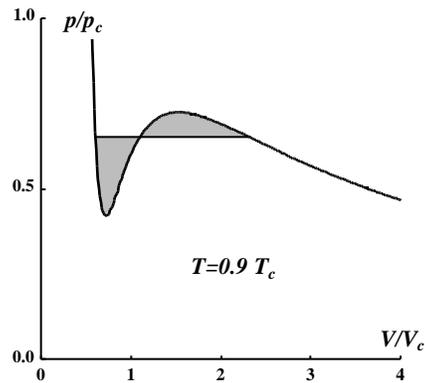


mit  $V_F + V_G = V$ . Die freie Energie im Zweiphasengebiet ist also durch die Doppeltangente an die freien Energien der homogenen Phasen gegeben. Bei dieser Konstruktion wird der unphysikalische Bereich der van der Waals-Gleichung nicht mehr explizit benutzt.

Experimentell ist es möglich in den Koexistenzbereich einzudringen. Man erreicht dabei metastabile Zustände, die zwar im Prinzip zerfallen müssen, deren Lebensdauer aber sehr lange sein kann, insbesondere dann, wenn die Übersättigung klein ist und Kondensationskeime fehlen. Übersättigte Zustände findet man häufig in der höheren Atmosphäre (Kondensstreifen von Flugzeugen aufgrund des Eintrags von Kondensationskeimen). Beim Sieden sind derartige metastabile Zustände als "Siedeverzug" bekannt.

Eine alternative Berechnung ergibt sich aus der Maxwell-Konstruktion. Diese erhält man, indem man  $F_{fl} - F_{gas}$  in obiger Figur wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned}
 F_{fl} - F_{gas} &= F(V_{fl}) - F(V_{gas}) \\
 &= - \int_{V_{fl}}^{V_{gas}} dV \frac{\partial F}{\partial V} \\
 &= \int_{V_{fl}}^{V_{gas}} dV p(V). \quad (9.36)
 \end{aligned}$$



Benutzt man für  $p(V)$  einerseits die Van der Waals-Gleichung (9.29), andererseits  $p(V) = p(V_{fl}) = p(V_{gas})$ , sieht man, daß der Dampfdruck so zu wählen ist, daß die in obigem  $p - V$ -Diagramm eingezeichneten Flächen gleich sein müssen.

# 10 Phasenübergänge, kritische Phänomene

## 10.1 Kritischer Punkt in der Van der Waals-Theorie

Kritische Punkte findet man nicht nur beim flüssig-gasförmigen Phasenübergang, etwa in der Van der Waals-Gleichung, sondern auch bei Magneten, Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen, Supraleitung und anderen Phasenübergängen. Das Verhalten der jeweiligen Systeme in der Nähe des kritischen Punktes ist dabei sehr ähnlich.

Wir untersuchen zunächst die Umgebung des kritischen Punktes im Rahmen der Van der Waals-Theorie. Am kritischen Punkt  $T_c, p_c, V_c$  gilt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c, N} &= - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T_c, N} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c, N} &= - \left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_{T_c, N} = 0. \end{aligned} \quad (10.1)$$

Wir entwickeln die freie Energie (9.28) nach Potenzen von

$$\Delta\rho = \rho - \rho_c = \frac{N}{V} - \frac{N}{V_c} \quad (10.2)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{vdW}}(T, N, V_c) - p_0(T)(V - V_c) + \frac{1}{2} a N (T - T_c) \Delta\rho^2 \\ &+ \frac{1}{3} b N (T - T_c) \Delta\rho^3 + \frac{1}{4} u N \Delta\rho^4. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Die verschiedenen Parameter, insbesondere  $a, b$  und  $u$ , sind durch die Virialkoeffizienten  $b_0$  und  $b_1$  bestimmt. Wir interessieren uns für  $|T - T_c| \sim \Delta\rho^2$ . Damit kann der Beitrag proportional zu  $b$  für die folgende Diskussion gegenüber dem vorangehenden, proportional zu  $a$ , und dem folgenden, proportional zu  $u$ , vernachlässigt werden.

Damit erhält man für die Isothermen

$$p(T, \rho) = p_0(T) + \rho_c^2 \left\{ a (T - T_c) \Delta\rho + u \Delta\rho^3 \right\} \quad (10.4)$$

und speziell für die kritische Isotherme

$$p(T_c, \rho) = p_c + \rho_c^2 u \Delta\rho^3. \quad (10.5)$$

Die Kompressibilität bei der kritischen Dichte ist für  $T > T_c$

$$\kappa^{-1}(T, \rho_c) = -V \frac{\partial p}{\partial V} = \rho \frac{\partial p}{\partial \rho} = a \rho_c^3 (T - T_c) \quad (10.6)$$

$\kappa(T, \rho_c)$  divergiert, also am kritischen Punkt.

Zur Berechnung der Eigenschaften für  $T < T_c$  benötigt man zunächst die Maxwell- oder Doppeltangenten-Konstruktion. Vernachlässigt man  $b$  in (10.3), ist  $F + (V -$

$V_c$ )  $p_0$  eine gerade Funktion von  $\Delta\rho$ , und die Dichte bei Koexistenz ist durch die Minima von  $F + (V - V_c) p_0$  gegeben, also

$$(T - T_c) a \Delta\rho + u \Delta\rho^3 = 0; \quad \Delta\rho = \pm\sqrt{(T_c - T) a/u}. \quad (10.7)$$

Die Kompressibilität an der Koexistenzkurve ist

$$\begin{aligned} \kappa^{-1} &= \rho_c^3 \left\{ (T - T_c) a + 3 u \Delta\rho^3 \right\} \\ &= 2 a \rho_c^3 (T_c - T). \end{aligned} \quad (10.8)$$

Damit ist die Kompressibilität auch unterhalb von  $T_c$  endlich, divergiert aber, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert.

Die spezifische Wärme ist (6.48)

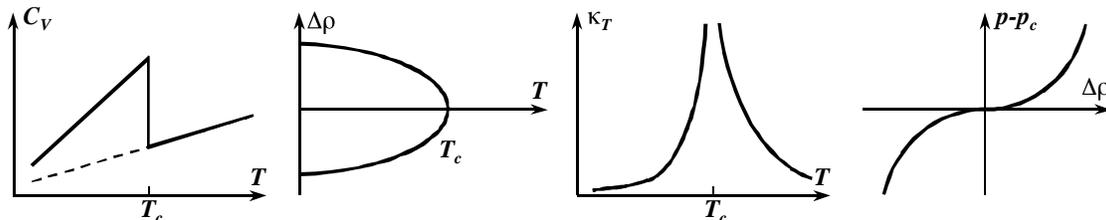
$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right). \quad (10.9)$$

Für  $T > T_c$  und  $V = V_c$  trägt nur  $F_{\text{vdW}}(T, N, V_c)$  in (10.3) bei. Für  $T < T_c$  muß jedoch  $\Delta\rho$  entsprechend (10.7) berücksichtigt werden. Damit erhält man

$$\begin{aligned} C_{V_c} = C_{\text{reg}}(T) &= -T \left( \frac{\partial^2 F_{\text{vdW}}(T)}{\partial T^2} \right) & T > T_c \\ &= C_{\text{reg}}(T) + \frac{1}{2} N \frac{a^2}{u} T & T < T_c. \end{aligned} \quad (10.10)$$

Die spezifische Wärme hat also eine Unstetigkeit am kritischen Punkt.

Das Verhalten der verschiedenen berechneten Größen ist in den folgenden Figuren dargestellt:



Ganz entsprechend kann man die freie Energie eines Magneten in der Nähe des kritischen Punktes (Curie-Punkt) entwickeln

$$F(T, N, M) = F_0(T, N) + \frac{1}{2} a (T - T_c) N (M/N)^2 + \frac{1}{4} u N (M/N)^4 + \dots \quad (10.11)$$

Dabei ist  $M$  die Magnetisierung. Ungerade Terme treten dabei auf Grund der Symmetrie nicht auf. Die vorangehenden Rechnungen können direkt auf den Magneten übertragen werden, wobei  $\Delta\rho$  durch  $M/N$ ,  $p - p_c$  durch das Magnetfeld  $B$  und  $\kappa_T$  durch die isotherme Suszeptibilität  $\chi_T$  zu ersetzen sind.

## 10.2 Korrelationsfunktion

Zum besseren Verständnis der Vorgänge in der Nähe eines kritischen Punktes untersuchen wir das Verhalten der Korrelationsfunktion. Dazu benutzen wir die sogenannte “mittlere Feld”- oder “Molekularfeld”-Näherung. Es sei  $\hat{n}(r)$  die Dichte am

Ort  $r$  und  $\rho = \langle \hat{n}(r) \rangle$  die mittlere Dichte. Dann ist

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}(r)\hat{n}(r') \rangle^c &= \langle \hat{n}(r)\hat{n}(r') \rangle - \rho^2 \\ &= \sum_{ij} \langle \delta(r - r_i)\delta(r' - r_j) \rangle - \rho^2 = \rho\delta(r - r') + g(r - r'). \end{aligned} \quad (10.12)$$

Wie wir gesehen hatten (6.79), ist die isotherme Kompressibilität

$$\begin{aligned} \kappa_T &= \frac{1}{k_B T \rho^2} \int d^3r \langle \hat{n}(r)\hat{n}(0) \rangle^c \\ &= \frac{1}{k_B T \rho} + \frac{1}{k_B T \rho^2} \int d^3r g(r). \end{aligned} \quad (10.13)$$

Da am kritischen Punkt die Kompressibilität divergiert, die Dichte  $\rho$  aber endlich bleibt, muß die Reichweite der Korrelationen divergieren.

Wir betrachten ein Gas in einem schwachen räumlich inhomogenen Feld, welches durch ein Potential  $\varphi(r)$  gegeben ist. Damit ist die Hamiltonfunktion

$$H_\varphi = H + \sum_i \varphi(r_i) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} W(r_i - r_j) + \sum_i \varphi(r_i) \quad (10.14)$$

und die Dichte, in Gegenwart des Feldes

$$\langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi = \sum_i \frac{\text{Tr} \delta(r - r_i) e^{-\beta(H + \sum_j \varphi(r_j))}}{\text{Tr} e^{-\beta(H + \sum_j \varphi(r_j))}} \quad (10.15)$$

Für kleine äußeres Potential erhält man in erster Ordnung

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi &= \langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi - \rho \approx -\beta \sum_j \left\{ \langle \delta(r - r_i) \sum_j \varphi(r_j) \rangle - \rho \sum_j \langle \varphi(r_j) \rangle \right\} \\ &= -\beta \rho \left\{ \varphi(r) + \int d^3r' g(r - r') \varphi(r') \right\}. \end{aligned} \quad (10.16)$$

Wir wollen den Effekt der Wechselwirkung  $W(r_i - r_j)$  wenigstens näherungsweise berücksichtigen. Auf ein herausgegriffenes Teilchen  $i$  wirkt neben dem Potential  $\varphi(r_i)$  auch das Potential der Wechselwirkung mit den anderen Teilchen

$$\varphi_{\text{eff}}(r_i) = \varphi(r_i) + \sum_j W(r_i - r_j). \quad (10.17)$$

Die Näherung besteht nun darin, daß dieses Potential durch ein gemittelttes Potential ersetzt wird, wobei über die Positionen der Teilchen  $j$  gemittelt wird. Dabei sind nur die Abweichungen von der homogenen Dichte  $\delta \langle \hat{n}(r) \rangle_\varphi$  zu berücksichtigen, da die Wechselwirkung im Fall homogener Dichte bereits in die van der Waals-Gleichung eingegangen ist. Damit ist

$$\bar{\varphi}_{\text{eff}}(r) = \varphi(r) + \int d^3r' W(r - r') \delta \langle n(r') \rangle_\varphi. \quad (10.18)$$

Die Dichte ist in dieser Näherung

$$\delta \langle n(r) \rangle_\varphi = -\beta \rho \bar{\varphi}_{\text{eff}}(r) \quad (10.19)$$

Setzt man dies mit (10.18) in (10.16) ein, erhält man

$$\begin{aligned}
\delta\langle n(r)\rangle_\varphi &= -\beta\rho\varphi(r) - \beta\rho \int d^3r' g(r-r')\varphi(r') \\
&= -\beta\rho\varphi(r) + \beta^2\rho^2 \int d^3r' W(r-r')\varphi(r') \\
&\quad + \beta^2\rho^2 \int d^3r' d^3r'' W(r-r')g(r'-r'')\varphi(r'') \quad (10.20)
\end{aligned}$$

Dies muß aber für beliebige äußere Potentiale  $\varphi(r)$  gelten, und man erhält damit eine Integralgleichung für die Korrelationsfunktion:

$$\begin{aligned}
g(r-r') &= -\beta\rho W(r-r') \\
&\quad - \beta\rho \int d^3r'' W(r-r'')g(r''-r'). \quad (10.21)
\end{aligned}$$

Die Wechselwirkung habe eine Reichweite  $\xi_0$ . Wir interessieren uns speziell für Abstände  $|r-r'| \gg \xi_0$  und entwickeln  $g(r''-r')$  um  $r-r'$

$$\begin{aligned}
g(r''-r') &= g(r-r') + \sum_\alpha (r''_\alpha - r_\alpha) \frac{\partial}{\partial r_\alpha} g(r-r') \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (r''_\alpha - r_\alpha)(r''_\beta - r_\beta) \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} g(r-r') + \dots \quad (10.22)
\end{aligned}$$

Dies können wir in (10.21) einsetzen. Dabei treten folgende Integrale auf

$$\begin{aligned}
\int d^3\bar{r} W(\bar{r}) &= -W_0 = -2b_1 k_B \\
\int d^3\bar{r} \bar{r}_\alpha W(\bar{r}) &= 0 \\
\int d^3\bar{r} \bar{r}_\alpha \bar{r}_\beta W(\bar{r}) &= -\delta_{\alpha\beta} W_2 = -\delta_{\alpha\beta} \xi_0^2 W_0. \quad (10.23)
\end{aligned}$$

Damit erhält man nun für die Korrelationsfunktion die Differentialgleichung

$$g(r) = -\beta\rho W(r) + \beta\rho W_0 g(r) + \frac{1}{2}\beta\rho W_2 \Delta g(r) \quad (10.24)$$

wobei  $\Delta = \partial^2/\partial r^2 + \frac{2}{r}\partial/\partial r$  zu verwenden ist. Diese Gleichung hat für große Abstände  $r \gg \xi_0$  die Lösung

$$g(r) = g_0 \frac{1}{r} e^{-r/\xi} \quad (10.25)$$

mit einer Korrelationslänge

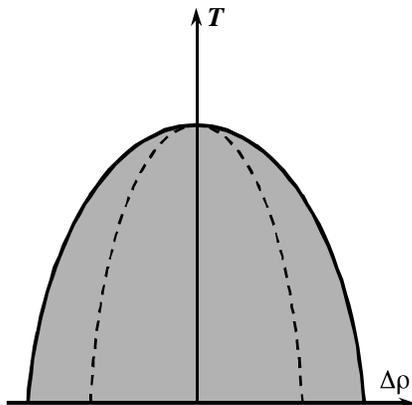
$$\xi^2 = \frac{\xi_0^2}{\frac{T}{2\rho b_1} - 1}. \quad (10.26)$$

Mit der van der Waals-Gleichung (9.29) erhält man für die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V(\partial p/\partial V)} = \frac{(V/N)^2 - b_0^2}{2k_B b_1} \frac{1}{\frac{T}{2\rho b_1} - (1 - \rho b_0)^2} \quad (10.27)$$

Dabei ist zu beachten, daß in der bisherigen Herleitung der stark abstoßende Anteil der Wechselwirkung nicht hinreichend genau berücksichtigt wurde, und deshalb die Divergenz der Korrelationslänge nicht mit der Divergenz der Kompressibilität zusammenfeld. Eine Behandlung, ähnlich der Herleitung der Van der Waals-Gleichung, liefert statt (10.26)

$$\xi^2 = \frac{\xi_0^2}{\frac{T}{2\rho b_1} - (1 - \rho b_0)^2}. \quad (10.28)$$



Damit divergiert die Korrelationslänge aber gerade dort, wo in der Van der Waals-Gleichung  $(\partial p/\partial V)_T = 0$  ist, also dort, wo die Kompressibilität ebenfalls divergiert. Diese Kurve im  $V-T$ - oder  $\rho-T$ -Diagramm (siehe Figur) nennt man "Spinodale". Sie liegt ganz im Koexistenzbereich, geht aber durch den kritischen Punkt. Damit divergiert die Korrelationslänge bei der kritischen Dichte  $\rho_c$  und für  $T > T_c$  wie

$$\xi = \frac{\frac{2}{3}\xi_0}{\sqrt{(T - T_c)/T_c}} \quad (10.29)$$

und für  $T < T_c$  entlang der Koexistenzkurve wie

$$\xi = \frac{\frac{1}{3}\sqrt{2}\xi_0}{\sqrt{(T_c - T)/T_c}}. \quad (10.30)$$

Benutzt man diese Resultate (10.25, 10.29, 10.30) zur Berechnung der Kompressibilität (10.13), erhält man in der Nähe des kritischen Punktes für  $\rho = \rho_c$  und  $T > T_c$

$$\kappa_T = \frac{6\pi g_0}{\xi_0^2 \rho_c^2} (T - T_c)^{-1} \quad (10.31)$$

also genau das in (10.6) gefundene Resultat mit

$$g_0 = \xi_0^2/6\pi a. \quad (10.32)$$

Aus der Korrelationsfunktion können wir auch eine verbesserte Abschätzung der spezifischen Wärme erhalten. Ausgangspunkt ist die Relation

$$C_p = \frac{1}{k_B T} \langle (H + pV)^2 \rangle_p^c \quad (10.33)$$

die man ganz analog zu (6.51) für ein Druckensemble herleiten kann. Aus (10.3) erhält man mit

$$E = F + T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (10.34)$$

in der Nähe des kritischen Punktes

$$(E + pV) - (E_c + p_c V) \simeq \frac{1}{2} V \rho_c T_c a \Delta \rho^2 + \dots \quad (10.35)$$

Dies legt es nahe, in (10.33) näherungsweise

$$H + pV \simeq E_c + p_c V_c + \frac{1}{2} \rho_c T_c a \int d^3 r (\hat{n}(r) - \rho_c)^2 \quad (10.36)$$

zu verwenden. Damit wird für  $T > T_c$

$$\begin{aligned} C_p &\simeq \frac{(\rho_c T_c a)^2}{4k_B T_c} V \int d^3 r \{ \langle \hat{n}^2(r) \hat{n}^2(0) \rangle - \langle \hat{n}^2 \rangle^2 \} \\ &\simeq \frac{(\rho_c T_c a)^2}{4k_B T_c} V \int d^3 r g^2(r). \end{aligned} \quad (10.37)$$

Setzt man hierin (10.25) und (10.29) ein, erhält man

$$C_p \sim (T - T_c)^{-1/2} \quad (10.38)$$

also eine Divergenz der spezifischen Wärme am kritischen Punkt in qualitativer Übereinstimmung mit Experimenten. Diese Rechnung geht über die vorherige (Abschnitt 10.1) insoweit hinaus, als jetzt Dichteschwankungen, die ja gerade in der Nähe des kritischen Punktes besonders wichtig werden, wenigstens in einer groben Näherung berücksichtigt wurden. Für  $T < T_c$  erhält man eine entsprechende Divergenz.

### 10.3 Das Ising-Modell

Als "einfaches" Modell eines Ferromagneten wurde das Ising-Modell konzipiert. Die magnetischen Ionen werden dabei durch Spinvariable  $s_i = \pm 1$  repräsentiert und die Energie (Hamiltonfunktion) ist

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{(i,j)} s_i s_j - h \sum_i s_i \quad (10.39)$$

Die Summe läuft dabei über benachbarte Gitterplätze  $(i, j)$ ,  $J$  ist Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins (Austauschwechselwirkung) und  $h$  ist ein angelegtes Magnetfeld. Die wesentliche Vereinfachung besteht darin, daß die Spins durch Variable  $s_i = \pm 1$  dargestellt werden und nicht durch quantenmechanische Spinoperatoren (Pauli Matrizen). Realistischer ist das Heisenberg-Modell mit

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)} \{ J_x \sigma_{x,i} \sigma_{x,j} + J_y \sigma_{y,i} \sigma_{y,j} + J_z \sigma_{z,i} \sigma_{z,j} \} - h \sum_i \sigma_{z,i}. \quad (10.40)$$

Das Ising-Modell ist damit ein Modell für einen stark anisotropen Magneten mit  $J_z \gg J_x, J_y$ .

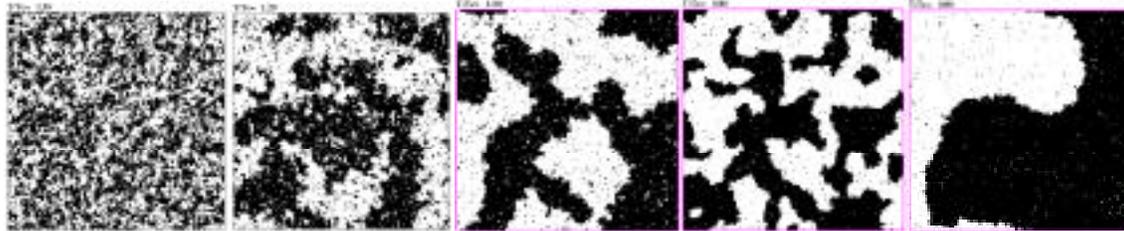
Das Ising-Modell in einer Dimension ist exakt lösbar, zeigt aber keinen Phasenübergang. Das zweidimensionale Isingmodell konnte 1944 von Onsager für  $h = 0$  exakt gelöst werden. Es zeigt einen Phasenübergang mit einer kritischen Temperatur  $T_c \approx 2.27J/k_B$  (quadratisches Gitter). Resultate werden wir später diskutieren. In drei Dimensionen konnte das Modell nicht exakt gelöst werden, es eignet sich aber gut für numerische Simulationen.

Die folgenden Figuren zeigen einige Beispiele. Gerechnet wurde ein 2-dimensionales

Ising-Modell mit  $200 \times 200$  Gitterpunkten, verwendet wurde ein Metropolis-Monte-Carlo Algorithmus mit folgenden Schritten:

- 1) Wähle zufällig einen Gitterplatz  $i$  und berechne die Energieänderung  $\Delta E_i$  falls der Spin  $s_i \rightarrow -s_i$  umgedreht wird.
- 2) Drehe Spin  $s_i \rightarrow -s_i$  um falls  $\Delta E_i < 0$  oder falls  $e^{-\beta \Delta E_i} > z$  ist, wobei  $z$  eine gleichverteilte Zufallszahl im Bereich  $0 < z < 1$  ist.
- 3) Gehe zu 1).

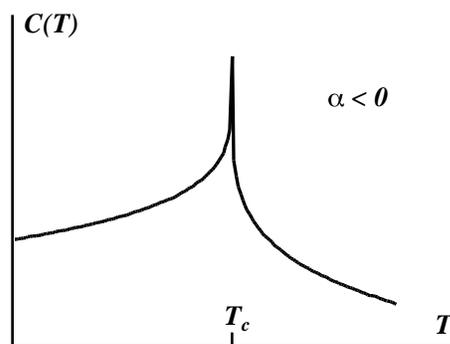
Dieser Algorithmus liefert asymptotisch Gleichgewichtszustände zur Temperatur  $T = 1/k_B\beta$ . Die Bilder zeigen typische Konfigurationen nach  $100 \cdots 1000$  Schritten pro Spin.



Mit Annäherung an  $T_c$  erkennt man ein Anwachsen der Korrelationslänge. Unterhalb  $T_c$  erkennt man Domänen, deren Gestalt noch nicht im Gleichgewicht ist. Die beiden letzten Bilder wurden nach 100 b.z.w. 1000 Schritten pro Spin aufgenommen, und zeigen eine Vergrößerung der Struktur (Ostwald-Reifung). Anfangszustand war jeweils eine zufällige Konfiguration ( $T_o = \infty$ ).

## 10.4 Kritische Exponenten

Experimentell findet man an kritischen Punkten qualitativ das vorher berechnete Verhalten; genaue Messungen zeigen aber ein singuläres Verhalten mit Exponenten, die von den bisher gefundenen abweichen. Üblicherweise untersucht man Exponenten, die mit folgenden Größen verknüpft sind:



Spezifische Wärme für  $p = p_c(B = 0)$

$$C(T) = C_{\text{reg}} + A|T - T_c|^{-\alpha}. \quad (10.41)$$

Dabei divergiert diese Größe für  $\alpha > 0$  und hat eine endliche Spitze (Figur) für  $\alpha < 0$ .

Koexistenzkurve für  $T < T_c$  und  $p = p_c$  oder  $B = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\rho(T) \\ m(T) \end{array} \right\} \sim (T_c - T)^\beta. \quad (10.42)$$

Kompressibilität oder Suszeptibilität für  $p = p_c$  oder  $B = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa_T(T) \\ \chi_T(T) \end{array} \right\} \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad (10.43)$$

Kritische Isotherme für  $T = T_c$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\rho(p) \\ m(B) \end{array} \right\} \sim \left\{ \begin{array}{l} |p - p_c|^{1/\delta} \\ |B|^{1/\delta} \end{array} \right\} \quad (10.44)$$

Korrelationsfunktion am kritischen Punkt für ein  $d$ -dimensionales System ( $d = 2, 3$ )

$$g(r) \sim r^{-(d-2+\eta)} \quad (10.45)$$

Korrelationslänge für  $p = p_c$  oder  $B = 0$  und  $T \neq T_c$

$$\xi(T) \sim |T - T_c|^{-\nu}. \quad (10.46)$$

Es sei erwähnt, daß zweidimensionale Systeme nicht nur deshalb interessant sind, weil das zweidimensionale Ising-Modell exakt gelöst werden kann (Onsager, 1944), sondern auch, weil solche Phasenübergänge beispielsweise an Adsorbaten an Oberflächen experimentell untersucht werden können.

In der folgenden Tabelle sind einige Werte kritischer Exponenten aufgelistet. Die Werte der Renormierungsgruppentheorie beziehen sich auf  $d = 3$  und  $n = 1$  für flüssig-gasförmigen Übergang oder das Ising-Modell (uniaxialer Magnet), sowie  $n = 3$  für einen Heisenbergmagnet (isotroper Magnet).

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\eta$	$\nu$
Mol.Feld	0, 1/2	1/2	1	3	0	1/2
2 - d Ising	0 (log)	1/8	$\approx 7/4$	$\approx 15$	1/4	1
Ren.Gr. $n = 1$	.1100	.3249	1.2402	4.817	.0315	.6300
Ren.Gr. $n = 3$	-.1159	.3647	1.3866	4.802	.0340	.7053
Flüssig-Gas	.1	.34	1.2	4.4	-	.6
Magnet	-.15	.36	1.25	4.3	-	.66

## 10.5 Skalengesetze am kritischen Punkt

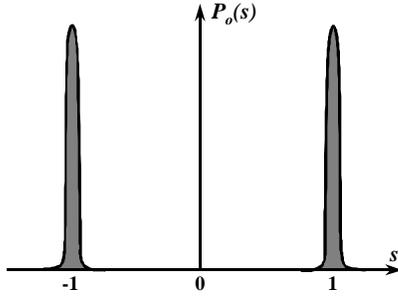
Wir hatten gesehen, daß in der Nähe eines kritischen Punktes die Korrelationslänge stark zunimmt und am kritischen Punkt divergiert. Die Tatsache, daß damit die Korrelationslänge  $\xi$  groß wird gegen die Reichweite der Wechselwirkung  $\xi_0$ , läßt die Vermutung zu, daß diejenigen Eigenschaften, die durch das Anwachsen der Korrelationslänge dominiert werden, nicht von Details der Wechselwirkung abhängen sollten, also ein universelles Verhalten zeigen sollten. Dies findet beispielsweise in den Skalengesetzen seinen Ausdruck. Diese wollen wir, den Ideen von Kadanoff (1968) und K. Wilson (1972) folgend, herleiten.

Wir betrachten das Ising-Modell, ein einfaches Modell für einen Ferromagneten mit einer Hamiltonfunktion

$$H = -\frac{1}{2}J \sum_{[ij]} s_i s_j - B \sum_i s_i \quad s_i = \pm 1. \quad (10.47)$$

Die Spins  $s_i$  seien auf einem Gitter angeordnet, und die erste Summe erstreckt sich über nächste Nachbarn  $[ij]$ . Die Zustandssumme für  $N_0$  Spins ist

$$Z(T, B, N_0) = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{\frac{1}{2}\beta J \sum_{[ij]} s_i s_j + \beta B \sum_i s_i}. \quad (10.48)$$



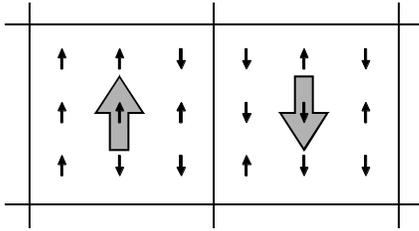
Diesen Ausdruck schreiben wir in ein Integral über die Spins  $s_i$  um. Dazu müssen wir Gewichtsfunktionen  $P_0(s_i)$  (mit Normierung  $\int ds P_0(s) = 1$ ) hinzufügen, die dafür sorgen, daß die Spins im wesentlichen nur die Werte  $\pm 1$  annehmen (siehe Figur).

Außerdem sei

$$\begin{aligned} K_0(T) &= \beta J \\ L_0(B) &= \beta B. \end{aligned} \quad (10.49)$$

Damit ist die Zustandssumme

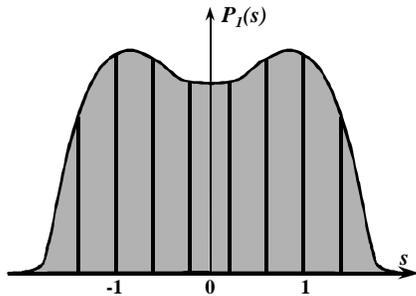
$$Z(K_0, L_0, N_0) = \int ds_1 \dots ds_{N_0} \prod_{i=1}^{N_0} 2P_0(s_i) e^{\frac{1}{2}K_0 \sum_{[ij]} s_i s_j + L_0 \sum_i s_i}. \quad (10.50)$$



Wir teilen nun das Gitter in Blöcke mit jeweils  $\ell^d$  Spins ein. Dabei sei  $d$  die Dimension (2 oder 3). In jedem Block definieren wir eine “Blockspinvariable”

$$\hat{s}_k = \sum_{i \in k} s_i. \quad (10.51)$$

Betrachten wir nun einen isolierten Block mit  $\ell^d$  Spins, die untereinander wechselwirken, jedoch nicht mit den Spins in den Nachbarblöcken. In diesem Block kann der Blockspin  $\hat{s}_k$  Werte zwischen  $-\ell^d$  und  $\ell^d$  annehmen. Dabei werden aber die Extremwerte seltener auftreten als mittlere Werte, da es für letztere mehr Spinkonfigurationen gibt, die zu einem Wert des Blockspins führen, für die beiden Extremalwerte aber jeweils nur einen, alle  $s_i = -1$  oder  $s_i = +1$ . Andererseits haben die Spins auf Grund der Wechselwirkung die Tendenz, sich parallel auszurichten.



Damit werden Zustände mit  $\hat{s}_k \approx 0$  benachteiligt. Das bedeutet, daß die Gewichtsfunktion  $P_1(s)$  bei kleineren Werten von  $K_0(T)$ , i.e. bei höheren Temperaturen, stärker um  $s = 0$  konzentriert ist, bei tieferen Temperaturen mehr zu den Flanken hin konzentriert ist. Insgesamt erwartet man qualitativ die in der Figur gezeigte Verteilung  $\hat{\mathcal{P}}_1(\hat{s})$ .

Das zweite Moment

$$\bar{s}_1^2 = \int d\hat{s} \hat{s}^2 \hat{\mathcal{P}}_1(\hat{s}) \quad \text{mit} \quad \int d\hat{s} \hat{\mathcal{P}}_1(\hat{s}) \quad (10.52)$$

wird also eine monoton wachsende Funktion von  $K_0(T)$  sein.

Wir skalieren den Blockspin um und definieren

$$\begin{aligned} s_k &= \hat{s}_k / \bar{s}_1 \\ \mathcal{P}_1(s_k) &= \bar{s}_1 \hat{\mathcal{P}}_1(\bar{s}_1 s_k). \end{aligned} \quad (10.53)$$

Dann gilt

$$\begin{aligned}\int ds \mathcal{P}_1(s) &= 1 \\ \int ds s \mathcal{P}_1(s) &= 0 \\ \int ds s^2 \mathcal{P}_1(s) &= 1.\end{aligned}\tag{10.54}$$

Die Wechselwirkung der Spins in verschiedenen Blöcken sei näherungsweise durch einen Beitrag

$$K_1(T) \sum_{[k\ell]} s_k s_\ell \tag{10.55}$$

berücksichtigt. Eine exakte Behandlung würde zusätzliche Blockvariable erfordern, die die innere Spinkonfiguration zusätzlich charakterisieren. Diese sollen hier nicht berücksichtigt werden, und es läßt sich zeigen, daß sie für die folgenden Überlegungen nicht wichtig sind.

Zur Berechnung von  $K_1(T)$  als Funktion von  $K_0(T)$  könnte man die Spins in einem Block  $k$  durch einen mittleren Spin  $\bar{s}_i = \ell^{-d} \bar{s}_1 s_k$  ersetzen, und damit die Wechselwirkung benachbarter Zellen durch die Wechselwirkung der ursprünglichen  $\ell^{d-1}$  Spins nahe der gemeinsamen Oberfläche abschätzen, wobei wir annehmen, daß  $P_1(s)$  die gleiche Form wie  $P_0(s)$  hat:

$$K_1(T) \approx \ell^{-2} \bar{s}_i^2 K_0(T) \tag{10.56}$$

Da  $\bar{s}_1$  eine wachsende Funktion von  $K_0(T)$  ist, erwartet man eine kritische Temperatur  $T_c$  bei der

$$K_1(T_c) = K_0(T_c) = K^* \tag{10.57}$$

ist. In Abwesenheit eines Magnetfeldes gibt es an diesem Punkt keinen Unterschied zwischen dem ursprünglichen Gitter und dem vergrößerten Gitter der Blockspins. Hätte das ursprüngliche Gitter eine Korrelationslänge  $\xi_0$ , wäre die des vergrößerten Gitters, gemessen mit der ursprünglichen Skala,  $\xi_1 = \ell \xi_0$ , andererseits sollten beide Gitter die gleiche Korrelationslänge haben. Dies ist nur für  $\xi = 0$  oder  $\xi \rightarrow \infty$  möglich. Von Interesse ist hier der zweite Fall, der bedeutet, daß  $T = T_c$  und  $B = 0$  ein kritischer Punkt ist. Tatsächlich werden wir nur die Tatsache benötigen, daß die Abbildung  $K_0 \rightarrow K_1$  einen Fixpunkt  $K^*$  besitzt.

Den Beitrag des Magnetfeldes können wir, mit (10.51,10.53), als

$$L_1 \sum_k s_k = \beta B \sum_k \sum_{i \in k} s_i = \beta B \bar{s}_1 \sum_k s_k \tag{10.58}$$

schreiben und erhalten dann als Näherung für die Zustandssumme

$$\begin{aligned}Z(T, B, N_0) &= Z_0(K_0, L_0, N_0) = 2^{N_0 - N_1} Z_1(K_1, L_1, N_1) \\ Z_1(K_1, L_1, N_1) &= \int ds_1 \dots ds_N \prod_{k=1}^{N_1} 2 \mathcal{P}_1(s_k) e^{\frac{1}{2} K_1 \sum_{[k\ell]} s_k s_\ell + L_1 \sum_k s_k}.\end{aligned}\tag{10.59}$$

Die Potenzen von 2 kommen daher, daß die Verteilungen auf 1 normiert sind, eine Summe über  $s = \pm 1$  aber 2 ergibt. Die Zahlen der Gitterplätze, b.z.w Zellen, sind

$$N_1 = N_0 / \ell^d. \tag{10.60}$$

Die so gewonnene Gestalt der Zustandssumme ist aber wieder von der Art der ursprünglichen (10.50), nur daß die Parameter  $K_0$ ,  $L_0$  und  $N_0$  und die Verteilung  $P_0(s)$  durch  $K_1$ ,  $L_1$ ,  $N_1$  und  $P_1(s)$  ersetzt sind. Diese Prozedur können wir wiederholen, also jeweils Blöcke zu Superblöcken zusammenfassen.

Wir betrachten jetzt eine Folge von Zuständen charakterisiert durch Temperaturen  $T_0; T_1; T_2; \dots$  und Felder  $B_0; B_1; B_2; \dots$ , so daß

$$\begin{aligned} K_0(T_0) &= K_1(T_1) = K_2(T_2) = \dots \\ L_0(B_0) &= L_1(B_1) = L_2(B_2) \dots, \end{aligned} \quad (10.61)$$

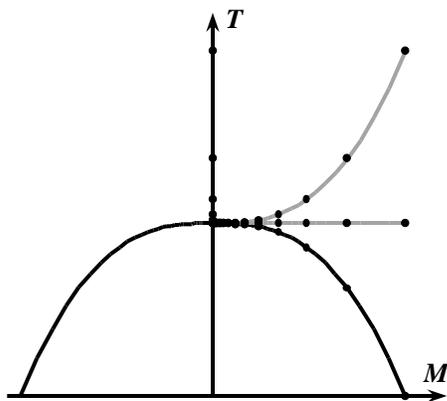
wobei  $K_n(T_n) \neq K^*$  und  $B \neq 0$  sei.

Zu dieser Folge gehört eine Folge von Verteilungen  $P_0(s); P_1(s); P_0(s); \dots$ . Da alle Verteilungen so konstruiert sind, daß sie symmetrisch und normiert sind und die gleiche Breite haben, erwartet man, daß ihre Folge gegen einen Grenzwert  $P^*(s)$  konvergiert

$$\mathcal{P}_0(s); \mathcal{P}_1(s); \mathcal{P}_2(s); \dots \rightarrow \mathcal{P}^*(s). \quad (10.62)$$

Damit sollte sich die Folge der Zustände in gewisser Weise ähnlich verhalten. Insbesondere für die Korrelationslänge erwartet man, daß die Folge

$$\xi_0; \ell^{-1}\xi_1; \ell^{-2}\xi_2; \dots \rightarrow \xi^* \quad (10.63)$$



konvergiert. Dies folgt aus der Tatsache, daß die Zellen nach  $n$  Schritten die Länge  $\ell^n a$  haben ( $a$ =Gitterkonstante) und in "ähnlichen Zuständen" jeweils die gleiche Zahl von Zellen korreliert sind. Damit sieht man aber auch, daß die Korrelationslänge selbst in der Folge anwächst und daß damit die Folge Zustände gegen den kritischen Punkt konvergieren muß, also  $T_n \rightarrow T_c$ ,  $B_n \rightarrow 0$  und  $m_n = \langle s \rangle_{T_n, B_n} \rightarrow 0$ . Einige mögliche Folgen sind in nebenstehender Figur gezeigt.

Für die Folge der Magnetfelder erhält man aus (10.61) und (10.58)

$$B_0 = \bar{s}_1 B_1 = \bar{s}_1 \bar{s}_2 B_2 = \bar{s}_1 \bar{s}_2 \bar{s}_3 B_3 = \dots \quad (10.64)$$

Falls die Reskalierungsfaktoren, wie erwartet, einem Grenzwert  $\bar{s}^*$  zustreben, ergibt sich

$$B_n \simeq (\bar{s}^*)^{-n} B_0 = \ell^{-y_B n} B_0 \quad (10.65)$$

wobei der Exponent  $y_B$  durch

$$\bar{s}^* = \ell^{y_B} \quad (10.66)$$

definiert ist.

Ganz entsprechend erwarten wir, daß sich die Folge der Temperaturen oder besser der Abstände der Temperaturen  $T_n$  von  $T_c$  verhält

$$T_n - T_c \simeq \ell^{-y_T n} (T_0 - T_c). \quad (10.67)$$

Dies definiert den Exponenten  $y_T$ . Damit erhalten wir letztlich für die Zustandssumme (10.59) mit  $\ell^n = \lambda$

$$\begin{aligned} Z(T_0, B_0, N_0) &= 2^{N_0 - N_n} Z(T_n, B_n, N_n) \\ &= 2^{N_0 - N} Z\left(T_c + \lambda^{-y_T}(T_0 - T_c), \lambda^{-y_B} B_0, \lambda^{-d} N_0\right). \end{aligned} \quad (10.68)$$

Daraus folgt für die freie Energie pro Teilchen

$$\begin{aligned} F(T, B, N)/N &= f_{\text{reg}}(T) + f_{\text{sing}}(T - T_c, B) \\ f_{\text{sing}}(T - T_c, B) &= \lambda^d f_{\text{sing}}\left(\lambda^{-y_T}(T - T_c), \lambda^{-y_B} B\right). \end{aligned} \quad (10.69)$$

$f_{\text{reg}}(T)$  enthält Anteile, die ein reguläres Verhalten nahe  $T_c$  aufweisen. Der singuläre Anteil hat die Form einer verallgemeinerten homogenen Funktion mit den Exponenten  $d, y_T$  und  $y_B$ .

Aus der freien Energie können wir nun die verschiedenen Größen berechnen, deren kritisches Verhalten interessiert. Beginnen wir mit der kritischen Isotherme. Allgemein gilt für die Magnetisierung pro Spin

$$m(T - T_c, B) = \frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial B} = \lambda^{d-y_B} m\left(\lambda^{-y_T}(T - T_c), \lambda^{-y_B} B\right) \quad (10.70)$$

und speziell für  $T = T_c$

$$m(0, B) = \lambda^{d-y_B} m(0, \lambda^{-y_B} B) = B^{\frac{d-y_B}{y_B}} m(0, 1). \quad (10.71)$$

Dabei wurde  $\lambda = B^{1/y_B}$  gewählt. Die Konstante  $m(0, 1)$  hängt vom jeweiligen System ab. Ein Vergleich mit (10.44) gibt

$$\delta = \frac{y_B}{d - y_B}. \quad (10.72)$$

Die Koexistenzkurve erhält man aus (10.70), indem man  $B = 0$  und  $|T - T_c| = \lambda^{1/y_T}$  in (10.70) wählt

$$m(T - T_c, 0) = (T_c - T)^{\frac{d-y_B}{y_T}} m(-1, 0) \sim (T_c - T)^\beta \quad (10.73)$$

und daraus

$$\beta = \frac{d - y_B}{y_T}. \quad (10.74)$$

Allgemein erhält man für die Zustandsgleichung

$$m(T, B) = |T - T_c|^\beta m\left(\pm 1, |T - T_c|^{-\beta\delta} B\right). \quad (10.75)$$

Das bedeutet aber, daß Magnetisierungskurven, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden (in der Nähe von  $T_c$ ) bei geeigneter Skalung auf zwei universelle Kurven, eine für  $T > T_c$  und eine für  $T < T_c$ , fallen müssen. Dies ist experimentell mit großer Genauigkeit bestätigt.

Auf ähnliche Weise kann man weitere kritische Exponenten durch  $y_T$  und  $y_B$  ausdrücken

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{2y_T - d}{y_T} \\ \gamma &= \frac{2y_B - d}{y_T}.\end{aligned}\tag{10.76}$$

Auch die Korrelationsfunktion muß ein entsprechendes Skalenverhalten zeigen. Dabei ist zu beachten, daß sich die Längenskala nach  $n$  Schritten der Einführung von Blockspins um  $\ell^n$  ändert. Außerdem tritt ein Faktor  $\ell^{-2y_B n}$  auf Grund der Reskalierung der Spins auf. Damit wird

$$g(r, T - T_c, B) = \lambda^{2(y_B - d)} g(\lambda^{-1} r, \lambda^{-y_T} (T - T_c), \lambda^{-y_B} B).\tag{10.77}$$

Für  $T = T_c$  und  $B = 0$  erhält man daraus (10.45)

$$\eta = 2 + d - 2y_B\tag{10.78}$$

und aus  $B = 0$ ,  $T \neq T_c$  mit (10.46)

$$\nu = \frac{1}{y_T}.\tag{10.79}$$

Damit haben wir alle kritischen Exponenten durch  $y_T$ ,  $y_B$  und die Dimension  $d$  ausgedrückt. Entsprechend ergeben sich verschiedene Zusammenhänge zwischen diesen, etwa

$$\beta = \frac{\gamma}{\delta - 1}; \quad \alpha + 2\beta + \gamma = 2; \quad \gamma = (2 - \eta)\nu\tag{10.80}$$

oder auch solche, die die Dimension  $d$  explizit enthalten

$$\alpha = 2 - d\nu; \quad \delta = \frac{d + 2 - \eta}{d - 2 + \eta}.\tag{10.81}$$

Diese Relationen sind für die in der Tabelle angegebenen Werte gut erfüllt, mit Ausnahme der Werte für die Molekular-Feld-Näherung. Hier gelten nur die Relationen (10.80). Für  $d = 4$  würden jedoch auch die Relationen (10.81) zutreffen. Diese Beobachtung hat zu einer systematischen Entwicklung nach  $\epsilon = 4 - d$  geführt. Daraus sind die theoretischen Werte (Renormierungsgruppe) gewonnen.

# IV TRANSPORTTHEORIE

## 11 Lineare Antworttheorie

### 11.1 Response- und Korrelationsfunktionen

Bisher haben wir vorwiegend Eigenschaften des thermodynamischen Gleichgewichts untersucht. Diese stellen aber nur einen beschränkten Ausschnitt der interessierenden Phänomene dar. Zur theoretischen Behandlung von Nichtgleichgewichtszuständen gibt es vielfältige Ansätze, von denen nur zwei andeutungsweise behandelt werden können.

Die lineare Antworttheorie beschränkt sich auf kleine Störungen aus Gleichgewichtszuständen und untersucht die Reaktion des untersuchten Systems auf solche kleine Störungen. Sie stellt andererseits einen recht allgemeinen Rahmen dar, da keine Einschränkungen bezüglich der Natur der Störung oder deren zeitlichem und räumlichem Verhalten gemacht werden müssen, solange diese nur insgesamt klein sind.

Es seien  $\hat{n}_A(r)$  Dichten von Observablen, beispielsweise Teilchendichte, Stromdichte, Energiedichte, Magnetisierung und andere. Dazu gehören konjugierte Felder  $h_A(r, t)$ , beispielsweise Potentiale, Kraftfelder, Temperaturdifferenzen, Magnetfeld und andere. Das betrachtete System sei durch einen, im allgemeinen zeitabhängigen, Hamiltonoperator

$$H = H_0 - \sum_A \int d^3r h_A(r, t) \hat{n}_A(r) \quad (11.1)$$

beschrieben. Dabei sei  $H_0$  der Hamiltonoperator des ungestörten Systems, und die Störungen  $h_A(r, t)$  seien so klein, daß man sich auf Störungsrechnung erster Ordnung beschränken kann.

Wir untersuchen den Erwartungswert einer Dichte  $\hat{n}_A(r)$  zur Zeit  $t$ :  $\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h$ , falls Störungen vorhanden sind. Die Dichten seien so gewählt, daß im Gleichgewicht  $\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_0 = 0$  ist. Falls die Störungen hinreichend klein sind, ist

$$\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \sum_B \int d^3r' \int_{-\infty}^t dt' R_{AB}(r - r', t - t') h_B(r', t'). \quad (11.2)$$

Dabei haben wir Kausalität vorausgesetzt und Homogenität in Raum und Zeit für das ungestörte System. Die Funktionen  $R_{AB}(r - r', t - t')$  nennt man lineare Antwort- oder Responsefunktionen.

Es sei  $\rho_h(t)$  der statistische Operator in Gegenwart der Störungen. Dann ist

$$\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \text{Tr} \hat{n}_A(r) \rho_h(t). \quad (11.3)$$

Die Zeitabhängigkeit von  $\rho_h(t)$  ist durch die von Neumann-Gleichung (3.21)

$$\frac{d}{dt} \rho_h(t) = \frac{-i}{\hbar} [H(t), \rho_h(t)] \quad (11.4)$$

gegeben. Daraus erhält man, unter Verwendung der zyklischen Invarianz der Spur,

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \frac{-i}{\hbar} \text{Tr} [\hat{n}_A(r), H(t)] \rho_h(t) \quad (11.5)$$

wobei für  $H(t)$  (11.1) zu verwenden ist.

Der Satz von Dichten  $\hat{n}_A(r)$  sei vollständig in dem Sinn, daß für jede Dichte

$$\frac{-i}{\hbar} [\hat{n}_A(r), H_0] = \sum_C \int d^3 \bar{r} \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) \hat{n}_C(\bar{r}) \quad (11.6)$$

geschrieben werden kann. Der Satz sei linear unabhängig in dem Sinn, daß die Zerlegung (11.6) eindeutig ist. Damit wird

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h &= \sum_C \int d^3 \bar{r} \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) \langle \hat{n}_C(\bar{r}, t) \rangle_h \\ &+ \frac{i}{\hbar} \sum_C \int d^3 \bar{r} \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_C(r')] \rangle_0 h_C(r', t). \end{aligned} \quad (11.7)$$

Dabei können wir, wenn wir uns auf lineare Terme in  $h$  beschränken, für den Erwartungswert des Kommutators den Gleichgewichtserwartungswert verwenden. Setzen wir darin noch (11.2) ein, erhalten wir als Bewegungsgleichung der Responsefunktionen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} R_{AB}(r - r', t - t') &= \sum_C \int d^3 \bar{r} \mathcal{L}_{AC}(r - \bar{r}) R_{CB}(\bar{r} - r', t - t') \\ &+ \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \rangle_0 \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (11.8)$$

Die Bedingung der Kausalität ist  $R_{AB}(r, t) = 0$  für  $t < 0$ . Speziell für  $t \rightarrow 0^+$  erhält man

$$R_{AB}(r - r', 0^+) = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{n}_A(r), \hat{n}_B(r')] \rangle_0. \quad (11.9)$$

Neben den Responsefunktionen untersuchen wir zeitabhängige Korrelationsfunktionen für das Gleichgewicht. Dazu ist es zweckmäßig, wenigstens vorübergehend zu Heisenbergoperatoren bezüglich  $H_0$  überzugehen (Wechselwirkungsbild). Es sei

$$\hat{n}_A(r, t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \hat{n}_A(r) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}. \quad (11.10)$$

Die zeitabhängige Korrelationsfunktion sei

$$\begin{aligned} C_{AB}(r - r', t - t') &= \langle \hat{n}_A(r, t) \hat{n}_B(r', t') \rangle \\ &= C_{BA}^*(r' - r, t' - t). \end{aligned} \quad (11.11)$$

Diese Funktion ist im allgemeinen komplex. Damit ist nur

$$\Re C_{AB}(r - r', t - t') = \frac{1}{2} \{ C_{AB}(r - r', t - t') + C_{BA}(r' - r, t' - t) \} \quad (11.12)$$

beobachtbar. Der Imaginärteil ist mit der Responsefunktion verknüpft

$$R_{AB}(r - r', t - t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t) \{ C_{AB}(r - r', t - t') - C_{AB}^*(r - r', t - t') \}. \quad (11.13)$$

Dies sieht man daraus, daß diese Relation mit (11.9) für  $t = t'$  erfüllt ist und außerdem mit (11.10, 11.11) und (11.6) die Bewegungsgleichung (11.8) folgt.

Oft ist es zweckmäßig, periodisch veränderliche Felder zu untersuchen. Es sei

$$h_A(r, t) = h_A e^{i(kr - \omega t) + \eta t} + h_A^* e^{-i(kr - \omega t) + \eta t} \quad (11.14)$$

wobei  $\eta$  klein und positiv sei. Wir betrachten also Störungen, die langsam angeschaltet werden. Wir schreiben

$$\langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h = \sum_B \left\{ \chi_{AB}(k, \omega) e^{i(kr - \omega t) + \eta t} h_B + c.c. \right\} \quad (11.15)$$

und finden durch Vergleich mit (11.2)

$$\chi_{AB}(k, \omega) = \int d^3r \int_0^\infty dt e^{-i(kr - \omega t) - \eta t} R_{AB}(r, t) = \chi_{AB}^*(-k, -\omega). \quad (11.16)$$

Damit ist  $\chi_{AB}(k, \omega)$  die Fourier-Transformierte der Responsefunktion. Wir teilen diese Größe in Realteil  $d_{AB}(k, \omega)$  und Imaginärteil  $a_{AB}(k, \omega)$  auf

$$\chi_{AB}(k, \omega) = d_{AB}(k, \omega) + i\pi a_{AB}(k, \omega). \quad (11.17)$$

Dann ist, entsprechend (11.16),  $d_{AB}(k, \omega) = d_{AB}(-k, -\omega)$  und  $a_{AB}(k, \omega) = -a_{AB}(-k, -\omega)$ .

Betrachten wir nun die Energieänderung auf Grund der Störung. Diese ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E(t) &= \left\langle \frac{\partial}{\partial t} H(t) \right\rangle_h = - \sum_A \int d^3r \dot{h}_A(r, t) \langle \hat{n}_A(r, t) \rangle_h \\ &= -i\omega V \sum_{AB} h_A^* \chi_{AB}(k, \omega) h_B + c.c. \\ &= \pi\omega V \sum_{AB} a_{AB}(k, \omega) \{h_A^* h_B + c.c.\}. \end{aligned} \quad (11.18)$$

Dabei haben wir nur langsam veränderliche Beiträge berücksichtigt und solche, die mit Frequenz  $2\omega$  oszillieren, weggelassen. Nehmen wir an, daß das betrachtete System thermisch isoliert ist, dann muß auf Grund des zweiten Hauptsatzes die Entropie zunehmen. Betrachten wir eine Periode, so ist bezüglich der verbleibenden Zustandsvariablen, der Felder, der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt, und damit muß  $\dot{E} = T\dot{S} \geq 0$  gelten. Damit muß aber die Matrix mit Elementen  $\omega a_{AB}(k, \omega)$  positiv semidefinit sein und speziell  $\omega a_{AA}(k, \omega) \geq 0$  sein.

Betrachten wir nun die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion

$$C_{AB}(k, \omega) = \int d^3r \int dt e^{-i(kr - \omega t)} C_{AB}(r, t). \quad (11.19)$$

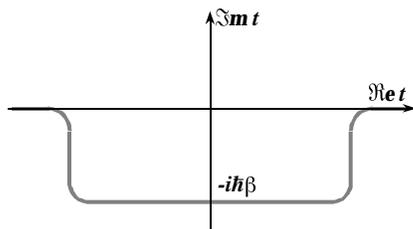
Aus (11.11) folgt dann

$$C_{AB}(k, \omega) = C_{BA}^*(k, \omega). \quad (11.20)$$

Zur Berechnung der Korrelationsfunktionen können wir eine beliebige statistische Gesamtheit wählen, beispielsweise die kanonische. Dann ist mit (11.10, 11.11)

$$C_{AB}(r, t) = Z^{-1} \text{Tr} e^{-(\beta - \frac{i}{\hbar}t)H_0} \hat{n}_A(r) e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} \hat{n}_B(0). \quad (11.21)$$

Betrachten wir komplexe Zeiten, dann ist  $C_{AB}(r, t)$  für  $0 > \Im t > -\beta\hbar$  analytisch und auf Grund der Invarianz der Spur gegenüber zyklischer Vertauschungen



$$\begin{aligned} C_{AB}(r, t - i\hbar\beta) &= C_{BA}(-r, -t) \\ &= C_{AB}^*(r, t). \end{aligned} \quad (11.22)$$

Deformieren wir den Integrationsweg in (11.19) entsprechend der nebenstehenden Figur, erhalten wir als weitere Symmetrierelation mit (11.20)

$$C_{AB}(k, \omega) = e^{\beta\hbar\omega} C_{BA}(-k, -\omega) = e^{\beta\hbar\omega} C_{AB}^*(-k, -\omega). \quad (11.23)$$

Damit ist aber

$$C_{AB}^+(k, \omega) = \frac{1}{2} \{1 + e^{-\beta\hbar\omega}\} C_{AB}(k, \omega) = \left(C_{AB}^+(-k, -\omega)\right)^* \quad (11.24)$$

und die Fourier-Transformierte dieser Größe ist reell. Sie ist gleich dem Realteil der Korrelationsfunktion (11.12).

In Systemen mit Invarianz bezüglich Bewegungsumkehr (Zeitspiegelung) und Raumspiegelung ( $r \rightarrow -r$ ) findet man eine weitere wichtige Symmetrie. In einem solchen System gilt

$$\begin{aligned} \Re C_{AB}(r, t) &= \tau_A \tau_B \Re C_{AB}(-r, -t) \\ &= \tau_A \tau_B \Re C_{BA}(r, t). \end{aligned} \quad (11.25)$$

Dabei ist  $\tau_A = \pm 1$  die Parität der Dichte  $\hat{n}_A$  bezüglich Raum- und Zeitspiegelung. Daraus folgt aber auch mit (11.24, 11.20)

$$C_{AB}(k, \omega) = \tau_A \tau_B C_{AB}^*(k, \omega). \quad (11.26)$$

Setzen wir dies zusammen mit (11.19, 11.13) in (11.16) ein, erhalten wir

$$\chi_{AB}(k, \omega) = -\frac{1}{\hbar} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' + i\eta} - \tau_A \tau_B \frac{1}{\omega + \omega' + i\eta} \right\} C_{AB}(k, \omega') \quad (11.27)$$

und mit (11.20)

$$\chi_{AB}(k, \omega) = \tau_A \tau_B \chi_{BA}(k, \omega) \quad (11.28)$$

und daraus, mit (11.16), erhalten wir die Onsager-Relation

$$R_{AB}(r, t) = \tau_A \tau_B R_{BA}(r, t). \quad (11.29)$$

Ein Beispiel dieser Relation hatten wir bereits kennengelernt, nämlich daß der thermische Ausdehnungskoeffizient einerseits die Volumenänderung bei Änderung der Temperatur angibt (6.62)

$$\alpha T_0 = \frac{T_0}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{pN} = -\frac{\beta_0}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \beta} \right)_{pN} \quad (11.30)$$

andererseits aber auch die Energieänderung bei Druckänderung (6.63)

$$\alpha T_0 = -\frac{T_0}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T_0, N} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial E}{\partial p} \right)_{T_0, N}. \quad (11.31)$$

Dabei sind die jeweiligen Feld-Observable-Paare Druck und Volumen bzw. relative Temperaturänderung und Energie. Ein weiteres Beispiel ist die Übereinstimmung von Thermokraft und Peltier-Koeffizient. Dabei sind Spannung-Strom bzw. wieder Temperatur-Energie die zugehörigen Paare.

Falls in (11.26)  $\tau_A = \tau_B$  ist, ist  $C_{AB}(k, \omega)$  reell, und man kann aus (11.27) Real- und Imaginärteil ablesen. Dazu verwenden wir

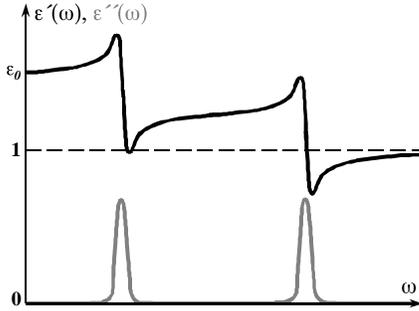
$$\begin{aligned} \Re e \frac{1}{\omega - \omega' + i\eta} &= \frac{\omega - \omega'}{(\omega - \omega')^2 + \eta^2} \xrightarrow{\eta \rightarrow 0} \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega'} \\ \Im m \frac{1}{\omega - \omega' + i\eta} &= \frac{-\eta}{(\omega - \omega')^2 + \eta^2} \xrightarrow{\eta \rightarrow 0} -\pi \delta(\omega - \omega'). \end{aligned} \quad (11.32)$$

Der Grenzwert des Realteils wird üblicherweise als Hauptwert bezeichnet. Mit (11.17, 11.27) findet man

$$\begin{aligned} a_{AB}(k, \omega) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \{C_{AB}(k, \omega) - C_{AB}(k, -\omega)\} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) C_{AB}(k, \omega) \end{aligned} \quad (11.33)$$

und außerdem

$$d_{AB}(k, \omega) = \oint d\omega' \frac{a_{AB}(k, \omega')}{\omega' - \omega}. \quad (11.34)$$



Dieser Zusammenhang zwischen dispersivem und dissipativem Anteil der Responsefunktion ist als Kramers-Kronig- oder Dispersions-Relation bekannt. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Absorptionsvermögens. Beide sind schematisch in nebenstehender Figur gezeigt.

## 11.2 Transportgleichungen

Wir wollen jetzt die Responsefunktionen im makroskopischen Bereich, also für kleine Wellenzahlen  $k$  und Frequenzen  $\omega$ , jeweils verglichen mit atomistischen Größen, untersuchen.

Ausgangspunkt ist die Relation, die man durch Kombination der Bewegungsgleichung (11.8) und der Fourier-Transformation (11.16) erhält

$$-i\omega \chi_{AB}(k, \omega) - \sum_C \mathcal{L}_{AC}(k) \chi_{CB}(k, \omega) = \mathcal{K}_{AB}(k). \quad (11.35)$$

Dabei ist  $\mathcal{K}_{AB}(k)$  die Fourier-Transformierte des Erwartungswertes des Kommutators in (11.8), und

$$\mathcal{L}_{AC}(k) = \int d^3r e^{-ikr} \mathcal{L}_{AC}(r). \quad (11.36)$$

Die ‘‘Reichweite’’ von  $\mathcal{L}_{AC}(r)$  ist von der Größenordnung der Reichweite der Wechselwirkung, also mikroskopisch. Für kleine  $k$  kann man damit  $\mathcal{L}_{AC}(k)$  entwickeln

$$\mathcal{L}_{AC}(k) = L_{AC} - i\vec{k}\vec{L}'_{AC} + \dots \quad (11.37)$$

Den ersten Koeffizienten erhält man aus (11.6)

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar} \left[ \int d^3r \hat{n}_A(r), H_0 \right] &= \sum_C L_{AC} \int d^3r \hat{n}_C(r) \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, H_0]. \end{aligned} \quad (11.38)$$

Ist die Observable  $\hat{A}$ , deren Dichte  $\hat{n}_A$  ist, eine Erhaltungsgröße, verschwindet damit  $L_{AC}$ , und der führende Term in der Entwicklung (11.37) ist der zweite Term, der proportional zu  $k$  ist.

Ein einfaches Beispiel für eine erhaltene Größe ist die Teilchendichte  $\langle \hat{n}(r, t) \rangle$ . Diese genügt der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d}{dt} \langle n(r, t) \rangle = -\nabla \langle \hat{j}(r, t) \rangle \quad (11.39)$$

wobei  $\hat{j}(r)$  die Teilchenstromdichte ist. Damit erhält man

$$\mathcal{L}_{nj}(r - r') = -\nabla \delta(r - r'); \quad \mathcal{L}_{nj}(k) = i\vec{k}. \quad (11.40)$$

Für die weitere Untersuchung verwenden wir eine Matrixschreibweise, in der wir erhaltene und nicht erhaltene Größen besonders kennzeichnen, also etwa für

$$\mathcal{L} = \left( \begin{array}{c|c} \mathcal{L}_e & \mathcal{L}_{en} \\ \hline \mathcal{L}_{ne} & \mathcal{L}_n \end{array} \right) \quad (11.41)$$

und entsprechend für  $\chi$  und  $\mathcal{K}$ . Falls nur eine erhaltene und eine nicht erhaltene Größe existiert, haben wir  $2 \times 2$  Matrizen. Damit wird (11.35)

$$\left( \begin{array}{c|c} \mathcal{L}_e + i\omega & \mathcal{L}_{en} \\ \hline \mathcal{L}_{ne} & \mathcal{L}_n + i\omega \end{array} \right) \left( \begin{array}{c|c} \chi_e & \chi_{en} \\ \hline \chi_{ne} & \chi_n \end{array} \right) = - \left( \begin{array}{c|c} \mathcal{K}_e & \mathcal{K}_{en} \\ \hline \mathcal{K}_{ne} & \mathcal{K}_n \end{array} \right). \quad (11.42)$$

Für kleine Frequenzen  $\omega$  kann man  $\omega$  gegen  $\mathcal{L}_n$  vernachlässigen und erhält für  $\chi_e$

$$\left( \tilde{\mathcal{L}}_e(k) + i\omega \right) \chi_e(k, \omega) = \tilde{\mathcal{K}}_e(k) \quad (11.43)$$

mit

$$\tilde{\mathcal{L}}_e(k) = \mathcal{L}_e(k) - \mathcal{L}_{en}(k) \mathcal{L}_n^{-1}(k) \mathcal{L}_{ne}(k) \quad (11.44)$$

und

$$\tilde{\mathcal{K}}_e(k) = \mathcal{L}_{en}(k) \mathcal{L}_n^{-1}(k) \mathcal{K}_{ne}(k) - \mathcal{K}_e(k). \quad (11.45)$$

Dabei ist  $\mathcal{L}_n^{-1}(k)$  das Inverse von  $\mathcal{L}_n(k)$  im Unterraum der nicht erhaltenen Größen. Die Berechnung von  $\tilde{\mathcal{L}}_e(k)$  und  $\tilde{\mathcal{K}}_e(k)$  ist auch für eine kleine Zahl von erhaltenen Größen, im einfachsten Fall nur einer (Diffusion, Wärmeleitung), schwierig, da die Zahl der nicht erhaltenen Dichten groß ist und damit die exakte Berechnung von  $\mathcal{L}_n^{-1}(k)$  nicht möglich ist. Man kann jedoch versuchen,  $\tilde{\mathcal{L}}_e(k)$  und  $\tilde{\mathcal{K}}_e(k)$  mit Größen der Statik in Verbindung zu bringen. Aus (11.27) folgt mit (11.23) für  $\hbar\omega \ll \beta$

$$\chi_{AB}(k, \omega) = \beta \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\omega'}{\omega' - \omega - i\eta} C_{AB}(k, \omega') \quad (11.46)$$

und speziell für  $\omega = 0$

$$\chi_{AB}(k, 0) = \beta \int \frac{d\omega'}{2\pi} C_{AB}(k, \omega) = \beta C_{AB}(k, t = 0) \quad (11.47)$$

und falls auch  $k = 0$  ist

$$\begin{aligned} \chi_{AB}(0, 0) &= \beta \int d^3r C_{AB}(r, 0) = \frac{\beta}{V} \{ \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \} \\ &= \frac{\beta}{V} \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial h_B}. \end{aligned} \quad (11.48)$$

Damit ist diese Größe auf Fluktuationen im Gleichgewicht oder auf Materialkonstanten im Sinne von Abschnitt 6.4 zurückgeführt.

Für große  $\omega$  erhält man

$$\begin{aligned} \chi_{AD}(k, \omega) &\longrightarrow - \frac{\beta}{\omega} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \omega' C_{AB}(k, \omega') \\ &= \frac{\beta}{i\omega} C_{\dot{A}B}(k, t = 0) = \frac{\beta}{i\omega} \int_0^\infty dt C_{\dot{A}B}(k, t). \end{aligned} \quad (11.49)$$

Dabei ist

$$\hat{n}_{\dot{A}}(r, t) = \frac{d}{dt} \hat{n}_A(r, t) = \frac{i}{\hbar} [H_0, \hat{n}_A(r, t)]. \quad (11.50)$$

Falls  $A$  und  $B$  erhaltene Größen sind, gilt eine Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d}{dt} \hat{n}_A(r, t) = - \sum_\alpha \nabla_\alpha \hat{j}_{A\alpha}(r, t) \quad (11.51)$$

und (11.49) wird für kleine  $k$

$$\chi_{AB}(k, \omega) \longrightarrow \frac{\beta}{i\omega} \sum_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \int_0^\infty dt \int d^3r \langle \hat{j}_{A\alpha}(r, t) \hat{j}_{B\beta}(0, 0) \rangle. \quad (11.52)$$

Setzt man dies in (11.43) ein, erhält man für kleine  $k$

$$\tilde{\mathcal{K}}_{AB}(k) = \beta \sum_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \int_0^\infty dt \int d^3r \langle \hat{j}_{A\alpha}(r, t) \hat{j}_{B\beta}(0, 0) \rangle. \quad (11.53)$$

Damit hat man  $\tilde{\mathcal{K}}_{AB}(k)$  durch Strom-Strom-Korrelationen ausgedrückt. Diese sind zwar keine Materialkonstanten im früher gebrauchten Sinn (Abschnitt 6.4), aber man kann sie oft durch mittlere freie Weglängen oder ähnliche Größen ausdrücken.

Betrachtet man (11.43) für  $\omega = 0$ , erhält man

$$\sum_C \tilde{\mathcal{L}}_{AC}(k) \chi_{CB}(k, 0) = \tilde{\mathcal{K}}_{AB}(k) \quad (11.54)$$

und kann daraus mit (11.47)  $\tilde{\mathcal{L}}_{AC}(k)$  für kleine  $k$  bestimmen.

Wir wollen dies zunächst am Beispiel der Diffusion tun. In diesem Fall ist die Dichte die einzige erhaltene Größe. Aus (6.78) und (11.48) findet man mit  $n_0 = N/V$

$$\chi(0, 0) = n_0^2 \kappa_T \quad (11.55)$$

und mit (11.53) und (11.54)

$$\mathcal{L}(k) = k^2 D \quad (11.56)$$

mit

$$D = \frac{1}{3n_0 k_B T \kappa_T} \int dt \int d^3r \langle \hat{j}(r, t) \hat{j}(0, 0) \rangle \quad (11.57)$$

wobei Isotropie vorausgesetzt wurde.

Nimmt man an, daß die diffundierenden Teilchen mit einer mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$  fliegen und im Mittel nach einer Zeit  $\tau$  stoßen und damit ihre Richtung ändern, erhält man

$$D \simeq \frac{\bar{v}^2 \tau}{3n_0 k_B T \kappa_T} \approx \frac{1}{3} \bar{v}^2 \tau \quad (11.58)$$

wobei im zweiten Ausdruck die Kompressibilität eines idealen klassischen Gases eingesetzt wurde.

Für die Responsefunktion erhält man schließlich für den betrachteten Fall der Diffusion

$$\chi(k, \omega) = \frac{n_0^2 \kappa_T D k^2}{D k^2 + i\omega} \quad (11.59)$$

oder

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} - D \Delta \right\} R(r, t) = -n_0^2 \kappa_T D \Delta \delta(r) \delta(t). \quad (11.60)$$

Hat man eine inhomogene Dichteverteilung, so entwickelt sich diese ohne Einfluß eines äußeren Feldes entsprechend der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(r, t) \rangle = D \Delta \langle \hat{n}(r, t) \rangle. \quad (11.61)$$

Ein weiterer wichtiger Spezialfall ergibt sich für einen stationären Strom, den man durch eine konstante Kraft  $f$  erhält. Dann ist  $h(r) = -f \cdot r$ , und aus der Kontinuitätsgleichung und (11.60) erhält man

$$\langle \hat{j} \rangle = n_0^2 \kappa_T D f = \sigma f. \quad (11.62)$$

Denkt man an geladene Teilchen und Kräfte auf Grund elektrischer Felder, dann ist  $\sigma$  die Leitfähigkeit.

Ganz entsprechend kann Schallausbreitung und Dämpfung behandelt werden. Dazu betrachten wir Teilchendichte und Teilchenstrom als erhaltene Größen. Dann ist (11.55)

$$\chi_{NN}(0, 0) = n_0^2 \kappa_T \quad (11.63)$$

und (11.49, 11.43)

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{K}}_{NJ}(k) &= \tilde{\mathcal{K}}_{JN}(k) = \beta C_{\dot{N}J}(k, t=0) = -i\beta k C_{JJ}(k, t=0) \\ &= -ik \frac{n_0}{m}.\end{aligned}\quad (11.64)$$

Dabei wurden der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Impulsdichte  $\hat{j}(r) = \frac{1}{m}\hat{n}_p$  und der Gleichverteilungssatz  $\langle p_\alpha^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$  benutzt. Außerdem ist

$$\tilde{\mathcal{K}}_{NN}(k) = \beta C_{\dot{N}N}(k, t=0) = 0 \quad (11.65)$$

und (11.40)

$$\mathcal{L}_{NJ}(k) = ik. \quad (11.66)$$

Entsprechend der vorherigen Rechnung kann man eine Diffusionskonstante für den Teilchenstrom (erhalten) definieren, und dann ist (11.56)

$$\mathcal{L}_{JJ}(k) = k^2 D_J. \quad (11.67)$$

Aus (11.54) erhält man

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{L}}_{JN}(k) \chi_{NN}(0,0) &= \tilde{\mathcal{K}}_{JN} \\ \tilde{\mathcal{L}}_{JN}(k) &= -\frac{ik}{m n_0 \kappa_T} = -i k c^2\end{aligned}\quad (11.68)$$

wobei  $c$  die Schallgeschwindigkeit ist.

Setzt man diese so gewonnenen Größen in (11.43) ein, erhält man

$$\begin{aligned}ik \chi_{JN}(k, \omega) + i\omega \chi_{NN}(k, \omega) &= 0 \\ -ik c^2 \chi_{NN}(k, \omega) + (k^2 D_J + i\omega) \chi_{JN}(k, \omega) &= -ik \frac{n_0}{m}\end{aligned}\quad (11.69)$$

und damit beispielsweise

$$\{k^2 c^2 + i\omega k D_J - \omega^2\} \chi_{NN}(k, \omega) = k^2 \frac{n_0}{m}. \quad (11.70)$$

Entsprechend (11.61) kann man diese Gleichung wieder in eine partielle Differentialgleichung für die Dichte umschreiben. Betrachten wir speziell eine Anfangsverteilung der Dichte

$$\langle \hat{n}(r, t=0) \rangle = \delta \hat{n} e^{ikr} \quad (11.71)$$

dann erhält man für  $t > 0$

$$\langle \hat{n}(r, t) \rangle = e^{ickt - \frac{1}{2} D_J k^2 t} \langle \hat{n}(r, t=0) \rangle \quad (11.72)$$

also eine Welle, die sich mit der Schallgeschwindigkeit  $c$  ausbreitet und gedämpft ist, mit einer Dämpfungskonstante  $\frac{1}{2} D_J k^2$ .

### 11.3 Inelastische Streuung

Eine wichtige experimentelle Methode zur Bestimmung von Elementaranregungen und ganz allgemein zur Bestimmung der Dynamik von kondensierter Materie im mikroskopischen Bereich ist die inelastische Streuung von Neutronen, Licht,  $\gamma$ -Quanten oder Elektronen an Materie. Dabei werden Teilchen mit einem Wellenvektor  $k_i$  auf eine Probe geschossen, und es wird die Wahrscheinlichkeit gemessen, daß sie mit einem Wellenvektor  $k_f$  die Probe verlassen. Dabei übertragen sie einen Impuls

$$\hbar\kappa = \hbar(k_i - k_f) \quad (11.73)$$

und eine Energie

$$\hbar\omega = \epsilon(k_i) - \epsilon(k_f). \quad (11.74)$$

Die Wechselwirkung zwischen gestreuten Teilchen und Materie sei schwach, so daß man sie in erster Bornscher Näherung behandeln kann. Die Streuwahrscheinlichkeit ist dann

$$W(k_f, k_i) = \sum_{f,i} P_i |\langle \psi_f k_f | V | \psi_i k_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (11.75)$$

Dabei sind  $\psi_i$  und  $\psi_f$  Eigenzustände der Probe zur Energie  $E_i$ , bzw.  $E_f$  und  $P_i$  sind die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Zustandes  $\psi_i$  im Gleichgewicht.  $V$  ist die Wechselwirkung.

Die Übergangsamplituden sind für eine lokale Wechselwirkung  $V = b\hat{n}(r)$  zwischen gestreutem Teilchen und Teilchen der Probe (Neutronenstreuung)

$$\langle \psi_f k_f | V | \psi_i k_i \rangle = b \int d^3r e^{-i(k_i - k_f)r} \langle \psi_f | \hat{n}(r) | \psi_i \rangle. \quad (11.76)$$

Die  $\delta$ -Funktion schreiben wir in ihrer Fourier-Darstellung

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) = \frac{1}{\hbar} \int dt e^{i\omega t} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t}. \quad (11.77)$$

Damit erhält man

$$W(k_f, k_i) = \sum_{f,i} P_i \frac{b^2}{\hbar} \int d^3r d^3r' e^{-i\kappa(r-r')} \int dt e^{i\omega t} \langle \psi_i | e^{\frac{i}{\hbar}E_i t} \hat{n}(r) e^{-\frac{i}{\hbar}E_f t} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \hat{n}(r') | \psi_i \rangle \quad (11.78)$$

wobei  $b$  die Streuamplitude für ein Teilchen ist. Nun kann man  $E_i$  und  $E_f$  im ersten Matrixelement durch  $H_0$  ersetzen und erhält mit (11.10) den Heisenbergoperator  $\hat{n}(r, t)$ . Die Summe über  $f$  geht über ein vollständiges System, und die Summe über  $i$  mit den Wahrscheinlichkeiten  $P_i$  liefert den Gleichgewichtserwartungswert. Dies ergibt aber gerade die zeitabhängige Korrelationsfunktion, und mit (11.19) erhält man

$$W(k_f, k_i) = \frac{b^2}{\hbar} V C(\kappa, \omega) \quad (11.79)$$

Damit hat man aber eine Methode, die zeitabhängige Dichtekorrelationsfunktion oder deren Fourier-Transformierte direkt zu messen.

## 12 Kinetische Gleichungen

### 12.1 Stöße in der kinetischen Beschreibung

Ein anderer Zugang zu Transportvorgängen ergibt sich für verdünnte, schwach wechselwirkende Gase. Dabei sei der Begriff des Gases so verstanden, wie dies in Abschnitt 8 geschehen ist, es seien also etwa auch Elektronen in Metallen und Halbleitern oder Phononen in Kristallen betrachtet.

Das betrachtete System sei in führender Ordnung durch freie Teilchen beschrieben, die Wechselwirkung der Teilchen untereinander sei als klein angesehen

$$H = H_0 + W. \quad (12.1)$$

Für die Eigenzustände zu  $H_0$  benutzen wir die Besetzungszahldarstellung (Abschnitt 8.1)

$$H_0|\{n\}\rangle = E_{\{n\}}|\{n\}\rangle. \quad (12.2)$$

Zur Berechnung der Zeitabhängigkeit des statistischen Operators benutzen wir die Master-Gleichung (5.36)

$$\frac{d}{dt}\dot{\rho}_{\{n\}}(t) = \sum_{\{m\}} w_{\{n\}\{m\}} \left( \dot{\rho}_{\{m\}}(t) - \dot{\rho}_{\{n\}}(t) \right) \quad (12.3)$$

mit

$$w_{\{n\}\{m\}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle\{m\}|W|\{n\}\rangle|^2 \delta(E_{\{n\}} - E_{\{m\}}). \quad (12.4)$$

Es seien  $\epsilon_\nu$  und  $|\nu\rangle$  die Einteilchenenergie bzw. -zustände.  $W$  sei eine Zweiteilchenwechselwirkung. Betrachten wir einen Beitrag zu (12.4), bei dem ein Teilchen aus einem Zustand  $\kappa$  in einen Zustand  $\mu$  und ein Teilchen aus  $\lambda$  nach  $\nu$  gestreut wird. Dann gilt

$$\begin{aligned} & \langle \cdots n_\nu + 1 \cdots n_\mu + 1 \cdots n_\kappa - 1 \cdots n_\lambda - 1 \cdots |W| \cdots n_\nu \cdots n_\mu \cdots n_\kappa \cdots n_\lambda \cdots \rangle \\ & = W_{\nu\mu\kappa\lambda} \sqrt{(1 \pm n_\nu)(1 \pm n_\mu)n_\kappa n_\lambda} \end{aligned} \quad (12.5)$$

mit

$$W_{\nu\mu\kappa\lambda} = \langle \nu\mu | W | \kappa\lambda \rangle. \quad (12.6)$$

Das Auftreten der Wurzeln aus Besetzungszahlen in (12.5) kann man dadurch erklären, daß der Absolutbetrag von (12.5) die Wahrscheinlichkeit des oben diskutierten Streuvorgangs darstellt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen aus einem Zustand  $\kappa$  gestreut wird, sollte proportional zur Zahl der Teilchen in diesem Zustand sein, also proportional zu  $n_\kappa$ . Dies ist durch das Auftreten von  $\sqrt{n_\kappa}$  und entsprechend von  $\sqrt{n_\lambda}$  in (12.6) gewährleistet. Die Faktoren  $\sqrt{(1 \pm n_\nu)(1 \pm n_\mu)}$  ergeben sich für Bosonen (+ Zeichen) aus der Forderung, daß  $W$  hermetisch ist. Für Fermionen (- Zeichen) sind sie Ausdruck des Pauli-Prinzips.

Es sei

$$f_\nu(t) = \text{Tr } \hat{n}_\nu \dot{\rho}(t) \quad (12.7)$$

die mittlere Besetzungszahl im Zustand  $\nu$  zur Zeit  $t$ . Im Gleichgewicht gilt (8.34)

$$f_\nu^{\text{eq}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)} \mp 1} \quad (12.8)$$

und

$$\langle \hat{n}_\nu \hat{n}_\mu \cdots \rangle_{\text{eq}} = f_\nu^{\text{eq}} f_\mu^{\text{eq}} \cdots \quad (12.9)$$

Wir wollen nun annehmen, daß wir auch im Nichtgleichgewicht

$$\text{Tr } \hat{n}_\nu \hat{n}_\mu \cdots \hat{\rho}(t) = f_\nu(t) f_\mu(t) \cdots \quad (12.10)$$

wenigstens näherungsweise erhalten. Dies ist eine zusätzliche Annahme zur Gültigkeit der Master-Gleichung, und dies ist die grundlegende Näherung der kinetischen Beschreibung. Sie läßt sich in der Nähe des Gleichgewichts und für schwache Wechselwirkung rechtfertigen. Unter dieser Annahme können wir (12.3) in eine Bewegungsgleichung für die mittleren Besetzungszahlen umschreiben

$$\frac{d}{dt} f_\nu(t) = I_\nu(t) \quad (12.11)$$

mit

$$\begin{aligned} I_\nu(t) = \sum_{\mu\kappa\lambda} w_{\nu\mu\kappa\lambda} \left\{ (1 \pm f_\nu(t)) (1 \pm f_\mu(t)) f_\kappa(t) f_\lambda(t) \right. \\ \left. - f_\nu(t) f_\mu(t) (1 \pm f_\kappa(t)) (1 \pm f_\lambda(t)) \right\} \end{aligned} \quad (12.12)$$

und

$$w_{\nu\mu\kappa\lambda} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{\nu\mu\kappa\lambda}|^2 \delta(\epsilon_\nu + \epsilon_\mu - \epsilon_\kappa - \epsilon_\lambda). \quad (12.13)$$

Entsprechend kann auch ein schwaches äußere Potential  $V(r)$  behandelt werden. Hierfür erhält man ein "Stoßintegral"

$$I_\nu(t) = \sum_{\mu} v_{\nu\mu} \left\{ (1 \pm f_\nu(t)) f_\mu(t) - f_\nu(t) (1 \pm f_\mu(t)) \right\} \quad (12.14)$$

mit

$$v_{\nu\mu} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{\nu\mu}|^2 \delta(\epsilon_\nu - \epsilon_\mu). \quad (12.15)$$

Wegen der Energieerhaltung in (12.13) und (12.15) ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des Gleichgewichts (12.8) eine stationäre Lösung von (12.11), wie man leicht verifiziert. Falls Impulserhaltung gilt, ist

$$w_{\nu\mu\kappa\lambda} \sim \delta(p_\nu + p_\mu - p_\kappa - p_\lambda) \quad (12.16)$$

und

$$f_\nu^{\text{eq}}(\beta, \mu, v) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu - vp_\nu)} \mp 1} \quad (12.17)$$

ist auch eine stationäre Lösung mit einer mittleren Driftgeschwindigkeit  $v$ .  $p_\nu$  ist der Impuls eines Teilchens im Zustand  $\nu$ . Falls weitere Erhaltungssätze gelten, hat man entsprechend allgemeinere stationäre Lösungen. Es läßt sich zeigen, daß dies die einzigen stationären Lösungen sind.

Auf Grund der Erhaltungssätze in den Übergangswahrscheinlichkeiten erhält man Relationen für bestimmte Integrale (Summen) des Stoßintegrals:

$$\sum_{\nu} I_{\nu}(t) = 0 \quad (12.18)$$

$$\sum_{\nu} \epsilon_{\nu} I_{\nu}(t) = 0 \quad (12.19)$$

$$\sum_{\nu} p_{\nu} I_{\nu}(t) = 0 \quad (12.20)$$

wobei die letzte Relation nur gilt, falls (12.16) erfüllt ist. Obige Größen nennt man Stoßinvarianten.

Für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht oder einer stationären Lösung entsprechend (12.17)

$$f_{\nu}(t) = f_{\nu}^{\text{eq}}(\dots) + g_{\nu}(t) \quad (12.21)$$

kann man (12.11) linearisieren und erhält

$$\frac{d}{dt} g_{\nu}(t) = \sum_{\mu} \left\{ \bar{w}_{\nu\mu} g_{\mu}(t) - \bar{w}_{\mu\nu} g_{\nu}(t) \right\} \quad (12.22)$$

wobei  $\bar{w}_{\mu\nu}$  aus (12.11) zu berechnen ist. Man sieht sofort, daß  $\sum_{\nu} g_{\nu}(t) = 0$  sein muß.

Eine weitere Vereinfachung erhält man unter der Annahme, daß die  $\bar{w}_{\mu\nu}$  für alle  $\mu\nu$  gleich sind, dann ist nämlich

$$\frac{d}{dt} g_{\nu}(t) = -\frac{1}{\tau} g_{\nu}(t) \quad (12.23)$$

und  $\tau$  ist eine mittlere Zeit zwischen Stößen. Diese Näherung ist als Stoßzahlansatz bekannt.

## 12.2 Boltzmann-Gleichung

Die Überlegungen des vorangehenden Abschnitts kann man auf räumlich langsam veränderliche Situationen verallgemeinern. Dazu bildet man aus den Einteilchenzuständen Wellenpakete mit einem mittleren Impuls  $p$ , lokalisiert am Ort  $r$ . Etwas einfacher sind die Überlegungen im klassischen Grenzfall, wo von vorneherein Ort  $r$  und Impuls  $p$  eines Teilchens angegeben werden können. Man benutzt also die in (8.12) eingeführte Dichte im  $\mu$ -Raum

$$f(p, r, t) = \int d^{3N} p d^{3N} q \sum_i \delta(r - q_i) \delta(p - p_i) \mathcal{P}_{\Gamma}(q, p, t). \quad (12.24)$$

Die Hamiltonfunktion  $H_0$  sei

$$H_0 = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V(q_i) \right\} \quad (12.25)$$

und  $V(r)$  sei langsam veränderlich. Dann erhält man, zunächst unter Vernachlässigung der Wechselwirkung  $W$  und möglicher schnell veränderlicher Anteile

von  $V(r)$ , aus der Liouville-Gleichung (3.10)  $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = -\sum \left\{ \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial p} \right\}$  mit (12.25) und (12.24)

$$\frac{\partial}{\partial t} f(p, r, t) = \left\{ -\frac{1}{m} p \cdot \nabla_r + \nabla V(r) \cdot \nabla_p \right\} f(p, r, t). \quad (12.26)$$

Dieses Resultat erhält man aber auch im quantenmechanischen Fall, falls  $V(r)$  und  $f(p, r, t)$  als Funktionen von  $r$  hinreichend langsam veränderlich sind.

Die Behandlung der Wechselwirkung kann man direkt vom vorhergehenden Abschnitt übernehmen. Die Übergangswahrscheinlichkeit (12.16) wird im klassischen Grenzfall

$$w(p_1, r_1; p_2, r_2; p_3, r_3; p_4, r_4) = w(p_1 - p_2) 2m \delta(p_1^2 + p_2^2 - p_3^2 - p_4^2) \times \\ \times \delta(p_1 + p_2 - p_3 - p_4) \delta(r_1 - r_2) \delta(r_1 - r_3) \delta(r_1 - r_4) \quad (12.27)$$

wobei Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung und Impuls- und Energie-Erhaltung vorausgesetzt wurden.

Addiert man nun die Stoßprozesse zu (12.26), erhält man die Boltzmann-Gleichung

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m} p \cdot \nabla_r - \nabla V(r) \cdot \nabla_p \right\} f(p, r, t) = I(p, r, t) \quad (12.28)$$

mit

$$I(p, r, t) = \int d^3 p' v(p - p') 2m \delta(p^2 - p'^2) \\ \left\{ (1 \pm f(p, r, t)) f(p', r, t) - f(p, r, t) (1 \pm f(p', r, t)) \right\} \\ + \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 w(p - p_1) \delta(p + p_1 - p_2 - p_3) \\ 2m \delta(p^2 + p_1^2 - p_2^2 - p_3^2) \\ \left\{ (1 \pm f(p, r, t)) (1 \pm f(p_1, r, t)) f(p_2, r, t) f(p_3, r, t) \right. \\ \left. - f(p, r, t) f(p_1, r, t) (1 \pm f(p_2, r, t)) (1 \pm f(p_3, r, t)) \right\} \quad (12.29)$$

wobei im klassischen Grenzfall  $f(p, r, t) \ll 1$  ist. Obige Gleichung gilt aber auch im quantenmechanischen Fall, solange die Ortsabhängigkeiten hinreichend langsam sind.

Das Stoßintegral  $I(p, r, t)$  ist lokal in  $r$ . Dies bedeutet aber, daß es für eine lokale Gleichgewichtsverteilung

$$f_{\text{eq}}(p; \beta(r, t), \mu(r, t)) = \frac{1}{e^{\beta(r, t) \left( \frac{p^2}{2m} + V(r) - \mu(r, t) \right)} \mp 1} \quad (12.30)$$

oder, für Impulserhaltung

$$f_{\text{eq}}(p; \beta(r, t), \mu(r, t), v(r, t)) = \frac{1}{e^{\beta(r, t) \left( \frac{p^2}{2m} + V(r) - \mu(r, t) - v(r, t)p \right)} \mp 1}, \quad (12.31)$$

verschwindet. Man erwartet also, daß ein beliebiger Anfangszustand  $f(p, r, t=0)$  rasch, in einer Zeit der Größenordnung der mittleren Stoßzeit  $\tau$ , gegen eine

Verteilung relaxiert, die nur noch wenig von einem lokalen Gleichgewicht abweicht. Bezüglich dieser Abweichung kann man, wie gehabt, linearisieren und erhält letztlich ein gekoppeltes Gleichungssystem für die lokale Temperatur  $\beta(r, t)$ , das chemische Potential  $\mu(r, t)$  und die Geschwindigkeit  $v(r, t)$ . Diese Gleichungen sind vom Typ der Transportgleichungen, aber man ist nicht auf kleine Abweichungen vom Gleichgewicht beschränkt, lediglich die Gradienten der Abweichungen müssen klein sein. Die in diesen Gleichungen enthaltenen Materialkonstanten stimmen mit denen des Gleichgewichts überein, die Transportkoeffizienten, etwa Wärmeleitfähigkeit oder Viskosität, können beispielsweise mit Hilfe des Stoßzahlansatzes berechnet werden. Das erwartete Streben in ein Gleichgewicht ist ein irreversibler Vorgang, der mit einer Zunahme der Entropie verknüpft sein sollte. Wir können eine Entropiedichte

$$s(r, t) = -k_B \int d^3p f(p, r, t) \ln f(p, r, t) \quad (12.32)$$

definieren. Mit (12.28) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} s(r, t) &= -k_B \int d^3p \left( \ln f(p, r, t) + 1 \right) \frac{\partial}{\partial t} f(p, r, t) \\ &= -k_B \int d^3p \left( \ln f(p, r, t) + 1 \right) \\ &\quad \left\{ \left( -\nabla_r \cdot \frac{p}{m} + \nabla V(r) \cdot \nabla_p \right) f(p, r, t) + I(p, r, t) \right\} \\ &= -\nabla \cdot j_s(r, t) + \left( \frac{\partial}{\partial t} s(r, t) \right)_{\text{diss}} \end{aligned} \quad (12.33)$$

mit einem Entropiestrom

$$j_s(r, t) = -k_B \int d^3p \frac{p}{m} f(p, r, t) \ln f(p, r, t) \quad (12.34)$$

und

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} s(r, t) \right)_{\text{diss}} = -k_B \int d^3p \left( \ln f(p, r, t) + 1 \right) I(p, r, t). \quad (12.35)$$

Dabei wurde

$$\int d^3p \left( \ln f(p, r, t) + 1 \right) \nabla_p f(p, r, t) = \int d^3p \nabla_p \left( f(p, r, t) \ln f(p, r, t) \right) = 0 \quad (12.36)$$

benutzt. Integriert man (12.33) über das gesamte Volumen, erhält man die zeitliche Änderung der gesamten Entropie. Dabei verschwindet das Integral über  $\nabla j_s(r, t)$ , und es bleibt nur der Beitrag des dissipativen Anteils übrig, der durch das Stoßintegral gegeben ist. Eine Rechnung entsprechend (5.36) zeigt, daß dieser Beitrag  $\geq 0$  ist.

### 12.3 Kontinuitätsgleichung, Diffusion, hydrodynamische Gleichungen

Als Beispiel für die Herleitung von Transportgleichungen betrachten wir zunächst Diffusion in Gegenwart von Streuzentren, also eine Situation, in der nur Teilchenzahl und Energie erhalten sind. Damit gilt nur (12.18) und (12.19). Der langsam veränderliche Teil des Potential in (12.28) sei  $V(r) = 0$ .

Die Dichte ist

$$n(r, t) = \int d^3p f(p, r, t). \quad (12.37)$$

Mit (12.28) erhält man die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) + \nabla \cdot j(r, t) = 0, \quad (12.38)$$

wobei der Beitrag des Stoßintegrals, (12.18), verschwindet. Die Stromdichte ist dabei

$$j(r, t) = \int d^3p \frac{p}{m} f(p, r, t). \quad (12.39)$$

Für den Strom erhält man mit (12.28)

$$\frac{\partial}{\partial t} j_\alpha(r, t) + \frac{1}{m} \sum_\beta \nabla_\beta Q_{\alpha\beta}(r, t) + \frac{2}{3m} \nabla_\alpha n_E(r, t) = \int d^3p p_\alpha I(p, r, t). \quad (12.40)$$

Dabei ist die Dichte der kinetischen Energie

$$n_E(r, t) = \int d^3p \frac{p^2}{2m} f(p, r, t) \quad (12.41)$$

und die Impulstromdichte

$$Q_{\alpha\beta}(r, t) = \int d^3p \frac{p_\alpha p_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} p^2}{m} f(p, r, t). \quad (12.42)$$

Für eine Gleichgewichtsverteilung der Form (12.30) ist  $j_{\text{eq}} = 0$ . Mit einer Aufteilung  $f(p, r, t) = f_{\text{eq}}(p; \beta, \mu) + g(p, r, t)$ , entsprechend (12.21), kann man in (12.39) die Verteilung  $f(p, r, t)$  durch  $g(p, r, t)$  ersetzen. Benutzt man noch den Stoßzahlansatz (12.23), erhält man für die rechte Seite von (12.40)

$$\int d^3p p_\alpha I(p, r, t) = -\frac{1}{\tau} j_\alpha(r, t). \quad (12.43)$$

Wir sind an langsamen Veränderungen auf einer Zeitskala  $\gg \tau$  interessiert und können damit  $\partial j(r, t)/\partial t$  gegenüber  $j(r, t)/\tau$  vernachlässigen. Vernachlässigen wir auch noch  $Q_{\alpha\beta}(r, t)$ , erhalten wir aus (12.40)

$$j(r, t) = -\frac{2\tau}{3m} \nabla n_E(r, t). \quad (12.44)$$

Für  $Q_{\alpha\beta}(r, t)$  kann man eine entsprechende Rechnung durchführen. Im Gleichgewicht verschwindet  $Q_{\alpha\beta}^{\text{eq}} = 0$  und der, (12.44) entsprechende, Ausdruck enthält zwei Ortsableitungen. Damit ist  $Q_{\alpha\beta}(r, t)$ , für die uns hier interessierenden räumlich langsamen Variationen, vernachlässigbar.

Im klassischen Grenzfall und für konstante Temperatur kann man die Energiedichte durch

$$n_E(r, t) \approx \frac{3}{2} k_B T n(r, t) \quad (12.45)$$

ersetzen. Damit wird

$$j(r, t) = -D \nabla n(r, t) \quad (12.46)$$

wobei die Diffusionskonstante durch

$$D = \frac{\tau k_B T}{m} \quad (12.47)$$

gegeben ist. Setzt man dies schließlich in (12.38) ein, erhält man die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r, t) - D \Delta n(r, t) = 0. \quad (12.48)$$

Eine entsprechende Rechnungen für die Energiedichte liefern die Wärmeleitungsgleichung.

Falls auch der Impuls erhalten ist, also für Gase oder Flüssigkeiten, verschwindet das Stoßintegral in (12.40)

$$\int d^3 p p_\alpha I(p, r, t) = 0 \quad (12.49)$$

und die lokale Gleichgewichtsverteilung (12.31) enthält eine lokale Geschwindigkeit  $v(r, t)$ , von der wir annehmen wollen, daß sie klein ist gegenüber der mittleren Teilchengeschwindigkeit. Wir führen  $\tilde{p} = p - mv(r, t)$  als neue Variable ein und erhalten als lokale Gleichgewichtsverteilung

$$f_{\text{eq}}(p, \beta(r, t), \mu(r, t), v(r, t)) \approx \frac{1}{e^{\beta(r, t) \left( \frac{\tilde{p}^2}{2m} - \mu(r, t) \right)} \mp 1} = f_{\text{eq}}(\tilde{p}, \beta(r, t), \mu(r, t)). \quad (12.50)$$

Mit

$$\tilde{g}(\tilde{p}, r, t) = f_{\text{eq}}(\tilde{p}, r, t) - f(mv(r, t) + \tilde{p}, r, t) \quad (12.51)$$

ist

$$j_\alpha(r, t) = v_\alpha(r, t) n(r, t) + \int d^3 \tilde{p} \tilde{p}_\alpha \tilde{g}(\tilde{p}, r, t), \quad (12.52)$$

wobei der zweite Term vernachlässigt werden kann. Entsprechend ist

$$Q_{\alpha\beta}(r, t) = m v_\alpha(r, t) v_\beta(r, t) n(r, t) + \tilde{Q}_{\alpha\beta}(r, t) \quad (12.53)$$

mit

$$\tilde{Q}_{\alpha\beta}(r, t) = \int d^3 \tilde{p} \frac{\tilde{p}_\alpha \tilde{p}_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \tilde{p}^2}{m} f(p, r, t). \quad (12.54)$$

Mit der Boltzmann-Gleichung erhält man dafür

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{Q}_{\alpha\beta}(r, t) + \int d^3 \tilde{p} \frac{\tilde{p}_\alpha \tilde{p}_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \tilde{p}^2}{m^2} \sum_\gamma p_\gamma \nabla_\gamma f(p, r, t) \\ = \int d^3 \tilde{p} \frac{\tilde{p}_\alpha \tilde{p}_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \tilde{p}^2}{m} \tilde{I}(\tilde{p}, r, t) = -\frac{1}{\tau} \tilde{Q}_{\alpha\beta}(r, t), \end{aligned} \quad (12.55)$$

wobei der Stoßzahlansatz verwendet wurde. Für langsame Vorgänge kann man die Zeitableitung gegenüber der rechten Seite vernachlässigen. Außerdem kann man nun  $f(p, r, t)$  durch das lokale Gleichgewicht (12.50) ersetzen, und erhält

$$\tilde{Q}_{\alpha\beta}(r, t) = - \sum_{\gamma\delta} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \nabla_\gamma v_\delta(r, t) \quad (12.56)$$

mit den Viskositäten

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \tau\beta \int d^3\tilde{p} \frac{\tilde{p}_\alpha\tilde{p}_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\tilde{p}^2}{m^3} \tilde{p}_\gamma\tilde{p}_\delta f_{\text{eq}}(\tilde{p}) (1 \pm f_{\text{eq}}(\tilde{p})), \quad (12.57)$$

wobei aufgrund der Isotropie einige Komponenten verschwinden.

Bevor wir dies in (12.40) einsetzen, können wir die Energiedichte durch den Druck ersetzen  $n_E(r, t) = \frac{3}{2}P(r, t)$  und die Kontinuitätsgleichung (12.38) benutzen. Damit erhalten wir schließlich aus (12.40) die Navier-Stokes-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}(r, t) + (\mathbf{v}(r, t) \cdot \mathbf{grad}) \mathbf{v}(r, t) - \mu \Delta \mathbf{v}(r, t) - \lambda \mathbf{grad} (\mathbf{div} \mathbf{v}(r, t)) \\ = -\frac{1}{m n(r, t)} \mathbf{grad} P(r, t), \end{aligned} \quad (12.58)$$

die die grundlegende Gleichung der Hydrodynamik darstellt.  $\mu$  und  $\lambda$  sind die nicht verschwindenden Komponenten der Viskosität.

Damit haben wir, wenigsten im Prinzip, gesehen, wie man makroskopische Transportgleichungen aus einer mikroskopischen Theorie erhält.

\*\*\*\*\*