Statistische Mechanik

Theoretische Physik IV Vorlesungs-Skriptum

Zweisprachige Ausgabe

Statistical Mechanics

Theoretical Physics IV Manuscript

Bilingual Edition

Franz Wegner
Institut für Theoretische Physik
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Ich bin Karl Wunderle dankbar, dass er den Anstoß zu diesem Skriptum gegeben hat.

Im am grateful to Karl Wunderle who has given the impetus to this script.

Hinweise auf Druckfehler nehme ich gerne entgegen. Ich bin Markus Gabrysch, Christoph Schönherr, Jan Tomczak, Boris Schulze und Michael Schmidt dankbar, dass sie mich auf eine erhebliche Anzahl von Druckfehlern aufmerksam gemacht haben.

I appreciate being informed of misprints. I am indebted to Markus Gabrysch, Christoph Schönherr, Jan Tomczak, Boris Schulze, and Michael Schmidt who informed me on a substantial number of misprints.

Bücher:

W. Brenig, Statistische Theorie der Wärme: Gleichgewichtsphänomene, Springer
C. Kittel, H. Kroemer, Physik der Wärme, Oldenbourg
F. Reif, Physikalische Statistik und Physik der Wärme, de Gruyter
L. Landau, E. Lifschitz, Statistische Physik (Band 5)
K. Huang, Statistische Mechanik, Bibliographisches Institut

Books:

C. Kittel, H. Kroemer, Thermal Physic, Freeman and Company
F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Mc Graw Hill
L. Landau, E. Lifshitz, Statistical Physics (Volume 5)
K. Huang, Statistical mechanics, John Wiley and Sons

0 Einleitung

Gegenstand der Thermodynamik und Statistischen Mechanik ist die Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften von Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden aus den mikroskopischen Gesetzen der Physik.

Eine vollständige Beschreibung ist in sehr großen Systemen nicht möglich. Die Zahl der Freiheitsgrade ist zu groß. Eine vollständige Messung ist nicht möglich und würde das System in den meisten Fällen auch in einen ganz anderen Zustand bringen. Stattdessen geht man zu einer unvollständigen Beschreibung über, wobei man nur einige wenige makroskopische Größen, zum Beispiel Energie, Volumen, Teilchenzahl angibt.

Ursprünglich wurden solche Systeme phänomenologisch im Rahmen der Thermodynamik beschrieben. Ausgangspunkt war die Irreversibilität ablaufender Prozesse (zweiter Hauptsatz), die es erlaubte neben der Temperatur auf eine Zustandsgröße Entropie zu schließen. Daraus konnte man thermodynamische Beziehungen ohne mikroskopische Begründung herleiten.

Ein modernerer Zugang, dem wir hier folgen werden, beruht auf einer statistischen mikroskopischen Begründung, die auf den Gesetzen der Mechanik, Quantenmechanik und Elektrodynamik aufbaut.

Im Rahmen dieser Theorie betrachtet man Gesamtheiten statt Einzelsystemen. Fragen, die dabei auftreten, sind: Wie sind diese Gesamtheiten oder Ensembles zu beschreiben? Sind ihre Mittelwerte repräsentativ? Es wird sich herausstellen, dass auf Grund des Gesetzes der großen Zahl die relativen Schwankungen in der Regel sehr klein werden. Eine weitere Frage ist: Wie steht es mit dem Übergang zum thermodynamischen Gleichgewicht?

Die Statistische Mechanik findet in der Physik der kondensierten Materie im weitesten Sinne ihre Anwendung. Dies gilt sowohl für Festkörper, wie auch für andere Phasenzustände bis zur Kern- und Elementarteilchenphysik hoher Energien und der Astrophysik.

0 Introduction

The subject of thermodynamics and statistical mechanics is the description of the macroscopic properties of systems with a large number of degrees of freedom on the basis of the microscopic laws of physics.

A complete description of very large systems is not possible. The number of degrees of freedom is too large. A complete measurement is not possible and in most cases it would bring the system into a completely different state. Instead one uses an incomplete description by only a small number of macroscopic quantities, as for example energy, volume, and particle number.

Originally such systems were described phanomenologically within the framework of thermodynamics. Starting point was the irreversibility of processes (second law of thermodynamics), which allowed to introduce the state variable entropy besides temperature. This allowed to derive thermodynamic relations without recourse to microscopic considerations.

A modern approach which we will follow here has a statistical microscopic basis, which is built upon the laws of mechanics, quantum mechanics, and electrodynamics.

Within this theory one considers ensembles instead of single systems. Questions, which arise, are: How are these ensembles to be described? Are the averages of the ensembles representative? It will turn out, that due to the law of large numbers the relative fluctuations will become very small. Another question is: How does the transition to equilibrium take place?

Statistical mechanics is applied in the physics of condensed matter in its broadest sense. This holds for the solid state, but also for other phases as well as in nuclear physics and elementary particle physics at high energies and in astrophysics.

A

Statistische Grundbegriffe

Basic Concepts in Statistics

1 Beschreibung quantenmechanischer Gesamtheiten

1.a Statistischer Operator oder Dichtematrix

Haben wir über ein quantenmechanisches System nur unvollständige Information, so beschreiben wir es durch eine *statistische Gesamtheit* oder ein *statistisches Ensemble*. Das System möge mit der Wahrscheinlichkeit p_i im Zustand $|i\rangle$ sein, wobei für die Wahrscheinlichkeiten

1 Description of quantum-mechanical ensembles

1.a Statistical operator or density matrix

If we have only incomplete information of a quantum system, then we describe it by a *statistical ensemble*. The system be with probability p_i in the state $|i\rangle$. The probabilities have to obey

$$p_i \ge 0 \quad \begin{matrix}\text{und}\\ \text{and}\end{matrix} \quad \sum_i p_i = 1 \tag{1.1}$$

gilt. Die Zustände $|i\rangle$ müssen dabei weder orthogonal zu einander noch vollständig sein, aber sie seien normiert. Dann ist der Erwartungswert eines Operators A gegeben durch

The states $|i\rangle$ need not be orthogonal to each other and nedd not be complete, but they are supposed to be normalized. Then the expectation value of an operator A is given by

$$\langle A\rangle = \sum_i p_i \langle i|A|i\rangle. \tag{1.2}$$

Wir schieben nun einen vollständigen Satz orthogonaler und normierter Zustände $|\nu\rangle$ ein,

We now insert a complete set of orthogonal and normalized states $|\nu\rangle$,

$$\sum_\nu |\nu\rangle\langle\nu| = \mathbb{1}. \tag{1.3}$$

Dann erhalten wir für den Erwartungswert von A

Then we obtain for the expectation value of A

$$\langle A\rangle = \sum_{i,\nu} p_i\langle i|A|\nu\rangle\langle\nu|i\rangle = \sum_{i,\nu}\langle\nu|i\rangle p_i\langle i|A|\nu\rangle = \sum_\nu \langle\nu|\rho A|\nu\rangle = \mathrm{Sp}(\rho A), \tag{1.4}$$

wobei

where

$$\rho = \sum_i |i\rangle p_i\langle i| \tag{1.5}$$

der statistische Operator oder die Dichtematrix ist, der die statistische Gesamtheit beschreibt. Im allgemeinen kann man aus ρ nicht mehr auf die Zustände $|i\rangle$ und die Wahrscheinlichkeiten p_i zurückschließen.

is the statistical operator or density matrix, which describes the statistical ensemble. In general it is not possible to determine the states $|i\rangle$ and their probabilities from ρ.

Wir betrachten nun einige Eigenschaften von ρ:
α) ρ ist hermitesch,

We consider some properties of ρ:
α) ρ is hermitean,

$$\rho^\dagger = \rho, \tag{1.6}$$

da die Wahrscheinlichkeiten p_i reell sind.
β) Die Spur von ρ ist eins,

since the probabilities p_i are real.
β) The trace of ρ equals unity,

$$\mathrm{Sp}(\rho) = \sum_{i,\nu} \langle \nu|i\rangle p_i \langle i|\nu\rangle = \sum_i p_i \underbrace{\sum_\nu \langle i|\nu\rangle\langle \nu|i\rangle}_{\langle i|i\rangle = 1} = \sum_i p_i = 1, \tag{1.7}$$

da die Summe der Wahrscheinlichkeiten eins ist.
γ) ρ ist positiv semi-definit. Das heißt für jeden Zustand $|a\rangle$ gilt

since the sum of the probabilities adds up to one.
γ) ρ is positive semi-definite, that is for each state $|a\rangle$ one has

$$\langle a|\rho|a\rangle = \sum_i \langle a|i\rangle p_i \langle i|a\rangle = \sum_i p_i |\langle a|i\rangle|^2 \geq 0, \tag{1.8}$$

da $p_i \geq 0$.

since $p_i \geq 0$.

Da ρ hermitesch ist, lässt es sich diagonalisieren, das heißt es gibt eine orthonormale Basis $\{|n\rangle\}$, für die

Since ρ is hermitean it can be diagonalized, that is there exists an orthonormal basis $\{|n\rangle\}$, for which

$$\rho = \sum_n |n\rangle \rho_n \langle n| \tag{1.9}$$

gilt, wobei aus β) $\sum_n \rho_n = 1$ und aus γ) $0 \leq \rho_n \leq 1$ folgt.

holds. From β) one concludes $\sum_n \rho_n = 1$ and from γ) that $0 \leq \rho_n \leq 1$ holds.

Besteht das Ensemble nur aus einem reinen Zustand, so gilt

If the system consists of a pure state only, then one has

$$\rho_n = \begin{cases} 1 & \text{für ein } n, \\ & \text{for one } n, \\ 0 & \text{für alle anderen } n. \\ & \text{for all other } n\text{s}. \end{cases} \tag{1.10}$$

Beispiel Das Ensemble bestehe aus Neutronen, deren Spins mit Wahrscheinlichkeit p_1 in $+z$-Richtung und mit Wahrscheinlichkeit p_2 in $+x$-Richtung ausgerichtet sind, $p_1 + p_2 = 1$. Mit

Example The ensemble consists of neutrons, the spins of which are oriented in $+z$-direction with probability p_1 and in $+x$-direction with probability p_2, $p_1 + p_2 = 1$. With

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{1.11}$$

findet man aus $\sigma_z|+z\rangle = +|+z\rangle$ und $\sigma_x|+x\rangle = +|+x\rangle$

one obtains from $\sigma_z|+z\rangle = +|+z\rangle$ and $\sigma_x|+x\rangle = +|+x\rangle$

$$|+z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle +z| = |+z\rangle^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad |+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \langle +x| = |+x\rangle^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

und damit

and therefore

$$\rho = p_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + p_2 \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 + \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \\ \frac{p_2}{2} & \frac{p_2}{2} \end{pmatrix}. \tag{1.13}$$

Wir beobachten

We observe

$$\mathrm{Sp}\rho = p_1 + p_2 = 1 \tag{1.14}$$

und finden die Eigenwerte

and find the eigenvalues

$$\rho_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{2} p_1 p_2}. \tag{1.15}$$

1.b Verkürzte Dichtematrix

Häufig hat man es mit einer Situation zu tun, in der ein System aus zwei Teilsystemen besteht, die durch vollständige orthonormierte Basen $|\nu_1\rangle$, $|\nu_2\rangle$ beschrieben werden. Dabei können die beiden Teilsysteme eines untersuchten Gesamtsystems sein oder das Teilsystem 1 wird untersucht, das mit dem Teilsystem 2 in Wechselwirkung stand oder steht. Die Hibertraum-Vektoren $|\nu_1, \nu_2\rangle$ (direktes Produkt) bilden dann eine vollständige orthonormierte Basis des Gesamtsystems. Es sei ρ die Dichtematrix des Gesamtsystems und A_1 ein Operator im ersten Untersystem. Dann ist

1.b Reduced density matrix

One often deals with the situation, that a system consists of two subsystems, which can be described by complete orthonormal bases $|\nu_1\rangle$, $|\nu_2\rangle$. It may be that both are subsystems of the system we are investigating or subsystem 2 was or still is in contact with subsystem 1. The vectors $|\nu_1, \nu_2\rangle$ (direct product) in Hilbert space constitute a complete orthonormal basis of the total system. Be ρ the density matrix of the total system and A_1 an operator acting only in the first subsystem. Then one has

$$\langle A_1\rangle = \sum_{\nu_1,\nu_2} \langle \nu_1, \nu_2|\rho A_1|\nu_1, \nu_2\rangle = \sum_{\nu_1,\nu_2,\mu_1,\mu_2} \langle \nu_1, \nu_2|\rho|\mu_1, \mu_2\rangle\langle \mu_1, \mu_2|A_1|\nu_1, \nu_2\rangle. \tag{1.16}$$

Der Operator A_1 wirkt nur im Teilsystem 1; im Teilsystem 2 lässt er alles unverändert wirkt also wie der Eins-Operator $\mathbb{1}_2$,

The operator A_1 acts only in subsystem 1, it leaves subsystem 2 unchanged, thhus acts like the unit-operator $\mathbb{1}_2$,

$$\langle \mu_1, \mu_2|A_1|\nu_1, \nu_2\rangle = \langle \mu_1, \mu_2|A_1 \mathbb{1}_2|\nu_1, \nu_2\rangle = \langle \mu_1|A_1|\nu_1\rangle\langle \mu_2|\mathbb{1}_2|\nu_2\rangle = \langle \mu_1|A_1|\nu_1\rangle\delta_{\mu_2,\nu_2}. \tag{1.17}$$

Daher können wir

Thus we may write

$$\langle A_1\rangle = \sum_{\nu_1,\nu_2,\mu_1} \langle \mu_1|A_1|\nu_1\rangle\langle \nu_1, \nu_2|\rho|\mu_1, \nu_2\rangle = \sum_{\nu_1,\mu_1} \langle \nu_1|\rho_1|\mu_1\rangle\langle \mu_1|A_1|\nu_1\rangle = \mathrm{Sp}_1(\rho_1 A_1) \tag{1.18}$$

mit der reduzierten Dichtematrix ρ_1 schreiben, definiert durch

with the reduced density matrix ρ_1, defined by

$$\langle \nu_1|\rho_1|\mu_1\rangle = \sum_{\nu_2} \langle \nu_1, \nu_2|\rho|\mu_1, \nu_2\rangle. \tag{1.19}$$

Man bildet also die Spur über das Teilsystem 2 und schreibt auch

Thus one takes the trace on subsystem 2 and writes

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2\rho = \sum_{\nu_1,\mu_1} |\nu_1\rangle \sum_{\nu_2} \langle \nu_1, \nu_2|\rho|\mu_1, \nu_2\rangle\langle \mu_1|. \tag{1.20}$$

Im allgemeinen ist ρ_1 auch dann ein Gemisch, wenn ρ einem reinen Zustand entspricht.

Beispiel: Zwei Elektronen haben Gesamtspin 0,

Even if ρ corresponds to a pure state, then in general ρ_1 will be a mixture.

Example. Two electrons have total spin 0,

$$|\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \tag{1.21}$$

$$\rho = |\chi\rangle\langle\chi| = \frac{1}{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)(\langle\uparrow\downarrow| - \langle\downarrow\uparrow|), \tag{1.22}$$

$$\rho_1 = \frac{1}{2}|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + \frac{1}{2}|\downarrow\rangle\langle\downarrow|. \tag{1.23}$$

Beide Eigenwerte von ρ_1 sind $1/2$; es handelt sich um ein Gemisch.

Both eigenvalues of ρ_1 are $1/2$; thus we deal with a mixture.

1.c von-Neumann-Gleichung

1.c von Neumann equation

Im allgemeinen ist ρ eine Funktion der Zeit t. Wir leiten nun die Bewegungsgleichung her. Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

In general ρ is a function of time t. We derive the equation of motion. Starting from the time-dependent Schrödinger equation

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}|i\rangle}{\mathrm{d}t} = H|i\rangle \leftrightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi_i(x,t)}{\partial t} = H\psi_i(x,t) \tag{1.24}$$

und ihrem hermitesch Adjungierten

and its hermitean adjoint

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\langle i|}{\mathrm{d}t} = \langle i|H. \tag{1.25}$$

erhalten wir

we obtain

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \mathrm{i}\hbar\sum_i p_i\frac{\mathrm{d}|i\rangle\langle i|}{\mathrm{d}t} = \sum_i p_i(H|i\rangle\langle i| - |i\rangle\langle i|H) = [H,\rho]. \tag{1.26}$$

Dies ist die von-Neumann-Gleichung.

This is the von-Neumann equation.

Stationäre Gesamtheiten Unter einer stationären Gesamtheit versteht man ein Ensemble, das zeitlich konstant ist, also der Bedingung

Stationary ensembles A stationary ensemble is an ensemble which does not change as a function of time. Thus it obeys the condition

$$\dot\rho = 0, \quad \begin{matrix}\text{das heißt}\\ \text{id est}\end{matrix} \quad [H,\rho] = 0 \tag{1.27}$$

genügt. In der Energie-Darstellung, das heißt in einer Basis von Zuständen, die Eigenzustände zum Hamilton-Operator sind, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, folgt aus

In the enrgy representation, that is in a basis of states, which are eigenstates of the Hamiltonian, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, one obtains from

$$\langle m|H\rho - \rho H|n\rangle = 0 \tag{1.28}$$

die Bedingung

the condition

$$(E_m - E_n)\rho_{m,n} = 0, \tag{1.29}$$

d.h. $\rho_{m,n}$ verschwindet, falls $E_m \neq E_n$. Falls keine Entartung vorliegt, kann man

that is $\rho_{m,n}$ vanishes , if $E_m \neq E_n$. If there is no degeneracy then one may write

$$\rho = \sum_n \rho(E_n)|n\rangle\langle n| \tag{1.30}$$

schreiben.

2 Gesamtheiten der klassischen Mechanik

2.a Verteilungsfunktion

In der klassischen Mechanik ist ein System definiert durch die Impuls- und Lagekoordinaten seiner N Teilchen,

$$(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ...\mathbf{x}_N). \tag{2.1}$$

Diese Koordinaten spannen den $6N$-dimensionalen Konfigurationsraum (Phasenraum, Γ-Raum) auf. Es sei nun

$$\rho(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N) \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x \tag{2.2}$$

die Wahrscheinlichkeit, ein System im Volumenelement $\mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x$ um $(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ anzutreffen. Der Erwartungswert einer Funktion $A(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ ist dann gegeben durch

$$\langle A(\mathbf{p}, \mathbf{x})\rangle = \int \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x\, \rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) A(\mathbf{p}, \mathbf{x}). \tag{2.3}$$

Die Verteilungsfunktion ρ hat die Eigenschaften

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \geq 0, \qquad \int \mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x\, \rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = 1. \tag{2.4}$$

2.b Liouville-Gleichung und Liouville-Satz

Die Verteilungs-Funktion ist eine Funktion der Zeit, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}, t)$. Ein einzelnes System wird durch einen Punkt im Γ-Raum beschrieben, der seine Koordinaten als Funktion der Zeit verändert. Da die Anzahl der Systeme erhalten bleibt, gilt eine Kontinuitätsgleichung im Phasenraum. Kontinuitätsgleichungen haben die Form $\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\rho\mathbf{v}) = 0$. Im Phasenraum sind sowohl die Zeitableitungen von $\mathbf{x}$ wie auch $\mathbf{p}$ "Geschwindigkeiten $\mathbf{v}$". Daher lautet die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{i\alpha}}(\rho \dot{x}_{i\alpha}) + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}(\rho \dot{p}_{i\alpha}) = 0. \tag{2.5}$$

Dabei numeriert i die Teilchen und α die kartesischen Komponenten der Vektoren. Wir wollen nun die substantielle (=totale) Ableitung von ρ betrachten, das heißt, wir verfolgen, wie sich ρ verändert, wenn wir uns mit dem entsprechenden Punkt im Phasenraum bewegen,

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\rho(\mathbf{p}(t), \mathbf{x}(t), t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i,\alpha} \dot{x}_{i\alpha} \frac{\partial\rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i,\alpha} \dot{p}_{i\alpha} \frac{\partial\rho}{\partial p_{i\alpha}}. \tag{2.6}$$

2 Ensembles of Classical Mechanics

2.a Distribution function

In classical mechanics a system is defined by the momentum and position coordinates of its N particles,

These coordinates span the $6N$-dimensional configuration space (phase space Γ-space).

be the probability for the system to be in the volume-element $\mathrm{d}^{3N}p\, \mathrm{d}^{3N}x$ at $(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$. The expectation value of a function $A(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{x}_N)$ is then given by

The distribution function ρ has the properties

2.b Liouville equation and Liouville theorem

The distribution function is a function of time, $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{x}, t)$. A single system is described by a point in the Γ space, whose coordinates vary as a function of time. Since the number of systems is conserved, an equation of continuity holds in phase space. Equations of continuity have the form $\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\,(\rho\mathbf{v}) = 0$. In phase space both the time derivatives of $\mathbf{x}$ and of $\mathbf{p}$ are "velocities $\mathbf{v}$". Thus the equation of continuity reads

The particles are numbered by the index i and the cartesian components by α. We consider now the substantial (=total) derivative of ρ, that is, we follow how ρ changes, as we move with the corresponding point in phase space, Drücken wir die partielle Ableitung $\frac{\partial\rho}{\partial t}$ durch die Kontinuitätsgleichung aus, so bleibt

If we express the partial derivative $\frac{\partial\rho}{\partial t}$ by the equation of continuity, then we are left with

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \sum_{i,\alpha}\left(\frac{\partial \dot{x}_{i\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} + \frac{\partial \dot{p}_{i\alpha}}{\partial p_{i\alpha}}\right)\rho = 0. \tag{2.7}$$

Nun ist

Now we have

$$\dot{x}_{i\alpha} = \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}, \quad \dot{p}_{i\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}. \tag{2.8}$$

Daraus folgt

From this we obtain

$$\frac{\partial \dot{x}_{i\alpha}}{\partial x_{i\alpha}} + \frac{\partial \dot{p}_{i\alpha}}{\partial p_{i\alpha}} = \frac{\partial^2 H}{\partial x_{i\alpha}\partial p_{i\alpha}} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_{i\alpha}\partial x_{i\alpha}} = 0 \tag{2.9}$$

und damit der Liouville-Satz

and thus Liouville's theorem

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{2.10}$$

Folgerung Ein System $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{x}_0$ zur Zeit t_0 gehe in das System $\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$ zur Zeit t über. Da die Dichte im Phasenraum erhalten bleibt, bleibt auch das Volumenelement erhalten,

Consequence A system $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{x}_0$ at time t_0 changes into the system $\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$ at time t. Since the density in phase-space is conserved, the volume element will stay constant,

$$\frac{\partial(\mathbf{p},\mathbf{x})}{\partial(\mathbf{p}_0,\mathbf{x}_0)} = 1. \tag{2.11}$$

Wir bestimmen noch die partielle Ableitung von ρ,

We finally determine the partial derivative of ρ,

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} - \sum_{i\alpha}\dot{x}_{i\alpha}\frac{\partial\rho}{\partial x_{i\alpha}} - \sum_{i\alpha}\dot{p}_{i\alpha}\frac{\partial\rho}{\partial p_{i\alpha}} = -\sum_{i\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\frac{\partial\rho}{\partial x_{i\alpha}} + \sum_{i\alpha}\frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\frac{\partial\rho}{\partial p_{i\alpha}} = -\{\rho, H\}, \tag{2.12}$$

wobei $\{\rho, H\}$ die Poisson-Klammer von ρ mit H ist.

where $\{\rho, H\}$ is the Poisson-bracket between ρ and H.

Stationäre Gesamtheit Für diese gilt auch wieder $\dot{\rho} = 0$. Falls ρ nur von Erhaltungsgrößen abhängt, ist es stationär, $\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{L}, N)$. Da sich das System in der Regel (in nicht drehsymmetrischen) Gefäßen befindet, sind $\mathbf{P}$ und $\mathbf{L}$ in der Regel keine Erhaltungsgrößen, $\rho = \rho(H, N)$.

Stationary Ensembles For them $\dot{\rho} = 0$ holds again. If ρ depends only on conserved quantities, then it is stationary, $\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{L}, N)$. Since normally the system is not in rotational invariant vessels, $\mathbf{P}$ and $\mathbf{L}$ are normally no conserved quantities, $\rho = \rho(H, N)$.

3 Wahrscheinlichkeiten, Korrelationen und Schwankungen

3 Probabilities, Correlations and Variances

3.a Wahrscheinlichkeit und Schwankung

3.a Probability and variance

Neben dem Erwartungswert einer Observablen A interessiert auch deren Schwankungsquadrat

Apart from the expectation value of an observable A one is also interested in its variance

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \tag{3.1}$$

Die Größe ΔA gibt an, wie sehr ein Messwert a von A für ein System vom Mittelwert $\langle A \rangle$ abweicht, $a = \langle A \rangle \pm \Delta A$. Dieses ΔA wird auch als Standard-Abweichung bezeichnet. Ist ΔA vernachlässigbar klein, so gibt $\langle A \rangle$ den zu erwartenden Messwert an.

The quantity ΔA indicates, how strongly the measured a of A may deviate from the average $\langle A \rangle$ for a system, $a = \langle A \rangle \pm \Delta A$. This variance ΔA is also called standard deviation. If ΔA is negligible small, then $\langle A \rangle$ is the expected outcome of the measurement.

Wir definieren nun eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für A,

We now define the probability distribution for A,

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \delta(a - A)). \tag{3.2}$$

Dabei ist die Operator-wertige Funktion eines Operators folgendermassen zu verstehen: Es sei A ausgedrückt durch seine Eigenzustände $|i\rangle$

The operator-valued function of an operator is understood in the following way: A be expressed in terms of its eigenstates $|i\rangle$

$$A = \sum_i |i\rangle a_i \langle i|. \tag{3.3}$$

Dann ist eine Funktion $f(A)$ definiert als

Then the function $f(A)$ is defined as

$$f(A) = \sum_i |i\rangle f(a_i) \langle i|. \tag{3.4}$$

Man überzeugt sich, dass diese Definition in Übereinstimmung mit den vier Grundrechenarten und der Taylor- und Laurent-Entwicklung ist. Die obige Definition stellt eine Erweiterung dar, wenn eine solche Entwicklung nicht möglich ist. Für die δ-Funktion schreiben wir dann dementsprechend

One may convince oneself that the definition is in agreement with the four basic arithmetical operations and the Taylor- and Laurent-expansion. This definition is a generalization, if such an expansion is not possible.

$$\delta(a - A) = \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|. \tag{3.5}$$

Die Wahrscheinlichkeits-Verteilung ergibt sich dann zu

The probability distribution is then given by

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A) \rangle = \mathrm{Sp}(\rho \sum_i |i\rangle \delta(a - a_i) \langle i|) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle \delta(a - a_i). \tag{3.6}$$

Daraus folgt dann

From this one obtains

$$\langle f(A) \rangle \quad = \quad \sum_i f(a_i) \langle |i\rangle\langle i| \rangle = \sum_i f(a_i) \mathrm{Sp}(\rho |i\rangle\langle i|) = \sum_i f(a_i) \langle i|\rho|i\rangle$$

$$= \int da f(a) \sum_i \delta(a - a_i) \langle i|\rho|i\rangle = \int da f(a) w_A(a). \tag{3.7}$$

Hieraus ergibt sich dann unmittelbar

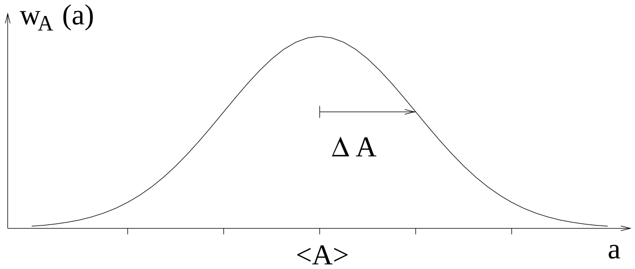
This yields immediately

$$\int da\, w_A(a) = 1, \tag{3.8}$$

$$\int da\, a w_A(a) = \langle A\rangle, \tag{3.9}$$

$$\int da\, (a - \langle A\rangle)^2 w_A(a) = (\Delta A)^2. \tag{3.10}$$

Die halbe Breite der Verteilung ist etwa ΔA.
Beispiel: Gauss-Verteilung



Half the width of the distribution equals approximately ΔA.
Example: Gauss distribution

Falls das Spektrum von A diskret ist, ersetzt man zweckmässigerweise die Distribution $\delta(a-A)$ durch das Kronecker-Delta

If the spectrum of A is discrete, then it is useful to replace the distribution $\delta(a - A)$ by the Kronecker-Delta

$$\delta_{a,A} = \sum_i \delta_{a,a_i} |i\rangle\langle i| \tag{3.11}$$

und das Integral durch die Summe

and the integral by the sum

$$w_A(a) = \mathrm{Sp}(\rho\delta_{a,A}) = \sum_i \delta_{a,a_i} \langle i|\rho|i\rangle, \tag{3.12}$$

$$\langle f(A)\rangle = \sum_a w_A(a) f(a). \tag{3.13}$$

Für die klassische statistische Mechanik gilt entsprechend

For classical statistical mechanics one has correspondingly

$$w_A(a) = \langle \delta(a - A)\rangle = \int d^{3N}p\, d^{3N}x\, \rho(\mathbf{p}, \mathbf{x})\delta(a - A(\mathbf{p}, \mathbf{x})). \tag{3.14}$$

Dies entspricht der Integration auf der Schale, auf der $a = A(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ ist.

This corresponds to the integration on the shell given by $a = A(\mathbf{p}, \mathbf{x})$.

3.b Korrelationen

Neben den Schwankungen einer Größe A interessieren oft Korrelationen zwischen mehreren Messgrößen A und B. Falls A und B kommutieren, ist ihre Korrelation definiert als

3.b Correlations

Apart from the fluctuations of one quantity A one is often interested in correlations of several observables A and B. If A and B commutate, then the correltion is defined by

$$K_{A,B} = \langle (A - \langle A\rangle)(B - \langle B\rangle)\rangle = \langle AB\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle. \tag{3.15}$$

Falls $K_{A,B} \neq 0$, nennt man A und B korreliert.

If $K_{A,B} \neq 0$, then one says, that A and B are correlated.

Man kann auch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angeben,

One can define a probability distribution

$$w_{A,B}(a,b) = \langle\delta(a-A)\delta(b-B)\rangle = \mathrm{Sp}(\rho\delta(a-A)\delta(b-B)) = \sum_i \langle i|\rho|i\rangle\delta(a-a_i)\delta(b-b_i) \qquad (3.16)$$

für Eigenzustände $|i\rangle$ zu A und B. Damit folgt dann

for eigenstates $|i\rangle$ of A and B. Then one obtains

$$\langle f(A,B)\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b)f(a,b), \qquad (3.17)$$

z.B.

e.g.

$$\langle AB\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b)ab. \qquad (3.18)$$

Es gilt

One finds

$$\int \mathrm{d}b\, w_{A,B}(a,b) = w_A(a). \qquad (3.19)$$

Falls $w_{A,B}(a,b) = w_A(a)w_B(b)$, heißen A und B statistisch unabhängig. Dann ist

If $w_{A,B}(a,b) = w_A(a)w_B(b)$, then A and B are called statistically independent. Then one has

$$\langle AB\rangle = \int \mathrm{d}a\,\mathrm{d}b\, ab w_{A,B}(a,b) = \int \mathrm{d}a\, w_A(a)\int \mathrm{d}b\, w_B(b) = \langle A\rangle\langle B\rangle, \qquad (3.20)$$

also $K_{A,B} = 0$. Jedoch folgt aus $K_{A,B} = 0$ nicht notwendig die statistische Unabhängigkeit.
Für klassische Systeme führt man analog die Wahrscheinlichkeitsverteilung

thus $K_{A,B} = 0$. However, from $K_{A,B} = 0$ one cannot conclude statistical independence.
For classical systems one introduces analogously the probability distribution

$$w_{A,B}(a,b) = \int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho(\mathbf{p},\mathbf{x})\delta(a-A(\mathbf{p},\mathbf{x}))\delta(b-B(\mathbf{p},\mathbf{x})) \qquad (3.21)$$

ein.

.

3.c Schwankungen im thermodynamischen Limes

3.c Fluctuations in the thermodynamic limit

Häufig hat man es in der statistischen Mechanik mit Dichten und deren Volumenintegral zu tun,

One often deals in statisitical mechanics with densities and volume-integrals of densities

$$A = \int \mathrm{d}^3r\hat{a}(r), \qquad (3.22)$$

z.B. Teilchendichte, Energiedichte, Magnetisierung etc. Das Schwankungsquadrat dieser Größen ist

as e.g. the particle density, energy density, magnetization etc. The variance of these quantities is

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 &= \int \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r'(\langle\hat{a}(r)\hat{a}(r')\rangle - \langle\hat{a}(r)\rangle\langle\hat{a}(r')\rangle) \\ &= \int \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r'\langle(\hat{a}(r)-\langle\hat{a}(r)\rangle)(\hat{a}(r')-\langle\hat{a}(r')\rangle)\rangle \\ &= \int \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r' K_{\hat{a}(r),\hat{a}(r')} = \int \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r' K_{\hat{a}\hat{a}}(r,r'). \qquad (3.23)\end{aligned}$$

Für makroskopische Größen haben diese Korrelationen meist eine endliche Reichweite. Messungen an weit von einander entfernten Orten sind dann statistisch unabhängig. Die Reichweite der Korrelation ist häufig von der Größenordnung der mikroskopischen Wechselwirkung (Ausnahmen: Kontinuierliche Phasenübergänge, langreichweitige Ordnung bei gebrochener Symmetrie). Dann ist $(\Delta A)^2$ von der Größenordnung des Volumens, wenn wir verwenden, dass K vielfach nur vom Abstand abhängt, $K_{\hat{a},\hat{a}}(r,r') = K_{\hat{a},\hat{a}}(r-r',0)$.

The correlations of macroscopic quantities have often a finite range. Measurements at loci far apart are statistically independent. The range of the correlations is often of the same order as the range of the microscopic interaction. (Exceptions: Continuous phase transitions, long-range order at broken symmetries). Then $(\Delta A)^2$ is of the order of the volume if we use that K often depends only on the distance, $K_{\hat{a},\hat{a}}(r,r') = K_{\hat{a},\hat{a}}(r-r',0)$.

$$(\Delta A)^2 = \int \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r' K_{\hat{a},\hat{a}}(r-r',0) = V\int \mathrm{d}^3r K_{\hat{a},\hat{a}}(r,0). \tag{3.24}$$

Da $\langle A\rangle$ als Volumenintegral ebenfalls proportional zum Volumen V ist, folgt

Since $\langle A\rangle$ is a volume integral and thus proportional to the volume V one has

$$\frac{\Delta A}{\langle A\rangle} \propto \frac{\sqrt{V}}{V} = \frac{1}{\sqrt{V}}. \tag{3.25}$$

Für große Systeme werden damit die Fluktuationen vernachlässigbar klein und $\langle A\rangle$ stimmt mit dem gemessenen praktisch immer überein.

For large systems the fluctuations become negligibly small and $\langle A\rangle$ agrees practically always the measured one.

3.d Beispiel: Magnetische Momente

3.d Example: Magnetic Moments

Wir betrachten N magnetische Momente μ_i, die statistisch unabhängig sind. Es sei $\mu_i = +\mu$ mit Wahrscheinlichkeit p_1, $\mu_i = -\mu$ mit Wahrscheinlichkeit p_2, $p_1 + p_2 = 1$. Dann folgt für das Gesamtmoment

We consider N magnetic moments μ_i, which are statistically independent. The probability that the moment assumes $\mu_i = +\mu$ be p_1, and that it assumes $\mu_i = -\mu$ be p_2, $p_1 + p_2 = 1$. Then one obtains the total magnetic moment

$$\langle M\rangle = \sum_{i=1}\langle\mu_i\rangle = \sum_i (p_1-p_2)\mu = N(p_1-p_2)\mu. \tag{3.26}$$

und für das Schwankungsquadrat

and the variance

$$(\Delta M)^2 = \langle (M-\langle M\rangle)(M-\langle M\rangle)\rangle = \sum_{i=1}^N\sum_{j=1}^N \langle(\mu_i-\langle\mu_i\rangle)(\mu_j-\langle\mu_j\rangle)\rangle. \tag{3.27}$$

Berücksichtigt man nun, dass die Momente statistisch unabhängig voneinander ausgerichtet sind, dann verschwinden in der Summe alle Beiträge für $i\neq j$ und es bleibt

Considering that the moments are statistically independent directed all contributions with $i\neq j$ vanish in the sum and one is left with

$$(\Delta M)^2 = \sum_{i=1}^N \langle(\mu_i-\langle\mu_i\rangle)^2\rangle = \sum_{i=1}^N (\langle\mu_i^2\rangle - \langle\mu_i\rangle^2) = \sum_i (\mu^2 - \mu^2(p_1-p_2)^2) = 4N\mu^2 p_1p_2, \tag{3.28}$$

da $(p_1-p_2)^2 = (p_1+p_2)^2 - 4p_1p_2 = 1-4p_1p_2$. Damit folgt dann auch

since $(p_1-p_2)^2 = (p_1+p_2)^2 - 4p_1p_2 = 1-4p_1p_2$. Then one obtains

$$\frac{\Delta M}{\langle M\rangle} = \frac{2\sqrt{p_1p_2}}{\sqrt{N}(p_1-p_2)}. \tag{3.29}$$

Wahrscheinlichkeitsverteilung Wir betrachten noch die Wahrscheinlichkeitsverteilung. Es sei $w_{N_\uparrow}(n)$ die Wahrscheinlichkeit, dass genau n der insgesamt N Momente nach oben ausgerichtet sind,

Probability distribution We now consider the probability distribution. $w_{N_\uparrow}(n)$ be the probability that precisely n of the total N moments are directed upward,

$$w(n) = p_1^n p_2^{N-n} W. \tag{3.30}$$

Dabei gibt W an, wieviele Mengen von n Momenten man aus N Momenten herausgreifen kann,

Here W is the number of sets of n moments out of N moments,

$$W = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{3.31}$$

Für große N kann man die Stirling-Formel (A.5) für n Fakultät $n! \approx (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$ verwenden. Dann folgt

For large N one can apply the Stirling formula (A.5) for n factorial $n! \approx (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$. Then one obtains

$$w(n) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \left(\frac{p_1 N}{n}\right)^n \left(\frac{p_2 N}{N-n}\right)^{N-n}. \tag{3.32}$$

Uns interessiert $w(n)$ in der Nähe des Maximums. Wir entwickeln daher n um seinen Mittelwert $p_1 N$ und setzen $n = p_1 N + \nu$, $N - n = p_2 N - \nu$

We are interested in $w(n)$ close to its maximum. Thus expand n around its average $p_1 N$ and put $n = p_1 N + \nu$, $N - n = p_2 N - \nu$

$$w(n) = \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} \underbrace{\left(1 + \frac{\nu}{p_1 N}\right)^{-p_1 N - \nu} \left(1 - \frac{\nu}{p_2 N}\right)^{-p_2 N + \nu}}_{g}. \tag{3.33}$$

und entwickeln $\ln g$ nach ν. Wir finden

and expand $\ln g$ in ν. We obtain

$$\begin{aligned} \ln g &= (-p_1 N - \nu) \ln(1 + \frac{\nu}{p_1 N}) + (-p_2 N + \nu) \ln(1 - \frac{\nu}{p_2 N}) \\ &= (-p_1 N - \nu) \left(\frac{\nu}{p_1 N} - \frac{\nu^2}{2 p_1^2 N^2} + \frac{\nu^3}{3 p_1^3 N^3} - \ldots\right) \\ &+ (-p_2 N + \nu) \left(-\frac{\nu}{p_2 N} - \frac{\nu^2}{2 p_2^2 N^2} - \frac{\nu^3}{3 p_2^3 N^3} - \ldots\right) \qquad (3.34) \\ &= 0 \cdot \nu - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{p_1 N} + \frac{1}{p_2 N}\right)\nu^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{1}{p_1^2 N^2} - \frac{1}{p_2^2 N^2}\right)\nu^3 + \ldots + \frac{\ldots \nu^k}{N^{k-1}} + \ldots \qquad (3.35) \end{aligned}$$

Falls $\nu = O(N^{1/2})$, dann ist der ν^2/N Beitrag von der Ordnung $O(N^0)$. Der nächste $\nu^3/N^2 = O(N^{-1/2})$ und die höheren $\nu^k/N^{k-1} = O(N^{1-k/2})$ mit $k \geq 4$. Diese werden für große N vernachlässigbar klein und man erhält in diesem Limes die Gauss-verteilung

If $\nu = O(N^{1/2})$ then the contribution ν^2/N is of order $O(N^0)$. The next one is $\nu^3/N^2 = O(N^{-1/2})$ and the higher ones $\nu^k/N^{k-1} = O(N^{1-k/2})$ with $k \geq 4$. These become negligibly small for large N and one obtains the Gaussian distribution in this limit

$$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p_1 p_2 N}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2 p_1 p_2 N}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi p_1 p_2 N}} \exp\left(-\frac{(n - N p_1)^2}{2 p_1 p_2 N}\right). \tag{3.36}$$

B

Gleichgewichtsgesamtheiten

Equilibrium Ensembles

4 Mikrokanonische Gesamtheit (klassisch)

4.a Beschreibung der Gesamtheit

Wir betrachten ein klassisches System mit vorgegebener Teilchenzahl N in einem Volumen V. Die Energie des Systems liege zwischen $E - \Delta$ und E. Weitere Information über den Zustand des Systems sei nicht bekannt. Wegen dieser fehlenden Information ersetzen wir das System durch ein Ensemble mit konstanter Verteilungsfunktion ρ_0 in diesem Energieintervall (Gleichverteilung).

Dem liegt die Idee Scharmittel gleich Zeitmittel zu Grunde. Das heißt, dass im Laufe einer hinreichend langen Zeit alle Bereiche dieser Energieschale so durchlaufen werden, dass das Zeitmittel von Beobachtungsgrößen mit dem Scharmittel, das heißt dem Mittel über die Schar aller Zustände übereinstimmt. Dieses wäre allerdings zu zeigen.

Wir setzen daher

4 Microcanonical ensemble (classical)

4.a Description of the ensemble

We consider a classical system with given particle number N in a volume V. The energy of the system be between $E-\Delta$ and E. Further infomation on the system be missing. Due to this missing information we replace the system by an ensemble of constant distribution function ρ_0 within this energy interval (equal partion).

Behind this is the idea, ensemble average equals time average. That is, in the course of a sufficiently long time interval all regions of the energy shell will be transversed by the system so that the average of an observable in time equals the ensemble average. Of course, this had to be proven.

Thus we set

$$\rho(H) = \begin{cases} \rho_0 & E - \Delta < H \le E, \\ 0 & \text{sonst} \atop \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.1)$$

Dieses mikrokanonische Ensemble ist ein stationäres Ensemble.

Das Phasenraumvolumen für die Zustände mit Energie $H \le E$ beträgt

This microcanonical ensemble is a stationary ensemble.

The volume of the phase space for the states with energy $H \le E$ amounts to

$$\Phi(E) = \int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p \Theta(E - H) \quad (4.2)$$

mit der bekannten Heavyside-Stufenfunktion

with the well-known Heaviside step-function

$$\Theta(x) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & x < 0 \\ 1 & x \geq 0 \end{array} \right. . \tag{4.3}$$

Wir haben hier etwas willkürlich $\Theta(0) = 1$ gesetzt, da wir die Zustände der Energie $H = E$ mitnehmen wollen.

We have chosen here $\Theta(0) = 1$ somehow arbitrarily, since we wish to include the states with $H = E$.

Für die Konstante ρ_0 erhalten wir dann

Then we obtain for the constant ρ_0

$$\int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p \rho(H) = \rho_0(\Phi(E) - \Phi(E-\Delta)) = 1, \tag{4.4}$$

also

thus

$$\rho_0 = \frac{1}{\Phi(E) - \Phi(E-\Delta)}. \tag{4.5}$$

Verlangen wir exakt $H = E$, so führen wir den Limes $\Delta \to 0$ durch und erhalten $\rho(H) = c\delta(E - H)$ mit

If we require precisely $H = E$, then we perform the limit $\Delta \to 0$ and obtain $\rho(H) = c\delta(E - H)$ with

$$\int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p c\delta(E-H) = c \int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p \frac{\partial \Theta(E-H)}{\partial E} = c\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} = 1, \tag{4.6}$$

also

thus

$$\rho = \left(\frac{\partial \Phi(E,V)}{\partial E} \right)^{-1} \delta(E-H). \tag{4.7}$$

4.b Einatomiges ideales Gas

4.b Monatomic ideal gas

Wir betrachten ein einatomiges ideales Gas. Der Hamilton-Operator besteht nur aus der kinetischen Energie

We consider now a monatomic ideal gas. The Hamiltonian consists only of the kinetic energy

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} p_i^2. \tag{4.8}$$

Für das Phasenraum-Volumen erhalten wir

We obtain for the volume of the phase-space

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \int \mathrm{d}^{3N}x \mathrm{d}^{3N}p \Theta(E-H) = V^N \int \mathrm{d}^{3N}p \Theta(2mE - \sum_i p_i^2) && (4.9) \\ &= V^N \times \begin{array}{l} \text{Volumen der } 3N\text{-dimensionalen Kugel vom Radius } \sqrt{2mE} \\ \text{volume of the } 3N\text{-dimensional sphere of radius } \sqrt{2mE} \end{array} && (4.10) \\ &= V^N \Omega_{3N} \int_0^{\sqrt{2mE}} p^{3N-1} \mathrm{d}p = V^N \frac{\Omega_{3N}}{3N} (2mE)^{3N/2}, && (4.11) \end{aligned}$$

wobei Ω_{3N} der volle Raumwinkel in $3N$ Dimensionen ist oder gleichbedeutend die Oberfläche der $3N$-dimensionalen Einheitskugel, das heißt der $3N$-dimensionalen Kugel mit Radius 1.

where Ω_{3N} is the full solid angle in $3N$ dimensions, which is equivalent to the surface of the $3N$-dimensional unit sphere, that is of the $3N$-dimensional sphere of radius 1.

Diesen Raumwinkel können wir bestimmen, indem wir das folgende Integral auf zwei Arten auswerten

This solid angle can be determined by evaluating the following integral in two different ways

$$\int \mathrm{d}^d\alpha \mathrm{e}^{-\alpha_1^2 - \ldots - \alpha_d^2} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\alpha_1 \mathrm{e}^{-\alpha_1^2} \right)^d = \pi^{d/2} \tag{4.12}$$

$$= \quad \Omega_d \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha^2} \alpha^{d-1} \mathrm{d}\alpha = \frac{\Omega_d}{2} \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha^2} \left(\alpha^2\right)^{d/2-1} \mathrm{d}\alpha^2 = \frac{\Omega_d}{2} \left(\frac{d}{2} - 1\right)! \quad (4.13)$$

Dabei schreibe ich vielfach $a!$ ("a Fakultät") auch für nicht ganzzahliges a, meine dabei aber stets $a! = \Gamma(a+1)$. Damit erhält man

I often write $a!$ ("a factorial") even for non-integer a with the understanding that $a! = \Gamma(a+1)$. Then one obtains

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{(\frac{d}{2} - 1)!}. \quad (4.14)$$

Für $d = 1$ erhält man mit $(-\frac{1}{2})! = \Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{1/2}$ das Ergebnis $\Omega_1 = 2$. Dies ist die Anzahl der Endpunkte der Strecke von -1 bis 1. Für $d = 2$ hat man $0! = \Gamma(1) = 1$ und damit $\Omega_2 = 2\pi$, den Umfang des Einheitskreises und für $d = 3$ erhält man $(\frac{1}{2})! = \frac{1}{2}(-\frac{1}{2})! = \pi^{1/2}/2$ und damit den dreidimensionalen Raumwinkel $\Omega_3 = 4\pi$.

For $d = 1$ one obtains with $(-\frac{1}{2})! = \Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{1/2}$ the result $\Omega_1 = 2$. This is the number of end-points of the line from -1 to $+1$. For $d = 2$ one has $0! = \Gamma(1) = 1$ and therefore $\Omega_2 = 2\pi$, the perimeter of the unit circle and for $d = 3$ one obtains $(\frac{1}{2})! = \frac{1}{2}(-\frac{1}{2})! = \pi^{1/2}/2$ and thus the three-dimensional solid angle $\Omega_3 = 4\pi$.

Das sich ergebende Phasenraumvolumen

The volume of the phase-space thus obtained

$$\Phi(E) = \frac{V^N (2mE)^{3N/2} \pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (4.15)$$

wächst als Funktion der Energie E extrem rasch an. Aus diesem Grund haben wir in (4.1) die Grenzen als E und $E - \Delta$ gewählt und nicht etwa $E + \Delta$ und E, da das Ergebnis stärker von der oberen als der unteren Grenze abhängt. Daher setzt man oft auch $\Delta = \infty$ und erhält damit ein Ergebnis, das Δ nicht mehr enthält. Man sagt auch: Fast das ganze Phasenraumvolumen ist in der Energieschale.

increases as function of the energy E extremely rapidly. Thus we have chosen in (4.1) the bounds E and $E - \Delta$ and not $E + \Delta$ and E, since the result depends stronger on the upper then the lower bound. For the same reason one often chooses $\Delta = \infty$ and obtains in this way a result which no longer contains Δ. One says: Nearly the whole volume of the phase-space is in the energy shell.

Man kann aber auch die Energieschale $H = E$ (4.7) wählen, also $\Delta = 0$. Dann erhalten wir für die Normierungskonstante c

One may, however, also choose the enrgy shell $H = E$ (4.7), that is $\Delta = 0$. Then we obtain for the normalization constant c

$$\frac{1}{c} = \frac{\partial \Phi(E, V)}{\partial E} = \frac{V^N (2mE)^{3N/2-1} \pi^{3N/2} 2m}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!}. \quad (4.16)$$

Wir werden nach Bedarf die eine oder andere Möglichkeit wählen.

Upon demand we will choose one or the other possibility.

5 Maxwell-Verteilung und Zustandsgleichung des idealen klassischen einatomigen Gases

5 Maxwell distribution and the equation of state of the ideal classical monatomic gas

5.a Maxwell-Verteilung

5.a Maxwell-distribution

Wir stellen nun die Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, $w_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{p}_1)\mathrm{d}^3p_1$, das Atom # 1 im Impuls-Intervall $p_{1x}..p_{1x}+\mathrm{d}p_{1x}$, $p_{1y}..p_{1y}+\mathrm{d}p_{1y}$, $p_{1z}..p_{1z}+\mathrm{d}p_{1z}$ anzutreffen? Dazu berechnen wir

We ask now the question: What is the probability $w_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{p}_1)\mathrm{d}^3p_1$, to find the atom # 1 in the momentum interval $p_{1x}..p_{1x}+\mathrm{d}p_{1x}$, $p_{1y}..p_{1y}+\mathrm{d}p_{1y}$, $p_{1z}..p_{1z}+\mathrm{d}p_{1z}$? For this purpose we calculate

$$w(\mathbf{p}_1) = \int \rho(p,x)\mathrm{d}^3p_2...\mathrm{d}^3p_N\mathrm{d}^3x_1...\mathrm{d}^3x_N \tag{5.1}$$

mit

with

$$\rho(p,x) = \frac{1}{\frac{\partial\Phi}{\partial E}}\delta(E-H). \tag{5.2}$$

Wir führen jetzt die Hamilton-Funktion H' und die Energie E' für die $N-1$ übrigen Atome ein,

Now we introduce the Hamiltonian function H' and the energy E' for the other $N-1$ atoms

$$H' = \frac{1}{2m}(p_2^2+...p_N^2), \quad E' = E - \frac{1}{2m}p_1^2, \quad E-H = E'-H' \tag{5.3}$$

und erhalten

and obtain

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}_1) &= \frac{1}{\frac{\partial\Phi_N(E)}{\partial E}}\int\delta(E'-H')\mathrm{d}^3p_2...\mathrm{d}^3p_N\mathrm{d}^3x_1...\mathrm{d}^3x_N = \frac{V\frac{\partial\Phi_{N-1}(E')}{\partial E'}}{\frac{\partial\Phi_N(E)}{\partial E}} \\ &= \frac{(\frac{3}{2}N-1)!}{\pi^{3/2}(\frac{3}{2}N-\frac{5}{2})!(2mE)^{3/2}}\left(\frac{E'}{E}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}}. \end{aligned} \tag{5.4}$$

Für $a \ll \frac{3N}{2}$, $b \ll \frac{3N}{2}$, $1 \ll \frac{3N}{2}$ gilt

For $a \ll \frac{3N}{2}$, $b \ll \frac{3N}{2}$, $1 \ll \frac{3N}{2}$ one has

$$\frac{(\frac{3N}{2}-a)!}{(\frac{3N}{2}-b)!} \approx \frac{(\frac{3N}{2})!}{(\frac{3N}{2})^a}\frac{(\frac{3N}{2})^b}{(\frac{3N}{2})!} = \left(\frac{3N}{2}\right)^{b-a}, \tag{5.5}$$

da in $(\frac{3N}{2}-a)!$ a Faktoren ungefähr der Größe $\frac{3N}{2}$ zu $(\frac{3N}{2})!$ fehlen, was für ganzes a unmittelbar offensichtlich ist, aber auch für nicht ganzes a gilt. Letzteres kann man zum Beispiel aus der Stirling-Formel (A.5) herleiten. Damit folgt

since in $(\frac{3N}{2}-a)!$ a factors are missing to $(\frac{3N}{2})!$ approximately of size $\frac{3N}{2}$, which is immediately obvious for integer a, but holds true also for non-integer a. This can be derived from the Stirling formula (A.5). Thus one obtains

$$w(\mathbf{p}_1) = \left(\frac{3N}{4\pi mE}\right)^{3/2}\left(1-\frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}}. \tag{5.6}$$

Im Mittel entfällt auf ein Atom die Energie $\frac{E}{N}$. Daher ist $p_1^2 = O(\frac{2mE}{N})$. Im Limes großer N können wir daher $(1-\frac{a}{N})^{bN} = \exp(-ab)$ verwenden und erhalten

In the average one atom carries the energy $\frac{E}{N}$. Thus one has $p_1^2 = O(\frac{2mE}{N})$. In the limit of large N we may thus use $(1-\frac{a}{N})^{bN} = \exp(-ab)$ and obtain

$$\left(1-\frac{p_1^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}-\frac{5}{2}} = \exp(-\frac{3N}{2}\frac{p_1^2}{2mE}), \tag{5.7}$$

wobei $(...)^{-5/2}$ für große N gegen 1 geht. Mit der Abkürzung

where $(...)^{-5/2}$ converges for large N to 1. With the abreviation

$$\beta = \frac{3N}{2E} \tag{5.8}$$

erhält man die Maxwell-Verteilung

one obtains the Maxwell distribution

$$w(\mathbf{p}_1) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left(-\beta\frac{p_1^2}{2m}\right). \tag{5.9}$$

Wir können hieraus zum Beispiel den Erwartungswert von p_{1x}^2 berechnen,

From this distribution we may calculate the expectation value of p_{1x}^2

$$\begin{aligned}
\langle p_{1x}^2\rangle &= \int \mathrm{d}^3p_1 p_{1x}^2 w(\mathbf{p}_1) && (5.10)\\
&= \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}\int \mathrm{d}p_{1x}p_{1x}^2\exp(-\beta\frac{p_{1x}^2}{2m})\left(\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}\int \mathrm{d}p_{1y}\exp(-\beta\frac{p_{1y}^2}{2m})\right)^2 && (5.11)\\
&= \frac{m}{\beta}1^2 = \frac{2mE}{3N}. && (5.12)
\end{aligned}$$

5.b Zustandsgleichung

Zur Bestimmung des Druckes P nehmen wir an, das Gas sei in einem Kasten der Länge l eingesperrt und übe auf eine Begrenzungsfläche F die Kraft K aus. Dann ergibt sich der Druck zu

5.b Equation of state

In order to determine the pressure P we assume that the gas is enclosed in a box of length l and exerts a force K on the boundary area F at the end of the box. Then the pressure is given by

$$P = \frac{\langle K\rangle}{F}. \tag{5.13}$$

Der Impulsübertrag in der Zeit t ist durch die Kraft gegeben zu $\int K\mathrm{d}t = t\langle K\rangle$. Betrachten wir ein Atom, so ist sein Impulsübertrag bei einem Stoß $2p_{1x}$ und die Zeit t, nach der das Atom erneut an die Wand stoßen wird ist $t = 2lm/p_{1x}$. Damit folgt für den Druck

The momentum transfer during time t is given by the force as $\int K\mathrm{d}t = t\langle K\rangle$. If we consider one atom then its momentum transfer per collision is $2p_{1x}$ and the time t, after which the atom hits again the wall is $t = 2lm/p_{1x}$. Then one obtains for the pressure

$$P = N\langle\frac{2p_{1x}}{tF}\rangle = N\langle\frac{2p_{1x}p_{1x}}{2lmF}\rangle = \frac{N}{Vm}\langle p_{1x}^2\rangle = \frac{N}{V}\frac{1}{\beta}, \tag{5.14}$$

das heißt man erhält die Zustandsgleichung

that is one obtains the equation of state

$$PV = N\frac{1}{\beta}. \tag{5.15}$$

Der Vergleich mit der bekannten Zustandsgleichung

Comparison with the well-known equation of state

$$PV = Nk_\mathrm{B}T \tag{5.16}$$

zeigt, dass die Größe β mit der Temperatur T verknüpft ist,

shows that the quantity β is related to the temperature T by

$$\frac{1}{\beta} = k_\mathrm{B}T, \tag{5.17}$$

wobei $k_\mathrm{B} = 1.380 \cdot 10^{-16}\mathrm{erg\ K}^{-1}$ die Boltzmann-Konstante ist. Die Zustandsgleichung wird auch häufig für ein Mol eines Gases angegeben. Ein Mol enthält $N_\mathrm{mol} = 6.025 \cdot 10^{23}$ Atome (Loschmidt-Zahl). Daraus ergibt sich die Zustandsgleichung zu

where $k_\mathrm{B} = 1.380 \cdot 10^{-16}\mathrm{erg\ K}^{-1}$ is the Boltzmann constant. The equation of state is often given for one mole of a gas. One mole contains $N_\mathrm{mol} = 6.025 \cdot 10^{23}$ atoms (Loschmidt number). This yields the equation of state

$$PV = RT \tag{5.18}$$

mit der Gaskonstanten $R = N_\mathrm{mol} k_\mathrm{B} = 8.316 \cdot 10^7\mathrm{erg\ K}^{-1}$. Schließlich geben wir noch die Energie als Funktion der Temperatur unter Verwendung von (5.8) an

with the gas constant $R = N_\mathrm{mol} k_\mathrm{B} = 8.316 \cdot 10^7\mathrm{erg\ K}^{-1}$. Finally we express the energy as a function of temperature using (5.8)

$$E = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_\mathrm{B} T. \tag{5.19}$$

Die Boltzmann-Konstante ist ein Umrechnungsfaktor zwischen Temperatur und Energie.

The Boltzmann constant is a conversion factor between temperature and energy.

6 Mikrokanonische Gesamtheit (quantenmechanisch)

6 Microcanonical ensemble (quantummechanical)

6.a Gesamtheit

6.a Ensemble

Wie im klassischen Fall habe das System ein festes Volumen V und feste Teilchenzahl N. Die Energie liege zwischen $E-\Delta$ und E. Das Ensemble bestehe aus allen Zuständen in diesem Energieintervall mit gleicher Wahrscheinlichkeit

As in the classical case the system have fixed volume V and fixed particle number N. The energy be within $E-\Delta$ and E. The ensemble consists of all states in this energy interval with equal probability

$$\rho = \rho_0 \sum_{n|_{E-\Delta<E_n\le E}} |n\rangle\langle n| = \rho_0(\Theta(E-H)-\Theta(E-\Delta-H)), \tag{6.1}$$

wobei die Zustände $|n\rangle$ Eigenzustände des Hamilton-Operators sind, $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. Die Anzahl der Zustände mit Energien E_n bis E sei

where the states $|n\rangle$ are eigenstates of the Hamiltonian $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. The number of states with energies E_n up to E be

$$W_N(E) = \mathrm{Sp}(\Theta(E-H)) = \sum_n \Theta(E-E_n). \tag{6.2}$$

Aus der Normierungsbedingung $\mathrm{Sp}(\rho)=1$

One obtains from the normalization condition $\mathrm{Sp}(\rho)=1$

$$\rho_0 \underbrace{(W_N(E)-W_N(E-\Delta))}_{W} = 1 \tag{6.3}$$

errechnet sich ρ_0,

the constant ρ_0

$$\rho_0 = \frac{1}{W}. \tag{6.4}$$

Für die mikrokanonische Gesamtheit führt man die Entropie durch die Beziehung

One introduces the entropy for the microcanonical ensemble by

$$W = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}, \quad S = k_\mathrm{B} \ln W \tag{6.5}$$

ein. Dies ist der Zusammenhang zwischen Entropie und der Anzahl der möglichen Zustände nach Boltzmann, oder ausgedrückt durch ρ_0

This is the relation between entropy and the number of possible states according to Boltzmann, or expressed by ρ_0

$$S = -k_\mathrm{B} \ln \rho_0. \tag{6.6}$$

6.b Beispiel: Freies Atom im Quader

6.b Example: Free atom in a cuboid

Wir betrachten *ein* freies Teilchen ($N=1$) im Quader der Kantenlängen L_1,L_2 und L_3, $0\le x\le L_1$, $0\le y\le L_2$, $0\le z\le L_3$. Dabei betrachten wir zwei Randbedingungen:

We consider one free particle ($N=1$) in a cuboid with lengths of edges L_1,L_2, and L_3, $0\le x\le L_1$, $0\le y\le L_2$, $0\le z\le L_3$. We consider two boundary conditions:

Randbedingung 1 (RB1) Die Wellenfunktion verschwinde am Rand (z.B. im unendlich tiefen Potentialtopf. Dann kann man die Lösungen in der Form

Boundary condition 1 (RB1) The wavefunction vanishes at the boundary (e.g. in an infinitely deep potential. Then the solutions can be written in the form

$$\psi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin(k_1 x)\sin(k_2 y)\sin(k_3 z), \quad k_\alpha = \frac{\pi n_\alpha}{L_\alpha}, \quad n_\alpha = 1,2,3,... \tag{6.7}$$

schreiben.

Randbedingung 2 (RB2) Es gelten periodische Randbedingungen

Boundary condition 2 (RB2) We assume periodic boundary conditions

$$\psi(x,y,z) = \psi(x+L_1,y,z) = \psi(x,y+L_2,z) = \psi(x,y,z+L_3). \tag{6.8}$$

Dann können die Lösungen in der Form

Then the solution can be written in the form

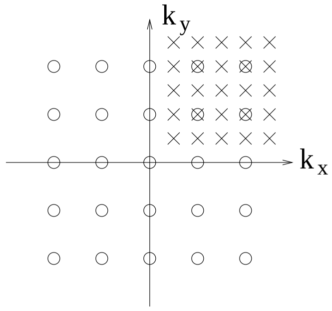
$$\psi(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{V}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad k_\alpha = \frac{2\pi n_\alpha}{L_\alpha}, \quad n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ... \tag{6.9}$$

geschrieben werden.

Wir betrachten nun die Dichte der Zustände im k-Raum (Impuls-Raum)

Now we consider the density of states in k-space (momentum space)

Dichte der Zustände im k-Raum. Kreuze geben die zulässigen k-Vektoren für RB1 an, die Kreise die für RB2.



Density of states in k-space. Crosses indicate the permitted k-vectors for boundary condition RB1, circles those for RB2.

Wir finden für die beiden Randbedingungen

We obtain for the two boundary conditions

$$\begin{aligned}
&\text{(RB1)} && \text{(RB2)} && (6.10)\\
\mathrm{d}W &= \frac{L_1L_2L_3}{\pi^3}\mathrm{d}^3k && \mathrm{d}W = \frac{L_1L_2L_3}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k && (6.11)\\
&= \frac{V}{\pi^3}\mathrm{d}^3k && = \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k && (6.12)\\
k_1 > 0, k_2 &> 0, k_3 > 0. && && (6.13)\\
\Delta n_\alpha &= \frac{L_\alpha}{\pi}\Delta k_\alpha && \Delta n_\alpha = \frac{L_\alpha}{2\pi}\Delta k_\alpha && (6.14)
\end{aligned}$$

Damit erhält man für die Anzahl $W(E)$ der Zustände bis zur Energie E

Then one obtains for the number $W(E)$ of states up to energy E

$$\left.\begin{array}{ll}\text{(RB1)} & W = \frac{V}{\pi^3}\int \mathrm{d}^3k \\ \text{(RB2)} & W = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k\end{array}\right\} = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \tag{6.15}$$

Für die Randbedingung 1 erstreckt sich das Integral über eine Achtelkugel, für die Randbedingung 2 über die ganze Kugel von Radius $(2mE/\hbar^2)^{1/2}$.
Die Randbedingung 1 führt auf stehende Wellen. Beiträge mit der Komponente k_α des Wellenvektors schließen $-k_\alpha$ mit ein, so dass nur $k_\alpha > 0$ zu berücksichtigen ist. Dafür liegen die Zustände dann in jeder Richtung im **k**-Raum doppelt so dicht wie für periodische Randbedingungen. Insgesamt ergibt sich die gleiche Anzahl $W(E)$ von Zuständen. Meist arbeitet man mit periodischen Randbedingungen.

For the boundary condition 1 the integral extends over one eighth of a sphere, for the boundary condition 2 over the whole sphere of radius $(2mE/\hbar^2)^{1/2}$.
Boundary condition 1 yields standing waves. Contributions with components k_α include those with $-k_\alpha$, so that only $k_\alpha > 0$ has to be considered. Then the states lie doubly dense in all directions in **k**-space in comparison to periodic boundary conditions. In total one obtains the same number $W(E)$ of states. In most cases one works with periodic boundary conditions.

7 Vergleich zwischen quantenmechanischem und klassischem Verhalten

7 Comparison between quantum mechanical and classical behavior

7.a Normierung des Phasenraumvolumens

7.a Normalization of Phase-space

Für *ein* freies Teilchen im Quader des Volumens V fanden wir (für $W \gg 1$)

For one free particle in a cuboid of volume V we obtained (for $W \gg 1$)

$$W_1^{\mathrm{qu}}(E) = \frac{4\pi}{3}\frac{V(2mE)^{3/2}}{h^3}, \quad \Phi_1^{\mathrm{cl}}(E) = \frac{4\pi}{3}V(2mE)^{3/2}, \tag{7.1}$$

also den Zusammenhang

that is the connection

$$W_1^{\mathrm{qu}}(E) = \frac{1}{h^3}\Phi_1^{\mathrm{cl}}(E). \tag{7.2}$$

Im Allgemeinen wird es keine so einfache Beziehung zwischen W_N^{qu} und Φ_N^{cl} geben. Es stellt sich aber die Frage, welche Beziehung zwischen W_N^{qu} und Φ_N^{cl} besteht, wenn man in dem Grenzfall ist, in dem sich das quantenmechanische System auch in klassischer Näherung beschreiben lässt. Ist dann generell der Phasenraum $\mathrm{d}^3p\,\mathrm{d}^3x$ durch h^3 zu dividieren, womit der Phasenraum dann eine dimensionslose Zahl wird?

In general there is not such a simple relation between W_N^{qu} and Φ_N^{cl}. There is however the question which relation holds between W_N^{qu} and Φ_N^{cl}, if one is in the limit in which a quantum mechanical system can be described within classical approximation. Is in such a case generally the phase space $\mathrm{d}^3p\,\mathrm{d}^3x$ to be divided by h^3, such that it becomes a dimensionless number?

Wir betrachten, wie dicht ein vollständiges System von Wellenfunktionen im Phasenraum liegt und führen die Überlegung für *eine* Lagekoordinate x und *eine* Impulskoordinate p durch. Die Verallgemeinerung auf $3N$ Paare ist dann offensichtlich. Dazu teilen wir x in Intervalle der Länge x_0 ein; das n-te Intervall sei

We consider how dense a complete system of wave-functions is packed in phase space and perform the reflection for one space coordinate x and one momentum coordinate p. The generalzation to $3N$ pairs is obvious. For this purpose we divide x into intervals of length x_0; the nth interval be

$$nx_0 \le x \le (n+1)x_0, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ... \tag{7.3}$$

Eine vollständige orthonormierte Basis von Wellenfunktionen in diesem Intervall ist gegeben durch

A complete orthonormal basis of wave functions in this interval is given by

$$\psi_{n,m}(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}}\begin{cases} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} & \text{im Intervall} \\ & \text{in the interval} \\ 0 & \text{sonst} \\ & \text{elsewhere} \end{cases} \tag{7.4}$$

mit $kx_0 = 2\pi m$, m ganz, das heißt

with $kx_0 = 2\pi m$, m integer, that is

$$p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar m}{x_0} = p_0 m, \quad p_0 = \frac{h}{x_0}. \tag{7.5}$$

Im (p,x)-Raum beansprucht eine Funktion den Raum $x_0p_0 = h$. Man findet daher im Phasenraum Φ etwa Φ/h Zustände. Für $3N$ Paare (p,x) erwartet man daher $W_N^{\rm cl}(E) = \Phi_N(E)/h^{3N}$, wobei $W_N^{\rm cl}(E)$ die Anzahl der quantenmechanischen Zustände in einer quasiklassischen Näherung ist.

One function requires the space $x_0p_0 = h$ in (p,x) space. Thus one finds within the phase space Φ approximately Φ/h states. For $3N$ pairs (p,x) one expects $W_N^{\rm cl}(E) = \Phi_N(E)/h^{3N}$, where $W_N^{\rm cl}(E)$ is the number of quantum mechanical states in a quasiclassical approximation.

7.b Ununterscheidbarkeit der Teilchen

7.b Undistinguishability of particles

Ein und dieselbe Sorte quantenmechanischer Teilchen sind ununterscheidbar, während klassische unterscheidbar sind. Im Phasenraum unterscheiden wir

One and the same kind of quantum mechanical particles are undistinguishable. In phase space we distinguish

$$p_1 = p,\, p_2 = p' \overset{\text{und}}{\underset{\text{and}}{}} p_1 = p',\, p_2 = p. \tag{7.6}$$

Generell sind die Zustände des Phasenraums, die durch Permutationen ineinander übergehen, quantenmechanisch ununterscheidbar. Daher ist im semiklassischen Limes Φ_N durch $N!$ zu dividieren,

The states in phase space which transform into each other under permutations are generally quantum mechanical undistinguishable. Thus one has to divide Φ_N by $N!$ in the semi-classical limit

$$W_N^{\rm cl}(E) = \frac{1}{h^{3N}N!}\Phi_N(E). \tag{7.7}$$

7.c Anwendung auf das ideale Gas

7.c Application to the ideal gas

Wir wenden dieses Ergebnis auf das ideale Gas an

We apply this result to the ideal gas

$$W_N^{\rm cl}(E) = \frac{1}{h^{3N}N!}\Phi_N(E) = \frac{V^N(2mE)^{3N/2}\pi^{3N/2}}{h^{3N}N!(\frac{3N}{2})!} = \frac{1}{\sqrt{6}\pi N}\left(\frac{V(2mE)^{3/2}\pi^{3/2}{\rm e}^{5/2}}{h^3N(\frac{3N}{2})^{3/2}}\right)^N \tag{7.8}$$

und führen das Volumen v pro Atom, die Energie ϵ pro Atom und die thermische de Broglie-Wellenlänge λ ein,

and introduce the volume v per atom, the energy ϵ per atom and the thermal de Broglie wave-length λ,

$$v = \frac{V}{N}, \quad \epsilon = \frac{E}{N}, \quad \lambda^2 = \frac{h^2}{\frac{4\pi}{3}m\epsilon} = \frac{h^2}{2\pi m k_{\rm B}T}. \tag{7.9}$$

Die thermische de Broglie-Wellenlänge ist die quantenmechanische Wellenlänge eines Teilchens der Energie $\frac{2\pi}{3}\epsilon = \pi k_{\rm B}T$. Dann können wir W ausdrücken durch

The thermal de Broglie wave-length is the quantum mechanical wave-length of a particle of energy $\frac{2\pi}{3}\epsilon = \pi k_{\rm B}T$. Then W reads

$$W_N^{\rm cl}(E,V) = \frac{1}{\sqrt{6}\pi N}\left(\frac{v}{\lambda^3}{\rm e}^{5/2}\right)^N. \tag{7.10}$$

Dies ist eine gute Näherung für ein quantenmechanisches Gas, so lange $v\lambda^{-3}{\rm e}^{5/2} \gg 1$, das heißt für ein dünnes heißes Gas. Die Entropie dieses Gases ergibt sich dann zu

This is a good approximation for a quantum mechanical gas as long as $v\lambda^{-3}{\rm e}^{5/2} \gg 1$ holds, that is for a dilute hot gas. The entropy of this gas reads

$$S_N^{\rm cl}(E,V) = k_{\rm B}\ln W_N^{\rm cl}(E,V) = Nk_{\rm B}\ln\left(\frac{v{\rm e}^{5/2}}{\lambda^3}\right) - k_{\rm B}\ln(\sqrt{6}\pi N), \tag{7.11}$$

wobei für große Systeme der letzte Term gegen den vorhergehenden zu vernachlässigen ist.

where for large systems the last term is negligible in comparison to the predecessing one.

8 Systeme im Wärmekontakt

Wir betrachten zwei Systeme mit Teilchenzahlen N_1, N_2 in Volumina V_1, V_2 beschrieben durch Hamilton-Operatoren H_1 und H_2, die in Wechselwirkung $H_{1,2}$ miteinander stehen. Das Gesamtsystem wird beschrieben durch

8 Systems in heat (thermal) contact

We consider two systems with particle numbers N_1, N_2 in volumes V_1, V_2 described by Hamiltonians H_1 and H_2, which interact via an interaction H_{12}. The total system is described by

$$H = H_1 + H_2 + H_{1,2}. \tag{8.1}$$

Die Wechselwirkung erlaube einen Austausch der Energie zwischen den beiden Einzelsystemen. Wir nehmen jedoch an, dass der Beitrag $H_{1,2}$ zur Energie des Gesamtsystems vernachlässigbar sei. Die Maximalenergie des Gesamtsystems sei E und wir fragen nach der Zahl der Eigenwerte $E_n \le E$ beziehungsweise im klassischen Fall nach dem entsprechend normierten Phasen-Raum des Gesamtsystems,

The interaction allows an exchange of energy between the two single systems. We assume however, that the contribution $H_{1,2}$ to the energy of the total system be negligible. The maximum energy of the total system be E and we ask for the number of eigenvalues $E_n \le E$, and in classical systems for the normalized phase-space of the total system,

quantenmechanisch / quantum mechanical
$$W(E) = \mathrm{Sp}\Theta(E - H) \tag{8.2}$$

klassisch / classical
$$W(E) = \frac{1}{N_1!N_2!h^{3N_1+3N_2}} \int \mathrm{d}^{3N_1+3N_2}p\, \mathrm{d}^{3N_1+3N_2}x\, \Theta(E - H). \tag{8.3}$$

Im quasiklassischen Fall gehen wir davon aus, dass wir zwischen den N_1 Teilchen im Volumen V_1 und den N_2 Teilchen im Volumen V_2 unterscheiden können. Unter Vernachlässigung von $H_{1,2}$ erhalten wir dann

We assume in the quasiclassical case, that we can distinguish between the N_1 particles in the volume V_1 and the N_2 particles inside volume V_2. Neglection of $H_{1,2}$ yields

$$\Theta(E - H) = \Theta(E - H_1 - H_2) = \int \mathrm{d}E_1 \int \mathrm{d}E_2 \Theta(E - E_1 - E_2)\delta(E_1 - H_1)\delta(E_2 - H_2). \tag{8.4}$$

Im quantenmechanischen Fall erhalten wir

We obtain in the quantum mechanical case

$$\mathrm{Sp}\delta(E_1 - H_1)\delta(E_2 - H_2) = \mathrm{Sp}_1\delta(E_1 - H_1)\mathrm{Sp}_2\delta(E_2 - H_2) = \frac{\partial W_1(E_1)}{\partial E_1}\frac{\partial W_2(E_2)}{\partial E_2}. \tag{8.5}$$

Dabei sind Sp_1 und Sp_2 die Spuren in den Hilberträumen der Teilsysteme 1 und 2. Die Ableitungen

Here Sp_1 and Sp_2 are the traces in the Hilbert spaces of the subsystems 1 and 2. The derivatives

$$\frac{\partial W_i(E_i)}{\partial E_i} = \omega_i(E_i) \tag{8.6}$$

sind die Dichten der (N_i-Teilchen-)Zustände pro Energie. Damit folgt

are the densities of the (N_i-particle) states per energy. This yields

$$W(E) = \int \mathrm{d}E_1 \mathrm{d}E_2 \Theta(E - E_1 - E_2)\omega_1(E_1)\omega_2(E_2). \tag{8.7}$$

Der gleiche Ausdruck ergibt sich auch im klassischen Fall mit

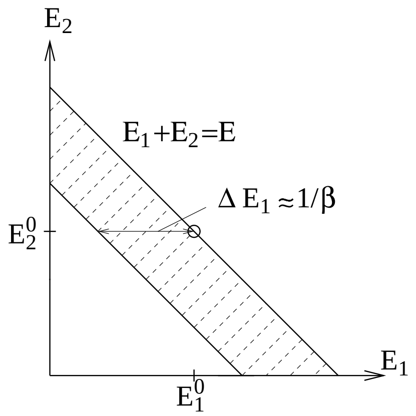
The same expression is obtained in the classical case with

$$\omega_i(E_i) = \frac{1}{N_i!h^{3N_i}} \frac{\partial \Phi_{N_i}(E_i, V_i)}{\partial E_i}. \tag{8.8}$$

Es ist daher das Produkt $\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)$ über alle Energien $E_1 + E_2 \leq E$ aufzuintegrieren. Da $W_i(E_i)$ als Funktion der Energie sehr rasch anwächst, gilt das Gleiche für $\omega_i(E_i)$. Man erwartet daher das Maximum des Integranden $\omega_1\omega_2$ an einer Stelle, an der die Summe der beiden Energien ihren Maximalwert E erreicht haben, $E_1^0 + E_2^0 = E$.

Thus the product $\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)$ has to be integrated over all energies $E_1 + E_2 \leq E$. Since $W_i(E_i)$ increases rapidly as a function of energy, the same is true for $\omega_i(E_i)$. Thus one expects the maximum of the integrand $\omega_1\omega_2$ at a point, where the sum of both energies has reached its maximum, $E_1^0 + E_2^0 = E$.

Der Integrationsbereich E_1, E_2. Es wird über $E_1 + E_2 \leq E$ integriert. Der Hauptbeitrag rührt vom schraffierten Bereich her.



The region of integration E_1, E_2. Integration is performed over $E_1 + E_2 \leq E$. The main contribution comes from the hatched region.

Für das Maximum gilt dann

Then the maximum obeys

$$\frac{\partial}{\partial E_1^0}\left(\omega_1(E_1^0)\omega_2(E - E_1^0)\right) = 0, \tag{8.9}$$

das heißt, nach Division durch $\omega_1\omega_2$

that is after division by $\omega_1\omega_2$

$$\frac{\partial \ln \omega_1(E_1^0)}{\partial E_1^0} = \frac{\partial \ln \omega_2(E_2^0)}{\partial E_2^0} =: \beta. \tag{8.10}$$

Dies ist die Gleichgewichtsbedingung für zwei Systeme im thermischen Kontakt.

This is the equilibrium condition for two systems in thermal equilibrium.

Zwei solche Systeme haben die gleiche Temperatur. Wir schließen daraus, dass β eine Funktion der Temperatur unabhängig vom jeweiligen System ist. Für das ideale Gas hatten wir bereits $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ gefunden. Wählen wir für das System 2 das ideale Gas, so folgt, dass für ein beliebiges System 1 der Zusammenhang $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ gilt.

Two such systems have the same temperature. We conclude, that β is a function of temperature independent of the system under consideration. For the ideal gas we have already found that $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$. If we choose as system 2 an ideal gas then we conclude that for an arbitrary system 1 we have $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$.

Zur Abschätzung des Integrals für $W(E)$ integrieren wir $\partial \ln \omega_1/\partial E_1 = \beta$ zu

In order to estimate the integral for $W(E)$ we integrate $\partial \ln \omega_1/\partial E_1 = \beta$ and obtain

$$\omega_1(E_1) = \omega_1(E_1^0)\mathrm{e}^{\beta(E_1 - E_1^0)} \tag{8.11}$$

für Energien nahe E_1^0. Nochmalige Integration ergibt

for energies close to E_1^0. A second integration yields

$$W_1(E_1) = \frac{1}{\beta}\omega_1(E_1), \tag{8.12}$$

wobei keine Integrationskonstante hinzutritt, da $W_1(E_1) \ll W_1(E_1^0)$ für $\beta(E_1^0 - E_1) \gg 1$ wird. Wir finden dann für $W(E)$

where no constant of integration has to be added, since $W_1(E_1) \ll W_1(E_1^0)$ for $\beta(E_1^0 - E_1) \gg 1$. Then we obtain for $W(E)$

$$W(E) \approx \omega_1(E_1^0)\omega_2(E_2^0)\frac{1}{\beta}\Delta E_1 = W_1(E_1^0)W_2(E_2^0)\beta\Delta E_1, \tag{8.13}$$

wobei $\Delta E_1/\beta$ die Fläche in der (E_1, E_2)-Ebene ist, in der $\omega_1\omega_2$ von der Größenordnung des Maximums dieser Funktion ist.

Große Zahlen und extrem große Zahlen Bei makroskopischen Systemen sind die Anzahl der Teilchen N und die Entropie in Einheiten der mikroskopischen Größe k_B von der Ordnung der Loschmidt-Zahl, also große Zahlen von der Ordnung 10^{23} oder ähnlich. Bei der Anzahl der Quantenzustände eines makroskopischen Systems haben wir es aber mit Zahlen von der Ordnung 10 hoch oder e hoch 10^{23} zu tun, also Zahlen, die sich nicht durch 23 oder eine ähnliche Anzahl von Stellen ausdrücken lassen sondern durch 10^{23} Stellen. Solche Zahlen bezeichnen wir als extrem groß. Die hier betrachteten Größen W und ω haben diese Eigenschaft. Auch die Zustandssummen, die wir später betrachten werden, haben diese Eigenschaft.

Es wird nun wie hier immer wieder vorkommen, dass wir das Produkt zweier solcher Größen zu bilden haben und über eine Variable (hier die Energie) zu integrieren haben. Dann genügt es, das Maximum aufzusuchen und den entsprechenden Funktionswert zu nehmen. Genau genommen müssten wir noch mit der Breite, über die das Produkt abfällt, multiplizieren (das ΔE_1 in (8.13)). Dieser Faktor ist aber in der Regel klein gegen den Funktionswert im Maximum. Da wir letztendlich fast immer den Logarithmus benötigen, ist die Breite tatsächlich vernachlässigbar. Dies ist auch der Grund warum wir den letzten Term in (7.11) vernachlässigen können. Bisweilen wird aber die Breite benötigt, um die Fluktuation der Größe, über die integriert wurde, zu erhalten. Diese lässt sich aber meist aus der zweiten Ableitung des Logarithmus berechnen.

where $\Delta E_1/\beta$ is the area of the (E_1, E_2)-plane in which $\omega_1\omega_2$ is of the order of magnitude of the maximum of this function.

Large numbers and extremely large numbers The number of particles N and the entropy in units of the microscopic k_B are for macroscopic systems of the order of the Loschmidt number, thus large numbers of the order of 10^{23} or similarly. The number of quantum states of a macroscopic system is however a number of the order of 10 or e to the power of 10^{23}, thus a number which cannot be expressed by 23 or so digits but by 10^{23} digits. We call such numbers extremely large. The quantities W and ω which we have considered here have this property. Also the partition functions which we will consider later have this property.

Similarly as here it will happen, that we have to multiply two quantities of this type and to integrate the product over a variable (here the energy). Then it is sufficient to look for its maximum and to take the corresponding value of the product. More precisely we had to multiply by the width over which the function decays (the ΔE_1 in (8.13)). Normally this factor is small in comparison to the product at its maximum. Since finally nearly always we have to take the logarithm of the integral we can neglect this width. Also this is the reason why we can neglect the last term in (7.11). Sometimes we will need the width in order to determine the fluctuations of the quantity over which we integrated. This can be determined in many cases from the second derivative of the logarithm.

9 Entropie als additive und extensive Größe

9.a Additivität

Besteht ein System aus zwei Teilsystemen mit Volumina V_1, V_2 und Teilchenzahlen N_1, N_2, so gilt für das Volumen V und die Teilchenzahl N des Gesamtsystems

$$V = V_1 + V_2, \quad N = N_1 + N_2. \tag{9.1}$$

Man bezeichnet daher Volumen und Teilchenzahl als additive Größen. Auch Impuls, Drehimpuls, magnetisches und elektrisches Moment haben diese Eigenschaft. Dies gilt auch für die Energie zweier nicht wechselwirkender Systeme. Wenn sie wechselwirken, muss man die Wechselwirkungsenergie geeignet auf die Teilsysteme aufteilen.

Auch für die Entropie zweier nicht wechselwirkender (schwach wechselwirkender) Systeme gilt diese Eigenschaft, wenn die Einzelsysteme mikrokanonische Gesamtheiten sind. Enthält nämlich die Gesamtheit des Systems 1 W_1 Zustände $|n\rangle$ und die des Systems 2 W_2 Zustände $|m\rangle$, so enthält das Gesamtsystem $W = W_1 W_2$ Zustände $|n, m\rangle$. Daher ist dann die Entropie additiv

$$S = k_\mathrm{B} \ln W = k_\mathrm{B} \ln W_1 + k_\mathrm{B} \ln W_2 = S_1 + S_2. \tag{9.2}$$

Diese Gesamtheit ist jedoch nicht mikrokanonisch.

Im vorhergehenden Abschnitt hatten wir ein mikrokanonisches System bestehend aus zwei Teilsystemen im thermischen Kontakt betrachtet. Für dieses folgt aus $W = W_1 W_2 \beta \Delta E_1$,

$$S = S_1 + S_2 + k_\mathrm{B} \ln(\beta \Delta E_1), \tag{9.3}$$

wobei S_1 und S_2 die Entropien der Teilsysteme bei den definierten Energien E_1^0 und E_2^0 sind. Nun ist aber $S_1 + S_2$ für makroskopische Systeme (siehe ideales Gas) sehr groß gegen $k_\mathrm{B} \ln(\beta \Delta E_1)$, so dass dieser letzte Term vernachlässigt werden kann.

9 Entropy as additive and extensive quantity

9.a Additivity

If a system consists of two systems with volumina V_1 and V_2 and particle numbers N_1 and N_2, then the volume V and the particle number N of the total system are (9.1).

Therefore one calls volume and particle number additive quantities. Momentum, angular momentum, magnetic and electric moment have the same property. It holds for the energy of two non-interacting systems, too. If they interact, then the interaction energy has to be divided appropriately to the two subsystems.

Similarly the same property holds for two non-interacting (weakly interacting) systems, if the single systems are microcanonical systems. If the ensemble of system 1 contains W_1 states $|n\rangle$ and that of system 2 W_2 states $|m\rangle$, then the total system contains $W = W_1 W_2$ states $|n, m\rangle$. Thus the entropy is additive (9.2).

Note however, that the total ensemble is not microcanonical.

In the preceeding section we considered a macrocanonical system consisting of two subsystems in thermal contact. For this ensemble one obtains from $W = W_1 W_2 \beta \Delta E_1$ (9.3)

where S_1 and S_2 are the entropies of the subsystems at defined energies E_1^0 and E_2^0. Since now $S_1 + S_2$ is large for macroscopical systems (see ideal gas) in comparison to $k_\mathrm{B} \ln(\beta \Delta E_1)$, this last term can be neglected.

9.b Entropie als extensive Größe

Halbieren wir ein System in zwei Teilsysteme $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$, $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$, so findet man das im vorhergehenden Abschnitt gesuchte Maximum von $\omega_{N_1}(E_1)\omega_{N_2}(E - E_1 = E_2)$ in der Regel bei $E_1^0 = E_2^0 = \frac{1}{2}E$. Dann gilt für die Entropie

9.b Entropy as extensive quantity

If we halve the system into two subsystems $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$, $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$, then the maximum of $\omega_{N_1}(E_1)\omega_{N_2}(E - E_1 = E_2)$ will normally be found at $E_1^0 = E_2^0 = \frac{1}{2}E$. Then one obtains for the entropy

$$S(E, V, N) = 2S(\frac{E}{2}, \frac{V}{2}\frac{N}{2}). \tag{9.4}$$

Die gleiche Überlegung kann man anstellen für ν gleiche Systeme im thermischen Gleichgewicht. Dann gilt entsprechend

The same consideration can be applied for ν equal systems in thermal equilibrium. Then similarly one has

$$S(E, V, N) = \nu S(\frac{E}{\nu}, \frac{V}{\nu}, \frac{N}{\nu}). \tag{9.5}$$

Wir wählen nun $\nu = N/N_0$, wobei N_0 eine feste Teilchenzahl groß gegen 1 sei; dann folgt

We now choose $\nu = N/N_0$ where N_0 is a fixed particle number large in comparison to one; then one obtains

$$S(E, V, N) = N\sigma(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}), \quad \sigma(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}) := \frac{1}{N_0}S(N_0\frac{E}{N}, N_0\frac{V}{N}, N_0). \tag{9.6}$$

Bei fester Energie- und Teilchendichte wächst daher die Entropie proportional zur Teilchenzahl an. Derartige Größen bezeichnet man als extensiv. Im Gegensatz dazu bezeichnet man Größen, die mit wachsender Systemgröße bei selber Qualität des Systems konstant bleiben als intensiv. Solche Größen sind zum Beispiel die Energiedichte und die Teilchendichte, aber auch die Temperatur oder der Druck

Thus at fixed densities of energy and particles the entropy grows proportional to the number of particles. Such quantities are called extensive. In contrast one calls quantities which stay constant with increasing size of the system at constant quality of the system intensive. Such quantities are for example the densities of energy and particle number, but also temperature and pressure.

Bemerkungen: Für Gase und Flüssigkeiten muss man neben dem Energieaustausch auch den Teilchenaustausch zulassen. Er kann ähnlich wie der Energieaustausch behandelt werden. (Vgl. Abschnitt 12.)

Wählt man die Teilsysteme sehr klein, so können die Terme $\beta\Delta E$, die dann in der $(\nu - 1)$-ten Potenz auftreten, wichtig werden. Dies kann jedoch ohne Schwierigkeiten berücksichtigt werden.

Schwieriger ist die Abschätzung der Wechselwirkungs-Beiträge aus $H_{1,2}$ an den Grenzflächen der Teilvolumina. Wir gehen hier nicht darauf ein. Falls langreichweitige Kräfte auftreten, wird die Situation besonders schwierig. Es gibt jedoch Beweise, dass die Entropie eines neutralen Systems bestehend aus positiven Kernen und negativen Elektronen (Fermionen!) mit Coulomb-Wechselwirkung extensiv ist. Vgl. Thirring, Vorlesungen über Mathematische Physik, Quantenmechanik großer Systeme und Lebowitz und Lieb, Adv. in Math. 9, 316 (1972). Im Falle der Gravitation ist die Entropie nicht extensiv (Sterne).

Remarks. For gases and fluids one has to allow for the exchange of particles besides energy exchange. This can be done similarly to the enrgy exchange (see section 12.)

If the subsystems are small, then the terms $\beta\Delta E$ can become important, which then appear in the $(\nu - 1)$-th power. They can be taken into account without problems.

It is more difficult to estimate the contributions of the interactions $H_{1,2}$ at the boundary surfaces of the partial volumina. We do not consider this. If long-range interactions are present then the situation becomes particularly difficutl. There are proofs, that the entropy of a neutral system consisting of positive nuclei and negative electrons (fermions!) with Coulomb-interaction is extensive. Compare Thirring, Vorlesungen über Mathematische Physik. Quantenmechanik großer Systeme und Lebowitz and Lieb, Adv. in Math. 9, 316 (1972). The entropy is not extensive in the case of gravitation (stars).

9.c Ableitung der Entropie nach der Energie

Wir leiten einen Zusammenhang zwischen β und der Entropie für makroskopische Systeme her. Nach Abschnitt 8 gilt

$$\beta = \left.\frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E}\right|_{V,N}, \quad \omega(E) = \beta W(E). \tag{9.7}$$

Daraus folgt mit $W = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}$

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln W}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln \omega}{\partial E}\right|_{V,N} - k_\mathrm{B} \left.\frac{\partial \ln \beta}{\partial E}\right|_{V,N}. \tag{9.8}$$

Der letzte Term ist von Ordnung $1/N$ und daher für große Systeme vernachlässigbar. Damit folgt

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = k_\mathrm{B}\beta = \frac{1}{T}. \tag{9.9}$$

Für konstantes Volumen und Teilchenzahl folgt damit beim Übergang zwischen Gleichgewichtszuständen $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S$, wobei die Energie über thermische Kontakte zugeführt wird. Daher ist $T\mathrm{d}S$ die Wärmemenge, die dem System zugeführt wird.

9.c Derivative of the entropy with respect to the energy

We derive a relation between β and the entropy for macroscopic systems. According to section 8 one has

From this one obtains with $W = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}$

The last term is of order $1/N$ and thus negligible for large systems. Then one obtains

For constant volume and particle number one obtains for the transition between equilibrium states $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S$, where the energy is transmitted by means of thermal contacts. Thus $T\mathrm{d}S$ is the amount of heat added to the system.

10 Kanonische Gesamtheit

10.a Kanonische Gesamtheit: quantenmechanisch

Wir betrachten nochmals zwei Systeme im thermischen Kontakt und fragen nach dem statistischen Operator des Systems 1. Es sei

$$\rho = \rho_0 \Theta(E - H_1 - H_2) = \rho_0 \sum_{n,m} \Theta(E - E_n - E_m)|n,m\rangle\langle n,m|. \tag{10.1}$$

Dabei sind $|n\rangle$ die Energie-Eigenzustände im Teilsystem 1 und $|m\rangle$ die Zustände im Teilsystem 2. Wir berechnen die reduzierte Dichtematrix

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2 \rho = \rho_0 \sum_n \left(\sum_m \Theta(E - E_n - E_m) \right) |n\rangle\langle n| = \rho_0 \sum_n W_2(E - E_n)|n\rangle\langle n|. \tag{10.2}$$

Nun ist

$$\ln W_2(E - E_n) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} S_2(E - E_n) = \frac{N_2}{k_\mathrm{B}} \sigma_2\left(\frac{E - E_n}{N_2}, \frac{V_2}{N_2}\right). \tag{10.3}$$

Dabei nützen wir aus, dass die Entropie extensiv ist (vgl. Abschnitt 9). Wir entwickeln nun nach E_n

$$\ln W_2(E - E_n) = \frac{N_2}{k_\mathrm{B}} \sigma_2\left(\frac{E}{N_2}\right) - \frac{E_n}{k_\mathrm{B}} \frac{\partial \sigma_2}{\partial (E/N_2)} + \frac{E_n^2}{2k_\mathrm{B} N_2} \frac{\partial^2 \sigma_2}{\partial (E/N_2)^2} - ... \tag{10.4}$$

Halten wir E/N_2, V_2/N_2 fest und lassen N_2 sehr groß werden, so bleibt

$$\ln W_2(E - E_n) = \ln W_2(E) - \beta E_n, \tag{10.5}$$

wobei $\beta = 1/(k_\mathrm{B} T)$ durch die Temperatur des zweiten Systems gegeben ist, da

$$\frac{\partial \sigma_2}{\partial (E/N_2)} = \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T_2}. \tag{10.6}$$

Damit folgt

$$\rho_1 = \frac{1}{Z} \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta H_1}. \tag{10.7}$$

In einem Wärmebad (System 2), das groß gegen das System 1 ist, ist das System 1 eine Gesamtheit beschrieben durch $\rho_1 \propto \mathrm{e}^{-\beta H_1}$. Diese Gesamtheit heißt kanonische Gesamtheit. (Wir lassen jetzt den Index 1 weg). Der Normierungsfaktor

$$Z(\beta, V, N) = \mathrm{Sp} \mathrm{e}^{-\beta H} = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \int \mathrm{d}E \omega(E, V, N) \mathrm{e}^{-\beta E} \tag{10.8}$$

heißt kanonische Zustandssumme.

10 Canonical ensemble

10.a Canonical ensemble quantum mechanical

Again we consider two systems in thermal contact and ask for the statistical operator of system 1. One has (10.1).

Here $|n\rangle$ are the energy eigenstates in the subsystem 1 and $|m\rangle$ are the states in the subsystem 2. We calculate the reduced densitiy matrix (10.2).

Now we have (10.3).

Here we use, that the entropy is extensive. (comp. section 9). We expand now in E_n (10.4).

If we keep E/N, V_2/N_2 fixed and consider the limit of large N_2 then we are left with (10.5),

where $\beta = 1/(k_\mathrm{B} T)$ is given by the temperature of the second system, since (10.6).

Then one obtains (10.7).

In a heat bath (system 2) which is large in comparison to system 1, the system 1 is an ensemble described by $\rho_1 \propto \mathrm{e}^{-\beta H_1}$. This ensemble is called canonical enmsemble. (Now we drop the index 1). The normalization factor (10.8)

is called canonical partition function.

10.b Klassischer Fall

Entsprechende Überlegungen gelten auch im klassischen Limes. Dort findet man

10.b Classical case

Corresponding considerations apply to the classical limit. There one obtains

$$\rho_1(p^{(1)}, x^{(1)}) = \int \mathrm{d}^{3N_2} p^{(2)} \mathrm{d}^{3N_2} x^{(2)} \rho_0 \Theta(E - H_1 - H_2) = \rho_0 \Phi^{(2)}_{N_2}(E - H_1) = \rho_0 N_2! h^{3N_2} W^{(2)}(E - H_1) \tag{10.9}$$

und im Limes eines großen Systems 2 (Wärmereservoir)

and in the limit of a large system 2 (heat reservoir)

$$\rho_1(p^{(1)}, x^{(1)}) \propto \mathrm{e}^{-\beta H_1}. \tag{10.10}$$

Definieren wir nun (wir lassen die Indices 1 weg) die Zustandssumme

If we define (we drop now the index 1) the partition function

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \mathrm{d}^{3N} p \mathrm{d}^{3N} x \mathrm{e}^{-\beta H}, \tag{10.11}$$

so folgt

then one obtains

$$\rho(p, x) = \frac{1}{Z\, h^{3N} N!} \mathrm{e}^{-\beta H}. \tag{10.12}$$

Für

For

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + H_{\mathrm{pot}}(x) \tag{10.13}$$

kann man die p-Integration ausführen und erhält

one can perform the p-integration which yields

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \int \mathrm{d}^{3N} x \mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{pot}}(x)} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N} x \mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{pot}}(x)} \tag{10.14}$$

mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge (Abschnitt 7)

with the thermal de Broglie wave-length (section 7)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}}. \tag{10.15}$$

10.c Barometrische Höhenformel

Wir betrachten nun ein Gas, dessen Atome sich in einem äußeren Potential $V(\mathbf{x})$ befinden, aber untereinander nicht wechselwirken.

10.c Barometric pressure equation

We consider now a gas, whose atoms are in an external potential $V(\mathbf{x})$, which however, do not interact with each other.

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(x_i) \right). \tag{10.16}$$

In diesem wechselwirkungsfreien System ist

In an interaction-free system we have

$$\rho(\mathbf{p}_1, ...\mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, ...\mathbf{x}_N) = \prod_{i=1}^N \rho_1(\mathbf{p}_i, \mathbf{x}_i) \tag{10.17}$$

mit

with

$$\rho_1(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = c\mathrm{e}^{-\beta p^2/(2m) - \beta V(x)}. \tag{10.18}$$

Für die Teilchendichte $n(\mathbf{x})$ am Ort $\mathbf{x}$ folgt

One obtains for the particle density $n(\mathbf{x})$ at point $\mathbf{x}$

$$n(\mathbf{x}) = \sum_i \langle \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \rangle = N \int \mathrm{d}^3 p \rho_1(\mathbf{p}, \mathbf{x}) = n_0 \mathrm{e}^{-\beta V(x)} \tag{10.19}$$

mit

with

$$n_0 = \frac{N}{\int \mathrm{d}^3 x \mathrm{e}^{-\beta V(x)}} \tag{10.20}$$

Die barometrische Höhenformel (10.19) lässt sich auch aus dem mechanischen Gleichgewicht herleiten. Es sei $P(\mathbf{x})$ der Druck am Ort $\mathbf{x}$. Die Kraft auf ein Teilchen ist $-\operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. Die mittlere Kraftdichte ist daher $\mathbf{k}(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. Diese muss im Gleichgewicht mit dem Gradienten des Drucks übereinstimmen

The barometric pressure formula (10.19) can also be derived from mechanical equilibrium. Let us denote the pressure at $\mathbf{x}$ by $P(\mathbf{x})$. The force acting on a particle is $-\operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. Thus the average force density is given by $\mathbf{k}(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x})$. It must coincide with the gradient of the pressure

$$\operatorname{grad} P(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x}). \tag{10.21}$$

Andererseits gilt die Zustandsgleichung $P(\mathbf{x}) = n(\mathbf{x}) k_\mathrm{B} T$. Daraus folgt dann

On the other hand one has the equation of state $P(\mathbf{x}) = n(\mathbf{x}) k_\mathrm{B} T$. Using this expression one obtains

$$k_\mathrm{B} T \operatorname{grad} n(\mathbf{x}) = -n(\mathbf{x}) \operatorname{grad} V(\mathbf{x}), \tag{10.22}$$

$$k_\mathrm{B} T \operatorname{grad} \ln n(\mathbf{x}) = -\operatorname{grad} V(\mathbf{x}), \tag{10.23}$$

$$n(\mathbf{x}) = n_0 \mathrm{e}^{-\beta V(\mathbf{x})}. \tag{10.24}$$

11 Gleichverteilungssatz und Virialsatz

11 Equipartition theorem and virial theorem

11.a Gleichverteilungssatz

11.a Equipartition theorem

Wir leiten den Gleichverteilungssatz her, der für klassische Systeme gilt, wobei wir die kanonische Gesamtheit ($\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$) zu Grunde legen. Hierzu betrachten wir

We derive the equipartition theorem for classical systems, where we start with the canonical ensemble ($\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$). For this purpose we consider

$$\int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x \frac{\partial}{\partial p_{i\alpha}}(A(\mathbf{p},\mathbf{x})\rho(\mathbf{p},\mathbf{x})) = \int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x \left(\frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}} - \beta A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\right)\rho = \langle \frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}}\rangle - \beta\langle A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = 0. \tag{11.1}$$

Das Integral verschwindet, falls $A\rho$ hinreichend schnell als Funktion von $p_{i\alpha}$ abfällt, da dann das Integral über $p_{i\alpha}$ verschwindet. Daraus folgt dann

The integral vanishes, if $A\rho$ decays sufficiently rapidly as function of $p_{i\alpha}$, since then the integral over $p_{i\alpha}$ vanishes

$$\langle A \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = k_\mathrm{B} T \langle \frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}}\rangle. \tag{11.2}$$

Ähnlich zeigt man

Similarly one shows

$$\langle A \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = k_\mathrm{B} T \langle \frac{\partial A}{\partial x_{i\alpha}}\rangle. \tag{11.3}$$

Daraus folgt dann zum Beispiel

This yields for example

$$\langle p_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = k_\mathrm{B} T, \tag{11.4}$$

$$\langle x_{i\alpha} \frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = k_\mathrm{B} T. \tag{11.5}$$

Die letztere Beziehung gilt allerdings nur dann, wenn das Potential, das der Massenpunkt spürt, hinreichend stark anwächst. Für

The second relation holds only if the potential experienced by the mass point increases suffiently rapidly. For

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + H_\mathrm{pot}(\mathbf{x}) \tag{11.6}$$

folgt dann

one obtains

$$\langle \frac{p_{i\alpha}^2}{m_i}\rangle = k_\mathrm{B} T, \tag{11.7}$$

$$\langle x_{i\alpha} \frac{\partial H_\mathrm{pot}}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = k_\mathrm{B} T. \tag{11.8}$$

Für den harmonischen Oszillator $H_\mathrm{pot} = \frac{f}{2}x_\alpha^2$ folgt dann

One obtains for the harmonic oscillator $H_\mathrm{pot} = \frac{f}{2}x_\alpha^2$

$$\langle \frac{f}{2}x_\alpha^2\rangle = \frac{1}{2}k_\mathrm{B} T. \tag{11.9}$$

Für einen harmonischen Festkörper, genauer gesagt, für einen Festkörper, dessen Atome aus der Ruhelage im Mittel so wenig ausgelenkt sind, dass es reicht, das Potential bis zur zweiten Ordnung der Auslenkungen $\mathbf{x}$ zu entwickeln,

A harmonic solid, more precisely for a solid whose atoms are elongated in the average so weakly that it is sufficient to expand the potential up to second order in the elongation $\mathbf{x}$,

$$H_{\rm pot} = \frac{1}{2}\sum f_{i\alpha,j\beta} x_{i\alpha} x_{j\beta} \tag{11.10}$$

(und der andererseits bereits so stark angeregt ist, dass das quantenmechanische Verhalten keine Rolle mehr spielt), folgt dann

(and which on the other hand is so strongly excited that its quantum mechanical behavior can be neglected) obeys

$$\sum_{i\alpha}\langle x_{i\alpha}\frac{\partial H}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_{\rm pot}\rangle \quad = \quad 3Nk_{\rm B}T, \tag{11.11}$$

$$\sum_{i\alpha}\langle p_{i\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_{\rm kin}\rangle \quad = \quad 3Nk_{\rm B}T. \tag{11.12}$$

Hieraus folgt das Dulong-Petit-Gesetz

From these relations one obtains the law of Dulong and Petit

$$\langle H\rangle = 3Nk_{\rm B}T. \tag{11.13}$$

Für reale Festkörper ergeben sich Abweichungen: Bei tiefen Temperaturen durch das Einfrieren der Freiheitsgrade (Quanteneffekte), bei hohen durch die Anharmonizitäten in der Wechselwirkung.

For real solids there are deviations from this law; at low temperatures the degrees of freedom are frozen in (quantum effects), at high temperatures anharmonicities of the interaction become important.

11.b Virialsatz klassisch

11.b Virial theorem classical

Für ein Gas oder eine Flüssigkeit, die in einem Behälter eingesperrt ist, setzt sich die potentielle Energie aus der Wechselwirkungsenergie w zwischen den Atomen oder Molekülen und der Wechselwirkung $W_{\rm a}$ mit der Wand zusammen,

The potential energy of a gas or a liquid which is confined in a vessel is composed of the interaction energies w between the atoms or molecules and the interaction $W_{\rm a}$ with the wall,

$$H_{\rm pot} = H_{\rm int} + H_{\rm w}, \quad H_{\rm w} = \sum_i W_{\rm a}(\mathbf{x}_i), \quad H_{\rm int} = \frac{1}{2}\sum_{ij} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \tag{11.14}$$

Wir formen nun zunächst die Summe

We transform now the sum

$$\begin{aligned}
\sum_{i\alpha} x_{i\alpha}\frac{\partial H_{\rm int}}{\partial x_{i\alpha}} &= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial x_{i\alpha}} \\
&= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k\beta} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial (x_{j\beta} - x_{k\beta})}\frac{\partial (x_{j\beta} - x_{k\beta})}{\partial x_{i\alpha}} \\
&= \frac{1}{2}\sum_{i\alpha,j,k\beta} x_{i\alpha}\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial (x_{j\beta} - x_{k\beta})}(\delta_{ij} - \delta_{ik})\delta_{\alpha\beta} \\
&= \frac{1}{2}\sum_{j,k}(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)\frac{\partial w(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}{\partial (\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k)}
\end{aligned} \tag{11.15}$$

um. Andererseits ist

On the other hand we have

$$\sum_i\langle \mathbf{x}_i\frac{\partial W_{\rm a}}{\partial \mathbf{x}_i}\rangle = \int \mathbf{x}\cdot\mathbf{k}\,{\rm d}^3x = \int \mathbf{x}\cdot P{\bf d}f = P\int {\rm div}\,\mathbf{x}{\rm d}^3x = 3PV. \tag{11.16}$$

Dabei ist $\mathbf{k}$ die Kraftdichte (Kraft pro Volumen) auf die Wand. Ihre Reichweite ist natürlich durch die Reichweite von W_a gegeben. Wir haben den Gaussschen Satz und $\operatorname{div}\mathbf{x} = 3$ verwendet. Aus (11.11), (11.15) und (11.16) folgt der Virialsatz

Here $\mathbf{k}$ is the force density (force per volume) acting on the wall. Obviously its range is given by the range of W_a. We have used Gauss' theorem and $\operatorname{div}\mathbf{x} = 3$. From (11.11), (11.15), and (11.16) one obtains the virial theorem

$$PV = Nk_\mathrm{B}T - \frac{1}{6}\sum_{ij}\langle \mathbf{x}_{ij}\frac{\partial w}{\partial \mathbf{x}_{ij}}\rangle. \tag{11.17}$$

11.c Virialsatz quantenmechanisch

11.c Virial theorem quantum mechanical

Einen Gleichverteilungssatz wie für klassische Systeme können wir für quantenmechanische Systeme nicht herleiten. Zwar bewirkt ein Kommutator von $x_{j\alpha}$ mit $A\rho$ im Wesentlichen auch eine Ableitung von $A\rho$ nach $p_{j\alpha}$. Da aber der Kommutator von H mit $x_{j\alpha}$ im Allgemeinen nicht mit H kommutiert, lässt sich der Kommutator von $x_{j\alpha}$ mit $\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$ nicht einfach ausdrücken.

It is not possible to derive an equipartition theorem for quantum mechanical systems as for classical systems. Indeed a commutator of $x_{j\alpha}$ with $A\rho$ is basically the same as a derivative of $A\rho$ with respect to $p_{j\alpha}$. But since the commutator of H with $x_{j\alpha}$ in generally does not commute with H, it is not possible to express the commutator of $x_{j\alpha}$ with $\rho \propto \mathrm{e}^{-\beta H}$ in a simple way.

Stattdessen betrachten wir den Kommutator von H mit $A\rho$, wobei A ein noch zu wählender Operator ist. Dann gilt

Instead we consider the commutator of H with $A\rho$, where A is an operator to be choosen. Then one obtains

$$\mathrm{Sp}([H, A\rho]) = 0 = \mathrm{Sp}([H, A]\rho), \tag{11.18}$$

da $[H, \rho] = 0$. Damit folgt

since $[H, \rho] = 0$. Thus one has

$$\langle [H, A]\rangle = 0. \tag{11.19}$$

Mit $A = \sum_j \mathbf{x}_j \cdot \mathbf{p}_j$ und dem Hamilton-Operator (11.6) folgt

With $A = \sum_j \mathbf{x}_j \cdot \mathbf{p}_j$ and the Hamiltonian (11.6) one obtains

$$[H, A] = \sum_{j i\alpha}[\frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i}, \mathbf{x}_j]\cdot\mathbf{p}_j + \sum_j \mathbf{x}_j \cdot [H_\mathrm{pot}(\mathbf{x}), \mathbf{p}_j] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\sum_{j\alpha}\frac{p_{j\alpha}^2}{m_j} + \mathrm{i}\hbar\sum_i \mathbf{x}_i \cdot \frac{\partial H_\mathrm{pot}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}_i}. \tag{11.20}$$

Daraus folgt

This yields

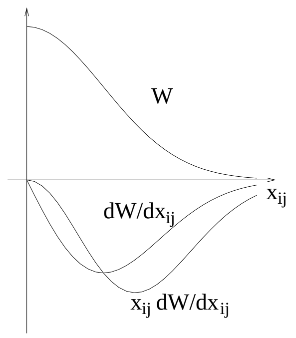
$$\sum_{i\alpha}\langle x_{i\alpha}\frac{\partial H_\mathrm{pot}}{\partial x_{i\alpha}}\rangle = 2\langle H_\mathrm{kin}\rangle. \tag{11.21}$$

Unter Verwendung von (11.15), (11.21) folgt dann

Using (11.15), (11.21) one obtains

$$PV = \frac{2}{3}\langle H_\mathrm{kin}\rangle - \frac{1}{6}\sum_{ij}\langle \mathbf{x}_{ij}\frac{\partial w}{\partial \mathbf{x}_{ij}}\rangle. \tag{11.22}$$

Beispiel: W, $\partial W/\partial x$ und $x\partial W/\partial x$ für ein abstoßendes Potential



Example: W, $\partial W/\partial x$ and $x\partial W/\partial x$ for a repulsive potential.

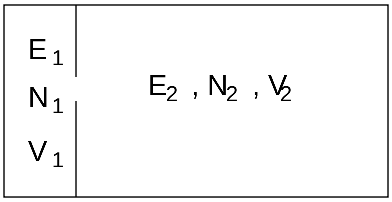
12 Systeme mit Teilchenaustausch: Großkanonische Gesamtheit

12 Systems with exchange of particles: Grandcanonical Ensemble

Wir teilen nun ein mikrokanonisches System in zwei Teilsysteme mit Volumina V_1 und V_2 ein. Zwischen den beiden Teilsystemen kann sowohl ein Energieaustausch als auch ein Teilchenaustausch stattfinden, nur eine Obergrenze E für die Gesamtenergie als auch die Gesamtzahl N der Teilchen sei festgelegt.

We divide a microcanonical system into two subsystems with volumes V_1 and V_2. There can be an exchange of both energy and particles between these two subsystems; only an upper limit E for the total energy and a total number N of particles is fixed.

Zwei Teilsysteme



Two subsystems

$$E_1 + E_2 \le E, \quad N_1 + N_2 = N. \tag{12.1}$$

Die Behandlung der Teilsysteme erfolgt ähnlich wie beim Wärmeaustausch. Der statistische Operator des Gesamtsystems ist

We treat the subsystems similarly as in the case of heat exchange. The statistical operator of the total system is

$$\rho = \rho_0 \Theta(E - H_1 - H_2)\delta_{N,\hat{N}_1+\hat{N}_2} = \rho_0 \sum_{n,m} \Theta(E - E_n^{(1)} - E_m^{(2)})\delta_{N,N_n^{(1)}+N_m^{(2)}} |n,m\rangle\langle n,m|, \tag{12.2}$$

wobei die $|n,m\rangle$ Eigenzustände zu den Hamilton-Operatoren und Teilchenzahl-Operatoren sind,

where $|n,m\rangle$ are the eigenstates of the Hamiltonians and the operators of the particle numbers

$$H_1|n,m\rangle = E_n^{(1)}|n,m\rangle, \quad H_2|n,m\rangle = E_m^{(2)}|n,m\rangle, \quad \hat{N}_1|n,m\rangle = N_n^{(1)}|n,m\rangle, \quad \hat{N}_2|n,m\rangle = N_m^{(2)}|n,m\rangle. \tag{12.3}$$

Bilden wir nun die Spur über das Teilsystem 2, so bleibt für das System 1 der reduzierte Dichteoperator

If we perform the trace over subsystem 2, then there remains the reduced density operator for system 1

$$\rho_1 = \mathrm{Sp}_2 \rho = \rho_0 \sum_n W^{(2)}(E - E_n^{(1)}, N - N_n^{(1)}, V_2)|n\rangle\langle n|. \tag{12.4}$$

Wir formen nun den Logarithmus von $W^{(2)}$ ähnlich wie früher um, indem wir zunächst ausnützen, dass die Entropie extensiv ist (9.6),

We now transform the logarithm of $W^{(2)}$ similarly as we did before, where we use that the entropy is extensive (9.6),

$$\ln W^{(2)}(E,N,V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} S^{(2)}(E,N,V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \frac{N}{V_2} \sigma(\frac{E/V_2}{N/V_2}, \frac{1}{N/V_2}) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \tilde{\sigma}(\frac{E}{V_2}, \frac{N}{V_2}). \tag{12.5}$$

Dann können wir

Then we may write

$$\ln W^{(2)}(E - E_n^{(1)}, N - N_n^{(1)}, V_2) = \frac{1}{k_\mathrm{B}} V_2 \tilde{\sigma}(\frac{E}{V_2} - \frac{E_n^{(1)}}{V_2}, \frac{N}{V_2} - \frac{N_n^{(1)}}{V_2}) \tag{12.6}$$

schreiben. Wir halten nun E/V_2 und N/V_2 konstant und lassen V_2 sehr groß werden. Dann folgt

Now we keep E/V_2 and N/V_2 constant and let V_2 become very large. Then we obtain

$$\ln W^{(2)}(E-E_n^{(1)}, N-N_n^{(1)}, V_2) = \ln W^{(2)}(E,N,V_2) - E_n^{(1)} \underbrace{\frac{1}{k_{\rm B}}\frac{\partial S^{(2)}}{\partial E}}_{\beta} - N_n^{(1)} \underbrace{\frac{1}{k_{\rm B}}\frac{\partial S^{(2)}}{\partial N}}_{\alpha} + O(\frac{1}{V_2}), \quad (12.7)$$

woraus dann im Limes $V_2 \to \infty$

from which we conclude in the limit $V_2 \to \infty$

$$\rho_1 = \frac{1}{Y}\sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n^{(1)} - \alpha N_n^{(1)}} |n\rangle\langle n| \quad (12.8)$$

folgt. Diese Gesamtheit bezeichnet man als großkanonische Gesamtheit. Sie enthält Zustände beliebiger Teilchenzahl $N_n^{(1)}$. Von dem Reservoir System 2 wirken sich nur die beiden Größen α und β auf das System 1 aus.

This ensemble is called grandcanonical ensemble. It contains states of arbitrary particle number $N_n^{(1)}$. Only the two quantities α and β of the reservoir system 2 have an effect on system 1.

Für zwei Systeme im Teilchenaustausch gilt ähnlich wie für den Energieaustausch

For two systems with particle exchange one has similarly as for energy exchange

$$\frac{\partial \ln W^{(1)}}{\partial N^{(1)}} = \frac{\partial \ln W^{(2)}}{\partial N^{(2)}} = \alpha, \quad (12.9)$$

da $W^{(1)}(N^{(1)})W^{(2)}(N^{(2)} = N - N^{(1)})$ ein Maximum als Funktion von $N^{(1)}$ annehmen muss. Man schreibt üblicherweise $\alpha = -\beta\mu$ und bezeichnet μ als das chemische Potential. Im Gleichgewicht gilt bei Wärme- und Teilchenaustausch

since $W^{(1)}(N^{(1)})W^{(2)}(N^{(2)} = N - N^{(1)})$ has to assume a maximum as function of $N^{(1)}$. Usually one writes $\alpha = -\beta\mu$ and calls μ the chemical potential. In equilibrium one has for heat and particle exchange

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (12.10)$$

Wie wir dem System 2 entnehmen, Gl. (12.7), gilt

As we see for system 2, eq. (12.7) one has

$$\mathrm{d}\ln W = \frac{1}{k_{\rm B}}\mathrm{d}S = \beta \mathrm{d}E - \beta\mu \mathrm{d}N \quad (12.11)$$

und auf Grund von (9.9, 12.9) gilt das in gleicher Weise für System 1. Also erhalten wir

and due to (9.9, 12.9) this holds similarly for system 1. Thus we obtain

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N \quad (12.12)$$

für festes Volumen V.

for fixed volume V.

Wir können nun den Dichte-Operator ρ der großkanonischen Gesamtheit in der Form

We may now write the density operator ρ of the grandcanonical ensemble

$$\rho = \frac{1}{Y}\sum_n \mathrm{e}^{-\beta(E_n - \mu N_n)}|n\rangle\langle n| = \frac{1}{Y}\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})} \quad (12.13)$$

schreiben. Der Normierungsfaktor Y ist die großkanonische Zustandssumme

The normalization factor Y is the grandcanonical partition function

$$Y(\mu,\beta,V) = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta(E_n-\mu N_n)} = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})} = \sum_N Z(N,\beta,V)\mathrm{e}^{\beta\mu N}. \quad (12.14)$$

Im Exponenten haben wir nun

We have now in the exponent

$$H - \mu\hat{N} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_i (V_1(r_i) - \mu) + \frac{1}{2}\sum_{i,j} V_2(r_i - r_j). \quad (12.15)$$

Sobald die Teilchenzahl variabel ist, gibt es keine willkürliche additive Konstante zum Einteilchen-Potential V_1 mehr. Sie wird vielmehr durch das chemische Potential μ festgelegt. Wir beobachten weiterhin in (12.13), dass ein größeres μ größere Teilchenzahlen begünstigt. Daher wächst N mit μ.

As soon as the particle number is variable there is no more an arbitrary additive constant to the one-particle potential V_1. It is now determined by the chemical potential μ. Furthermore we observe in (12.13) that a larger μ favors a larger number of particles. Thus N increases with μ.

13 Druck und Enthalpie

13 Pressure and enthalpy

Bisher haben wir Systeme in festen Volumina V betrachtet. Stattdessen können wir das System mit einem Stempel abschließen, der einen Druck P ausübt. Die Fläche des Stempels sei F. Der Druck kann etwa durch eine Masse $m = PF/g$ realisiert werden. Die potentielle Energie des Stempels beträgt dann

Until now we considered systems in fixed volumina V. Instead we may close the system with a piston, which exerts a pressure P. The area of the piston be F. The pressure can be realized by a mass $m = PF/g$. Then the potential energy of the piston is

$$mgz = PFz = PV. \tag{13.1}$$

Den Gesamtbetrag aus der inneren Energie E des Systems und der potentiellen Energie des Stempels bezeichnet man als Enthalpie

The total of the internal energy E of the system and the potential energy of the piston is called enthalpy

$$I = E + PV. \tag{13.2}$$

Im mikrokanonischen Ensemble folgt dann (klassisch, ähnlich quantenmechanisch)

In a microcanonical ensemble one obtains (classically, similarly for the quantum mechanical case)

$$\tilde{W}_N(I,P) = \frac{1}{h^{3N}N!a}\int \mathrm{d}^{3N}x\mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}z\Theta(I - H(\mathbf{p},\mathbf{x}) - PV(z)), \tag{13.3}$$

wobei a eine mikroskopische Länge ist, die $\tilde{W}$ dimensionslos macht. Genaugenommen müsste man auch die kinetische Energie des Stempels berücksichtigen. Mit der zugehörigen Impulsintegration wäre an Stelle von a wieder h zu schreiben. Nach der Impuls-Integration findet man dann, dass a die thermische de-Broglie-Wellenlänge des Stempels ist. In der Praxis spielt dieser Vorfaktor keine Rolle. Wir führen nun die $\mathbf{x}$- und $\mathbf{p}$-Integrationen durch,

where a is a microscopic length, so that $\tilde{W}$ becomes dimensionless. More precisely the kinetic energy of the piston had to be considered, too. Together with the corresponding momentum integration one has to write h instead of a. After the momentum integration one finds, that a is the thermal de-Broglie wavelength of the piston. In practice this factor in front is not important. Now we perform the $\mathbf{x}$ and the $\mathbf{p}$ integrations,

$$\tilde{W}_N(I,P) = \frac{1}{a}\int \mathrm{d}z W_N(I - PV(z), V(Z)). \tag{13.4}$$

Wir werten nun das Integral durch Aufsuchen des Maximums des Integranden aus

We evaluate the integral by looking for the maximum of the integrand

$$\tilde{W}_N(I,P) \approx \max_V W_N(I - PV, V) = W_N(E,V) = \mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}. \tag{13.5}$$

Die Bestimmungsgleichung für V lautet

The equation which determines V reads

$$\frac{\partial W_N(I-PV,V)}{\partial V} = -P\frac{\partial W_N}{\partial E} + \frac{\partial W_N}{\partial V} = \left(-\frac{P}{k_\mathrm{B}}\frac{\partial S}{\partial E} + \frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\partial S}{\partial V}\right)\mathrm{e}^{S/k_\mathrm{B}}, \tag{13.6}$$

also erhalten wir

thus we obtain

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,E} = P\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{N,V} = \frac{P}{T}. \tag{13.7}$$

14 Erster Hauptsatz: Energieerhaltung

14.a Energie-Bilanz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beinhaltet die Erhaltung der Energie. Seine Gültigkeit ergibt sich unmittelbar aus dem Satz von der Erhaltung der Energie in Mechanik, Elektrodynamik und Quantenmechanik, generell aus der zeitlichen Translationsinvarianz, muss also hier nicht bewiesen werden. Ursprünglich war nicht klar, dass Wärme auch eine Form der Energie ist, was auch zu unterschiedlichen Einheiten der mechanischen und thermischen Energie (Kalorien) führte. Es bleibt uns daher hier, die verschiedenen Formen von Energieänderungen zu betrachten. Wir hatten hergeleitet (12.12), (13.7)

14 First law of thermodynamics: Energy conservation

14.a Energy Balance

The first law of thermodynamics deals with the conservation of energy. Its validity follows from the theorem of the conservation of energy in mechanics, electrodynamics and quantum mechanics, generally from the translational invariance of the laws of nature with respect to time; thus it need not to be proven here. Originally it was not clear that heat is a form of energy, too, so that one had different units for mechanical and thermal energy (calories). Here we are left with considering various forms of energy changes. We had derived (12.12), (13.7)

$$\left.\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E}\right|_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{E,V} = -\frac{\mu}{T}, \quad \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} = \frac{P}{T}. \tag{14.1}$$

Es gilt daher

Thus we have

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}E - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N + \frac{P}{T}\mathrm{d}V \tag{14.2}$$

oder nach dE aufgelöst

or solved with respect to dE

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V. \tag{14.3}$$

Zwei Beiträge haben eine einfache Bedeutung:
a) Halten wir das Volumen und die Teilchenzahl fest, so wird Energie nur in Form von Wärme zu- und abgeführt. Bezeichnen wir die zugeführte Wärme mit δQ, so gilt

Two contributions have a simple meaning:
a) If we keep volume and particle number fixed then energy can only be fed in or removed in the form of heat. Denoting the amount of added heat by δQ we find

$$\delta Q = T\mathrm{d}S. \tag{14.4}$$

Die Wärmemenge Q ist keine Zustandsgröße; daher schreiben wir hier nicht dQ, sondern δQ.
b) Isolieren wir das System thermisch, so dass es keine Wärme aufnehmen oder abgeben kann, und leisten wir mechanische Arbeit an dem System durch Kompression, so ist die aufgewendete mechanische Arbeit

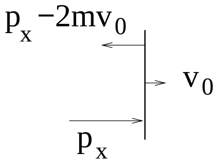
The amount of heat Q is not a state variable; therefore here we do not write dQ, but δQ.
If the system is thermally isolated so that it cannot absorb or loose heat and if we carry out mechanical work at the system by compression then the mechanical work delivered is

$$\delta A = -P\mathrm{d}V \tag{14.5}$$

bei langsamer Bewegung des Stempels. Da dies zugleich die dem System zugeführte Energie ist, folgt, dass bei dem Prozess die Entropie erhalten bleibt (adiabatische Invarianz, Erhaltung des Phasenraumvolumens). Allerdings muss der Prozess langsam durchgeführt werden, so dass das System stets im Gleichgewicht ist. Sonst gilt der Ausdruck für dE nicht mehr. Tatsächlich ist bei schneller Bewegung $\delta A \neq -P\mathrm{d}V$, da die Gasmoleküle nicht den Impuls $2p_x$, sondern $2(p_x - mv_x)$ an den Stempel abgeben.

for a slow movement of the piston. Since this is the energy added to the system it follows that the entropy is conserved under this process (adiabatic invariance, conservation of phase-space volume). However, the process has to be performed slowly, so that the system is always in equilibrium. Otherwise the expression for dE is no longer valid. For a rapid movement of the piston one has $\delta A \neq -P\mathrm{d}V$, since the gas molecules do not trnsfer the momentum $2p_x$ but $2(p_x - mv_x)$ to the piston.

Reflektion eines Gasmoleküls am Stempel



Reflection of a gas molecule at the piston

c) Schließlich bleibt noch der dritte Beitrag

Finally there is a third contribution

$$\delta_N E = \mu \mathrm{d}N \tag{14.6}$$

beim Einbringen von dN Teilchen ohne Änderung von Entropie und Volumen. Dieser Prozess ist unanschaulich. Stattdessen leiten wir eine Beziehung für μ her, indem wir dem System dN Teilchen in einem Volumen dV und mit der Energie dE von gleicher Qualität hinzufügen, das heißt mit gleicher Temperatur, Druck und chemischem Potential,

by adding dN particles without any change of entropy and volume. This process is not conspicuous. Instead we derive a relation for μ by adding to the system dN particles in a volume dV with energy dE of same quality, that is at the same temperature, pressure and chemical potential,

$$\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}N}{N} V, \quad \mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}N}{N} E. \tag{14.7}$$

Da die Entropie extensiv ist, folgt

Since the entropy is extensive one obtains

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}N}{N} S \tag{14.8}$$

und damit

and therefore

$$\mathrm{d}E = \frac{\mathrm{d}N}{N} E = T\mathrm{d}S + \mu \mathrm{d}N - P\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}N}{N}(TS + \mu N - PV), \tag{14.9}$$

das heißt wir erhalten die Beziehung

that is we obtain the relation

$$E = TS + \mu N - PV \tag{14.10}$$

und daher für μ

and thus for μ

$$\mu = \frac{E - TS + PV}{N}. \tag{14.11}$$

Durch Bilden des totalen Differentials von (14.10) folgt

Taking the total derivative of (14.10)

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N + N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V - V\mathrm{d}P \tag{14.12}$$

woraus mit (14.3)

we obtain with (14.3)

$$S\mathrm{d}T + N\mathrm{d}\mu - V\mathrm{d}P = 0 \tag{14.13}$$

folgt. Diese Beziehung heißt Gibbs-Duhem-Beziehung.

This relation is called Gibbs-Duhem relation.

14.b Enthalpie

Ähnlich wie für die Energie können wir auch für die Enthalpie das Differential angeben. Aus

14.b Enthalpy

Similarly as for the energy we can derive the differential for the enthalpy. From

$$I = E + PV, \quad \mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V \tag{14.14}$$

folgt

one obtains

$$\mathrm{d}I = \mathrm{d}E + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}P. \tag{14.15}$$

Wir haben I durch eine Legendre-Transformation aus E erhalten, indem wir die natürliche Variable V durch P ersetzt haben.

We obtained I by a Legendre transformation from E by replacing the natural variable V by P.

$$\begin{array}{ccc} E & \text{natürliche Variable} & S, N, V \\ I & \text{natural variable} & S, N, P \end{array} \tag{14.16}$$

Für das ideale klassische Gas können wir die Entropie auch durch I, N, P ausdrücken. Wir benützen

For the ideal classical gas we may express the entropy by I, N, P. We use

$$I = E + PV = E + Nk_\mathrm{B}T = \frac{5}{3}E, \quad E = \frac{3}{5}I, \quad PV = \frac{2}{3}E = \frac{2}{5}I, \quad V = \frac{2I}{5P}. \tag{14.17}$$

womit dann

from which

$$S = k_\mathrm{B}N \ln\left(\frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}}\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{5/2}\right) \tag{14.18}$$

$$= k_\mathrm{B}N \ln\left(\frac{I^{5/2}}{PN^{5/2}}\left(\frac{4\pi m}{5h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5}\mathrm{e}^{5/2}\right) \tag{14.19}$$

folgt. Löst man diese beiden Beziehungen nach E bzw. I auf, so erhält man diese Größen als Funktion ihrer natürlichen Variablen.

is obtained. If one solves these two relations with respect to E and I, resp., then one obtains these quantities as functions of their natural variables.

15 Zustandssummen und Potentiale

15 Partition functions and Potentials

15.a Kanonische Zustandssumme und freie Energie

15.a Canonical partition function and free energy

Die kanonische Zustandssumme

The canonical partition function

$$Z(\beta, N, V) = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta H} = \int \mathrm{d}E\omega(E, N, V)\mathrm{e}^{-\beta E} \tag{15.1}$$

lässt sich annähern durch das Maximum des Integranden in Bezug auf E

may be approximated by the maximum of the integrand with respect to E

$$Z \approx \max_E(\omega(E, N, V)\mathrm{e}^{-\beta E}) \approx \max_E(W(E, N, V)\mathrm{e}^{-\beta E}), \tag{15.2}$$

wobei E bestimmt ist durch

where E is determined by

$$\frac{\partial}{\partial E}(W\mathrm{e}^{-\beta E}) = 0. \tag{15.3}$$

Wegen $\frac{\partial W}{\partial E} = \beta(E)W$ folgt

Because of $\frac{\partial W}{\partial E} = \beta(E)W$ one obtains

$$\beta(E) - \beta = 0. \tag{15.4}$$

Hier ist $\beta(E)$ die logarithmische Ableitung von W (inverse Temperatur des Systems), während β in Z als Parameter (inverse Temperatur des Reservoirs) eingeführt wird. Man bezeichnet

Here $\beta(E)$ is the logarithmic derivative of W (inverse temperature of the system), whereas β in Z is introduced as a parameter (inverse temperature of the reservoir). One calls

$$F(T, N, V) = -k_{\mathrm{B}}T \ln Z(T, N, V) \tag{15.5}$$

als die freie Energie (auch Helmholtzsche freie Energie). Offensichtlich gilt

the free energy (Helmholtz free energy). Obviously

$$F = -k_{\mathrm{B}}T \ln(W\mathrm{e}^{-\beta E}) = -k_{\mathrm{B}}T \ln W + E = E - TS, \tag{15.6}$$

d.h. $F = E - TS = \mu N - PV$. Aus $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$ folgt

holds, that is $F = E - TS = \mu N - PV$. From $\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$ one obtains

$$\mathrm{d}F(T, N, V) = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V. \tag{15.7}$$

Ausgehend von der Definition von Z betrachten wir die Ableitung $\partial Z/\partial\beta$. Aus $Z = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}$ folgt

Starting from the definition of Z we consider the derivative $\partial Z/\partial\beta$. From $Z = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}$ one obtains

$$\frac{\partial Z}{\partial\beta} = -\sum_n E_n\mathrm{e}^{-\beta E_n} = -Z\langle H\rangle, \tag{15.8}$$

also

thus

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = -\langle H\rangle = -E, \tag{15.9}$$

das heißt

that is

$$\left.\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right|_{N,V} = \frac{E}{k_{\mathrm{B}}T^2} = \frac{\partial(-F/k_{\mathrm{B}}T)}{\partial T}, \tag{15.10}$$

also

thus

$$E = -k_\mathrm{B}T^2\frac{\partial(F(T,N,V)/k_\mathrm{B}T)}{\partial T}. \tag{15.11}$$

15.b Kanonische Zustandssumme und freie Enthalpie

Analog zu $Z(\beta, N, V)$ betrachten wir auch $\tilde{Z}(\beta, N, P)$ für ein System im thermischen Kontakt unter Druck P,

15.b Canonical partition function and free enthalpy

Analogously to $Z(\beta, V, N)$ we consider $\tilde{Z}(\beta, N, P)$ for a system in thermal contact under pressure P,

$$\tilde{Z}(\beta, N, P) = \frac{1}{a}\int \mathrm{d}z Z(\beta, N, V(z))\mathrm{e}^{-\beta P V(z)}. \tag{15.12}$$

Wir approximieren das Integral durch das Maximum des Integranden

We approximate the integral by the maximum of of the integrand

$$\tilde{Z} \approx \max_V(Z\mathrm{e}^{-\beta PV}) = \max_V(\mathrm{e}^{-\beta F-\beta PV}) \tag{15.13}$$

mit V bestimmt durch

with V determined by

$$\frac{\partial}{\partial V}(-\beta F - \beta PV)\bigg|_{\beta,N} = \beta(P(V) - P) = 0, \tag{15.14}$$

wobei $P(V)$ der Druck im System, P der äußere Druck ist. Wir führen nun die freie Enthalpie (auch Gibbssche freie Energie) ein

where $P(V)$ is the pressure of the system, and P the external pressure. We introduce now the free enthalpy (Gibbs' free energy)

$$G = -k_\mathrm{B}T\ln\tilde{Z}, \tag{15.15}$$

Für diese folgt

One obtains for it

$$G = F + PV = I - TS = E - TS + PV = \mu N. \tag{15.16}$$

Die Beziehung $G = \mu N$ wird auch als Gibbs-Duhem-Beziehung bezeichnet. Weiter gilt

The relation $G = \mu N$ is called Gibbs-Duhem relation, too. Further one has

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}P. \tag{15.17}$$

Man überzeugt sich leicht durch Ableiten von

Taking the derivative of

$$\tilde{Z} = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta(H+P\hat{V})} \tag{15.18}$$

nach β und P, dass

with respect to β and P, one finds that

$$\frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\beta}\bigg|_{P,N} = -\langle H + P\hat{V}\rangle = -E - PV = -I \tag{15.19}$$

und

and

$$\frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial P}\bigg|_{\beta,N} = -\beta\langle\hat{V}\rangle = -\beta V \tag{15.20}$$

gilt.

holds.

15.c Großkanonische Zustandssumme und großkanonisches Potential

Schließlich betrachten wir noch die großkanonische Zustandssumme

15.c Grandcanonical partition function and grandcanonical potential

Finally we consider the grandcanonical partition function

$$Y(\beta, \mu, V) = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})} = \sum_N Z(\beta, N, V)\mathrm{e}^{\beta\mu N}. \tag{15.21}$$

Nähern wir auch hier Y durch den größten Term in der Summe, so folgt

If we approximate also here Y by the largest term in the sum, then one obtains

$$Y = \max_N(Z\mathrm{e}^{\beta\mu N}) = \max_N \mathrm{e}^{-\beta F+\beta\mu N} \tag{15.22}$$

mit

with

$$\frac{\partial}{\partial N}(-F + \mu N) = 0. \tag{15.23}$$

Dazu gehört das großkanonische Potential

To this partition function belongs the grandcanonical potential

$$J = -k_{\mathrm{B}}T \ln Y(\beta, \mu, V). \tag{15.24}$$

Es folgt

One concludes

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N = -PV, \quad \mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V. \tag{15.25}$$

15.d Übersicht über die Potentiale

Wir bringen eine Übersicht über die Gesamtheiten und die Potentiale. Wir können aus den drei Paaren (T, S), (μ, N) und (P, V) jeweils eine Variable als natürliche Variable auswählen. Die andere erhält man jeweils als partielle Ableitung nach dieser Variablen. Allerdings muss mindestens eine der Variablen extensiv sein. Daher ist die Kombination der drei natürlichen Variablen T, μ, P nicht möglich. Versucht man die entsprechenden Legendre-Transformationen durchzuführen, so erhält man "Null". Tatsächlich ist stets eine der drei Größen T, μ, P durch die beiden anderen bestimmt, während die Größe des Systems unbestimmt bleibt.

15.d Summary of the Potentials

Finally we give a summary of the ensembles and the potentials. Out of each of the three pairs (T, S), (μ, N), and (P, V) we may choose one variable as natural variable. The other ones are obtained as partial derivatives of these variables. However, at least one of the three variables has to be extensive. Thus the combination of the three natural variables T, μ, P is not possible. If one tries to perform the corresponding Legendre-transformation, then one obtains "zero". Indeed any of the three quantities T, μ, P is always determined by the two other ones, whereas the size of the system remains undetermined.

Übersicht über die Potentiale

Summary of the Potentials

Energie Energy	$E = E$	$= TS + \mu N - PV$	$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$	$\Theta(E - H)$
Enthalpie Enthalpy	$I = E + PV$	$= TS + \mu N$	$\mathrm{d}I = T\mathrm{d}S + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}P$	$\Theta(I - H - P\hat{V})$
	$B = E - \mu N$	$= TS - PV$	$\mathrm{d}B = T\mathrm{d}S - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V$	$\Theta(B - H + \mu\hat{N})$
	$C = E - \mu N + PV$	$= TS$	$\mathrm{d}C = T\mathrm{d}S - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}P$	$\Theta(C - H + \mu\hat{N} - P\hat{V})$
Freie Energie Helmholtz free energy	$F = E - TS$	$= \mu N - PV$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N - P\mathrm{d}V$	$\exp(-\beta H)$
Freie Enthalpie Gibbs free energy	$G = E - TS + PV$	$= \mu N$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}P$	$\exp(-\beta(H + P\hat{V}))$
Großkanonisches Potential Grandcanonical potential	$J = E - TS - \mu N$	$= -PV$	$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu - P\mathrm{d}V$	$\exp(-\beta(H - \mu\hat{N}))$
"Null" "Zero"	$0 = E - TS - \mu N + PV$	$= 0$	$0 = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu + V\mathrm{d}P$	$\exp(-\beta(H - \mu\hat{N} + P\hat{V}))$

Bei den ersten vier Gesamtheiten ist die Entropie natürliche Variable. Die Gesamtheit ist von der Form $\Theta(... - H)$, die Spur darüber (quantenmechanisch) die Anzahl W der Zustände, der Logarithmus davon ist die Entropie durch Boltzmann-Konstante. Allerdings sind zwei dieser Gesamtheiten ungebräuchlich. Bei den zweiten vier Gesamtheiten ist die Temperatur natürliche Variable. Sie sind von der Form $\exp(-\beta(H \pm ...))$. Ihre Spur ist eine Zustandssumme, deren Logarithmus multipliziert mit $-k_\mathrm{B}T$ das zugehörige Potential.

Die verschiedenen Potentiale gehen durch Legendre-Transformationen auseinander hervor. Die verschiedenen Anzahlen der quantenmechanischen Zustände W, die für die ersten vier Ensembles der Übersicht bestimmt werden wie auch die Zustandssummen der weiteren Ensembles wurden durch geeignete Integrationen oder Summationen aus dem W der mikrokanonischen Gesamtheit gewonnen.

The entropy is the natural variable for the first four ensembles. The ensemble is of the form $\Theta(... - H)$, the trace of it (quantum mechanically) is the number W of states, the logarithm thereof is the entropy divided by the Boltzmann constant. However, two of these ensembles are not in use. Temperature is a natural variable of the second four ensembles. They are of the form $\exp(-\beta(H \pm ...))$. Their trace is the partition function, the logarithm thereof multiplied by $-k_\mathrm{B}T$ the corresponding potential.

The various potentials can be obtained by Legendre transformations from one another. The various numbers of quntummechanical states W which are determined for the first four ensembles of the summary and the partition functions of the other ensembles are obtained by appropriate integration or summation from the W of the microcanonical ensemble.

C

Ideale Quantengase

Ideal Quantum Gases

16 Ideales einatomiges quantenmechanisches Gas

16 Ideal Monatomic Quantum Gas

16.a Das großkanonische Potential

16.a Grandcanonical Potential

Das einatomige quantenmechanische Gas lässt sich am bequemsten mit Hilfe des großkanonischen Ensembles behandeln. Ein ideales Gas zeichnet sich dadurch aus, dass keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen besteht. Wir bezeichnen die Einteilchenzustände mit $|\mathbf{k}, m\rangle$. Diese Zustände seien Eigenzustände zum Hamilton-Operator H und zum Impuls-Operator $\mathbf{P}$,

The simplest way to treat the monatomic quantum gas is by means of the grandcanonical ensemble. The ideal gas is distinguished by the fact, that there is no interaction between the particles. Wie indicate the one-particle states by $|\mathbf{k}, m\rangle$. These states be eigenstates of the Hamiltonian H and of the momentum Operator $\mathbf{P}$,

$$H|\mathbf{k}, m\rangle = \epsilon_{\mathbf{k},m}|\mathbf{k}, m\rangle, \quad \mathbf{P}|\mathbf{k}, m\rangle = \hbar\mathbf{k}|\mathbf{k}, m\rangle. \tag{16.1}$$

Mit m können weitere Quantenzahlen, z.B. die z-Komponente des Spins bezeichnet werden,

Other quantum-numbers as e.g. the z-component of the spin are indicated by m

$$S_z|\mathbf{k}, m\rangle = m|\mathbf{k}, m\rangle, \quad \epsilon_{\mathbf{k},m} = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - \mu_{\mathrm{B}} g m H_z. \tag{16.2}$$

(Genauer müsste man die Aufspaltung in Landau-Niveaus berücksichtigen.)

(More precisely one should indicate the splitting into Landau-levels.)

Der Vielteilchen-Zustand besteht aus symmetrisierten (Bosonen) oder antisymmetrisierten (Fermionen) Wellenfunktionen, die bestimmt sind durch die Besetzungszahlen $n_{\mathbf{k},m}$ für jeden Einteilchenzustand. Dabei ist

The many-particle state consists of symmetrized (bosons) and antisymmetrized (fermions) wavefunctions, which are determined by the occupation numbers $n_{\mathbf{k},m}$ for each one-particle state. Allowed are

$$n_{\mathbf{k},m} = 0, 1, 2, \ldots \quad \text{für Bosonen / for bosons}$$
$$n_{\mathbf{k},m} = 0, 1 \quad \text{für Fermionen / for fermions} \tag{16.3}$$

Die Besetzungszahlen $n_{\mathbf{k},m}$, die angeben, wieviele Teilchen in dem jeweiligen Zustand sind, können als Eigenwerte zu Besetzungszahl-Operatoren $\hat{n}_{\mathbf{k},m}$ betrachtet werden. Teilchenzahl-Operator $\hat{N}$ und Hamilton-Operator H lassen sich dann ausdrücken

The occupation-numbers $n_{\mathbf{k},m}$, which indicate how many particles are in the corresponding state, can be considered eigenvalues of occupation-number operators $\hat{n}_{\mathbf{k},m}$. Then the particle number operator $\hat{N}$ and the Hamiltonian H read

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{k},m} \hat{n}_{\mathbf{k},m}, \quad H = \sum_{\mathbf{k},m} \epsilon_{\mathbf{k},m} \hat{n}_{\mathbf{k},m}. \tag{16.4}$$

Zur Berechnung der großkanonischen Zustandssumme müssen wir unabhängig, das heißt für jedes $\mathbf{k}, m$ über die Besetzungszahlen summieren. Das ergibt ein Produkt über alle $\mathbf{k}, m$,

In order to calculate the grandcanonical partition function we have to sum independently over the occupation numbers of the various $\mathbf{k}, m$. This yields a product over all $\mathbf{k}, m$,

$$Y = \mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}) = \sum_{\ldots n_{\mathbf{k},m}\ldots} \mathrm{e}^{-\beta(E(\{n\})-\mu N(\{n\})} = \prod_{\mathbf{k},m} \left(\sum_{n_{\mathbf{k},m}} \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)n_{\mathbf{k},m}} \right) = \prod_{\mathbf{k},m} y_{\mathbf{k},m} \tag{16.5}$$

mit

with

$$y_{\mathbf{k},m} = \begin{cases} \dfrac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)}} & \text{Bosonen bosons} \\ 1+\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)} & \text{Fermionen fermions} \end{cases} \tag{16.6}$$

Daraus ergibt sich dann das großkanonische Potential

This yields the grandcanonical potential

$$J(\beta,\mu,V) = -k_{\mathrm{B}}T \ln Y = -k_{\mathrm{B}}T \sum_{\mathbf{k},m} \ln y_{\mathbf{k},m} = \pm k_{\mathrm{B}}T \sum_{\mathbf{k},m} \ln(1 \mp \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)}), \tag{16.7}$$

wobei das obere Vorzeichen für Bosonen, das untere für Fermionen gilt.

where the upper sign applies to bosons, the lower to fermions.

16.b Teilchenzahlen

16.b Particle Number

Die gemittelte Teilchenzahl des Systems ergibt sich zu

The averaged particle number of the system is obtained from

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = k_{\mathrm{B}}T \sum_{\mathbf{k},m} \frac{\partial \ln y_{\mathbf{k},m}}{\partial \mu} = \sum_{\mathbf{k},m} \frac{\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 \mp \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)}} = \sum_{\mathbf{k},m} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)} \mp 1}. \tag{16.8}$$

Die Summanden sind die mittleren Besetzungszahlen

The terms of the sum are the averaged occupation numbers

$$\bar{n}_{\mathrm{B}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}-1} \quad \text{Bose-Funktion, Bose-function} \tag{16.9}$$

$$\bar{n}_{\mathrm{F}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \quad \text{Fermi-Funktion. Fermi-function} \tag{16.10}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Einteilchen-Zustand n-fach besetzt ist, ergibt sich mit $q = \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)}$ zu

The probability that a one-particle state is n times occupied is given by ($q = \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)}$)

$$\text{Bosonen bosons} \quad w_{\hat{n}} = \frac{q^n}{\sum_{n'=0}^{\infty} q^{n'}} = q^n(1-q), \tag{16.11}$$

$$\text{Fermionen fermions} \quad w_{\hat{n}} = \frac{q^n}{1+q} \tag{16.12}$$

Daraus ergibt sich die mittlere Besetzung

This allows to determine the averaged occupation number

$$\text{Bosonen bosons} \quad \bar{n}_{\mathrm{B}} = \langle \hat{n} \rangle = (1-q)(q+2q^2+3q^3+\ldots) = q+q^2+q^3+\ldots = \frac{q}{1-q}, \tag{16.13}$$

$$\text{Fermionen fermions} \quad \bar{n}_{\mathrm{F}} = \langle \hat{n} \rangle = \frac{q}{1+q}. \tag{16.14}$$

Wir sehen hieraus

This yields

$$q = \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}}. \tag{16.15}$$

Die mittlere Gesamt-Teilchenzahl beträgt dann

The total (averaged) particle number is given by

$$N = \sum_{\mathbf{k},m} \langle \hat{n}_{\mathbf{k},m} \rangle = \sum_{\mathbf{k},m} \bar{n}_{\mathbf{k},m}. \tag{16.16}$$

16.c Entropie

16.c Entropy

Die Entropie erhalten wir aus

The entropy is obtained from

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = \mp k_\mathrm{B} \sum \ln(1 \mp q) + \frac{1}{T} \sum \frac{(\epsilon - \mu) q}{1 \mp q}, \tag{16.17}$$

wobei

where

$$1 \mp q = \frac{1}{1 \pm \bar{n}}, \quad \frac{\epsilon - \mu}{T} = -k_\mathrm{B} \ln q = -k_\mathrm{B} \ln \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}}. \tag{16.18}$$

Damit folgt

Thus one obtains

$$S = \pm k_\mathrm{B} \sum \ln(1 \pm \bar{n}) - k_\mathrm{B} \sum \bar{n} \ln \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}} \tag{16.19}$$

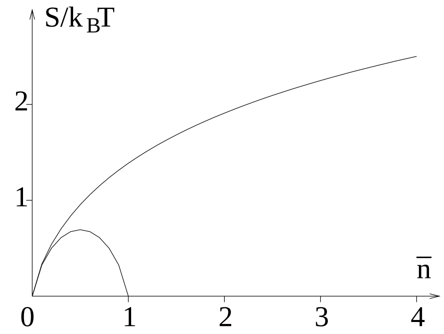
und damit

and therefore

$$S_\mathrm{Bose} = k_\mathrm{B} \sum_{\mathbf{k},m} \left((1 + \bar{n}_{\mathbf{k},m}) \ln(1 + \bar{n}_{\mathbf{k},m}) - \bar{n}_{\mathbf{k},m} \ln \bar{n}_{\mathbf{k},m} \right), \tag{16.20}$$

$$S_\mathrm{Fermi} = k_\mathrm{B} \sum_{\mathbf{k},m} \left(-(1 - \bar{n}_{\mathbf{k},m}) \ln(1 - \bar{n}_{\mathbf{k},m}) - \bar{n}_{\mathbf{k},m} \ln \bar{n}_{\mathbf{k},m} \right). \tag{16.21}$$

Entropie als Funktion der mittleren Teilchenzahl $\bar{n}$ für Fermionen und Bosonen



Entropy as function of the average particle number $\bar{n}$ for fermions and bosons

16.d Energie

16.d Energy

Für die Energie erhalten wir

We obtain for the energy

$$\begin{aligned} E &= TS + \mu N - PV = TS + \mu N + J \\ &= \mp k_\mathrm{B} T \sum \ln(1 \mp q) + \sum \frac{(\epsilon - \mu) q}{1 \mp q} + \sum \frac{\mu q}{1 \mp q} \pm k_\mathrm{B} T \sum \ln(1 \mp q) \\ &= \sum \epsilon \frac{q}{1 \mp q} = \sum_{\mathbf{k},m} \epsilon_{\mathbf{k},m} \bar{n}_{\mathbf{k},m}, \end{aligned} \tag{16.22}$$

wobei wir das Endergebnis ohnehin schon erwartet hatten. Jedes Teilchen mit Quantenzahlen $\mathbf{k}, m$ trägt die Energie $\epsilon_{\mathbf{k},m}$ bei.

where we expected the final result anyhow. Each particle with quantum nunbers $\mathbf{k}, m$ contributes $\epsilon_{\mathbf{k},m}$ to the energy.

17 Verdünntes ideales Gas: Der klassische Limes

17 Dilute Ideal Gas: Classical Limit

Wir hatten die mittlere Besetzungszahl der Einteilchen-Zustände zu

We have obtained the averaged occupation number of the one-particle states

$$\bar{n}_{\mathbf{k},m} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)} \mp 1} \tag{17.1}$$

gefunden. Den klassischen Limes erhält man, wenn die mittlere Besetzung klein gegen 1 ist. Dann muss $e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$ für alle $\mathbf{k}, m$ sein. Dann können wir den Logarithmus in (16.7) entwickeln und erhalten für das großkanonische Potential

The classical limit is obtained, if the average occupation is small in comparison to 1. Then one has $e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$ for all $\mathbf{k}, m$. Then the logarithm in (16.7) can be expanded and one obtains for the grandcanonical potential

$$J = \pm k_B T \sum_{\mathbf{k},m} \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)}) = -k_B T \sum_{\mathbf{k},m} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \mp \frac{k_B T}{2} \sum_{\mathbf{k},m} e^{-2\beta(\epsilon-\mu)} - ... \tag{17.2}$$

Es sei nun $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m)$. Wir verwenden weiter aus Abschnitt 6 $\sum_{\mathbf{k}} \to V/(2\pi)^3 \times \int d^3k$ und erhalten

We assume $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m)$. We use $\sum_{\mathbf{k}} \to V/(2\pi)^3 \times \int d^3k$ as derived in section 6

$$\begin{aligned} J &= -k_B T (2S+1) e^{\beta\mu} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-\beta\hbar^2 k^2/(2m)} \\ &\mp \frac{k_B T}{2} (2S+1) e^{2\beta\mu} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-\beta\hbar^2 k^2/m} - ... \\ &= -(k_B T)^{5/2} V e^{\beta\mu} (2S+1) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \left(1 \pm \frac{e^{\beta\mu}}{\sqrt{32}} + ...\right) \end{aligned} \tag{17.3}$$

Die Teilchenzahl ergibt sich dann zu

The particle-number is given by

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = (k_B T)^{3/2} V e^{\beta\mu} (2S+1) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \left(1 \pm \frac{e^{\beta\mu}}{\sqrt{8}} + ...\right). \tag{17.4}$$

In niedrigster Ordnung ist dann

In lowest order one obtains

$$e^{\beta\mu} = \frac{N\lambda^3}{V(2S+1)} \tag{17.5}$$

mit der thermischen de Broglie Wellenlänge $\lambda = \left(2\pi\hbar^2/(mk_B T)\right)^{1/2}$ aus Gl. (7.7). Damit folgt dann

with the thermal de Broglie wavelength $\lambda = \left(2\pi\hbar^2/(mk_B T)\right)^{1/2}$ from eq. (7.7). This yields

$$PV = -J = N k_B T \left(1 \mp \frac{e^{\beta\mu}}{\sqrt{32}} + ...\right) = N k_B T \left(1 \mp \frac{N\lambda^3}{V(2S+1)\sqrt{32}} + ...\right) \tag{17.6}$$

Der zweite Term in der Klammer ergibt die Abweichung vom klassischen Verhalten auf Grund der Quantenstatistik. Er ist proportional zu $\lambda^3 \propto \hbar^3$. Die Energie ergibt sich aus dem Virialsatz (11.22) zu

The second term in brackets gives the derivation from the classical behavior due to the quantum statistics. It is proportional to $\lambda^3 \propto \hbar^3$. The energy is obtained from the virial theorem (11.22) as

$$E = \frac{3}{2} PV. \tag{17.7}$$

18 Photonen im Strahlungshohlraum

18 Blackbody Radiation

Photonen sind Bosonen mit Spin 1, aber es gibt keine longitudinalen Photonen, daher gibt es zu jedem Wellenvektor $\mathbf{k}$ nur zwei Polarisationsrichtungen ($\mathbf{E}, \mathbf{B} \perp \mathbf{k}$). Wir müssen daher den Faktor $2S+1$ durch 2 ersetzen. Für die Energie der Photonen gilt

Photons are bosons with spin 1; but there are no longitudinal photons, thus to any wave-vector $\mathbf{k}$ there are only two polarizations ($\mathbf{E}, \mathbf{B} \perp \mathbf{k}$). Thus we have to replace the multiplicity $2S+1$ by 2. For the energy of the photons we have

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} = \hbar c k = cp. \tag{18.1}$$

Für Photonen gibt es keine Teilchenzahl-Erhaltung, sie können emmitiert und absorbiert werden. Daher ist $\mu = 0$ zu setzen. Wir erhalten dann

There is no particle-number conservation for photons, they may be absorbed and emmitted. Thus we put $\mu = 0$. Then we obtain

$$\begin{aligned} PV &= k_{\mathrm{B}}T \ln Y = -2k_{\mathrm{B}}T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}) \\ &= -\frac{2k_{\mathrm{B}}TV}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3k \ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}). \end{aligned} \tag{18.2}$$

Mit $x = \beta\hbar ck$ folgt dann

With $x = \beta\hbar ck$ one obtains

$$P = -\frac{2}{(2\pi)^3}(k_{\mathrm{B}}T)^4 \frac{1}{\hbar^3 c^3} \int \mathrm{d}^3x \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}). \tag{18.3}$$

Das Integral lässt sich auswerten zu (siehe Anhang)

The integral can be evaluated (see appendix)

$$-\int \mathrm{d}^3x \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = -4\pi \int_0^\infty \mathrm{d}x x^2 \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = \frac{4\pi^5}{45} \tag{18.4}$$

Mit der Stefan-Boltzmann-Konstante

By means of the Stefan-Boltzmann constant

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_{\mathrm{B}}^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{ergs}^{-1}\,cm^{-2}\,\mathrm{K}^{-4} \tag{18.5}$$

ergibt sich der Druck zu

one obtains the pressure

$$P = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \tag{18.6}$$

und die Energie zu

and the energy reads

$$E = -T^2 \frac{\partial(J/T)}{\partial T} = T^2 \frac{\partial(PV/T)}{\partial T} = \frac{4\sigma}{c} V T^4. \tag{18.7}$$

Die Energieflussdichte pro Raumwinkel ist gegeben durch Energiedichte mal Lichtgeschwindigkeit durch voller Raumwinkel

The energy-flux density per solid angle is given by the energy density times velocity of light divided by the total solid angle

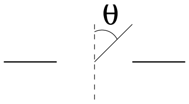
$$\frac{\frac{E}{V}}{4\pi} c = \frac{\sigma T^4}{\pi}. \tag{18.8}$$

Der Energiefluss (Energiemenge pro Zeiteinheit) in einer Richtung durch die Fläche F ergibt sich dann zu

The energy flux (energy per time) in one direction through an area F is obtained by

$$\int \begin{matrix}\text{Energieflussdichte} \\ \text{Energy flux density}\end{matrix} \times F \cos\theta \mathrm{d}\Omega = \frac{\sigma T^4}{\pi} F \int_0^1 \cos\theta \mathrm{d}\cos\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi = \sigma T^4 F. \tag{18.9}$$

Zum Energiefluss durch eine Fläche



On energy flux through an area

Tatsächlich wurde die Stefan-Boltzmann-Konstante für diesen Energiefluss eingeführt. Dieses Gesetz heißt Stefan-Boltzmann-Gesetz

Actually the Stefan-Boltzmann constant had been introduced for this energy flux. This law is called Stefan-Boltzmann law.

Wir betrachten noch die spektrale Verteilung der Energiedichte pro Frequenz ω,

Finally we consider the spectral distribution of the energy density per frequency ω,

$$\mathrm{d}E = 2\hbar\omega n_{\mathbf{k}} \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k = \frac{V}{4\pi^3}\frac{\hbar\omega\mathrm{d}^3k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{V}{\pi^2}\frac{\hbar\omega k^2\mathrm{d}k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = Vu_\omega\mathrm{d}\omega, \tag{18.10}$$

wobei

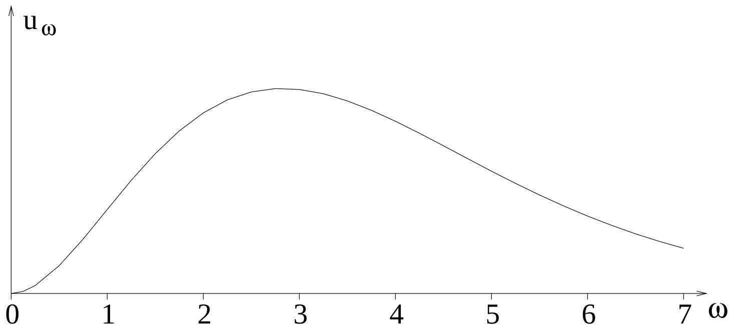
where

$$u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1)} \tag{18.11}$$

die spektrale Verteilung der Energiedichte ist. (Planck 1900)

is the spectral distribution of the energy density. (Planck 1900)

Spektrale Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung. ω in $k_\mathrm{B}T/\hbar$



Spectral energy density of black body radiation. ω in $k_\mathrm{B}T/\hbar$

Das Maximum liegt bei $\hbar\omega_\mathrm{max} = 2.82k_\mathrm{B}T$ (Wiensches Verschiebungs-Gesetz). Bezieht man die spektrale Energiedichte auf die Wellenlänge, so erhält man andere Ergebnisse. Für kleine Frequenzen erhält man das Rayleigh-Jeans-Gesetz

The maximum of u_ω is at $\hbar\omega_\mathrm{max} = 2.82k_\mathrm{B}T$ (Wien's displacement law). If the spectral energy density is related to the wavelength then one obtains a different expression. For small frequencies one obtains the Rayleigh-Jeans-law

$$u_\omega \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3\beta\hbar\omega} = \frac{k_\mathrm{B}T\omega^2}{\pi^2c^3}, \tag{18.12}$$

das man klassisch erhalten kann. Für große Frequenzen ergibt sich

which can be obtained classically. For large frequencies one obtains

$$u_\omega = c_1\omega^3\mathrm{e}^{-c_2\omega/T}, \tag{18.13}$$

das von Wien 1896 ohne Deutung der Konstanten angegeben wurde.

which had been found by Wien in 1896 without explaination of the constants.

19 Phononen im Festkörper

Wir wollen annehmen, dass die Phononen in harmonischer Näherung betrachtet werden, das heißt das Potential wird nur bis in zweiter Ordnung der Auslenkung entwickelt. (Anharmonizitäten wirken sich vor allem bei höheren Temperaturen aus.) Man transformiert auf Normalkoordinaten und erhält damit entkoppelte harmonische Oszillatoren. Die Anregungen sind dann wie in einem Bose-System: Phononen sind Quasi-Teilchen. Der Hamilton-Operator lässt sich

19 Phonons in a Solid

We assume that the phonons can be considered in harmonic approximation, that is, the potential is only expanded up to second order in the displacements. (Anharmonicities normally become important at higher temperatures.) One transforms to normal coordinates and obtains in this way decoupled harmonic oscillators. The excitations are the same as in a system of bosons: Phonons are quasi-particles. The Hamiltonian may be written

$$H = E_0 + \sum \hbar\omega_{\mathbf{k},m}(\hat{n}_{\mathbf{k},m} + \frac{1}{2}) \tag{19.1}$$

schreiben. Sind in einem Kristall r Atome in einer Gitterzelle, so hat man $3r$ Gitterschwingungen für jeden Wellenvektor $\mathbf{k}$, $m = 1,...3r$. Davon sind $3(r-1)$ Äste optische Äste, die drei anderen sind akustische Äste, ein longitudinaler und zwei transversale.

Für die Energie des Systems folgt dann

If there are r atoms per elementary cell of a crystal, then one has $3r$ vibrational modes for each wave-vector $\mathbf{k}$, $m = 1,...3r$. $3(r-1)$ branches are optical branches, the three other ones are acoustic branches, one longitudinal and two transversal ones.

One obtains for the energy of the system

$$E = E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\langle\hat{n}_{\mathbf{k},m} + \frac{1}{2}\rangle = E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},m}} - 1} + \frac{1}{2}\right). \tag{19.2}$$

19.a Hohe Temperaturen

Bei hohen Temperaturen, $k_\mathrm{B}T \gg \hbar\omega_{\max}$ entwickelt man

19.a High Temperatures

For high temperatures, $k_\mathrm{B}T \gg \hbar\omega_{\max}$ one expands

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x - 1} + \frac{1}{2} = \frac{1}{x} + \frac{x}{12} + O(x^3), \quad x \ll 1. \tag{19.3}$$

Damit folgt

Thus

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{\hbar\omega_{\mathbf{k},m}} + \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},m}}{12k_\mathrm{B}T} + ...\right) \\ &= E_0 + 3Nrk_\mathrm{B}T + \frac{1}{12k_\mathrm{B}T}\sum_{\mathbf{k},m}(\hbar\omega_{\mathbf{k},m})^2 + O(T^{-3}). \end{aligned} \tag{19.4}$$

Dabei ist N die Anzahl der Elementarzellen, Nr die Anzahl der Atome.

Für die spezifische Wärme folgt dann

N is the number of elementary cells, Nr the number of atoms.

For the specific heat one obtains

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = 3Nrk_\mathrm{B} - \frac{1}{12k_\mathrm{B}T^2}\sum_{\mathbf{k},m}(\hbar\omega_{\mathbf{k},m})^2 + ... \tag{19.5}$$

Der erste Term gibt das Dulong-Petit-Gesetz wieder. Der zweite zeigt, dass bei tiefen Temperaturen die spezifische Wärme abnimmt.

The first term yields the Dulong-Petit law. The second one shows, that the specific heat becomes smaller at lower temperatures.

19.b Tiefe Temperaturen

Für tiefe Temperaturen $k_{\rm B}T \ll \hbar\omega_{\rm max}$ genügt es, die akustischen Äste zu betrachten, die optischen (siehe 19.d) sind ausgefroren. Für die akustischen Äste setzen wir an $\omega_{\mathbf{k},m} \approx c_{\rm l}k, c_{\rm t}k$ für die longitudinalen und transversalen akustischen Schwingungen. Dabei wird die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit $c_{\rm l}$ und $c_{\rm t}$ als richtungs-unabhängig angenähert. Dann folgt

19.b Low Temperatures

At low temperatures $k_{\rm B}T \ll \hbar\omega_{\rm max}$ it is sufficient to consider the acoustic branches, since the optical branches (compare 19.d) are frozen. For the acoustic branches we put $\omega_{\mathbf{k},m} \approx c_{\rm l}k, c_{\rm t}k$ for the longitudinal and transversal acoustic vibrations. We approximate the longitudinal und transversal sound-velocities $c_{\rm l}$ and $c_{\rm t}$ as independent of the direction. Then we obtain

$$E = E_0' + \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_{m=1}^{3}\int {\rm d}^3k \frac{\hbar c_m k}{{\rm e}^{\beta\hbar c_m k} - 1}, \tag{19.6}$$

mit der Grundzustandsenergie $E_0' = E_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},m}\hbar\omega_{\mathbf{k},m}$. Setzen wir nun ähnlich wie bei den Photonen im Strahlungshohlraum $x = \beta\hbar c_m k$, so folgt

with the groundstate energy $E_0' = E_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},m}\hbar\omega_{\mathbf{k},m}$. If we now substitute as for photons in an enclosure $x = \beta\hbar c_m k$, then one obtains

$$E = E_0' + \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_m \frac{(k_{\rm B}T)^4}{(\hbar c_m)^3}\int {\rm d}^3x \frac{x}{{\rm e}^x - 1}. \tag{19.7}$$

Da der Integrand rasch abfällt, integrieren wir bis ∞,

Since the integral decays rapidly we integrate up to ∞,

$$\int {\rm d}^3x \frac{x}{{\rm e}^x - 1} = 4\pi\int_0^\infty {\rm d}x \frac{x^3{\rm e}^{-x}}{1 - {\rm e}^{-x}} = 24\pi\zeta(4) = \frac{4\pi^5}{15} \tag{19.8}$$

Damit ergibt sich die Energie zu

This yields the energy

$$E = E_0' + \frac{\pi^2(k_{\rm B}T)^4V}{30\hbar^3}(\frac{1}{c_{\rm l}^3} + \frac{2}{c_{\rm t}^3}) \tag{19.9}$$

und eine spezifische Wärme proportional zu T^3.

and a specific heat proportional to T^3.

19.c Debye-Näherung für mittlere Temperaturen (akustische Schwingungen)

Man führt die Zustandsdichte $z(\omega)$ ein. Dabei ist $z(\omega){\rm d}\omega$ die Anzahl der Normalschwingungen im Intervall $\omega...\omega + {\rm d}\omega$. Die Anzahl der Normalschwingungen mit $\omega \le \omega_0$ ergibt sich zu

19.c Debye-Approximation for intermediate temperatures (acoustic vibrations)

One introduces the density of states $z(\omega)$, so that the number of normal modes in the interval $\omega...\omega + {\rm d}\omega$ is $z(\omega){\rm d}\omega$. Then the number of normal modes with $\omega \le \omega_0$ is given by

$$\int_0^{\omega_0} {\rm d}\omega z(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}\left[\left(\frac{\omega_0}{c_{\rm l}}\right)^3 + 2\left(\frac{\omega_0}{c_{\rm t}}\right)^3\right] = \frac{C}{3}\omega_0^3, \tag{19.10}$$

da die Volumina von Kugeln mit den Radien ω_0/c im k-Raum eingehen. Mit der Konstanten

since the volumina of the spheres with radii ω_0/c in k-space enter. With the constant

$$C = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_{\rm l}^3} + \frac{2}{c_{\rm t}^3}\right) \tag{19.11}$$

folgt dann

one obtains

$$z(\omega) = C\omega^2. \tag{19.12}$$

Wir nehmen nun an, dass dieses Verhalten bei einer Frequenz $\omega_{\rm D}$, die man Debye-Frequenz nennt, abgeschnitten ist,

We assume now that this behavior is cut off at a frequency $\omega_{\rm D}$, which is called Debye-frequency,

$$z(\omega) = \begin{cases} C\omega^2 & \omega \le \omega_{\rm D}, \\ 0 & \omega > \omega_{\rm D}. \end{cases} \tag{19.13}$$

Es muss dann

Then

$$\int_0^{\omega_{\rm D}} z(\omega)\mathrm{d}\omega = 3N = \frac{C}{3}\omega_{\rm D}^3 \tag{19.14}$$

gelten, also

must hold, thus

$$\frac{1}{\omega_{\rm D}^3} = \frac{C}{9N} = \frac{V}{18\pi^2 N}\left(\frac{1}{c_{\rm l}^3} + \frac{2}{c_{\rm t}^3}\right), \tag{19.15}$$

da es insgesamt $3N$ akustische Schwingungen gibt. Dann ergibt sich die Energie zu

since there are in total $3N$ acoustical vibration modes. Then the energy reads

$$E = E_0' + \int_0^{\omega_{\rm D}} z(\omega)\frac{\hbar\omega\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = E_0' + \frac{9N}{\omega_{\rm D}^3}\int_0^{\omega_{\rm D}} \frac{\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}. \tag{19.16}$$

Mit $x = \beta\hbar\omega$ folgt dann

With $x = \beta\hbar\omega$ one obtains

$$E = E_0' + \frac{9N(k_{\rm B}T)^4}{\hbar^3\omega_{\rm D}^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_{\rm D}} \frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1} = E_0' + 3Nk_{\rm B}TD(\frac{T}{\Theta_{\rm D}}) \tag{19.17}$$

mit der Debye-Temperatur $\Theta_{\rm D}$, die sich aus $k_{\rm B}\Theta_{\rm D} = \hbar\omega_{\rm D}$ bestimmt, und der Debye-Funktion

with the Debye-temperature $\Theta_{\rm D}$, which is determined by $k_{\rm B}\Theta_{\rm D} = \hbar\omega_{\rm D}$, and the Debye-function

$$D(y) = 3y^3\int_0^{1/y} \frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}. \tag{19.18}$$

Für kleines y findet man $D(y) = \pi^4 y^3/5$ und für großes y erhält man $D(y) = 1$ in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen für tiefe und hohe Temperaturen.

For small y one finds $D(y) = \pi^4 y^3/5$ and for large y one obtains $D(y) = 1$ in agreement with our estimates for low and high temperatures.

19.d Optische Schwingungen

19.d Optical Vibrations

Nimmt man die Frequenzen $\omega_{\rm opt}$ der optischen Schwingungen als annähernd unabhängig von $\mathbf{k}$ an, so folgt ein Beitrag

If one assumes that the frequencies $\omega_{\rm opt}$ of the optical phonons are approximately independent of $\mathbf{k}$, then one obtains the contribution

$$\Delta E_{\rm opt} = N\sum_{m({\rm opt})} \hbar\omega_m \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_m}-1} \tag{19.19}$$

zur Energie und

to the energy and

$$C_{V,{\rm opt}} = Nk_{\rm B}\sum_{m({\rm opt})}\left(\frac{\hbar\omega_m}{k_{\rm B}T}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_m}}{(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_m}-1)^2}. \tag{19.20}$$

zur spezifischen Wärme. Für Temperaturen $k_{\rm B}T \ll \hbar\omega_m$ wird die Exponential-Funktion sehr groß, so dass der Beitrag der spezifischen Wärme mit $Nk_{\rm B}(\hbar\omega_m/(k_{\rm B}T))^2\mathrm{e}^{-\hbar\omega_m/(k_{\rm B}T)}$ verschwindet. Sobald aber $k_{\rm B}T \approx \hbar\omega_m$, tragen auch die optischen Phononen wesentlich bei. Für hohe Temperaturen $k_{\rm B}T \gg \hbar\omega_m$ folgt der Beitrag $k_{\rm B}N$ zur spezifischen Wärme.

to the specific heat. The exponential function becomes very large for temperatures $k_{\rm B}T \ll \hbar\omega_m$, so that the contribution to the specific heat vanishes like $Nk_{\rm B}(\hbar\omega_m/(k_{\rm B}T))^2\mathrm{e}^{-\hbar\omega_m/(k_{\rm B}T)}$. But as soon as $k_{\rm B}T \approx \hbar\omega_m$, then also the optical phonons contribute essentially. For high temperatures $k_{\rm B}T \gg \hbar\omega_m$ one obtains the contribution $k_{\rm B}N$ to the specific heat.

Insgesamt muss man natürlich alle Beiträge addieren,

In total all contributions have to be added,

$$E = E_0' + 3Nk_{\mathrm{B}}TD(\frac{T}{\Theta_D}) + N \sum_{m(\mathrm{opt})} \hbar\omega_m \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_m} - 1}. \tag{19.21}$$

20 Bose-Einstein-Kondensation

20 Bose Einstein Condensation

Wir betrachten nun ein ideales Bose-Gas bei tiefen Temperaturen. Für dieses finden wir die Teilchenzahl, wenn wir der Einfachheit halber annehmen, die Bosonen haben Spin 0

Now we consider an ideal Bose-gas at low temperatures. If for simplicities' sake we assume spin 0 for the bosons then its particle number is given by

$$N = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \tag{20.1}$$

Damit dieser Ausdruck Sinn macht, muss μ für alle k kleiner als ϵ_k sein. Für eine Dispersion

In order that this expression make sense, μ has to be less then ϵ_k for all k. Thus for a dispersion

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{20.2}$$

muss μ daher negativ sein. Was passiert im Limes $\mu = 0$? Wir führen zunächst den Übergang $\sum_k \to V(2\pi)^{-3}\int \mathrm{d}^3k$ durch. Dann erhalten wir für $\mu = 0$

μ has to be negative. What happens in the limit $\mu = 0$? First we perform the limit $\sum_k \to V(2\pi)^{-3}\int \mathrm{d}^3k$. Then we obtain for $\mu = 0$

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3k \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar^2k^2/(2m)} - 1} \tag{20.3}$$

Mit der Substitution $x = \beta\hbar^2k^2/(2m)$ folgt

The substitution $x = \beta\hbar^2k^2/(2m)$ yields

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3}\left(\frac{2mk_\mathrm{B}T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{4\pi}{2}\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x - 1} = \zeta(3/2)V\left(\frac{2\pi mk_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2} = \zeta(3/2)V/\lambda(T)^3 \tag{20.4}$$

mit $\zeta(3/2) = 2.612$.

with $\zeta(3/2) = 2.612$.

Was passiert, wenn die Teilchendichte größer als $\zeta(3/2)/\lambda^3$ wird? Dann ist μ so nahe an 0, dass der Zustand bei $k = 0$ alles an Teilchen aufnimmt, was nicht in die oben berechnete Teilchenzahl N hineinpasst. Dann hat man für $k = 0$ eine makroskopische Besetzung

What happens if the particle density becomes larger than $\zeta(3/2)/\lambda^3$? Then μ is so close to 0, that the state $k = 0$ accepts all particles, which do not fit into the particle number calculated above. Then one has a macroscopic occupation for $k = 0$

$$N_0 = N - \zeta(3/2)V/\lambda(T)^3. \tag{20.5}$$

Unterhalb einer kritischen Temperatur T_c, die sich aus

Below a critical temperature T_c, which is determined by

$$N = \zeta(3/2)V/\lambda(T_\mathrm{c})^3 \tag{20.6}$$

ergibt, erhält man

one obtains

$$N_0 = N\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right). \tag{20.7}$$

Gleichung (20.4) gibt daher für $T < T_c$ nur die Anzahl der angeregten Bosonen an, aber nicht die vollständige Anzahl.

Thus equation (20.4) yields for $T < T_c$ only the number of excited bosons but not their complete number.

Für die Energie des Systems gilt dann

Then one obtains for the energy of the system

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \frac{\hbar^2k^2}{2m(\mathrm{e}^{\beta\hbar^2k^2/(2m)} - 1)}. \tag{20.8}$$

Mit der Substitution $x = \beta\hbar^2 k^2/(2m)$ folgt

The substitution $x = \beta\hbar^2 k^2/(2m)$ yields

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{5/2} 2\pi \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^{3/2}}{\mathrm{e}^x - 1} \\ &= \frac{3}{2} V \zeta(5/2) k_\mathrm{B} T/\lambda^3(T) = 0.770 N k_\mathrm{B} T^{5/2} T_\mathrm{c}^{-3/2}, \end{aligned} \tag{20.9}$$

wobei sich der Faktor 0.770 aus $3\zeta(5/2)/(2\zeta(3/2))$ ergibt. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen steigt dann mit

where the Faktor 0.770 is obtained from $3\zeta(5/2)/(2\zeta(3/2))$. The specific heat at constant volume increases like

$$C_V = 1.926 N k_\mathrm{B} \left(\frac{T}{T_\mathrm{c}}\right)^{3/2} \tag{20.10}$$

an. Für den Druck erhält man aus dem Virialsatz

The pressure is obtained from the virial theorem

$$P = 2E/(3V) = \zeta(5/2) k_\mathrm{B} T/\lambda^3(T) \tag{20.11}$$

Er steigt proportional zu $T^{5/2}$ unabhängig von der Teilchendichte an. Diese Unabhängigkeit liegt daran, dass die Teilchen mit Impuls 0 nicht zum Druck beitragen, die Teilchendichte der übrigen Teilchen aber nur von der Temperatur abhängt.

It increases proportional to $T^{5/2}$ independent of the particle density. The reason for this independence is that the particles with momenta 0 do not contribute to the pressure and the particle density of the other particles does not depend on temperature.

Für $T > T_\mathrm{c}$ wird μ negativ. Man hat keine makroskopische Besetzung des Zustands mit $k = 0$ mehr. Knapp oberhalb T_c können wir μ aus

For $T > T_\mathrm{c}$ μ becomes negative. Then there is no longer a macroscopic occupation of the state with $k = 0$. A little bit above T_c μ may be calculated from

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \frac{1}{\mathrm{e}^{x-\beta\mu} - 1} - \left(\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \frac{1}{\mathrm{e}^x - 1} - \zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3}\right) \tag{20.12}$$

berechnen, wobei der Ausdruck in Klammern gleich 0 ist. Wir bilden also die Differenz zwischen der Teilchenzahl zur Temperatur T und der, die man erhielte, wenn $T = T_\mathrm{c}$ wäre. Daraus folgt

where the expression in parenthesis vanishes. We determine the difference of the particle number at T and that, we would have at $T = T_\mathrm{c}$. Then one obtains

$$N = \zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3} + \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k \frac{\mathrm{e}^x(1 - \mathrm{e}^{-\beta\mu})}{(\mathrm{e}^x - 1)(\mathrm{e}^{x-\beta\mu} - 1)}. \tag{20.13}$$

Der Hauptbeitrag dieses Integrals rührt von kleinen x her. Man kann daher im Zähler $\mathrm{e}^x = 1$ und im Nenner $\mathrm{e}^x - 1 = x$ und $\mathrm{e}^{x-\beta\mu} - 1 = x - \beta\mu$ ersetzen. Da $\beta\mu$ klein ist, setzen wir auch $1 - \mathrm{e}^{-\beta\mu} = \beta\mu$ und erhalten

The main contribution of this integral comes from small x. Thus we replace $\mathrm{e}^x = 1$ in the numerator and $\mathrm{e}^x - 1 = x$ and $\mathrm{e}^{x-\beta\mu} - 1 = x - \beta\mu$ in the denominator. Since $\beta\mu$ is small we replace $1 - \mathrm{e}^{-\beta\mu} = \beta\mu$ and obtain

$$N = \zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3} + \frac{V\beta\mu}{(2\pi)^3}\int \frac{\mathrm{d}^3k}{x(x - \beta\mu)} = \frac{V}{\lambda(T)^3}\left(\zeta(3/2) - 2\sqrt{-\pi\beta\mu}\right) \tag{20.14}$$

Für konstantes N und V folgt für T nahe T_c, dass $\sqrt{-\mu}$ proportional $T - T_\mathrm{c}$ ist, das heißt $\mu \propto -(T - T_\mathrm{c})^2$. Wir können noch die Energie betrachten. Aus

For constant N and V one obtains for T close to T_c, that $\sqrt{-\mu}$ is proportional to $T - T_\mathrm{c}$, that is $\mu \propto -(T - T_\mathrm{c})^2$. Finally we consider the energy. From

$$\frac{\partial(\beta J)}{\partial\beta} = E - \mu N, \quad \frac{\partial(\beta J)}{\partial\mu} = -\beta N \tag{20.15}$$

folgt für die gemischte Ableitung

one obtains for the mixed derivative

$$\frac{\partial^2(\beta J)}{\partial\beta\partial\mu} = \frac{\partial E}{\partial\mu} - N - \mu\frac{\partial N}{\partial\mu} = -N - \beta\frac{\partial N}{\partial\beta} \tag{20.16}$$

und damit

and therefore

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \mu \frac{\partial N}{\partial \mu} - \beta \frac{\partial N}{\partial \beta}, \tag{20.17}$$

was mit der obigen Näherung für N

which yields with the approximation above

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{3}{2} N \tag{20.18}$$

und damit

and therefore

$$E = E(T, \mu = 0) + \frac{3}{2} N \mu \tag{20.19}$$

ergibt. Da $\mu \propto -(T-T_\mathrm{c})^2$, folgt eine Abweichung der Energie oberhalb T_c von dem Verhalten (20.9) proportional zu $(T-T_\mathrm{c})^2$ und damit der spezifischen Wärme proportional zu $T-T_\mathrm{c}$. Die spezifische Wärme zeigt also einen Knick bei T_c. Es sei bemerkt, dass eine Bose-Einstein-Kondensation in flüssigem He^4 bei etwa 2 K und in den letzten Jahren auch bei extrem tiefen Temperaturen (10^{-7} K) in Gasen von Alkali-Atomen gefunden wurde. Allerdings ist das Verhalten auf Grund der Wechselwirkung erheblich modifiziert.

Since $\mu \propto -(T-T_\mathrm{c})^2$, one obtains a deviation of the energy from the behavior (20.9) proportional to $(T-T_\mathrm{c})^2$ and therefore of the specific heat proportional to $T-T_\mathrm{c}$. The specific heat shows a kink at T_c. We note, that a Bose-Einstein condensation is observed in fluid He^4 at approximately 2 K and during the last years also at extremely low temperatures (10^{-7} K) in gases of alkali-atoms. The behavior is, however, considerably modified due to the interaction between the atoms.

21 Zweiatomige Gase

In mehratomigen Gasen sind nicht nur die translatorischen Freiheitsgrade, sondern auch innere Anregungen zu berücksichtigen. Diese können bei Molekülen Rotationen und Vibrationen, also Bewegungen der Atome gegeneinander sein. Schließlich sind (auch im einatomigen Fall) auch elektronische Anregungen möglich. Diese liefern in verdünnten Gasen additive Beiträge zu Energie und Entropie.

21 Diatomic Gases

In a polyatomic gas one has to consider not only translational degrees of freedom but also internal excitations. In molecules these can be rotations and vibrations, that is movements of the atoms against each other. Finally (also in the monatomic case) electronic excitations are possible. They yield additional contributions to energy and entropy in dilute gases.

21.a Rotationen

Wir betrachten Rotationen zweiatomiger Moleküle. Betrachten wir sie modellmäßig als zwei Massen m_1 und m_2 im Abstand r_0, dann ist das Trägheitsmoment

21.a Rotations

We consider rotations of diatomic molecules. As a model we consider them to constitute of two masses m_1 and m_2 at distanve r_0. Then their moment of inertia is

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2. \tag{21.1}$$

Der Drehimpuls ist $\hbar l$, und die zugehörige Energie

The angular momentum is $\hbar l$, and the corresponding energy

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} = k_{\mathrm{B}} \Theta_{\mathrm{rot}} \frac{l(l+1)}{2}, \tag{21.2}$$

wobei Θ_{rot} die charakteristische Temperatur für Rotationen ist. Da für gegebenes l eine $2l+1$-fache Entartung besteht, folgt für die Zustandssumme eines Moleküls

where Θ_{rot} is the characteristic temperature for the rotations. For given l one has a $2l+1$-fold degeneracy. Then the partition function of a molecule is

$$z_{\mathrm{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \mathrm{e}^{-l(l+1)\Theta_{\mathrm{rot}}/(2T)}. \tag{21.3}$$

Für N Moleküle ist die N-te Potenz zu nehmen, da jedes Molekül unabhängig vom anderen seine Rotations-Zustände einnehmen kann, $Z_{\mathrm{rot}} = z_{\mathrm{rot}}^N$.

For N molecules one has to take the N-th power, since each molecule can assume its rotational states independently of the other molecules, $Z_{\mathrm{rot}} = z_{\mathrm{rot}}^N$.

Falls die Atome unterscheidbar sind, treten alle Werte $l = 0, 1, 2, ...$ auf. Handelt es sich um gleiche Atome, so muss man die Statistik (Bose-Fermi) berücksichtigen.

If the atoms are distinguishible, then all $l = 0, 1, 2, ...$ are possible. If the atoms are equal, then the appropriate statistics (Bose-Fermi) has to be taken into account.

Für Fermionen (beispielsweise H_2) im Spin-Singulet-Zustand ($S = 0$) ist die Spinfunktion antisymmetrisch und die Ortsfunktion symmetrisch (Para-Zustand). Damit ist $l = 0, 2, 4, ...$ möglich. Im Spin-Triplet Zustand ($S = 1$) ist die Ortsfunktion antisymmetrisch (Ortho-Zustand) und $l = 1, 3, 5, ...$

For Fermions (for example H_2) the spin-function of the spin-singlett ($S = 0$) is antisymmetric and thus the wave-function in real space is symmetric (para-state). Then $l = 0, 2, 4, ...$ applies. In the spin-triplett state ($S = 1$) the wave-function in real space is antisymmetric (ortho-state) and $l = 1, 3, 5, ...$

Für Bosonen mit atomarem Spin $S_1 = S_2 = 0$ ist die Wellenfunktion symmetrisch (Para-Zustand) mit geraden l. Für Bosonen mit atomarem Spin $S_1 = S_2 = 1$ (beispielsweise D_2) erhält man Para-Zustände für das Spin-Singulet ($S = 0$) und das Spin-Quintuplet ($S = 2$) und Ortho-Zustände für das Spin-Triplet ($S = 1$).

For bosons with atomic spin $S_1 = S_2 = 0$ the wave-function is symmetric (para-state) with even l. For bosons with atomic spin $S_1 = S_2 = 1$ (e.g. D_2) one obtains para-states for the spin-singulett ($S = 0$) and the spin-quintuplett ($S = 2$) and ortho-states for the spin-triplett ($S = 1$).

Bei tiefen Temperaturen, das heißt für $T \ll \Theta_{\rm rot}$ ergibt sich dann:
Für unterscheidbare Atome

Then one obtains at low temperatures, that is for $T \ll \Theta_{\rm rot}$:
For distinguishable atoms

$$\begin{aligned}
Z_{\rm rot} = z_{\rm rot}^N &= \left(1 + 3\mathrm{e}^{-\Theta_{\rm rot}/T} + ...\right)^N && (21.4)\\
E_{\rm rot} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= 3Nk_{\rm B}\Theta_{\rm rot}\mathrm{e}^{-\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.5)\\
C_{V,\rm rot} = \frac{\partial E}{\partial T} &= 3Nk_{\rm B}\left(\frac{\Theta_{\rm rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.6)
\end{aligned}$$

Für Para-Zustände erhält man

For para-states one obtains

$$\begin{aligned}
Z_{\rm rot} &= \left(1 + 5\mathrm{e}^{-3\Theta_{\rm rot}/T} + ...\right)^N && (21.7)\\
E_{\rm rot} &= 15Nk_{\rm B}\Theta_{\rm rot}\mathrm{e}^{-3\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.8)\\
C_{V,\rm rot} &= 45Nk_{\rm B}\left(\frac{\Theta_{\rm rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-3\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.9)
\end{aligned}$$

und für Ortho-Zustände

and for ortho-states

$$\begin{aligned}
Z_{\rm rot} &= \left(3\mathrm{e}^{-\Theta_{\rm rot}/T} + 7\mathrm{e}^{-6\Theta_{\rm rot}/T} + ...\right)^N && (21.10)\\
E_{\rm rot} &= Nk_{\rm B}\Theta_{\rm rot}(1 + \frac{35}{3}\mathrm{e}^{-5\Theta_{\rm rot}/T} + ...) && (21.11)\\
C_{V,\rm rot} &= \frac{175}{3}Nk_{\rm B}\left(\frac{\Theta_{\rm rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-5\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.12)
\end{aligned}$$

Für hohe Temperaturen können wir die Summen durch Integrale ersetzen $\sum_l \to \int \mathrm{d}l$. Dann folgt

At high temperatures the sums can be replaced by integrals $\sum_l \to \int \mathrm{d}l$. Then one obtains

$$z_{\rm rot} = \int_0^\infty \mathrm{d}l(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)} = 2\frac{T}{\Theta_{\rm rot}}\int_0^\infty \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-x} = 2\frac{T}{\Theta_{\rm rot}}. \tag{21.13}$$

mit $x = l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)$. Dies gilt für unterscheidbare Atome. Für ununterscheidbare entfällt der Faktor 2. Damit erhält man für hohe Temperaturen (in allen Fällen)

with $x = l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)$. This holds for distinguishable atoms. For undistinguishable ones the factor 2 has to be removed. Then one obtains for high temperatures (in all cases)

$$E_{\rm rot} = Nk_{\rm B}T, \quad C_{V,\rm rot} = Nk_{\rm B}. \tag{21.14}$$

Für mehratomige Moleküle, die gestreckt sind, wie z.B. CO_2 gilt das Gleiche mit entsprechendem Trägheitsmoment. Solche linearen Moleküle sind dadurch ausgezeichnet, dass ein Hauptträgheitsmoment, das um die Gerade, die die Atome verbindet, verschwindet. Für nicht-lineare Moleküle, wie z.B. H_2O sind alle Hauptträgheitsmomente von Null verschieden. In solch einem Fall gehören zu jedem Drehimpuls nicht $2l+1$, sondern $(2l+1)^2$ Zustände. Neben dem Quadrat des Drehimpulses werden diese Zustände beschrieben durch eine raumfeste Komponente des Drehimpulses und eine körperfeste. Beide kommutieren miteinander (in der klassischen Mechanik verschwinden die Poisson-Klammern zwischen diesen Komponenten) und laufen unabhängig von $-l$ bis $+l$. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind die Kreiselfunktionen (sie beschreiben die Transformation der Kugelflächen-Funktionen unter Rotationen), die von den drei Euler-Winkeln abhängen. Ist ein Trägheitsmoment gleich 0, so bleibt nur die Rotationsenergie für den Zustand mit Drehimpulskomponente 0 um diese Achse endlich. Alle anderen werden unendlich. Generell hat man Entartung bezüglich der Komponenten des raumfesten Drehimpulses, aber nicht bezüglich der des körperfesten, also $2l+1$-fache Entartung (falls sie nicht aus anderen Gründen höher ist. Falls alle Hauptträgheitsmomente übereinstimmen (Kugelkreisel), z.B. bei CH_4, dann sind alle Zustände entartet und man erhält

For linear polyatomic molecules as e.g. CO_2 one obtains the same result with an appropriate momentum of inertia. Linear molecules are distinguished in so far as one of the principal momenta of inertia vanishes, which is the one around the axis which connects the atoms. For non-linear molecules, like H_2O all the main momenta of inertia are different from zero. In this case there are not $2l+1$, but $(2l+1)^2$ rotational states for given angular momentum $\hbar l$. These states are described by the square of the angular momentum and both a component of the angular momentum in the fixed coordinate system and in the system rotating with the molecule (the Poisson-brackets vanish between these components in classical mechanics). Both components run independently from $-l$ to $+l$. The corresponding wave-functions are the rotation matrix-functions (they describe the transformation of the spherical harmonics under rotation), which depend on the three Eulerian angles. If one of the moments of inertia vanishes then the rotational energy is finite only, if the component of the angular momentum along this axis vanishes. All other rotational energies along this axis become infinite. Generally the states with different z-component of angular momenta in the fixed system of coordinates are degenerate, but not with respect to the angular momentum components in the system rotating with the molecule, which yields multiplicities $2l+1$ (if it is not higher for some other reasons). If all principal moments of inertia are equal (spherical top), as for CH_4, then all states are degenerate and one obtains

$$z_{\rm rot} = \sum_l (2l+1)^2 \mathrm{e}^{-l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)} \tag{21.15}$$

und für hohe Temperaturen, wenn wir einen Faktor $2l+1$ durch $2\sqrt{l(l+1)}$ approximieren,

and for high temperatures, if we approximate one factor $2l+1$ by $2\sqrt{l(l+1)}$

$$z_{\rm rot} = 4\sqrt{2\pi}\left(\frac{T}{\Theta_{\rm rot}}\right)^{3/2}, \tag{21.16}$$

woraus dann

which yields

$$E_{\rm rot} = \frac{3}{2}Nk_{\rm B}T, \quad C_{V,\rm rot} = \frac{3}{2}Nk_{\rm B} \tag{21.17}$$

folgt. Wir erhalten also bei hohen Temperaturen für jeden Rotationsfreiheitsgrad einen Beitrag $k_{\rm B}/2$ zur spezifischen Wärme.

Thus at high temperatures we obtain for each rotational degree of freedom a contribution $k_{\rm B}/2$ to the specific heat.

21.b Vibrationen

Neben den Rotationen gibt es auch Vibrations-Freiheitsgrade, also Schwingungen zwischen den Atomen der Moleküle. Ein zweiatomiges Molekül kann längs seiner Achse schwingen, hat also einen Vibrations-Freiheitsgrad. Ein dreiatomiges lineares Molekül hat in Achsen-Richtung zwei Schwingungsfreiheitsgrade, sowie zwei Verbiegungsfreiheitsgrade senkrecht zu seiner Achse, also vier Schwingungsfreiheitsgrade. Ist das dreiatomige Molekül nicht-linear, dann gibt es nur drei Schwingungsfreiheitsgrade. Jede Seitenlänge des aus den Atomen gebildeten Dreiecks kann unabhängig verändert werden. Generell ist die Anzahl der Translationsfreiheitsgrade (drei) plus Rotationsfreiheitsgrade (zwei oder drei) plus Vibrationsfreiheitsgrade gleich 3 mal der Zahl der Atome im Molekül.

Die Vibrationen haben bestimmte Schwingungs-Frequenzen ω_{vib} (im Rahmen einer harmonischen Näherung). Für diese gilt das Gleiche wie für die optischen Schwingungen bei den Phononen.

Wir finden also mit $k_{\mathrm{B}}\Theta_{\mathrm{vib}} = \hbar\omega_{\mathrm{vib}}$ für eine Vibrationsfrequenz den Beitrag zur freien Energie

21.b Vibrations

Apart from the rotations there are also vibrational degrees of freedom, where the atoms of the molecules oscillate against each other. A diatomic molecule can vibrate along its axis; thus it has one vibrational degree of freedom. A triatomic linear molecule has two vibrational degrees of freedom in the direction of its axis and two bending degrees of freedom perpendicular to the axis, thus in total four vibrational degrees of freedom. A non-linear triatomic molecule has three vibrational degrees of freedom. The lengths of the sides of the triangle can vary independently. Generally the number of translational degrees of freedom (three) plus the rotational degrees (two or three) plus the number of vibrationall degrees of freedom add up to three times the number of atoms in the molecule.

The vibrations have certain vibrational frequencies ω_{vib} (within harmonic approximation). For these the same holds as for the vibrations of the optical phonons.

Thus we obtain with $k_{\mathrm{B}}\Theta_{\mathrm{vib}} = \hbar\omega_{\mathrm{vib}}$ the contribution to the free energy for one vibrational frequency

$$F_{\mathrm{vib}} = -k_{\mathrm{B}}TN\ln\left(\sum_n \mathrm{e}^{-(n+\frac{1}{2})\Theta_{\mathrm{vib}}/T}\right) = -k_{\mathrm{B}}TN\ln\frac{\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{vib}}/(2T)}}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{vib}}/T}} \tag{21.18}$$

und zur spezifischen Wärme

and the contribution to the specific heat

$$\begin{aligned} C_{\mathrm{vib}} &= -T\frac{\partial^2 F_{\mathrm{vib}}}{\partial T^2} = k_{\mathrm{B}}N\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib}}}{T}\right)^2\frac{\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{vib}}/T}}{(\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{vib}}/T}-1)^2} && (21.19)\\ &\approx k_{\mathrm{B}}N\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib}}}{T}\right)^2\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{vib}}/T}\ \text{für } T\ll\Theta_{\mathrm{vib}}, && (21.20)\\ &\approx k_{\mathrm{B}}N\ \text{für } T\gg\Theta_{\mathrm{vib}}. && (21.21)\end{aligned}$$

Charakteristische Temperaturen für einige zweiatomige Moleküle (aus dem Vorlesungs-Manuskript Statistische Physik von Heinz Horner)

	Θ_{rot}	Θ_{vib}	Θ_{el} [K]
H_2	85	5958	129 000
D_2	43	4210	129 000
O_2	2.1	2228	11 300
I_2	0.05	305	17 000

Characteristic temperatures for diatomic molecules (from the script Statistische Physik by Heinz Horner)

Die elektronischen Anregungen liegen energetisch so hoch, dass in der Regel Dissoziation eintritt, bevor diese beitragen würden.

Usually the electronic excitations are so high in energy, that the molecules dissociate before they would really contribute.

22 Metallelektronen

Elektronen sind Fermionen mit Spin 1/2. Wir betrachten die Metall-Elektronen als näherungsweise wechselwirkungsfrei, wobei allerdings eine Hartree-Fock-Wechselwirkung bereits in den Einteilchen-Energien stecken kann. Ihre mittlere Teilchenzahl sei fest, wir führen ein chemisches Potential ein. Wir erhalten dann mit der Fermi-Funktion

22 Metal Electrons

Electrons are fermions with spin 1/2. We consider the metal electrons approximately without interaction. However, the Hartree-Fock interaction may be incorporated into the one-particle energies. The averaged particle number be fixed. We introduce the chemical potential. Then with the Fermi-function

$$f(\epsilon-\mu)=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \tag{22.1}$$

die Ausdrücke für Teilchenzahl, Energie und Entropie

we obtain the expressions for particle number, energy and entropy

$$\begin{aligned} N &= \langle\hat{N}\rangle=\sum_{\mathbf{k},m} f(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu), && (22.2)\\ E &= \langle H\rangle=\sum_{\mathbf{k},m}\epsilon_{\mathbf{k},m} f(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu), && (22.3)\\ S &= -k_{\mathrm{B}}\sum_{\mathbf{k},m}(f\ln f+(1-f)\ln(1-f)). && (22.4)\end{aligned}$$

Wir führen nun die Zustandsdichte $z(\epsilon)$ ein, und zwar ist $Vz(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$ die Anzahl der Einteilchen-Zustände zwischen den Energien ϵ und $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$. Im Grundzustand, das heißt bei Temperatur $T=0$ sind alle Einteilchen-Zustände bis zu einer bestimmten Energie ϵ_{F}, die man als Fermienergie bezeichnet, aufgefüllt. Der im isotropen Fall zugehörige Impuls $p_{\mathrm{F}}=\hbar k_{\mathrm{F}}$ wird als Fermiimpuls bezeichnet. Für freie Elektronen findet man

Now we introduce the density of states $z(\epsilon)$; by $Vz(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$ we denote the number of one-particle states with energies between ϵ and $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$. For the ground-state that is at temperature $T=0$ all one-particle states are occupied up to an energy ϵ_{F}, which is called Fermi-energy. In the isotropic case the corresponding momentum $p_{\mathrm{F}}=\hbar k_{\mathrm{F}}$ is called Fermi momentum. For free electrons one finds

$$\begin{aligned} V\int_0^{\epsilon_{\mathrm{F}}} z(\epsilon')\mathrm{d}\epsilon' &= \frac{2V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}k_{\mathrm{F}}^3 && (22.5)\\ &= V\left(\frac{2m\epsilon_{\mathrm{F}}}{\hbar^2}\right)^{3/2}/3\pi^2=N. && (22.6)\end{aligned}$$

Daraus folgt dann

$$\int_0^{\epsilon} z(\epsilon')\mathrm{d}\epsilon'=\frac{N}{V}\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^{3/2},\quad z(\epsilon)=\frac{N}{V\epsilon_{\mathrm{F}}}\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{\mathrm{F}}}},\quad \epsilon>0. \tag{22.7}$$

Im allgemeinen hat $z(\epsilon)$ einen durch die Bandstruktur vorgegebenen Verlauf. Generell gilt nun

In general $z(\epsilon)$ is given by the band-structure. Generally one has

$$\sum_{\mathbf{k},m} g(\epsilon_{\mathbf{k},m})=V\int g(\epsilon)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon \tag{22.8}$$

und damit

and thus

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \int f(\epsilon-\mu)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon, && (22.9)\\ \frac{E}{V} &= \int \epsilon f(\epsilon-\mu)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon. && (22.10)\end{aligned}$$

Die Auswertung der Integrale erfolgt nun mit dem Verfahren von Sommerfeld für $\beta\mu \gg 1$ ($k_\mathrm{B}T \ll \epsilon_\mathrm{F}$). Es sei

The evaluation of the integrals is performed by the method of Sommerfeld for $\beta\mu \gg 1$ ($k_\mathrm{B}T \ll \epsilon_\mathrm{F}$). Let

$$G(\mu) = \int_0^\infty g(\epsilon) f(\epsilon-\mu)\mathrm{d}\epsilon = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \int_0^\infty g(\epsilon)(f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu))\mathrm{d}\epsilon. \tag{22.11}$$

Der Hauptbeitrag zu dem zweiten Integral rührt von $\epsilon \approx \mu$ her, da dort $f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu)$ wesentlich von Null verschieden ist. Man entwickelt daher $g(\epsilon)$ in eine Taylor-Reihe um $\epsilon = \mu$ und erhält

The main contribution of the second integral comes from $\epsilon \approx \mu$, since $f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu)$ is there essentially different from zero. One expands therefore $g(\epsilon)$ in a Taylor series around $\epsilon = \mu$ and obtains

$$G(\mu) = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \int_{-\infty}^\infty (g(\mu) + (\epsilon-\mu)g'(\mu) + ...)\,(f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu))\mathrm{d}\epsilon. \tag{22.12}$$

Dabei haben wir im zweiten Integral die untere Grenze durch $-\infty$ ersetzt, was zulässig ist, solange $\mu \gg k_\mathrm{B}T$, da dann $f_T(x) - f_0(x)$ sehr klein ist. Da $f_T(x) - f_0(x)$ eine ungerade Funktion in x ist, tragen in der Taylor-Entwicklung von g nur ungerade Potenzen von $\epsilon - \mu$ bei,

In the second integral we have replaced the lower bound by $-\infty$, which is allowed as long as $\mu \gg k_\mathrm{B}T$, since then $f_T(x) - f_0(x)$ is very small. Since $f_T(x) - f_0(x)$ is an odd function in x, only odd powers of $\epsilon - \mu$ contribute to the Taylor expansion of g

$$G(\mu) = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + 2g'(\mu)\int_0^\infty x f_T(x)\mathrm{d}x + ... \tag{22.13}$$

Mit $x = \epsilon - \mu = k_\mathrm{B}Ty$ folgt

With $x = \epsilon - \mu = k_\mathrm{B}Ty$ one obtains

$$\int_0^\infty x f_T(x)\mathrm{d}x = (k_\mathrm{B}T)^2 \int_0^\infty \frac{y\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y + 1} = (k_\mathrm{B}T)^2 \frac{\zeta(2)}{2} = \frac{\pi^2}{12}(k_\mathrm{B}T)^2 \tag{22.14}$$

und

and

$$G(\mu) = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \tag{22.15}$$

Für die Teilchendichte folgt dann

For the particle density one obtains

$$\frac{N}{V} = \int_0^\mu z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 z'(\mu) + ... = \underbrace{\int_0^{\epsilon_\mathrm{F}} z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon}_{N/V} + (\mu - \epsilon_\mathrm{F})z(\epsilon_\mathrm{F}) + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 z'(\epsilon_\mathrm{F}) + ... \tag{22.16}$$

Da die Teilchenzahl erhalten bleibt, folgt daraus

Since the particle number is conserved, one obtains

$$\mu(T) = \epsilon_\mathrm{F} - \frac{\pi^2(k_\mathrm{B}T)^2 z'(\epsilon_\mathrm{F})}{6z(\epsilon_\mathrm{F})} + O(T^4) \tag{22.17}$$

Für die Energie erhält man

One obtains for the energy

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \int_0^\mu \epsilon z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2(\mu z(\mu))' + ... \\ &= \underbrace{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon}_{E_0/V} + \underbrace{(\mu - \epsilon_\mathrm{F})z(\epsilon_\mathrm{F})\epsilon_\mathrm{F} + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2\epsilon_\mathrm{F} z'(\epsilon_\mathrm{F})}_{0} + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 z(\epsilon_\mathrm{F}) + ... \end{aligned} \tag{22.18}$$

Es bleibt also die Energie

Thus we are left with the energy

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_\mathrm{B}T)^2 V z(\epsilon_\mathrm{F}) + O(T^4) \tag{22.19}$$

und eine spezifische Wärme

and a specific heat

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}\bigg|_V = \frac{\pi^2}{3} k_\mathrm{B}^2 T V z(\epsilon_F) \tag{22.20}$$

linear in T. Dieser Beitrag überwiegt für Metalle in der Regel bis etwa 10 K den Phonon-Beitrag. In Halbleitern und Supraleitern ist das Verhalten wegen einer Energielücke im Anregungs-Spektrum anders.

linear in T. This contribution is larger then the phononic contribution for metals up to approximately 10 K. The behavior for semiconductors and superconductors is different due to an energy gap in the excitation spectrum.

D

Thermodynamik und Entropie

Thermodynamics and entropy

23 Thermodynamische Mittelwerte

23.a Verallgemeinerte großkanonische Gesamtheiten

Bisher haben wir mit der kanonischen Gesamtheit gearbeitet, dann aber auch zugelassen, dass die Teilchenzahl nicht festgehalten ist, sondern fluktuieren kann, und sind unter Hinzufügung eines Terms $-\mu\hat{N}$ an den Hamilton-Operator zur großkanonischen Gesamtheit $\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}/Y$ gekommen. Ähnlich kann man auch andere Größen zu H hinzufügen, wie wir es zum Beispiel bei der Einführung des kanonischen Ensembles mit gegebenem Druck statt Volumen taten. Man kommt dann allgemein auf

23 Thermodynamic averages

23.a Generalized grandcanonical ensembles

Until now we have worked with the canonical ensemble, but also allowed that the particle number is not fixed, but is allowed to fluctuate. By adding a term $-\mu\hat{N}$ to the Hamiltonian we obtained the grandcanonical ensemble described by $\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}/Y$. Similarly one may add other quantities to H as we already did by introducing a canonical ensemble with given pressure instead of volume. One obtains generally

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)}/Y \tag{23.1}$$

oder wenn wir das verallgemeinerte Potential K durch

or if we introduce the generalized potential K by

$$\mathrm{e}^{-\beta K} = Y = \mathrm{Sp}\,\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)} \tag{23.2}$$

einführen, können wir

then we may write

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i-K)} \tag{23.3}$$

schreiben. Man beachte, dass K eine Funktion von T oder β sowie der f_i ist. Beispiele solcher äußeren Kräfte f_i und der dazu konjugierten Operatoren $\hat{Q}_i$ sind

Note, that K is a function of T or β and of the f_is. Examples of such external forces f_i and their corresponding conjugate operators $\hat{Q}_i$ are

f_i	$\hat{Q}_i$	f_i	$\hat{Q}_i$
Äußere Kräfte	Operatoren (konjugierte Größen)	External forces	operators (conjugate quantities)
chem. Potential	Teilchenzahl	chem. potential	particle number
− Druck	Volumen	− pressure	volume
Spannungstensor	$V\cdot$ Verzerrungstensor	stress tensor	$V\cdot$ strain tensor
Geschwindigkeit	Impuls	velocity	momentum
Frequenz	Drehimpuls	frequency	anguar momentum
Magnetfeld	magnet. Moment	magnetic field	magnet. moment
elektrisches Feld	elektr. Moment	electric field	electr. moment

Durch Ableitung nach f_i erhält man $Q_i = \langle \hat{Q}_i \rangle$ aus K,

Taking the derivative with respect to f_i we obtain $Q_i = \langle \hat{Q}_i \rangle$ from K,

$$\frac{\partial K}{\partial f_i} = -k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial \ln Y}{\partial f_i} = -k_{\mathrm{B}}T\frac{1}{Y}\beta \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)}) = -\mathrm{Sp}(\hat{Q}_i\rho) = -\langle \hat{Q}_i \rangle = -Q_i. \tag{23.4}$$

Man kann mittels der zyklischen Invarianz der Spur zeigen, dass dies nicht nur für Operatoren $\hat{Q}_i$ gilt, die mit $H - \sum_i f_i\hat{Q}_i$ vertauschen. Man erhält also generell die Erwartungswerte der Operatoren $\hat{Q}_i$ durch Ableiten aus den Potentialen. Wir betrachten noch, was man für die Ableitung von K nach β erhält,

One can show by means of the cyclic invariance of the trace, that this does not only hold for oerators $\hat{Q}_i$ which commute with $H - \sum_i f_i\hat{Q}_i$. Thus one obtains generally the expectation values of the operators $\hat{Q}_i$ from the derivatives of K. Finally we consider what we obtain from the derivative of K with respect to β,

$$\begin{aligned}\frac{\partial K}{\partial \beta} &= -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{\beta}\ln Y\right) = \frac{1}{\beta^2}\ln Y - \frac{1}{\beta Y}\frac{\partial Y}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{\beta^2}\mathrm{Sp}((\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)+\ln Y)\rho)\end{aligned} \tag{23.5}$$

Dieser Ausdruck lässt sich sowohl

This expression may be written

$$\frac{\partial K}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta}(E - \sum_i f_i Q_i - K) \tag{23.6}$$

wie auch

as well as

$$\frac{\partial K}{\partial \beta} = -\frac{1}{\beta^2}\langle \ln \rho \rangle \tag{23.7}$$

schreiben, da $\ln\rho = -\beta(H - \sum_i f_i\hat{Q}_i - K)$. Damit folgt

since $\ln\rho = -\beta(H - \sum_i f_i\hat{Q}_i - K)$. Thus we obtain

$$\mathrm{d}K = -\sum_i Q_i \mathrm{d}f_i + k_{\mathrm{B}}\langle \ln\rho \rangle \mathrm{d}T. \tag{23.8}$$

23.b Entropie

23.b Entropy

Wir hatten für die kanonische und die verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten gefunden

We have found for the canonical and the generalized canonical ensembles

Gesamtheit Ensemble	Y	K	f	Q	$\mathrm{d}K$
kanonisch canonical	Z	F	–	–	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T$
kanonisch canonical	$\tilde{Z}$	G	$-P$	V	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$
großkanonisch grandcanonical	Y	J	μ	N	$\mathrm{d}J = -S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu.$

(23.9)

Es folgt dann aus dem Ergebnis (23.8), dass man für diese Gesamtheiten die Entropie definieren sollte als

From (23.8) it follows that the entropy for these ensembles should be defined as

$$S = -k_{\mathrm{B}} \langle \ln \rho \rangle . \tag{23.10}$$

Für die mikrokanonische Gesamtheit hatten wir

For the microcanonical ensemble we had

$$\rho_i = \begin{cases} 1/W & E_i \leq E, \\ 0 & E_i > E. \end{cases} \tag{23.11}$$

Daraus ergibt sich dann mit der Definition (23.10)

This yields with the definition (23.10)

$$S = -k_{\mathrm{B}} \sum_i \rho_i \ln \rho_i = k_{\mathrm{B}} \ln W \tag{23.12}$$

in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Definition. Man beachte, dass

in accordance with the original definition. Note, that

$$\lim_{\rho \to 0} \rho \ln \rho = 0. \tag{23.13}$$

Damit können wir den Entropie-Operator

Then we may define the entropy operator

$$\hat{S} = -k_{\mathrm{B}} \ln \rho \tag{23.14}$$

definieren, der sich für unsere verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten

which reads for our generalized canonical ensembles

$$\hat{S} = \frac{1}{T}(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K) \tag{23.15}$$

ergibt. Damit finden wir

Then we obtain

$$\mathrm{d}K = -S\mathrm{d}T - \sum_i Q_i \mathrm{d}f_i \tag{23.16}$$

und

and

$$E = K + TS + \sum_i f_i Q_i . \tag{23.17}$$

Für klassische Systeme ist im Logarithmus ρ zu multiplizieren mit $N!h^{3N}$,

For classical systems ρ under the logarithm has to be multiplied by $N!h^{3N}$,

$$S = -k_{\mathrm{B}} \int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}x \rho \ln(N!h^{3N}\rho). \tag{23.18}$$

Zunächst wissen wir, dass im Intervall $\Delta p \Delta x = h$ jeweils nur ein Quantenzustand Platz hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser besetzt ist, ergibt sich also aus ρ multipliziert mit dem entsprechenden Phasenraum, das heißt der entsprechenden Potenz von h. Wegen der Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen, tragen aber alle $N!$ Permutationen der Koordinaten (p_i, x_i) zum gleichen Zustand bei. Daher ist der Phasenraum für einen N-Teilchenzustand (gleicher Teilchen) noch mit $N!$ zu multiplizieren.

First we know, that only one quantum state fits into $\Delta p \Delta x = h$. The probability that it is occupied is obtained by multiplying ρ by the corresponding phase space, that is by the appropriate power of h. Since equal particles are indistinguishable all $N!$ permutations of the coordinates (p_i, x_i) contribute to the state. Therefore the phase-space for an N-particle state (of equal particles) has to be multiplied by $N!$.

Man kann einwenden, dass für Bosonen ein und derselbe Zustand mehrfach besetzt werden kann, und dass dann der Faktor $N!$ zu groß gewählt ist. Das ist richtig. Wenn aber die Besetzungswahrscheinlichkeiten bereits so groß sind, dass dies eine Rolle spielt, dann ist die klassische Rechnung schon nicht mehr gültig. Ähnlich ist es mit dem Argument, dass man die Teile des Phasenraums, in der zwei Fermionen praktisch gleiche Kordinaten haben, nicht berücksichtigen darf. Auch hier ist es so: Wenn die Besetzung so groß ist, das dies für das Ergebnis eine Rolle spielt, dann muss man quantenmechanisch rechnen. Die erste Korrektur hierzu haben wir in Abschnitt 17 bestimmt.

One may object, that for bosons one and the same state can be occupied multiply, and that then the factor $N!$ is an overestimate. This is correct. If however, the occupation probability is that large, that this plays a role, then the classical calculation is no longer valid. Similar is the argument, that those regions of the phase-space, in which two fermions have practically the same coordinates should not be taken into account. Here, too, the following applies: If the occupation is so large that this plays a role for the final result, then one has to perform a quantum mechanical calculation. The first quantum correction had been calculated in section 17.

24 Zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und Schwankungen

24 Second derivatives of thermodynamic potentials and fluctuations

24.a Die Ableitungen

24.a The Derivatives

Wir betrachten nun die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen. Die erste Ableitung war

We now consider the second derivatives of the thermodynamic potentials with respect to their natural variables. The first derivative was

$$-\frac{\partial K}{\partial f_i} = Q_i = \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \underbrace{\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_j f_j \hat{Q}_j - K)}}_{\rho}). \tag{24.1}$$

Die zweite ergibt sich zu

The second turns out to be

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_i}{\partial f_j} &= \beta \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \hat{Q}_j \rho) + \beta \underbrace{\frac{\partial K}{\partial f_j}}_{-Q_j} \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \rho) \\ &= \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \Big(\langle \hat{Q}_i \hat{Q}_j \rangle - Q_i Q_j \Big) = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle \Delta \hat{Q}_i \Delta \hat{Q}_j \rangle \end{aligned} \tag{24.2}$$

mit $\Delta \hat{Q}_i = \hat{Q}_i - Q_i$ (Abschnitt 3). Hier setzen wir voraus, dass $\hat{Q}_i$ oder $\hat{Q}_j$ mit $H - \sum_i f_i \hat{Q}_i$ kommutiert.

with $\Delta \hat{Q}_i = \hat{Q}_i - Q_i$ (section 3). Here we assume that $\hat{Q}_i$ or $\hat{Q}_j$ commutes with $H - \sum_i f_i \hat{Q}_i$.

Für das großkanonische Ensemble folgt dann

Then we obtain for the grand-canonical ensemble

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle (\Delta \hat{N})^2 \rangle = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} (\Delta N)^2 = O(N^1). \tag{24.3}$$

Die Abschätzung $O(N^1)$ ergibt sich daraus, dass wir eine extensive Größe (N) nach einer intensiven ($\mu = O(N^0)$) differenziert haben. Daher ist in der Regel die Teilchenzahlschwankung von der Ordnung $O(N^{1/2})$, für makroskopische Systeme also klein gegen die Teilchenzahl selbst. (In der Regel heißt: Falls $\frac{\partial N}{\partial \mu}$ endlich bleibt.)

The estimate $O(N^1)$ is obtained since we take the derivative of an extensive quantity (N) with respect to an intensive one ($\mu = O(N^0)$). Therefore normally the fluctuation of the particle number is of order $O(N^{1/2})$, thus small against the particle number in macroscopic systems. (Normally means: If $\frac{\partial N}{\partial \mu}$ remains finite.)

Wir betrachten nun weiter

Further we consider

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \beta} = -T \langle \hat{Q}_i \hat{S} \rangle + \beta \frac{\partial K}{\partial \beta} Q_i \tag{24.4}$$

und damit

and therefore

$$\frac{\partial Q_i}{\partial T} = -\frac{1}{k_\mathrm{B} T^2} \frac{\partial Q_i}{\partial \beta} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle \hat{Q}_i \hat{S} \rangle + \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \underbrace{\frac{\partial K}{\partial T}}_{-S} Q_i = \frac{1}{k_\mathrm{B} T} \langle \Delta \hat{Q}_i \Delta \hat{S} \rangle \tag{24.5}$$

mit

with

$$\hat{S} = \frac{1}{T}\left(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K\right), \quad \Delta\hat{S} = \frac{1}{T}\left(\Delta H - \sum_i f_i \Delta\hat{Q}_i\right). \tag{24.6}$$

Wir beobachten noch

We observe

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_B T}\langle(\Delta\hat{S})^2\rangle. \tag{24.7}$$

Für das kanonische Ensemble folgt

For the canonical ensemble one obtains

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^3}\langle(\Delta H)^2\rangle = O(N^1). \tag{24.8}$$

Damit sind auch die Energieschwankungen in der Regel von der Ordnung $O(N^{1/2})$ und damit für makroskopische Systeme vernachlässigbar gegen die mittlere Energie.

Thus also the energy fluctuations are normally of order $O(N^{1/2})$ and thus negligible against the average energy for macroscopic systems.

24.b Spezielle zweite Ableitungen

24.b Special second derivatives

Wir betrachten nun die spezifische Wärme. Sie ergibt sich als die Wärme, die man einem System zuführen muss, pro Temperatur-Änderung. Wir haben daher

We consider now the specific heat. It is the amount of heat which has to be fed into the system divided by the change of temperature. Thus we have

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}. \tag{24.9}$$

Was sich dabei im Einzelnen ergibt, hängt davon ab, wie der Prozess geführt wird. Hält man Volumen und Teilchenzahl fest, so erhält man

What is obtained in detail depends on the way the process is performed. If volume and particle number are kept fixed then one obtains

$$C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}. \tag{24.10}$$

Die Schreibweise $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}$ bedeutet, dass wir S nach T bei festem V und N differenzieren. Das ist gleichbedeutend mit der partiellen Ableitung der Funktion $S(T,V,N)$ nach T. Da man in der Thermodynamik oft die Variablen wechselt, wäre es notwendig, verschiedene Funktionen für verschiedene Variable zu unterscheiden. Stattdessen geben wir lieber an, welche Größen festgehalten werden.

Hält man dagegen Druck und Teilchenzahl fest, so folgt

The formulation $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}$ means that we differentiate S with respect to T at fixed V and N. This is equivalent to the partial derivative of the function $S(T,V,N)$ with respect to T. Since, however, one often changes the variables in thermodynamics, it would be necessary to distinguish different functions for different variables. Instead one prefers to indicate which quantities are kept fixed.

If, however, pressure and particle number are fixed, then one obtains

$$C_P = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{24.11}$$

Für ein ideales klassisches einatomiges Gas folgt

For an ideal classical monatomic gas one obtains

$$S = k_B N \ln\left(\frac{V}{N}(k_B T)^{3/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} e^{5/2}\right), \qquad C_V = \frac{3}{2}k_B N, \tag{24.12}$$

$$S = k_B N \ln\left(\frac{1}{P}(k_B T)^{5/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} e^{5/2}\right), \qquad C_P = \frac{5}{2}k_B N. \tag{24.13}$$

Ähnlich unterscheidet man bei der Kompressibilität zwischen adiabatischer und isothermer,

Similarly one distinguishes between adiabatic and isothermal compressibility,

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P} \tag{24.14}$$

Ähnlich hängt auch die magnetische Suszeptibilität $\chi = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}$ und der Volumenausdehnungs-Koeffizient davon ab, wie die Veränderung des Systems durchgeführt wird,

Similarly the magnetic susceptibility $\chi = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}$ and the volume expansion coefficient depend on the way the change of the system is performed

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \tag{24.15}$$

25 Thermodynamische Beziehungen

25.a aus den Potentialen

Eine Anzahl von thermodynamischen Beziehungen erhalten wir aus den Differentialen der Potentiale. So ergeben sich zum Beispiel aus

25 Thermodynamic Relations

25.a from the potentials

A number of thermodynamic relations can be obtained by differentiating the potentials. For example one obtains from

$$\begin{aligned} \mathrm{d}E &= T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N, && (25.1) \\ \mathrm{d}I &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N && (25.2) \end{aligned}$$

die Beziehungen für die spezifischen Wärmen

relations between the specific heats

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N} &= T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} = C_V, && (25.3) \\ \left.\frac{\partial I}{\partial T}\right|_{P,N} &= T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} = C_P, && (25.4) \\ \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{P,N} &= T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} - P\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N} = C_P - PV\alpha_P. && (25.5) \end{aligned}$$

25.b aus den Integrabilitätsbedingungen

Die gemischten zweiten Ableitungen der Potentiale müssen übereinstimmen (Integrabilitäts-Bedingungen). Damit folgt aus

25.b from the conditions of integrability

The mixed second derivatives of the potentials have to agree (condition of integrability). Then one obtains from

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \qquad (25.6)$$

die Beziehung

the condition

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N}. \qquad (25.7)$$

Ähnlich folgt aus

Similarly

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N \qquad (25.8)$$

die Bedingung

yields

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{T,N} = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}. \qquad (25.9)$$

Diese Beziehungen werden auch als Maxwell-Beziehungen bezeichnet.

These relations are called Maxwell-relations.

25.c Funktional (Jacobi)-Determinante

25.c Functional (Jacobi-) determinant

Für die Jacobi-Determinante

The Jacobian

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} := \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial x} \tag{25.10}$$

gilt die Kettenregel

obeys the chain-rule

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}. \tag{25.11}$$

Man beachte, dass

Note that

$$\frac{\partial(f,y)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y \tag{25.12}$$

und

and

$$\partial(f,g) = -\partial(g,f) \tag{25.13}$$

gilt.

holds.

Wir stellen nun einen Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen und den Kompressibilitäten her. Dazu formen wir um

Now we derive a relation between the specific heats and the compressibilities. We transform

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,T,N)} = \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,S,N)}\frac{\partial(V,S,N)}{\partial(V,T,N)} &= \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(V,T,N)} \\
= \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{S,N}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N}\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N} \\
= -\frac{1}{V\kappa_S}\frac{C_V}{T} &= \frac{C_P}{T}\left(-\frac{1}{V\kappa_T}\right),
\end{aligned} \tag{25.14}$$

woraus

from which we obtain

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} \tag{25.15}$$

folgt.

Wir stellen jetzt noch einen weiteren Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen her. Ausgehend von $S = S(T, V(T,P,N), N)$ bestimmen wir

We derive another connection between the specific heats

$$C_P = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} + T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{25.16}$$

Wir formen weiter um

We convert further

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(T,V,N)} = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}\cdot\left(-\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N}\right) \tag{25.17}$$

und damit

and therefore

$$C_P = C_V + T(V\alpha_P)^2\frac{1}{V\kappa_T} = C_V + TV\frac{\alpha_P^2}{\kappa_T}. \tag{25.18}$$

Aus der Integrabilitätsbedingung (25.7)

The integrability condition (25.7)

$$\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} \tag{25.19}$$

folgt

yields

$$\frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{\partial(T,S,N)}{\partial(T,V,N)} \tag{25.20}$$

und damit

and thus

$$\partial(P,V,N) = \partial(T,S,N) \tag{25.21}$$

und ähnlich

and similarly

$$\partial(P,V,\mu) = \partial(T,S,\mu), \quad \partial(P,V,T) = \partial(\mu,N,T). \tag{25.22}$$

25.d Homogenität

25.d Homogeneity

Enthalten Zähler und Nenner der Jacobi-Determinante zwei gleiche intensive Variable (T, P, μ) und eine extensive Variable, so folgt aus der Homogenität, dass die Jacobi-Determinante der Quotient der beiden extensiven Variablen ist,

If numerator and denominator of a Jacobian contain the same two intensive variables (T, P, μ) and one extensive variable, then from homogeneity it follows, that the Jacobian determinant is the ratio of the two extensive variables,

$$\frac{\partial(V,P,T)}{\partial(N,P,T)} = \left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{P,T} = \frac{V}{N}. \tag{25.23}$$

Diese Beziehung kann verwendet werden, um die isotherme Kompressibilität aus dem großkanonischen Potential zu bestimmen,

This relation can be used to determine the isothermal compressibility from the grand canonical potential,

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N} = -\frac{1}{V}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(P,N,T)} = -\frac{1}{N}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(P,V,T)} = \left(\frac{1}{N}\left.\frac{\partial N}{\partial P}\right|_{T,V}\right) \\ &= -\frac{1}{N}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(\mu,N,T)} = -\frac{V}{N^2}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(\mu,V,T)} = \frac{V}{N^2}\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V} \end{aligned} \tag{25.24}$$

Unter Berücksichtigung von $N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$ erhält man die Kompressibilität aus der zweiten Ableitung des großkanonischen Potentials nach μ.

Considering that $N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$ the compressibility is obtained from the second derivative of the grand canonical potential with respect to μ.

26 Positivität der Entropie: Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

26 Positivity of Entropy: Third Law of Thermodynamics

26.a Positivität

26.a Positivity

Für alle Eigenwerte der Dichtematrix gilt $0 \le \rho_n \le 1$ und daher $-\rho_n \ln \rho_n \ge 0$ und damit

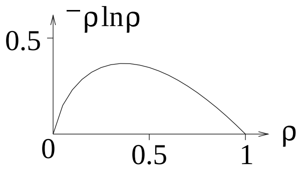
For all eigenvalues of the density matrix one has $0 \le \rho_n \le 1$ and thus $-\rho_n \ln \rho_n \ge 0$ and therefore

$$S = -k_{\rm B} \sum_n \rho_n \ln \rho_n \ge 0. \tag{26.1}$$

Die Entropie ist nie negativ. Die Entropie kann nur verschwinden, wenn jeder Eigenwert ρ_n gleich 0 oder 1 ist. Da $\sum_n \rho_n = 1$, muss dann ein Eigenwert gleich 1 und die übrigen müssen gleich 0 sein. Die Entropie verschwindet also nur für einen reinen Zustand.

The entropy is never negative. It can only vanish, if each eigenvalue ρ_n equals either 0 or 1. Since $\sum_n \rho_n = 1$, then one of the eigenvalues equals one and the other ones vanish. Thus the entropy vanishes only for a pure state.

$-\rho \ln \rho$ gegen ρ



$-\rho \ln \rho$ versus ρ

Die Aussage der Positivität setzt die quantenmechanische Natur des Systems voraus.

Formal kann man in einem klassischen System in einem Teil des Phasenraums auch $\rho > 1/(N!h^{3N})$ haben, was zu einem negativen Beitrag zur Entropie führen würde. Allerdings sind dann die Grundprinzipien der Quantenmechanik verletzt und eine solche Dichte kann keine gute Beschreibung eines physikalischen Systems sein.

The statement of the positivity requests the quantum nature of the system.

Formally in a part of the phase-space of a classical system ρ can be larger then $1/(N!h^{3N})$, which yields a negative contribution to the entropy. This, however, would violate fundamental principles of quantum mechanics and such a phase-space density cannot be a good description of a physical system.

26.b Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

26.b Third Law of Thermodynamics

Wir betrachten ein großes, aber endliches System mit diskreten Energie-Niveaus. Der Grundzustand sei g-fach entartet. Am absoluten Nullpunkt sind nur die Grundzustände besetzt,

We consider a large but finite system with discrete energy levels. The ground-state be g-fold degenerate. At absolute zero only the ground-states are occupied,

$$S(T=0) = k_{\rm B} \ln g. \tag{26.2}$$

g kann auch makroskopisch sein. Ein isotroper Ferromagnet mit Gesamtspin $\tilde{S} = O(N)$ hat die Entartung $g = 2\tilde{S}+1$, d.h. $S(T=0) = k_{\rm B} \ln(2\tilde{S}+1) = O(\ln N)$. Wir sehen aber, dass

g may even be macroscopically. An isotropic ferromagnet with total spin $\tilde{S} = O(N)$ has the degeneracy $g = 2\tilde{S}+1$, that is $S(T=0) = k_{\rm B} \ln(2\tilde{S}+1) = O(\ln N)$. We see, however, that

$$\lim_{N\to\infty} \lim_{T\to 0} \frac{S}{N} = 0. \tag{26.3}$$

Dies ist die Aussage des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik. Man kann zwar theoretische Modelle mit $S(T = 0) \propto N$ konstruieren. (Am ehesten ist das noch für Eis-Modelle gegeben. Dies sind Modelle, bei denen die Sauerstoffatome mit Koordinationszahl 4 durch Wasserstoffbrücken verbunden sind, wobei der Wasserstoff jeweils näher oder entfernter zum einen oder anderen Sauerstoff ist. Alle Zustände bei denen jedem Sauerstoff zwei Wasserstoff-Atome nahe sind, gelten als energetisch entartet.) In der Natur scheinen solch hohe Entartungen aber immer aufgehoben zu sein.

This is the statement of the third law of thermodynamics. It is possible to construct theoretical models with $S(T = 0) \propto N$. (This can be done e.g. for ice-models. In these models the oxygen atoms are connected by hydrogen bridges, where the hydrogen is closer or remoter to one or the other oxygen. All states in which two hydrogen atoms are close to each oxygen are considered energetically degenerate.) It seems that in reality such high degeneracies are lifted.

27 Extremaleigenschaften der Entropie

27 Extremal Properties of the Entropy

27.a Eine Ungleichung

27.a An Inequality

Es seien ρ und ρ' zwei statistische Operatoren mit Eigenzuständen

ρ and ρ' be two statistical operators with eigenstates

$$\rho|n\rangle = \rho_n|n\rangle, \quad \rho'|\nu\rangle = \rho'_\nu|\nu\rangle. \tag{27.1}$$

Dann ist

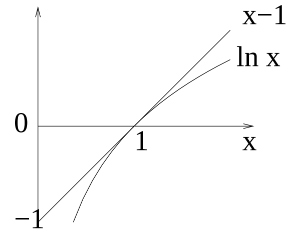
Then one has

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}(\rho'(\ln\rho - \ln\rho')) &= \sum_{n,\nu} \langle\nu|\rho'|n\rangle\langle n|\ln\rho - \ln\rho'|\nu\rangle \\ &= \sum_{n,\nu} \rho'_\nu \langle\nu|n\rangle\langle n|\nu\rangle(\ln\rho_n - \ln\rho'_\nu). \end{aligned} \tag{27.2}$$

Nun ist $\ln x \le x-1$, was aus $\ln x = \int_1^x \frac{\mathrm{d}x'}{x'}$ und $\frac{1}{x'} < 1$ für $x' > 1$ und $\frac{1}{x'} > 1$ für $x' < 1$ folgt. Damit folgt

Now one has $\ln x \le x-1$, which follows from $\ln x = \int_1^x \frac{\mathrm{d}x'}{x'}$ and $\frac{1}{x'} < 1$ for $x' > 1$ and $\frac{1}{x'} > 1$ for $x' < 1$

Graphische Darstellung der Ungleichung $\ln x \le x - 1$



Graphical representation of the inequality $\ln x \le x - 1$

$$\ln\rho_n - \ln\rho'_\nu = \ln\frac{\rho_n}{\rho'_\nu} \le \frac{\rho_n}{\rho'_\nu} - 1 \tag{27.3}$$

und

and

$$\mathrm{Sp}(\rho'(\ln\rho - \ln\rho')) \le \sum_{n,\nu} |\langle\nu|n\rangle|^2(\rho_n - \rho'_\nu) = \sum_n \rho_n - \sum_\nu \rho'_\nu = 1 - 1 = 0, \tag{27.4}$$

d.h.

that is

$$S' = -k_\mathrm{B}\sum_\nu \rho'_\nu \ln\rho'_\nu \le -k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho'\ln\rho). \tag{27.5}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn für jeden Summanden in (27.4) entweder $\langle\nu|n\rangle = 0$ oder $\rho_n = \rho'_\nu$, woraus $\rho = \rho'$ folgt.

The equal-sign holds only, if for each term in (27.4) either $\langle\nu|n\rangle = 0$ or $\rho_n = \rho'_\nu$, from which $\rho = \rho'$ follows.

27.b Mikrokanonische Gesamtheit

27.b Microcanonical Ensemble

Der statistische Operator ρ' sei nur durch Zustände $|\nu\rangle$ aus dem Hilbert-Raum der Energie-Eigenzustände $|n\rangle$ im Energie-Intervall $E - \Delta < E_n \le E$ aufgespannt. ρ beschreibe die mikrokanonische Gesamtheit

The statistical operator ρ' be composed from the states $|\nu\rangle$ of the Hilbert-space spanned by the eigen-states $|n\rangle$ of the Hamiltonian in the energy-interval $E - \Delta < E_n \le E$. ρ describes the microcanonical ensemble

$$\rho = \frac{1}{W(E)-W(E-\Delta)} \sum_{n,E-\Delta<E_n\le E} |n\rangle\langle n|. \tag{27.6}$$

Dann folgt

$$S' \le -k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho' \ln\rho) = k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho' \ln(W(E)-W(E-\Delta)) = S. \tag{27.7}$$

Von allen Gesamtheiten, die nur Zustände im Energie-Intervall $E-\Delta...E$ haben, hat die mikrokanonische die größte Entropie. Ähnliches gilt, falls man die Energie durch die Enthalpie ersetzt.

27.c Verallgemeinerte (groß)kanonische Gesamtheit

Es sei nun ρ der Dichte-Operator der verallgemeinerten kanonischen Gesamtheit

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i-K)} \tag{27.8}$$

und ρ' ein beliebiger statistischer Operator. Dann folgt

$$S' \le k_\mathrm{B}\beta\mathrm{Sp}(\rho'(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i-K)) = \frac{1}{T}(E'-\sum_i f_iQ'_i-K). \tag{27.9}$$

Mit $K=E-\sum_i f_iQ_i-TS$ folgt

$$S' \le S+\frac{1}{T}(E'-E+\sum_i f_i(Q_i-Q'_i)). \tag{27.10}$$

α) Sei ρ' eine Gesamtheit mit gegebenen Erwartungswerten $E'=E$, $Q'_i=Q_i$. Dann folgt: Für alle Gesamtheiten mit vorgegebenem Erwartungswert der Energie und der Operatoren $\hat{Q}_i$ hat die verallgemeinerte kanonische Gesamtheit die größte Entropie.

β) Aus Ungleichung (27.10) folgt

$$K \le E'-TS'-\sum f_iQ'_i. \tag{27.11}$$

Dies erlaubt ein Variationsprinzip zur Bestimmung einer oberen Schranke von K bei gegebenem T und f_is: Man variiert ρ' und sucht das mit kleinstem $E'-TS'-\sum f_iQ'_i$ als Näherungslösung aus. Es handelt sich dabei um eine Verallgemeinerung des Variationsverfahrens zur Bestimmung des Grundzustands ($T=0$), $E\le E'$.

27.d Informationsentropie

Der Ausdruck

$$S = -k_\mathrm{B}\sum_n \rho_n\ln\rho_n \tag{27.12}$$

Then one obtains

The microcanonical ensemble has the largest entropy of all ensembles which are composed from states in the energy-interval $E-\Delta...E$. A similar statement holds, if energy is replaced by enthalphy.

27.c Generalized (grand)canonical Ensemble

ρ be the statistical operator of the generalized canonical ensemble

and ρ' be an arbitrary statistical operator. Then one obtains

With $K=E-\sum_i f_iQ_i-TS$ one obtains

α) Be ρ' an ensemble with given expectation values $E'=E$, $Q'_i=Q_i$. Then one finds: The generalized canonical ensemble has the largest entropy of all ensembles with given expectation value of the energy and of the operators $\hat{Q}_i$.

β) From the inequality (27.10) one obtains

This allows for a variational principle in order to determine an upper bound for K for given T and f_is: One varies ρ' and looks for that with the lowest $E'-TS'-\sum f_iQ'_i$ as an approximation. This is a generalization of the variational principle to determine the groundstate ($T=0$), $E\le E'$.

27.d Information entropy

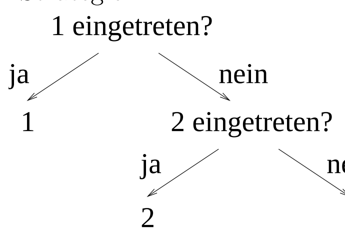
The expression

ist eng mit dem Maß für die Information verknüpft. Es seien Ereignisse n mit a-priori Wahrscheinlichkeiten ρ_n gegeben, $\sum_n \rho_n = 1$. Als Maß für den Informationsgehalt der Information "das Ereignis n tritt ein" definiert man $-\mathrm{ld}\rho_n$. Dabei ist ld der Logarithmus zur Basis 2, $\mathrm{ld}\rho = {}^2\log\rho = \ln\rho/\ln 2$. Ein seltenes Ereignis hat einen großen Informationsgehalt, ein häufiges geringen. Vergleiche den Informationsgehalt der beiden Aussagen: "Ich habe das große Los gezogen" und "Ich habe eine Niete gezogen". Als mittlere Information hat man dann

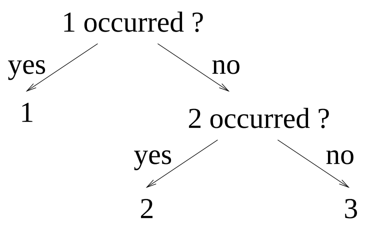
is closely related with the measure for information. For events n with a-priori probabilities ρ_n, $\sum_n \rho_n = 1$ one defines the information, that the event n occurs as $-\mathrm{ld}\rho_n$. Here ld is the logarithm to basis 2, $\mathrm{ld}\rho = ^2\log\rho = \ln\rho/\ln 2$. A rare event carries a larger amount of information, a frequent one only a small amount. Compare the amount of information of the two statements: "I hit the jackpot" and "I have drawn a blank". The averaged information is

$$I = -\sum_n \rho_n \mathrm{ld}\rho_n. \tag{27.13}$$

Offensichtlich ist $S = k_\mathrm{B} I/\ln 2$. Die Bedeutung von I ist die folgende:
α) Man benötigt bei optimaler Fragestrategie *im Mittel* mindestens I Fragen mit ja-nein-Antworten (bits), um zu erfahren, welches Ereignis eingetreten ist.
β) Es gibt stets eine Strategie, so dass man *im Mittel* mit weniger als $I+1$ derartigen Fragen erfährt, welches Ereignis eingetreten ist.
Beispiel 1: Drei Ereignisse treten mit den Wahrscheinlichkeiten $p_1 = 1/2$, $p_2 = 1/4$, $p_3 = 1/4$ auf. Strategie:



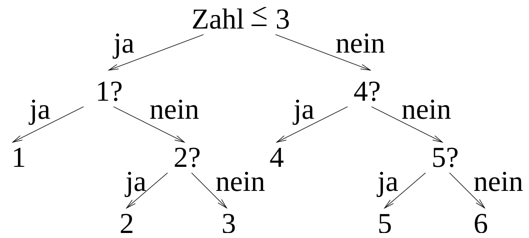
Obviously the relation is $S = k_\mathrm{B} I/\ln 2$. The meaning of I is the following:
α) If one follows an optimal strategy of questions, then one needs *in the average* at least I questions with answers yes or no (bits), in order to find out which event did occur.
β) There is always a strategy, so that *in the average* less than $I+1$ such questions are necessary to find out which event occurred.
Example 1: Three events happen with probabilities $p_1 = 1/2$, $p_2 = 1/4$, $p_3 = 1/4$. Strategy:



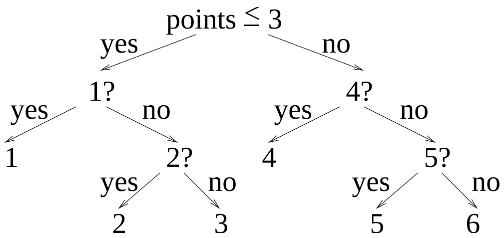
Man hat $I = 3/2$, die mittlere Anzahl der Fragen beträgt auch $3/2$.

One obtains $I = 3/2$, the average number of questions is $3/2$.

Beispiel 2: Man würfelt. Sechs Ereignisse mit Wahrscheinlichkeit $p_i = 1/6$. Strategie:



Example 2: One throws dices. Six possible events with probability $p_i = 1/6$. Strategy:



Man findet $I = \mathrm{ld}6 = 2.584$. Hier beträgt die mittlere Anzahl der Fragen $8/3 = 2.667$.

One finds $I = \mathrm{ld}6 = 2.584$. The average number of questions is $8/3 = 2.667$.

Abgesehen von den Vorfaktoren ist die Entropie S daher eine Informationsentropie. Die mikrokanonischen und die kanonische Gesamtheit sind dadurch charakterisiert, dass unter gegebenen Nebenbedingungen (Energieschranken oder Energie-Erwartungswerte, etc.) die fehlende Information (über den tatsächlichen Zustand des Systems) maximal ist. Das heißt außer den Nebenbedingungen ist *nichts* über den Zustand des Systems bekannt.

Apart from the factor in front the entropy S is an information entropy. It is characteristic for the microcanonical and the canonical ensembles that the missing information (on the state of the system) is maximal under the conditions given (energy boundaries or energy-expectation value). That is besides these conditions *nothing* is known on the state of the system.

Literatur/literature: Ash, Information Theory (Bibl. Ang. Math.), L. Brillouin, Science and Information Theory.

28 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

28 Second Law of Thermodynamics

Die Aussage des zweiten Hauptsatzes ist: In einem abgeschlossenen System gilt für die thermodynamische Entropie $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t \geq 0$. Die thermodynamische Entropie eines abgeschlossenen Systems kann also im Lauf der Zeit nur zunehmen oder konstant bleiben.

The second law of thermodynamics says: The thermodynamic entropy of a closed system obeys $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t \geq 0$. Thus the thermodynamic entropy of a closed system can only increase or stay constant as a function of time.

28.a Konstanz der Informationsentropie

28.a Constance of information entropy

Wir betrachten zunächst die zeitliche Entwickung der Informations-Entropie eines abgeschlossenen Systems. Wir stellen $\rho(t)$ durch seine Eigenzustände zu einer bestimmten Zeit dar,

First we consider the development of the information entropy of a closed system. We represent $\rho(t)$ by its eigenstates at a certain time

$$\rho(t) = \sum_n |n(t)\rangle \rho_n \langle n(t)|. \tag{28.1}$$

Dabei brauchen die $|n(t)\rangle$ keine Eigenzustände des Hamilton-Operators zu sein. Sie entwickeln sich

The states $|n(t)\rangle$ need not be eigenstates of the hamiltonian. They develop according to

$$|m(t')\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}H(t'-t)/\hbar}|m(t)\rangle, \quad \langle n(t')| = \langle n(t)|\mathrm{e}^{\mathrm{i}H(t'-t)/\hbar}. \tag{28.2}$$

Damit folgt, dass auch die Zustände zur Zeit t' orthonormiert sind

Thus one obtains, that the states at time t' are also orthonormal

$$\langle n(t')|m(t')\rangle = \langle n(t)|m(t)\rangle = \delta_{n,m}. \tag{28.3}$$

Es gilt also

Therefore one has

$$\rho(t') = \sum_n |n(t')\rangle \rho_n \langle n(t')|, \tag{28.4}$$

wobei auch das $\rho(t')$ nach seinen Eigenzuständen entwickelt ist. Die Eigenwerte ρ_n sind unverändert. Damit folgt aber für die Informations-Entropie

where $\rho(t')$ is expanded in its eigenstates, too. The eigenvalues ρ_n are unchanged. Then one obtains for the information entropy

$$S(t') = -k_\mathrm{B} \sum_n \rho_n \ln \rho_n = S(t). \tag{28.5}$$

Die Informationsentropie eines abgeschlossenen Systems ist also konstant. Dies gilt auch für klassische Systeme.

Thus the information entropy of a closed system is constant. This holds for classical systems, too.

28.b Reversible und irreversible Expansion eines idealen klassischen Gases

28.b Reversible and irreversible expansion of an ideal classical gas

Wir betrachten nun ein wärmeisoliertes ideales Gas.

Let us now consider an ideal classical gas which is heat insulated.

Zunächst betrachten wir das System unter **langsamer Expansion**: Das System gibt dabei Energie $P\mathrm{d}V$ ab. Daher gilt $\mathrm{d}E = -P\mathrm{d}V$ und daraus $T\mathrm{d}S = 0$, d.h. $S =$const. Es handelt sich um einen adiabatischen Vorgang. Der Vorgang ist reversibel, sowohl $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t > 0$ als auch $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t < 0$ ist ohne Änderung der Entropie möglich.

First we consider what happens, if the system undergoes a **slow expansion**. Then the system delivers the energy $P\mathrm{d}V$. Thus one has $\mathrm{d}E = -P\mathrm{d}V$ and thus $T\mathrm{d}S = 0$, that is $S =$const. This is an adiabatic process. The process is reversible, both $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t > 0$ and $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t < 0$ are possible without change of entropy.

Nun betrachten wir eine **sehr schnelle Expansion**: Die Bewegung der Wand sei schneller als die mittlere thermische Geschwindigkeit, oder wir ziehen eine Trennwand plötzlich heraus. Dann gibt das System (fast) keine Energie ab. Der auf die Wand ausgeübte Druck ist viel kleiner als der Gleichgewichtsdruck, $\mathrm{d}E \approx 0$. Da bei fester Energie die Entropie (im Gleichgewicht) eine monoton wachsende Funktion des Volumens ist, folgt $\dot{S} > 0$, $\dot{V} > 0$. Der Vorgang ist irreversibel, da es unmöglich ist, die Teilchen ohne Arbeitsleistung wieder im ursprünglichen Volumen einzufangen.

Next we consider a **fast expansion**: The wall should move faster then the average thermal velocity, or we remove suddenly a wall of the vessel. Then the system does (nearly) not deliver energy. The pressure exerted on the wall is much less then the internal pressure, $\mathrm{d}E \approx 0$. Since for fixed energy the entropy increases (in equilibrium) with the volume, we have $\dot{S} > 0$, $\dot{V} > 0$. The process is irreversible, since it is not possible to capture the particles in the original volume without doing work.

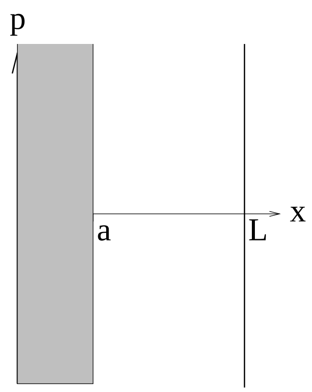
Es stellen sich die Fragen: Nimmt die Entropie wirklich zu? Kommt das System wirklich in das thermische Gleichgewicht?

Now there is the question: Does the entropy increase? Does the system approach equilibrium?

Hierzu betrachten wir, was mit einem idealen klassischen Gas beim Herausziehen der Wand zur Zeit $t = 0$ geschieht. Bis dahin seien alle Atome im Kasten $0 \leq x \leq a$. Für $t > 0$ können sie sich frei im Kasten $0 \leq x \leq L > a$ bewegen.

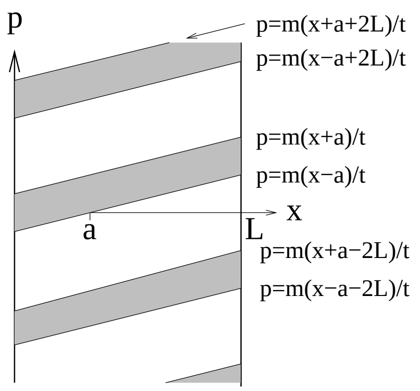
For this purpose we consider what happens to an ideal gas, if we remove the wall at time $t = 0$. Up to this time all atoms be in the box $0 \leq x \leq a$. For $t > 0$ the atoms can move freely in the larger box $0 \leq x \leq L > a$.

Alle Atome im Kasten $0 \leq x \leq a$ zur Zeit $t = 0$.



All atoms in the box $0 \leq x \leq a$ at time $t = 0$.

Für Zeiten $t > 0$ freie Bewegung im Kasten $0 \leq x \leq L$.



At times $t > 0$ free motion in the box $0 \leq x \leq L$.

Es stellt sich nun eine Schlierenstruktur ein: Im (x, p) Raum wechseln in kurzer Folge besetzte und unbesetzte Bereiche ab. Die Informationsentropie (mikroskopische Entropie) bleibt erhalten. Für $t \to \infty$ rücken die Streifen beliebig nahe zusammen. Man ersetzt nun das ρ durch ein ρ, das über einen Bereich im Γ-Raum gemittelt ist: Coarse graining. Die Annahme dabei ist, dass man aus der Schlierenstruktur keinen Nutzen mehr ziehen kann. Mit Wechselwirkung wird das noch augenfälliger: Dann zeigt die mittlere Einteilchendichte $\rho_1(p, x)$ keine Schlierenstruktur mehr, nur die N-Teilchendichte ρ.

Now a streak structure develops: In the (x,p) space occupied and unoccupied regions change frequently. The information entropy (microscopic entropy) is conserved. For $t \to \infty$ the stripes become smaller and smaller. Then one replaces ρ by an ρ averaged in some region of the Γ-space: coarse graining. The assumption is, that one cannot draw any use out of the streak structure. The situation becomes more apparent, if one takes the interaction into account. Then the averaged one-particle density $\rho_1(p, x)$ does no longer show a streak structure, but the N-particle density ρ.

Wir haben hier angenommen, dass die Teilchen an den Wänden ideal reflektiert werden. Ist dies nicht der Fall, so haben wir eine Kopplung an die Umgebung. Dies bewirkt ein Verschwinden der Schlierenstruktur und damit ein Anwachsen der Entropie des Gases im Kasten. Ein reiner Zustand gekoppelt an ein anderes System wird im Allgemeinen kein reiner Zustand bleiben, sondern als Gemisch seine Entropie erhöhen.

We have assumed that the particles are reflected ideally at the walls. If this is not the case, then the system is coupled to its surroundings. This induces a fading of the streak structure and consequently an increase of the entropy of the gas in the box. A pure state coupled to another system will not remain in generally a pure state, but develop into a mixture with increasing entropy.

28.c Thermodynamische Entropie

Die thermodynamische Entropie ist die maximale Informationsentropie für ein System mit gegebenen Erwartungswerten (z.B. für Energie, Volumen, etc.). Man ersetzt also das tatsächliche ρ durch ein gemitteltes. Dieser Mittelungsprozess (coarse graining) ergibt praktisch keinen Unterschied für Erwartungswerte wie $\langle H \rangle$, $\langle \hat{Q}_i \rangle$, aber einen wesentlichen Unterschied für die Entropie. Generell gilt

Informations-Entropie $\le$ thermodynamische Entropie

Bei den Erwartungswerten braucht man sich nicht auf Größen für das gesamte System zu beschränken. Man kann beispielsweise auch ortsabhängige Dichten einführen, oder wie wir nachfolgend beschreiben, mittlere Besetzungszahlen für Teilchen verschiedener Impulse.

28.c Thermodynamical entropy

The thermodynamical entropy is the maximal information entropy for a system with given expectation values (e.g. for energy, volume, etc.) One replace the actual ρ by an averaged one. This averaging (coarse graining) yields practically no difference for expectation values like $\langle H \rangle$, $\langle \hat{Q}_i \rangle$, but an essential difference for the entropy. Generally one has

information entropy $\le$ thermodynamical entropy

In considering expectation values one need not confine oneself to quantities of the whole system. One may for example introduce space-dependent densities, or as we will show in the following, averaged occupation numbers for particles of different momenta.

28.d Boltzmann-Gleichung

Gehen wir davon aus, dass wir das System durch die mittleren Besetzungen $\bar{n}$ beschreiben können, so ergibt sich folgendes Bild:

28.d Boltzmann-equation

If we now assume, that we can describe the system by the average occupation $\bar{n}$. Then the following picture emerges:

Die Entropie lässt sich durch die Besetzungszahlen ausdrücken, wobei sich herausstellt, dass wieder die Gln. (16.20, 16.21) gelten (wir lassen hier der Einfachheit die weiteren Quantenzahlen weg):

The entropy can be expressed in terms of the occupation numbers. It turns out, that again eqs. (16.20, 16.21) hold (for simplicities' sake we leave aside the other quantum numbers)

$$S = k_{\rm B} \sum_{\mathbf{k}} ((\pm(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) \ln(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) - \bar{n}_{\mathbf{k}} \ln \bar{n}_{\mathbf{k}})) \tag{28.6}$$

Für Fermionen (unteres Vorzeichen) ist das unmittelbar klar, da hier $n_{\mathbf{k}}$ nur die Werte 0 und 1 annimmt. Daher sind die Wahrscheinlichkeiten w_n für n-fache Besetzung als $w_0 = 1 - \bar{n}$, $w_1 = \bar{n}$ gegeben mit dem Beitrag

This is immediately clear for fermions (lower sign), since there the $n_{\mathbf{k}}$ assume only the values 0 and 1. Thus the probabilities w_n for n-fold occupation are given by $w_0 = 1 - \bar{n}$, $w_1 = \bar{n}$ with the contribution

$$-k_{\rm B}(w_0 \ln w_0 + w_1 \ln w_1) = -k_{\rm B}(1 - \bar{n}) \ln(1 - \bar{n}) - k_{\rm B}\bar{n} \ln \bar{n} \tag{28.7}$$

zur Entropie. Für Bosonen haben wir zunächst den Beitrag $-k_{\rm B} \sum_n w_n \ln w_n$ zur Entropie. Mittels Lagrange-Parametern κ und λ fügt man noch die Bedingungen für die Gesamtwahrscheinlichkeit 1 und für die mittlere Besetzung $\bar{n}$ hinzu, sodass

to the entropy. For bosons we have the contribution to the entropy $-k_{\rm B} \sum_n w_n \ln w_n$. One adds by means of Lagrange parameters κ and λ the conditions for total probability 1 and average occupation $\bar{n}$, so that

$$-k_{\rm B} \sum_n w_n \ln w_n + \kappa(\sum_n w_n - 1) + \lambda(\sum_n n w_n - \bar{n}) \tag{28.8}$$

zu variieren ist. Die Variation der w_n ergibt

has to be varied. The variation of w_n yields

$$-k_{\rm B}(1 + \ln w_n) + \kappa + \lambda n = 0. \tag{28.9}$$

Löst man die Gleichung nach w_n auf und bestimmt κ und λ aus den Nebenbedingungen, so erhält man die Verteilung (16.11) und durch Auswerten der Entropie wieder (16.20).

If one solves the equation with respect to w_n and determines κ and λ from the auxiliary conditions, then one obtains the distribution (16.11) and evaluates the entropy (16.20).

Die zeitliche Änderung der Entropie ergibt sich dann zu

The change of entropy in the course of time is then given by

$$\dot{S} = k_{\rm B} \sum_{\mathbf{k}} \dot{\bar{n}}_{\mathbf{k}} (\ln(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}) - \ln \bar{n}_{\mathbf{k}}) \tag{28.10}$$

Wir wissen aus Fermis goldener Regel, dass die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Vielteilchenzustand n nach m gegeben ist durch

From Fermi's golden rule we now that the transition probability from a many-particle state n to m is given by

$$\Gamma_{m,n} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n|V|m\rangle|^2 \tag{28.11}$$

Wir wenden dies nun an für ein System mit Zweiteilchen-Potential, in dem zwei Atome mit Impulsen $\hbar\mathbf{k}_3$ und $\hbar\mathbf{k}_4$ in Atome der Impulse $\hbar\mathbf{k}$ und $\hbar\mathbf{k}_2$ gestreut werden.

We apply this to a system interacting via two-particle interaction and consider the scattering of two atoms with momenta $\hbar\mathbf{k}_3$ and $\hbar\mathbf{k}_4$ into atoms with momenta $\hbar\mathbf{k}$ und $\hbar\mathbf{k}_2$.

Damit erhalten wir für die mittlere Besetzung des Einteilchenzustands mit dem Impuls $\hbar\mathbf{k}$ die (über den Ort integrierte) Boltzmann-Gleichung

Then we obtain for the average occupation of the one-particle state with momentum $\hbar\mathbf{k}$ die Boltzmann-equation (integrated over local space)

$$\dot{\bar{n}}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} (\langle \hat{n}_{\mathbf{k}_3} \hat{n}_{\mathbf{k}_4} (1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_2})\rangle - \langle \hat{n}_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}_2} (1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_3})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_4})\rangle) \tag{28.12}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ wurde eingeführt, da sonst die Streuung von $\mathbf{k}_3$, $\mathbf{k}_4$ und von $\mathbf{k}_4$, $\mathbf{k}_3$ doppelt gezählt würde. Man beachte, dass Γ auf Grund der Energie-Erhaltung und der Impuls-Erhaltung zwei δ-Faktoren enthält,

The factor $\frac{1}{2}$ has been introduced, since otherwise the scattering from $\mathbf{k}_3$, $\mathbf{k}_4$ and from $\mathbf{k}_4$, $\mathbf{k}_3$ would be counted twice. We note, that Γ contains two δ-factors because of energy conservation and momentum conservation,

$$\Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \propto \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}_2} - \epsilon_{\mathbf{k}_3} - \epsilon_{\mathbf{k}_4})\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \tag{28.13}$$

Die Faktoren $\hat{n}_{\mathbf{k}_3}\hat{n}_{\mathbf{k}_4}$ unter dem Erwartungswert in (28.12) sind unmittelbar klar. Die Rate der Übergänge von $\mathbf{k}_3$ und $\mathbf{k}_4$ ist natürlich proportional zu den entsprechenden Besetzungen. Umgekehrt erfolgt auch eine Rückstreuung von $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_2$. Dies beschreibt der zweite Erwartungswert in (28.12). Ist das Gas sehr dünn, so kann man in den Erwartungswerten die Faktoren $1 \pm \hat{n}$ durch die 1 ersetzen. Für Fermionen sind die Faktoren leicht verständlich. Ist der Zustand mit Impuls $\hbar\mathbf{k}$ bereits besetzt, so kann nichts mehr hinein gestreut werden, daher der Faktor $1 - \hat{n}$. Für Bosonen erhält man stattdessen einen Faktor $1 + \hat{n}$. Der Prozess wird stimuliert, wenn der Zustand bereits besetzt ist.

The factors $\hat{n}_{\mathbf{k}_3}\hat{n}_{\mathbf{k}_4}$ in the expectation value in (28.12) are immediately obvious. The rate of the transitions from $\mathbf{k}_3$ and $\mathbf{k}_4$ is of course proportional to the corresponding occupations. There is also a back-scattering from $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_2$. This is described by the second expectation value in (28.12). If the gas is dilute, then one may replace the factors $1 \pm \hat{n}$ in the expectation values by 1. For fermions the factor can easily be understood. If the state with momentum $\hbar\mathbf{k}$ is already occupied, then it is not possible to scatter anything into this state, thus the factor $1 - \hat{n}$. For bosons one obtains instead a factor $1 + \hat{n}$. The process is stimulated, if the state is already occupied.

Man geht nun davon aus, dass zwischen Besetzungen keine Korrelationen bestehen, setzt also

One assumes, that there is no correlation between the occupations, thus one puts

$$A := \langle \hat{n}_{\mathbf{k}_3}\hat{n}_{\mathbf{k}_4}(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \hat{n}_{\mathbf{k}_2})\rangle = \bar{n}_{\mathbf{k}_3}\bar{n}_{\mathbf{k}_4}(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}})(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_2}). \tag{28.14}$$

und ähnlich für den anderen Erwartungswert

and similarly for the other expectation value

$$B := \bar{n}_{\mathbf{k}}\bar{n}_{\mathbf{k}_2}(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_3})(1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}_4}) \tag{28.15}$$

Dies ist eine wesentliche Näherung. Man bezeichnet sie als molekulares Chaos. Sie geht davon aus, dass Korrelationen zwischen den Besetzungen keine Rolle spielen. Damit folgt

This is an essential approximation. It is called molecular chaos. It assumes that correlations do not play an essential role. Then one obtains

$$\dot{S} = \frac{k_{\rm B}}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}(\ln(1 \pm n_{\mathbf{k}}) - \ln n_{\mathbf{k}})(A - B). \tag{28.16}$$

Berücksichtigen wir noch, dass Γ und $A-B$ gegen Vertauschung von $\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}_2$ invariant sind, und dass bei Austausch des Paares $\mathbf{k}, \mathbf{k}_2$ mit dem Paar $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$ auch Γ invariant ist und $A-B$ sein Vorzeichen wechselt, dann können wir auch

If we take into account, that Γ and $A - B$ are invariant against interchange of $\mathbf{k}$ and $\mathbf{k}_2$, and that by the exchange of the pair $\mathbf{k}, \mathbf{k}_2$ with the pair $\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$ again Γ is invariant and $A-B$ changes sign, then we may write

$$\dot{S} = \frac{k_{\rm B}}{8} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} \Gamma_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4}(\ln B - \ln A)(B - A) \tag{28.17}$$

schreiben. Offensichtlich wächst die Entropie S an bis man $B = A$ in allen Termen mit $\Gamma \neq 0$ hat oder äquivalent $\ln B = \ln A$. Ist $\ln B = \ln A$, so folgt

Obviously the entropy S increases until one has $A = B$ or equivalently $\ln B = \ln A$ for all terms with $\Gamma \neq 0$. If $\ln B = \ln A$, then one has

$$\nu_{\mathbf{k}} + \nu_{\mathbf{k}_2} = \nu_{\mathbf{k}_3} + \nu_{\mathbf{k}_4} \begin{array}{c}\text{mit}\\ \text{with}\end{array} \nu_{\mathbf{k}} = \ln \frac{\bar{n}_{\mathbf{k}}}{1 \pm \bar{n}_{\mathbf{k}}}. \tag{28.18}$$

Da $\Gamma \neq 0$ nur für Energie-Erhaltung und Impuls-Erhaltung gilt und in unserem Fall die Anzahl der Teilchen erhalten ist, ist $A = B$ für

Since $\Gamma \neq 0$ holds only for energy-conservation and momentum-conservation and in our case there is also particle-conservation one has $A = B$ for

$$\nu_{\mathbf{k}} = -\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}\hbar\mathbf{k} - \mu) \tag{28.19}$$

erfüllt, was

which yields

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mathbf{v}\hbar\mathbf{k} - \mu)} \mp 1} \tag{28.20}$$

ergibt. Solange die Impuls-Erhaltung nicht gestört ist (z. B. durch Gefäßwände) können sich die Teilchen mit einer mittleren Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ bewegen. Für $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ ist dies die Bose- bzw. Fermi-Verteilung.

As long as momentum-conservation is not perturbed (e. g. by the walls of a vessel) the particles can move with an averaged velocity $\mathbf{v}$. For $\mathbf{v} = \mathbf{0}$ this is the Bose- and Fermi-distribution, resp.

29 Carnot-Prozess

Ein Carnot-Prozess ist ein Prozess, bei dem ein Arbeitsstoff reversibel zwischen zwei Wärmereservoiren arbeitet.
Bei einem optimalen Arbeiten der Maschine bleibt die Gesamt-Entropie erhalten. Falls die Entropie anwächst, verliert man reversible (z.B. mechanische) Energie gegen die zweitrangige Wärmeenergie.
Tatsächlich erzeugt jede periodisch arbeitende Maschine Entropie, um so mehr, je schneller sie arbeitet.
Ein reversibler Prozess ist daher eine Idealisierung: Er stellt die Grenze des Erreichbaren dar.

Prinzip des Carnot-Prozesses: Ein Kreisprozess in vier Stufen
α) isotherme Veränderung $T = T_1$. Der Arbeitsstoff nimmt aus einem Reservoir die Wärmemenge $Q_1 = T_1 \Delta S$ auf.
β) das System geht adiabatisch (S =const., wärmeisoliert) auf die Temperatur T_2 über.
γ) eine zweite isotherme Veränderung, $T = T_2$, der Arbeitsstoff gibt an ein Reservoir die Wärmemenge $Q_2 = T_2 \Delta S$ ab.
δ) das System geht adiabatisch (S =const.) auf die Temperatur T_1 zurück.

Wir betrachten nun die **Wärmebilanz** und beobachten

29 Carnot Cycle

A Carnot cycle is a process where some medium works reversible between two heat reservoirs and returns to its original state.
If the machine works optimally then the total entropy is conserved. If the entropy increases, then one looses reversible (e.g. mechanical) energy to the second-rate heat energy.

In reality each periodically working machine produces entropy, the more, the faster it runs.

A reversible process is an idealization: It shows the limit of what can be reached.

Principle of the Carnot process: A cycle in four steps
α) isothermal change at $T = T_1$. The working medium takes an amount of heat $Q_1 = T_1 \Delta S$ out of the reservoir with temperature T_1.
β) The system goes adiabatically (S =const., heat insulated) to the temperature T_2.
γ) a second isothermal change, $T = T_2$, the working medium gives to the second reservoir the amount $Q_2 = T_2 \Delta S$.
δ) the system goes adiabatically (S =const.) back to temperature T_1.

We consider now the **heat balance** and observe

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{29.1}$$

Dies kann zur Festlegung einer Temperaturskala ohne ideales Gas verwendet werden.

Für die **Energie-Bilanz** findet man: Der Arbeitsstoff nimmt $Q_1 = T_1 \Delta S$ an Wärme auf und gibt $Q_2 = T_2 \Delta S$ an Wärme ab. Auf Grund der Energie-Erhaltung ist die Arbeit A, die er in Form von mechanischer oder elektrischer Energie abgibt,

This can be used to determine the temperature scale without ideal gas.

For the **energy balance** one finds: The working medium takes the amount $Q_1 = T_1 \Delta S$ of heat and delivers $Q_2 = T_2 \Delta S$ of heat. Energy conservation requires, that the work A done by this medium is

$$A = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2) \Delta S. \tag{29.2}$$

29.a Verschiedene Anwendungen

Der Carnot-Prozess kann auf verschiedene Weise eingesetzt werden:

29.a Various Applications

The Carnot cycle can be used in various ways:

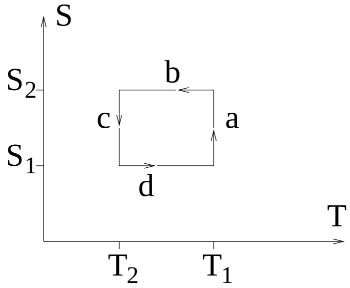
29.a.α Wärmekraftmaschine

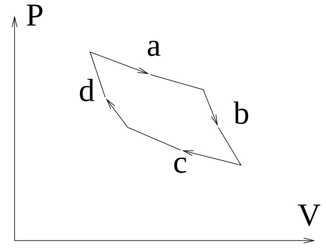
29.a.α Heat engines

Im T, S- und im P, V-Diagramm ergibt sich folgendes Bild

In the T, S- and the P, V-diagram one obtains the following picture

Carnot-Prozess der Wärmekraftmaschine im ST- und im PV-Diagramm





Carnot cycle of the heat engine in the ST and the PV-diagram

Die geleistete Arbeit ist $A = \oint P \mathrm{d}V$. In (25.21) haben wir gezeigt, dass $\partial(P, V, N) = \partial(T, S, N)$. Also ist die in das System gesteckte Netto-Wärme

The work delivered is $A = \oint P \mathrm{d}V$. In (25.21) we have shown that $\partial(P, V, N) = \partial(T, S, N)$. Therefore the net heat

$$Q_1 - Q_2 = \oint T \mathrm{d}S = \oint P \mathrm{d}V = A \tag{29.3}$$

gleich der Arbeit A. Die eingeschlossenen Flächen sind auf beiden Figuren gleich. Der ideale Wirkungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der gewonnenen Arbeit A zur hineingesteckten Wärme Q_1.

fed into the system equals the work A done by the system. The enclosed areas in both figures are equal. The ideal efficiency is the ratio of the obtained work A to the heat Q_1 fed into the machine,

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1. \tag{29.4}$$

29.a.β Wärmepumpe

Die Wärmepumpe arbeitet in der umgekehrten Richtung. Man steckt Arbeit $-A$ hinein (mechanisch oder elektrisch) und holt Wärme bei der höheren Temperatur T_2 heraus. Der ideale Wirkungsgrad ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Wärmemenge Q_2 zur Arbeit $-A$

29.a.β Heat Pump

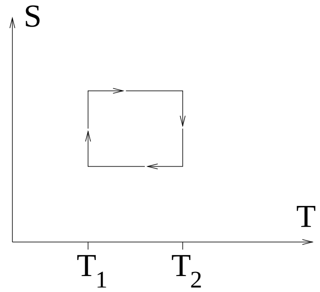
The heat pump works the other way around. One feeds work $-A$ into these machines (mechanical or electrical) and extracts heat at the higher temperature T_2. The ideal efficiency is obtained from the ratio of the heat Q_2 to the work $-A$.

$$\eta = \frac{Q_2}{-A} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \frac{1}{1 - T_1/T_2} > 1. \tag{29.5}$$

Die Wärmepumpe wandelt nicht nur die Arbeit in Wärme um, sondern pumpt auch noch Wärme aus dem kalten Reservoir in das warme.

The heat pump does not only convert work into heat, but pumps moreover heat from the cold reservoir to the warm one.

Kreisprozess der Wärmepumpe



Carnot cycle of the heat pump

29.a.γ Kältemaschine

29.a.γ Refrigerator

Die Kältemaschine arbeitet in der gleichen Richtung wie die Wärmepumpe, nur ist man nun an der Wärme interessiert, die dem kälteren System entzogen wird. Daher ist der Wirkungsgrad jetzt gegeben durch das Verhältnis der Wärmemenge Q_1 zur Arbeit $-A$, im Idealfall also

The refrigerator works in the same direction as the heat pump. However, now one is interested in the heat which is extracted from the colder reservoir. Thus the efficiency is now given by the ratio of the heat Q_1 to the work $-A$, in the ideal case

$$\eta = \frac{Q_1}{-A} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \tag{29.6}$$

Für einen konventionellen Kühlschrank, bei dem $T_2 - T_1 \ll T_1$, kann man $\eta > 1$ haben. Für eine ausgesprochene Tieftemperaturanlage mit $T_1 \ll T_2 - T_1$ wird dieser Wirkungsgrad $\eta \ll 1$.

For a conventional refrigerator, where $T_2 - T_1 \ll T_1$, one can have $\eta > 1$. For a real low-temperature machine where $T_1 \ll T_2 - T_1$ one has an efficiency $\eta \ll 1$.

Vergessen Sie nicht, die Temperaturen T bei diesen Rechnungen in Kelvin einzusetzen.

Do not forget to insert the temperatures T in kelvin for these calculations.

29.b Exergie

29.b Exergy

Es ist viel von der Energie-Krise die Rede. Tatsächlich handelt es sich dabei nicht um eine Energie-Krise. Die Energie ist ja erhalten. Vielmehr wissen wir jetzt, dass Wärmeenergie gewissermaßen eine Energie zweiter Klasse ist. Sie lässt sich nur begrenzt in Energie erster Klasse wie mechanischer oder elektrischer Energie umwandeln. Daher stellt sich die Frage: Wenn man eine bestimmte Substanz in einer vorgegebenen Umgebung hat, wieviel Arbeit kann man maximal beim Übergang dieser Substanz in das Gleichgewicht der Umgebung an Arbeit herausholen? Diese Größe wird auch als Exergie bezeichnet.

There is much talk about the energy crisis. In reality it is not an energy crisis. After all energy is conserved. However, we know meanwhile that heat is in a certain sense a second class energy. It can only be transformed in a limited amount into an energy of first class like mechanical or electrical energy. Therefore one asks the question: If one has a certain substance in a given environment, how much work can one extract from this substance by bringing it into equilibrium with the environment? This work is called exergy.

Wir nehmen an, dass wir mit zwei Teilchensorten arbeiten und dass das Reservoir (die Umgebung) Temperatur T_0, Druck P_0 und die chemischen Potentiale μ_{a0} und μ_{b0} hat.

We assume, that we work with two species of particles and that the reservoir (environment) has temperature T_0, pressure P_0, and the chemical potentials μ_{a0} and μ_{b0}.

Wir führen nun mehrere Arbeitsgänge durch, bei denen das System reversibel mechanische Arbeit gegen den äußeren Druck leistet und zwar

Now we perform several steps, in which the system will deliver mechanical work against the external pressure

$$A = \int (P - P_0)\mathrm{d}V = \int P\mathrm{d}V - P_0(V_0 - V) \tag{29.7}$$

mit

with

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T\mathrm{d}S + \mu_a \mathrm{d}N_a + \mu_b \mathrm{d}N_b. \tag{29.8}$$

In einem ersten Schritt halten wir S, N_a und N_b konstant und verändern V bis unsere Substanz die Temperatur der Umgebung hat, $T = T_0$. Dann gilt

In a first step we keep S, N_a, and N_b fixed and change V until our substance has the temperature of the environment, $T = T_0$. Then we have

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E, \quad \mathrm{d}S = 0, \quad \mathrm{d}N_a = 0, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.9}$$

In einem zweiten Schritt halten wir T_0, N_a, N_b fest und verändern das Volumen unserer Substanz bis $\mu_a = \mu_{a0}$. Dann gilt

In a second step we keep T_0, N_a, N_b fixed and change the volume of our substance until $\mu_a = \mu_{a0}$. Then we have

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T_0\mathrm{d}S, \quad \mathrm{d}N_a = 0, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.10}$$

In einem dritten Schritt bauen wir eine semipermeable Wand ein, die für die Teilchen a durchlässig ist, da diese bereits im Gleichgewicht mit dem Reservoir stehen, aber für die Teilchen b undurchlässig. Beim Verschieben der Wand folgt dann

In a third step we introduce a semipermeable membrane, which allows particles a to pass but is impermeable to particles b. If we move this membrane, then we have

$$P\mathrm{d}V = -\mathrm{d}E + T_0\mathrm{d}S + \mu_{a0}\mathrm{d}N_a, \quad \mathrm{d}N_b = 0. \tag{29.11}$$

Insgesamt ergibt sich dann für die gewonnene Arbeit

In total the system has done the work

$$\begin{aligned} A &= -\int \mathrm{d}E + T_0 \int \mathrm{d}S + \mu_{a0} \int \mathrm{d}N_a - P_0(V_0 - V) \\ &= E - E_0 + T_0(S_0 - S) + \mu_{a0}N_{a0} - \mu_{a0}N_a - P_0V_0 + P_0V. \end{aligned} \tag{29.12}$$

Berücksichtigt man, dass nach dem dritten Schritt auch die Substanz b im Gleichgewicht mit dem Reservoir ist, $N_b = N_{b0}$, und dass

If we consider that the substance b is in equilibrium with the reservoir after the third step, $N_b = N_{b0}$, and that

$$E_0 = T_0S_0 - P_0V_0 + \mu_{a0}N_{a0} + \mu_{b0}N_{b0}, \tag{29.13}$$

dann folgt für die Arbeit, die man aus der Substanz maximal herausholen kann,

then we obtain for the work, which can maximally be extracted from the substance

$$A = E - T_0S + P_0V - \mu_{a0}N_a - \mu_{b0}N_b. \tag{29.14}$$

Dies ist also die Exergie der Substanz. Sie ist auch die minimale Arbeit, die man aufwenden muss, um diese Substanz in der vorgegebenen Umgebung zu erzeugen.

This is the exergy of the substance. It is simultaneously the minimum amount of work required to produce this substance in the given environment.

Versehen wir in (27.10) die ungestrichenen Größen mit Indices $_0$ und nehmen wir dann von den gestrichenen Größen die Striche weg, so erhalten wir für das Potential $K_0 = E_0 - \mu_{a0}N_{a0} + P_0V_0 - T_0S_0 = \mu_{b0}N_{b0}$ die Ungleichung

If we add an index $_0$ to the unprimed quantities in eq. (27.10) and remove the primes from the primed quantities, then we obtain for the potential $K_0 = E_0 - \mu_{a0}N_{a0} + P_0V_0 - T_0S_0 = \mu_{b0}N_{b0}$ the inequality

$$S \leq S_0 + \frac{1}{T}(E - E_0 + \mu_{a0}(N_{a0} - N_a) - P_0(V_0 - V)) \tag{29.15}$$

und damit $A \geq 0$. Wie erwartet kann diese Arbeit nie negativ sein.

and thus $A \geq 0$. As expected this work can never be negative.

E

Wechselwirkende Systeme

Interacting Systems

30 Virial-Entwicklung

Dies ist eine Entwicklung für kleine Dichten, ausgehend von einer Entwicklung nach Potenzen von $e^{\beta\mu}$.

30 Virial Expansion

This is an expansion for small densities starting from an expansion in powers of $e^{\beta\mu}$.

30.a Großkanonisches Potential

Wir entwickeln die großkanonische Zustandssumme nach den Beiträgen zu verschiedenen Teilchenzahlen

30.a Grand canonical potential

We expand the grand canonical partition function by summing the contributions for various particle-numbers

$$Y = \sum_N Z(T,V,N)e^{N\mu/k_BT} = 1 + Z(T,V,1)e^{\mu/k_BT} + Z(T,V,2)e^{2\mu/k_BT} + ... \qquad (30.1)$$

Dies ist keine gute Entwicklung, da man bis zu sehr großen Teilchen-Zahlen gehen müsste. Weitaus besser ist es, den Logarithmus davon zu nehmen,

This is not a good expansion, since one has to sum up to very large particle numbers. It is much better to expand its logarithm

$$\ln Y = \underbrace{Z(1)e^{\mu/k_BT}}_{\substack{\text{Einteilchen-Problem}\\ \text{one-particle problem}}} + \underbrace{(Z(2) - \frac{1}{2}Z^2(1))e^{2\mu/k_BT}}_{\substack{\text{Zweiteilchen-Problem}\\ \text{two-particle problem}}} + ... \qquad (30.2)$$

Die potentielle Energie sei eine Summe von zwei-Teilchen-Potentialen

The potential energy be a sum of two-particle interactions,

$$H_{\rm pot} = \sum_{i<j} W(x_i - x_j). \qquad (30.3)$$

Dann folgt für das klassische System

Then one obtains for the classical system

$$\begin{aligned} Z_{\rm kl}(1) &= \frac{V}{\lambda^3}, & (30.4)\\ Z_{\rm kl}(2) &= \frac{1}{2\lambda^6}\int d^3x_1 d^3x_2 e^{-\beta W(x_1-x_2)} & (30.5)\\ Z_{\rm kl}(2) - \frac{1}{2}Z_{\rm kl}^2(1) &= \frac{1}{2\lambda^6}\int d^3x_1 d^3x_2 \left(e^{-\beta W(x_1-x_2)} - 1\right) & \\ &= \frac{V}{2\lambda^6}\int d^3x \left(e^{-\beta W(x)} - 1\right). & (30.6) \end{aligned}$$

Man bezeichnet

One calls

$$b_{\rm kl}(T) = -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3x(\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1) \tag{30.7}$$

als zweiten Virialkoeffizient und schreibt allgemein (auch im quantenmechanischen Fall)

the second virial coefficient and writes generally (including the quantum case)

$$Z(2) - \frac{1}{2}Z^2(1) = -\frac{V}{\lambda^6}b(T). \tag{30.8}$$

30.b Zustandsgleichung

30.b Equation of state

Wir können hieraus die Zustandsgleichung bestimmen,

From this expression we can determine the equation of state

$$\begin{aligned}
\frac{PV}{k_{\rm B}T} &= \ln Y = \frac{V\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\lambda^3} - \frac{V\mathrm{e}^{2\beta\mu}}{\lambda^6}b(T) + O(\frac{\mathrm{e}^{3\beta\mu}}{\lambda^9}), && (30.9)\\
N &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Y}{\partial\mu} = \frac{V}{\lambda^3}\mathrm{e}^{\beta\mu} - 2\frac{V\mathrm{e}^{2\beta\mu}}{\lambda^6}b(T) + ... && (30.10)\\
\frac{V}{\lambda^3}\mathrm{e}^{\beta\mu} &= N + 2V\left(\frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^2 b(T) + ... = N + 2b(T)\frac{N^2}{V} + ... && (30.11)
\end{aligned}$$

und damit

and therefore

$$\frac{P}{k_{\rm B}T} = \frac{N}{V} + b(T)\frac{N^2}{V^2} + O(\frac{N^3}{V^3}) \tag{30.12}$$

Diese Entwicklung heißt Virial-Entwicklung. Wir bemerken, dass wir in Gl. (17.3) bereits für das ideale Quanten-Gas

This expansion is called virial expansion. We note that we obtained for the ideal quantum gas in eq.(17.3)

$$b_{\rm id.qu.} = \mp\frac{\lambda^3}{\sqrt{32}(2S+1)} \tag{30.13}$$

gefunden haben. Eine einfache Näherung für $b_{\rm kl.}(T)$ ist die folgende: Das Potential sei stark abstoßend für $|x_{12}| < c$ und schwach anziehend für $|x_{12}| > c$

A simple approximation for $b_{\rm kl}(T)$ is the following: The potential be strongly repelling for $|x_{12}| < c$ and weakly attractive for $|x_{12}| > c$

$$\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1 = \left\{\begin{array}{cl} -1 & |x| \le c, \\ -\beta W(x) & |x| > c. \end{array}\right. \tag{30.14}$$

Dann folgt

Then one obtains

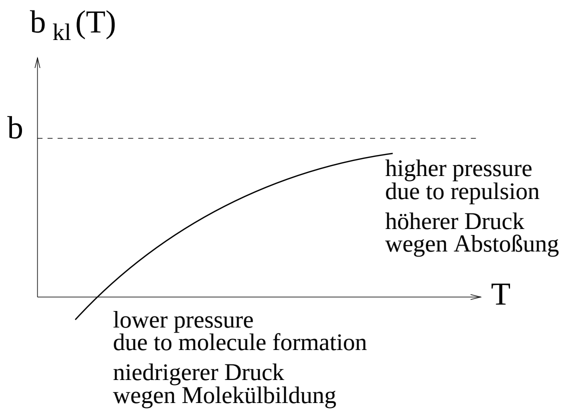
$$b_{\rm kl}(T) = b - \frac{a}{k_{\rm B}T}, \tag{30.15}$$

wobei $b = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}c^3$ das vierfache Volumen der harten Kugeln ist und $a = -\frac{1}{2}\int_{r>c}\mathrm{d}^3rW(r)$. Bei Anziehung ist $W < 0$, $a > 0$.

where $b = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}c^3$ is four times the volume of the hard sphere and $a = -\frac{1}{2}\int_{r>c}\mathrm{d}^3rW(r)$. In case of attraction one has $W < 0$, $a > 0$.

$b_{\mathrm{kl}}(T)$ *gegen* T.

$b_{\mathrm{kl}}(T)$ *versus* T.



31 Phasengleichgewichte

31 Phase Equilibria

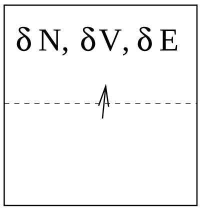
31.a Ein Stoff

31.a One component

Der Zustand eines homogenen Körpers im Gleichgewicht wird in der Regel durch Angabe von extensiven Größen, z.B. Energie, Volumen und Teilchenzahl festgelegt. Es kann allerdings geschehen, dass bei Vorgabe dieser Größen der Körper nicht homogen ist, sondern in zwei sich berührende Zustände zerfällt, die unterschiedliche Eigenschaften, z.B. unterschiedliche Dichte haben. Solche Zustände bezeichnet man als verschiedene Phasen eines Stoffes.

The state of a homogeneous body in equilibrium is normally determined by giving the extensive quantities, e.g. energy, volume and particle number. It can happen that given these quantities the body is not homogeneous but consists of two states in touch with each other, which have different properties, as e.g. different density. Such states are called different phases of a component.

Diese Phasen müssen wie alle Körper im Gleichgewicht die gleiche Temperatur, den gleichen Druck und das gleiche chemische Potential haben. Das ergibt sich daraus, dass die Entropie des Gesamtsystems ein Maximum haben muss.



These phases have as all substances in equilibrium the same temperature, the same pressure and the same chemical potential. This is due to the fact that the entropy of the total system assumes its maximum.

Bringt man also die Energie δE, die Teilchenzahl δN und das Volumen δV von einer Phase in die andere, so ist die Änderung der gesamten Entropie

If one increases the energy of one phase by δE, its particle number by δN, and its volume by δV, then the change of the total entropy is

$$\delta S_{\text{tot}} = \underbrace{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)}_{0} \delta E - \underbrace{\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu'}{T'}\right)}_{0} \delta N + \underbrace{\left(\frac{P}{T} - \frac{P'}{T'}\right)}_{0} \delta V, \tag{31.1}$$

woraus dann

which yields

$$T = T', \quad P = P', \quad \mu = \mu' \tag{31.2}$$

folgt. Drückt man die chemischen Potentiale als Funktion von Druck und Temperatur aus, so erhält man die Gleichgewichtsbedingung

. If one expresses the chemical potentials as function of pressure and temperature, then one obtains the condition of equilibrium

$$\mu(P,T) = \mu'(P,T). \tag{31.3}$$

Diese Gleichung definiert die Koexistenzkurve $P(T)$ zweier Phasen, wie z.B. zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase. Hat man drei Phasen im Gleichgewicht wie am Tripelpunkt, dann gilt

This equation defines the coexistence curve $P(T)$ of two phases, as for example for the gaseous and the liquid phase. If there are three phases in equilibrium as at the triple point, then one has

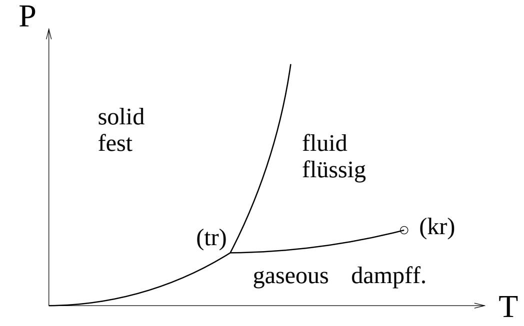
$$\mu(P,T) = \mu'(P,T) = \mu''(P,T). \tag{31.4}$$

Diese beiden Gleichungen definieren dann den Tripelpunkt.

These two equations define the triple point

Schematisches Phasendiagramm

Schematic phase diagram



Latente Wärme Wir betrachten den Übergang von δN Teilchen aus der gestrichenen Phase in die ungestrichene. Dann nimmt das System die Wärme

Latent heat We consider the transition of δN particles from the primed phase to the unprimed one. Then the system absorbs the heat

$$\delta Q = T\left(\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{P,T} - \left.\frac{\partial S'}{\partial N'}\right|_{P,T} \right)\delta N = T\left(\frac{S}{N} - \frac{S'}{N'}\right)\delta N \tag{31.5}$$

auf und sein Volumen nimmt zu um

and its volume increases by

$$\delta V = \left(\left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{P,T} - \left.\frac{\partial V'}{\partial N'}\right|_{P,T} \right)\delta N = \left(\frac{V}{N} - \frac{V'}{N'}\right)\delta N \tag{31.6}$$

Nun ist

Now we have

$$N\mathrm{d}\mu + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}P = 0, \tag{31.7}$$

also

thus

$$\mathrm{d}\mu = -\frac{S}{N}\mathrm{d}T + \frac{V}{N}\mathrm{d}P = -\frac{S'}{N'}\mathrm{d}T + \frac{V'}{N'}\mathrm{d}P = \mathrm{d}\mu', \tag{31.8}$$

also

thus

$$\left(\frac{S}{N} - \frac{S'}{N'}\right)\mathrm{d}T = \left(\frac{V}{N} - \frac{V'}{N'}\right)\mathrm{d}P \tag{31.9}$$

längs der Koexistenzkurve. Daraus folgt die Beziehung von Clausius und Clapeyron

along the coexistence curve. From this we obtain the relation of Clausius and Clapeyron

$$\frac{\delta Q}{\delta V} = T\frac{\mathrm{d}P(T)}{\mathrm{d}T}, \tag{31.10}$$

die einen Zusammenhang herstellt zwischen der latenten Wärme δQ, der Volumenänderung δV und der Änderung des Druckes längs der Koexistenzkurve mit der Temperatur.

which gives a connection between the latent heat δQ, the volume change δV and the change of pressure along the coexistence curve as the temperature is changed.

Beispiel: Wir betrachten das Gleichgewicht eines Stoffes mit seinem Dampf. Das Volumen im festen oder flüssigen Zustand ist vernachlässigbar. Setzen wir für die Dampfphase die ideale Gasgleichung an, $PV = Nk_{\mathrm{B}}T$, was für den Übergang $P\delta V = k_{\mathrm{B}}T\delta N$ impliziert, so folgt mit $q = \delta Q/\delta N$

Example: We consider the equilibrium of a substance with its vapor. The volume of the solid or liquid state be negligible. If we assume the ideal gas equation $PV = Nk_{\mathrm{B}}T$ for the vapor phase, which implies for the transition $P\delta V = k_{\mathrm{B}}T\delta N$, then we obtain with $q = \delta Q/\delta N$

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{q\delta N}{T\delta V} = \frac{qP}{k_{\mathrm{B}}T^2}. \tag{31.11}$$

Falls q annähernd konstant ist, folgt

If q is approximately constant, then one has

$$P(T) = P_0 e^{-q/(k_B T)}. \tag{31.12}$$

31.b Mehrere Stoffe

Hat man n Stoffe (mit Gesamtteilchenzahlen N_1, ... N_n) und m Phasen, so gilt

31.b Several components

For n different substances (components) (with total particle numbers N_1, ... N_n) and m phases, one has

$$\mu_1 = \mu_1' = ... = \mu_1^{(m-1)}, \tag{31.13}$$

$$... \tag{31.14}$$

$$\mu_n = \mu_n' = ... = \mu_n^{(m-1)}. \tag{31.15}$$

Das sind insgesamt $n(m-1)$ Gleichungen. Als Variable haben wir P und T, sowie $m(n-1)$ unabhängige Konzentrationen. Damit bleiben

These are in total $n(m-1)$ equations. Variables are P and T and the $m(n-1)$ independent concentrations. Then there remain

$$f = 2 + m(n-1) - n(m-1) = 2 + n - m \tag{31.16}$$

freie unabhängige Variable. (Gibbssche Phasenregel). Für einen Stoff ($n = 1$) hatten wir das schon oben gefunden. Betrachten wir noch eine gesättigte Lösung, das heißt eine Lösung im Gleichgewicht mit dem Lösungsstoff, so folgt $n = 2$, $m = 2$, $f = 2$; die Sättigungskonzentration ist eine Funktion der zwei Variablen Druck und Temperatur, $c_s(P,T)$.

free independent variables. (Gibbs' phase rule). For one component ($n = 1$) we already found this. If we consider a saturated solution, that is a solution in equilibrium with its solute, then one has $n = 2$, $m = 2$, $f = 2$; the saturation concentration is a function of the two variables pressure and temperature, $c_s(P,T)$.

32 Verdünnte Lösungen

32.a Osmotischer Druck

Bezeichnen wir die Teilchenzahl und das chemische Potential des Lösungsmittels mit $\bar{N}$ und $\bar{\mu}$ und die des gelösten Stoffs mit N_1 und μ_1, so lässt sich die großkanonische Zustandssumme schreiben als

$$Y = \sum_{N_1} Y_{N_1}(\bar{\mu}, T, V) e^{\beta\mu_1 N_1} = Y_0(\bar{\mu}, T, V) + Y_1(\bar{\mu}, T, V) e^{\beta\mu_1} + ... \tag{32.1}$$

Dabei ist Y_{N_1} die großkanonische Zustandssumme für das Lösungsmittel mit N_1 Teilchen gelöstem Stoff. Es folgt

$$\ln Y = \ln Y_0 + V y_1(\bar{\mu}, T) e^{\beta\mu_1} + O(e^{2\beta\mu_1}) \tag{32.2}$$

mit

$$V y_1 = \frac{Y_1}{Y_0}. \tag{32.3}$$

Daraus folgt dann die Teilchenzahl des gelösten Stoffes

$$N_1 = \frac{\partial \ln Y}{\beta \partial \mu_1} = V y_1(\bar{\mu}, T) e^{\beta\mu_1} + O(e^{2\beta\mu_1}), \tag{32.4}$$

woraus dann für den Druck

$$P(\bar{\mu}, T, N_1) = \frac{k_B T}{V} \ln Y = P(\bar{\mu}, T, 0) + k_B T \frac{N_1}{V} + O(\frac{N_1^2}{V^2}) \tag{32.5}$$

folgt. Man beachte, dass die Funktion y_1 in dieser Ordnung nicht auftritt. Sind daher zwei Lösungen durch eine semipermeable Wand getrennt, die für das Lösungsmittel durchlässig ist, nicht aber für den gelösten Stoff, so wirkt auf die Wand eine Druckdifferenz

$$\Delta P = k_B T \frac{\Delta N_1}{V} \tag{32.6}$$

Dies ist die van't Hoffsche Formel für den osmotischen Druck.
In dieser und den folgenden Rechnungen berücksichtigen wir nur die Beiträge in niedrigster Ordnung in der Konzentration des Lösungsstoffes. Sie gelten daher nur für verdünnte Lösungen.

32.b Gleichgewichtsverschiebung

Wir wollen nun betrachten, wie sich die Schmelz- bzw. Siedekurve des Lösungsmittels verschiebt. Hierzu betrachten wir für festes V und T die Veränderung des Drucks

32 Dilute Solutions

32.a Osmotic pressure

Let us denote the particle number and the chemical potential of the solvent by $\bar{N}$ and by $\bar{\mu}$ and those of the solute by N_1 and μ_1 then the grand canonical partition function can be written

(32.1)

Y_{N_1} is the grand canonical partition function for the solvent with N_1 particles of the solute. Then one obtains

(32.2)

with

(32.3)

From this one obtains the particle number of the solute

(32.4)

from which one obtains the pressure

(32.5)

Note that the function y_1 does not appear in this order. Thus if two solutions are separated by a semipermeable membrane which is permeable for the solvent, but not for the solute, then the pressure difference

(32.6)

acts on the membrane. This is van't Hoff's formula for the osmotic pressure.
In this and the following calculations we take only the terms in lowest order in the concentration of the solute into account. Therefore they are only valid for dilute systems.

32.b Equilibrium shift

Now we will consider how the melting and boiling curve of the solvent is displaced. For this purpose we consider for fixed V and T the change of pressure

$$\mathrm{d}P = \left.\frac{\partial P}{\partial \bar{\mu}}\right|_{V,T,N_1=0} \mathrm{d}\bar{\mu} + \frac{k_\mathrm{B}T}{V}\mathrm{d}N_1 = \frac{\bar{N}}{V}\mathrm{d}\bar{\mu} + \frac{k_\mathrm{B}T}{V}\mathrm{d}N_1 \tag{32.7}$$

Für festen Druck erhält man also

Thus one obtains for fixed pressure

$$\mathrm{d}\bar{\mu} = -\frac{k_\mathrm{B}T}{\bar{N}}\mathrm{d}N_1 \tag{32.8}$$

und damit für das chemische Potential

and thus for the chemical potential

$$\bar{\mu}(P,T,N_1) = \bar{\mu}(P,T,0) - \frac{k_\mathrm{B}T}{\bar{N}}N_1 = \mu(P,T) - k_\mathrm{B}Tc_1, \tag{32.9}$$

wobei μ das chemische Potential des reinen Lösungsmittels ist und $c_1 = N_1/\bar{N}$ die Konzentration des gelösten Stoffes. Für zwei Phasen im Gleichgewicht gilt $\bar{\mu} = \bar{\mu}'$, also

where μ is the chemical potential of the pure solvent and $c_1 = N_1/\bar{N}$ the concentration of the solute. For two phases in equilibrium one has $\bar{\mu} = \bar{\mu}'$, thus

$$\mu(P,T) - k_\mathrm{B}Tc = \mu'(P,T) - k_\mathrm{B}Tc'. \tag{32.10}$$

Für die Verschiebung setzen wir nun an

For the shift we introduce

$$P = P_0 + \Delta P, \quad T = T_0 + \Delta T, \tag{32.11}$$

und verwenden

and use

$$\mu(P,T) = \mu(P_0,T_0) + \underbrace{\left.\frac{\partial\mu}{\partial P}\right|_T}_{\frac{V}{N}=v}\Delta P + \underbrace{\left.\frac{\partial\mu}{\partial T}\right|_P}_{-\frac{S}{N}=-s}\Delta T \tag{32.12}$$

und erhalten damit

and obtain

$$(v-v')\Delta P - (s-s')\Delta T = k_\mathrm{B}T(c-c'). \tag{32.13}$$

Als Spezialfall betrachten wir die Dampfdruckerniedrigung. Die ungestrichene Phase sei der Dampf (ich setze $c = 0$), die gestrichene die Flüssigkeit ($v' \ll v$). Es sei $\Delta T = 0$. Dann folgt

As a special case we consider the lowering of vapor pressure. The unprimed phase be the vapor ($c = 0$ is assumed), the primed phase the liquid ($v' \ll v$). With $\Delta T = 0$ one obtains

$$v\Delta P = -k_\mathrm{B}Tc', \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta P}{P_0} = -c'. \tag{32.14}$$

Dies ist das Raoultsche Gesetz.

This is Raoult's law.

Ein anderer Spezialfall ist die Gefrierpunktserniedrigung. Wir halten nun den Druck unverändert, $\Delta P = 0$. Die ungestrichene Phase sei die flüssige, die gestrichene die feste. In der festen Phase sei vom Lösungsstoff nichts gelöst, $c' = 0$. Es ist $q = T(s-s')$ die Wärme, die das System beim Gefrieren abgibt, $q > 0$, dann folgt die Gefrierpunkt-Erniedrigung

Another special case is the lowering of the freezing point. Now we keep the pressure unchanged, $\Delta P = 0$. The unprimed phase be liquid, the primed solid. The solute be not solved in the solid phase, $c' = 0$. Since $q = T(s-s')$ is the heat disposed at freezing, then one obtains the lowering of the freezing point

$$\Delta T = -\frac{k_\mathrm{B}T^2c}{q}. \tag{32.15}$$

32.c Sättigungskonzentration und Lösungswärme

Die Lösung eines Stoffes stehe mit einem Stoff im Gleichgewicht, die Lösung ist daher gesättigt. Das chemische Potential des gelösten Stoffes in der Lösung ergibt sich zu

32.c Saturation concentration and the heat of dilution

The solution of a solute be in equilibrium with the solute, so that the solution is saturated. The chemical potential of the solute in the solution is given by

$$\mu_1 = k_\mathrm{B}T\ln\frac{N_1}{Vy_1(\mu,T)} = k_\mathrm{B}T\ln c_1 + g_1(P,T) + O(c_1) \tag{32.16}$$

mit

with

$$g_1(P,T) = -k_\mathrm{B}T\ln y_1(\mu(P,T),T) + k_\mathrm{B}T\ln(\bar{n}(P,T)), \tag{32.17}$$

wobei $\bar{n}$ die Teilchendichte des Lösungsmittels ist. Sei $\mu'(P,T)$ das chemische Potential des reinen Lösungsstoffes, dann gilt

where $\bar{n}$ is the particle density of the solvent. Denoting the chemical potential of the pure solute by $\mu'(P,t)$ we obtain

$$\mu'(P,T) = \mu_1(P,T,c_\mathrm{s}) \tag{32.18}$$

und damit ergibt sich die Sättigungskonzentration c_s zu

and therefore the saturation concentration c_s is given by

$$c_\mathrm{s} = \mathrm{e}^{(\mu'(P,T)-g_1(P,T))/(k_\mathrm{B}T)}. \tag{32.19}$$

Die Lösungswärme ist die Wärme, die man einem System abführen muss, wenn man den reinen Stoff im Lösungsmittel unter konstantem Druck löst und dann wieder auf die Ausgangstemperatur bringt. Beträgt die Energie anfangs E_a und am Ende E_e (bei vorgegebener Temperatur) und ändert sich das Volumen von V_a auf V_e (bei äußerem Druck P), so ist die abzuführende Wärme gleich dem Energiegewinn $E_\mathrm{a} - E_\mathrm{e}$ abzüglich der gegen den äußeren Druck geleisteten Arbeit $P(V_\mathrm{e} - V_\mathrm{a})$, also

The heat of dilution is the heat which has to be removed from a system, if the pure solute is solved in the solvent at constant pressure and then the system is brought back to the initial temperature. If the energy is initially given by E_a and finally by E_e (at given temperature) and if the volume changes from V_a to V_e (at external pressure P) then the heat to be removed is the energy gain $E_\mathrm{a} - E_\mathrm{e}$ minus the work $P(V_\mathrm{e} - V_\mathrm{a})$ done against the external pressure,

$$\delta Q = (E_\mathrm{a} + PV_\mathrm{a}) - (E_\mathrm{e} + PV_\mathrm{e}) = I_\mathrm{a} - I_\mathrm{e}, \tag{32.20}$$

also gleich der Differenz der Enthalpien: Lösungsenthalpie (analog Reaktionsenthalpie). Wir wollen nun die Enthalpie als Funktion von $\bar{N}$, N_1, P, T berechnen. Wir beginnen mit der freien Enthalpie G

thus equal to the difference of the enthalpies: Enthalpy of solution (analogously reaction enthalpy). We determine now the enthalpy as function of $\bar{N}$, N_1, P, and T. We begin with the free enthalpy

$$G = \bar{N}\bar{\mu} + N_1\mu_1 = \bar{N}(\mu(P,T) - k_\mathrm{B}T\frac{N_1}{\bar{N}}) + N_1(k_\mathrm{B}T\ln\frac{N_1}{\bar{N}} + g_1(P,T)) = \bar{N}\mu + N_1 g_1(P,T) + k_\mathrm{B}TN_1\ln\frac{N_1}{\mathrm{e}\bar{N}} \tag{32.21}$$

Daraus ergibt sich die Entropie zu

Thus we obtain the entropy

$$S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{\bar{N},N_1,P} = -\bar{N}\frac{\partial\mu}{\partial T} - N_1\frac{\partial g_1}{\partial T} - k_\mathrm{B}N_1\ln\frac{N_1}{\mathrm{e}\bar{N}} \tag{32.22}$$

und die Enthalpien zu

and the enthalpies

$$I_\mathrm{e} = G + TS = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial\mu}{\partial T}) + N_1(g_1 - T\frac{\partial g_1}{\partial T}), \tag{32.23}$$

$$I_\mathrm{a} = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial\mu}{\partial T}) + N_1(\mu' - T\frac{\partial\mu'}{\partial T}). \tag{32.24}$$

Dabei ist I_e die Enthalpie der Lösung und I_a die Enthalpie von Lösungsmittel plus zu lösendem Stoff. Damit erhalten wir die Lösungswärme (pro Teilchen)

Here I_e is the enthalpy of the solution and I_a the enthalpy of solvent plus solute. Then we obtain the heat of dilution (per particle)

$$q = (\mu' - T\frac{\partial \mu'}{\partial T}) - (g_1 - T\frac{\partial g_1}{\partial T}) = -k_\mathrm{B}T^2\frac{\partial \ln c_\mathrm{s}}{\partial T}. \tag{32.25}$$

Ähnlich kann man auch die Volumenänderung bestimmen. Sie ergibt sich durch Ableiten der Änderung der freien Enthalpie nach dem Druck

Similarly the change of volume can be determined. It is given by the change of the free enthalpy with respect to pressure

$$\delta V = \frac{\partial (G_\mathrm{e} - G_\mathrm{a})}{\partial P} = N_1\frac{\partial (g_1 - \mu')}{\partial P} = -N_1 k_\mathrm{B} T\frac{\partial \ln c_\mathrm{s}}{\partial P}. \tag{32.26}$$

33 Chemische Gleichgewichte

33.a Gleichgewichtsbedingungen

Bei einer chemischen Reaktion können sich die Teilchenzahlen nicht beliebig ändern. So hat man bei der Reaktion

$$2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O \tag{33.1}$$

Veränderungen der Teilchenzahlen

$$\delta N_{H_2} = -2\delta n, \quad \delta N_{O_2} = -\delta n, \quad \delta N_{H_2O} = 2\delta n. \tag{33.2}$$

Allgemein können wir mit einer Änderung der Teilchenzahlen

$$\delta N_i = \nu_i \delta n \tag{33.3}$$

die Reaktion in der Form

$$\sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow \begin{matrix}\text{Reaktionsenthalpie}\\ \text{reaction enthalpy}\end{matrix}\ q \tag{33.4}$$

schreiben. Dabei bezeichnet man δn die Anzahl der elementaren Reaktionen.

Der Gleichgewichtszustand besitzt ein Maximum der Entropie für festes E und V oder festes I und P. Aus

$$\sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{E,V} \delta N_i = 0 \quad \begin{matrix}\text{wie auch aus}\\ \text{as well as from}\end{matrix} \quad \sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{I,P} \delta N_i = 0 \tag{33.5}$$

folgt

$$T\mathrm{d}S = -\sum_i \mu_i \delta N_i = -\sum_i \nu_i \mu_i \delta n = 0. \tag{33.6}$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet daher

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \tag{33.7}$$

In unserem obigen Beispiel gilt also $-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O} = 0$. Für die Reaktionsenthalpie erhalten wir

$$\mathrm{d}I = T\mathrm{d}S + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i + V\mathrm{d}P \tag{33.8}$$

und damit

$$\delta I = \sum_i \nu_i \left(T\frac{\partial S}{\partial N_i} + \mu_i\right)\delta n = -T\sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T}\delta n, \tag{33.9}$$

33 Chemical Equilibrium

33.a Equilibrium Condition

The particle numbers cannot arbitrarily change in a chemical reaction. Considering the reaction (33.1) the number of particles will change by (33.2). If generally the particle numbers change by (33.3) then the reaction reads (33.4). One calls δn the number of elementary reactions,

The equlibrium state has a maximum of entropy for fixed E and V, similarly for fixed I and P. From (33.5) one obtains (33.6). Thus the equilibrium condition reads (33.7). For our example we have $-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O} = 0$. The reaction enthalpy is obtained by (33.8) and thus (33.9) wobei wir Gl. (33.7) und

where we have used eq. (33.7) and

$$\left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{P,T,\substack{\text{andere } N\\ \text{other } N\text{s}}} = -\left.\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right|_{P,\substack{\text{alle } N\\ \text{all } N}} \tag{33.10}$$

und damit erhalten wir die Reaktionsenthalpie

and consequently we obtain the reaction enthalpy

$$q = -\frac{\delta I}{\delta n} = T\frac{\partial}{\partial T}(\sum_i \nu_i \mu_i). \tag{33.11}$$

33.b Verdünnte (ideale) Gase

33.b Dilute (ideal) gases

Für verdünnte (ideale) Gase können wir die großkanonische Zustandssumme Y in der Form

For dilute (ideal) gases the grandcanonical partition function Y can be written

$$Y = \prod_i Y_i = \prod_i \left(\sum_{N_i} \frac{1}{N_i!} Z_i^{N_i}(T,V) \mathrm{e}^{\beta\mu_i N_i} \right) \tag{33.12}$$

schreiben, wobei Z_i die Zustandssumme für ein Teilchen der Sorte i ist. Wir können sie

where Z_i is the partition function for one-particle of component i. It reads

$$Z_i = \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\mathrm{in}}(T) \tag{33.13}$$

schreiben mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge λ_i. Für Atome ohne Spin ist $Z_i^{\mathrm{in}} = 1$, für andere Atome müssen die inneren Freiheitsgrade berücksichtigt werden (Spin, Molekül-Rotationen, Molekül-Vibrationen). Es ist über alle gebundenen Zustände zu summieren. (Bindungsenergie!) Damit folgt

with the thermal de Broglie-wavelength λ_i. For atoms without spin one has $Z_i^{\mathrm{in}} = 1$, for other atoms the internal degrees of freedom have to be taken into account (spin, rotation and vibration of molecules). One has to sum over all bound states (binding energy!). Then one obtains

$$Y = \exp\left(\sum_i \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\mathrm{in}}(T) \mathrm{e}^{\beta\mu_i} \right) \tag{33.14}$$

und damit

and therefore

$$N_i = \frac{\partial \ln Y}{\beta \partial \mu_i} = \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\mathrm{in}}(T) \mathrm{e}^{\beta\mu_i}, \tag{33.15}$$

$$PV = k_{\mathrm{B}} T \ln Y = k_{\mathrm{B}} T \sum N_i \tag{33.16}$$

und damit

thus

$$\mu_i = k_{\mathrm{B}} T \ln\left(P c_i \chi_i(T)\right), \quad \chi_i = \frac{\lambda_i^3}{k_{\mathrm{B}} T Z_i^{\mathrm{in}}(T)}, \quad c_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j}. \tag{33.17}$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ folgt daraus das Massenwirkungsgesetz

Using the equilibrium condition $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ one obtains the the law of mass action

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \frac{A(T)}{P^{\sum_i \nu_i}}, \quad A(T) = \frac{1}{\prod_i \chi_i^{\nu_i}(T)}. \tag{33.18}$$

Die Wärmetönung ergibt sich zu

The heat of reaction is given by

$$q = T\sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = T \sum \nu_i \frac{\mu_i}{T} + k_{\mathrm{B}} T^2 \sum_i \nu_i \frac{\mathrm{d}\ln \chi_i}{\mathrm{d}T} = -k_{\mathrm{B}} T^2 \frac{\mathrm{d}\ln A(T)}{\mathrm{d}T}. \tag{33.19}$$

33.c Verdünnte Lösungen

Für verdünnte Lösungen lautet die Gleichgewichtsbedingung

33.c Dilute solutions

The equilibrium condition for dilute solutions reads

$$\bar{\nu}\bar{\mu} + \sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{33.20}$$

wobei wir davon ausgehen, dass auch der Lösungsstoff $\bar{A}$ an der Reaktion beteiligt ist, $\bar{\nu}\bar{A} + \sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow q$. Mit

where it is assumed, that the solvent $\bar{A}$ participates in the reaction, $\bar{\nu}\bar{A} + \sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow q$. With

$$\bar{\mu} \approx \mu(P,T), \quad \mu_i = k_\mathrm{B} T \ln c_i + g_i(P,T) \tag{33.21}$$

folgt dann aus

one obtains from

$$\mathrm{e}^{(\bar{\nu}\bar{\mu} + \sum_i \nu_i \mu_i)/(k_\mathrm{B}T)} = 1 \tag{33.22}$$

das Massenwirkungsgesetz in der Form

the law of mass action

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(P,T) = \mathrm{e}^{-(\bar{\nu}\mu + \sum_i \nu_i g_i))/(k_\mathrm{B}T)}. \tag{33.23}$$

Die Enthalpie ergibt sich zu

The enthalpy is given by

$$I = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T}) + \sum_i N_i (g_i - T\frac{\partial g_i}{\partial T}) \tag{33.24}$$

und damit die Wärmetönung zu

and thus the heat of reaction by

$$q = -I(\bar{N} = \bar{\nu}, N_i = \nu_i) = -k_\mathrm{B} T^2 \frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial T}. \tag{33.25}$$

34 Van der Waals-Gleichung

34 Van der Waals Equation

34.a Herleitung

34.a Derivation

Im Abschnitt 30 haben wir ein klassisches Gas mit Wechselwirkungs-Potential

In section 30 we have considered a classical gas with an interacting potential

$$W(x) = \begin{cases} +\infty & |x| < c \quad \text{stark abstossend / strongly repellend} \\ W_a(x) & |x| \geq c \quad \text{schwach anziehend / weakly attractive} \end{cases} \tag{34.1}$$

betrachtet. Falls man nur die abstoßende Wechselwirkung hat, kann man näherungsweise

If only the repulsiv interaction is present then the partition function reads approximately

$$Z_0 = \frac{(V - V_0(N))^N}{N!\lambda^{3N}} \tag{34.2}$$

schreiben, wobei $V_0 = V_0(N)$ das ausgeschlossene Volumen ist. Damit ergibt sich der Druck zu

where $V_0 = V_0(N)$ is the excluded volume. Then the pressure reads

$$\frac{P}{k_\mathrm{B}T} = \frac{\partial \ln Z_0}{\partial V} = \frac{N}{V - V_0} = \frac{N}{V} + \frac{NV_0}{V^2} + ... \tag{34.3}$$

Der Vergleich mit der Virial-Entwicklung in Abschnitt 30 ergibt $V_0 = Nb(T)$. Mit anziehendem Potential ersetzen wir daher

Comparison with the virial expansion in sect. 30 yields $V_0 = Nb(T)$. Together with an attractive potential we replace

$$P = k_\mathrm{B}T\frac{N}{V}(1 + b\frac{N}{V}) - \frac{N^2 a}{V^2} + O(\frac{N^3}{V^3}) \tag{34.4}$$

durch

by

$$P = k_\mathrm{B}T\frac{N}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}. \tag{34.5}$$

Dies ist die van der Waals-Gleichung.

This is the van der Waals-equation.

34.b Diskussion

34.b Discussion

Wir wollen nun betrachten, wie sich der Druck als Funktion des Volumens bei konstanter Temperatur verhält (Isothermen), $P = P(V, T)$. Hierzu bestimmen wir zunächst

We will now discuss the pressure as a function of volume at constant temperature (isotherms), $P = P(V, T)$. At first we determine

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -k_\mathrm{B}T\frac{N}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^3}, \tag{34.6}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = k_\mathrm{B}T\frac{2N}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2 a}{V^4} \tag{34.7}$$

Wenn sowohl $\frac{\partial P}{\partial V}$ und $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}$ verschwinden, dann hat die Isotherme einen horizontalen Wendepunkt. Aus den beiden Gleichungen erhält man zunächst $\frac{2}{V-Nb} = \frac{3}{V}$ und daraus

If both $\frac{\partial P}{\partial V}$ and $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}$ vanish, then the isotherm has a horizontal point of inflection. From both equations one obtains initially $\frac{2}{V-Nb} = \frac{3}{V}$ and then

$$V_\mathrm{c} = 3Nb, \quad k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} = \frac{8a}{27b}, \quad P_\mathrm{c} = \frac{a}{27b^2}. \tag{34.8}$$

Für diesen kritischen Punkt ergibt sich damit $\frac{Nk_B T_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3}$. Für sphärische Moleküle findet man experimentell einen Wert von $\approx 3,4$. Für $T > T_c$ findet man stets $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$, also

Thus one has for the critical point $\frac{Nk_B T_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3}$. For spherical molecules one finds experimentally $\approx 3,4$. For $T > T_c$ one has always $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$, and thus

$$\kappa_T^{-1} = -V\frac{\partial P}{\partial V} = k_B T\frac{NV}{(V-Nb)^2} - \frac{2N^2 a}{V^2} > 0, \tag{34.9}$$

Für $T < T_c$ gibt es Bereiche, in denen $\kappa_T^{-1} < 0$ ist, was unphysikalisch ist. Tatsächlich gibt es für $T < T_c$ zwei Phasen, eine dünnere gas- oder dampfförmige und eine dichtere flüssige, die im Gleichgewicht stehen können. Für dieses Gleichgewicht muss $\mu_1 = \mu_2$ gelten mit $\mu = (F + PV)/N$. Aus $N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$ folgt für festes N und T

For $T < T_c$ there are regions, in which κ_T^{-1} is negative, which is unphysically. For $T < T_c$ there are two phases, a dilute one which is gaseous and a denser fluid one, which can be in equilibrium. For this equilibrium $\mu_1 = \mu_2$ has to hold with $\mu = (F + PV)/N$. From $N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$ one obtains for fixed N and T

$$N(\mu_2 - \mu_1) = \int_{V_1}^{V_2} V\mathrm{d}P = VP|_{V_1}^{V_2} - \int_{V_1}^{V_2} P(T,V,N)\mathrm{d}V = 0, \tag{34.10}$$

also

thus

$$\int_{V_1}^{V_2} P(T,V,N)\mathrm{d}V = P(V_2 - V_1). \tag{34.11}$$

Man bezeichnet dies als die Maxwell-Konstruktion.

This is called the Maxwell-construction.

Wir wollen diese Koexistenzkurve in der Nähe des kritischen Punktes betrachten. Hierzu schreiben wir

We now consider the coexistence curve in the vicinity of the critical point. For this purpose we write

$$P = P_c(1+p), \quad V = V_c(1+v), \quad T = T_c(1+t). \tag{34.12}$$

Dann lautet die Zustandsgleichung

Then the equation of state reads

$$p = \frac{8(t+1)}{3v+2} - \frac{3}{(v+1)^2} - 1 = -\frac{3}{2}v^3 + O(v^4) + t(4 - 6v + O(v^2)). \tag{34.13}$$

Zum einen muss für die beiden koexistierenden Phasen $p_1 = p_2$ gelten, also

For the coexisting phases $p_1 = p_2$ must hold,

$$-\frac{3}{2}v_1^3 - 6tv_1 = -\frac{3}{2}v_2^3 - 6tv_2 \tag{34.14}$$

oder

or equivalently

$$\underbrace{(v_1 - v_2)}_{A}\underbrace{(6t + \frac{3}{2}(v_2^2 + v_1 v_2 + v_1^2))}_{B} = 0 \tag{34.15}$$

Zum anderen folgt aus

On the other hand one obtains from

$$\int_{v_1}^{v_2}(1 + p(v))\mathrm{d}v = (1+p_2)v_2 - (1+p_1)v_1 \tag{34.16}$$

die Gleichung

the equation

$$\left(v + 4tv - 3tv^2 - \frac{3}{8}v^4\right)_{v_1}^{v_2} = \left(v + 4tv - 6tv^2 - \frac{3}{2}v^4\right)_{v_1}^{v_2}, \tag{34.17}$$

woraus dann

from which one obtains

$$3t(v_1^2 - v_2^2) + \frac{9}{8}(v_1^4 - v_2^4) = 0 \tag{34.18}$$

oder

or equivalently

$$3\underbrace{(v_1-v_2)}_{A}\underbrace{(v_1+v_2)}_{B'}\underbrace{(t+\frac{3}{8}(v_1^2+v_2^2))}_{C}=0 \tag{34.19}$$

folgt. Die beiden Gleichungen lassen sich lösen durch
α) $A=0$. Dies führt auf $v_1=v_2$, also die gleiche Phase und stellt damit eine triviale Lösung dar.
β) $B=B'=0$. Damit wird $v_2=-v_1$, $t+\frac{1}{4}v_1^2=0$, also für $t<0$

Both equations can be solved by
α) $A=0$. This yields $v_1=v_2$, that is the same phase and thus describes a trivial solution.
β) $B=B'=0$. Then we have $v_2=-v_1$, $t+\frac{1}{4}v_1^2=0$, thus for $t<0$.

$$v_1=-2\sqrt{-t}, \quad v_2=2\sqrt{-t}, \quad p=4t. \tag{34.20}$$

γ) Es bleibt noch $B=C=0$. Dann folgt $B-6C=-\frac{3}{4}(v_1-v_2)^2=0$, also auch wieder die triviale Lösung.
Wir finden also nahe des kritischen Punktes

γ) There remains $B=C=0$. Then one obtains $B-6C=-\frac{3}{4}(v_1-v_2)^2=0$, which again yields the trivial solution.
Thus we have close to the critical point

$$\delta V=\pm 2V_\mathrm{c}\sqrt{1-\frac{T}{T_\mathrm{c}}} \quad T<T_\mathrm{c}. \tag{34.21}$$

Das System ist nicht stabil zwischen diesen beiden δV. Stattdessen wird sich das System in zwei Phasen aufteilen, eine flüssige und eine gasförmige.

The system is not stable between these two δV. Instead the system will separate in two phases, the liquid and the gaseous one.

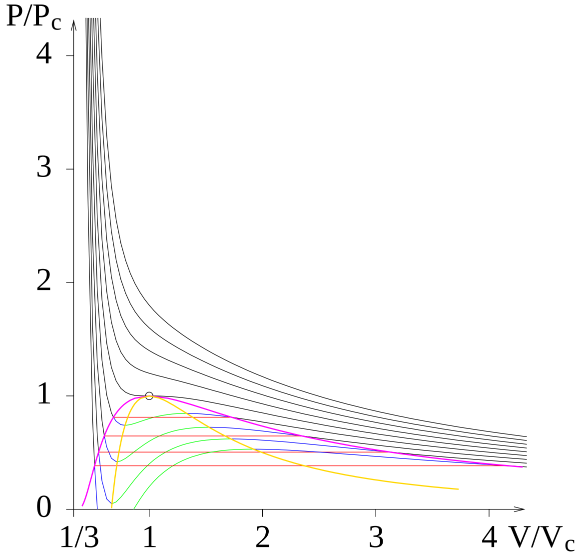
Daneben betrachtet man auch die Kurven, längs deren κ_T^{-1} verschwindet. Man findet für diese

One also considers the curves along which κ_T^{-1} vanishes. One obtains for these

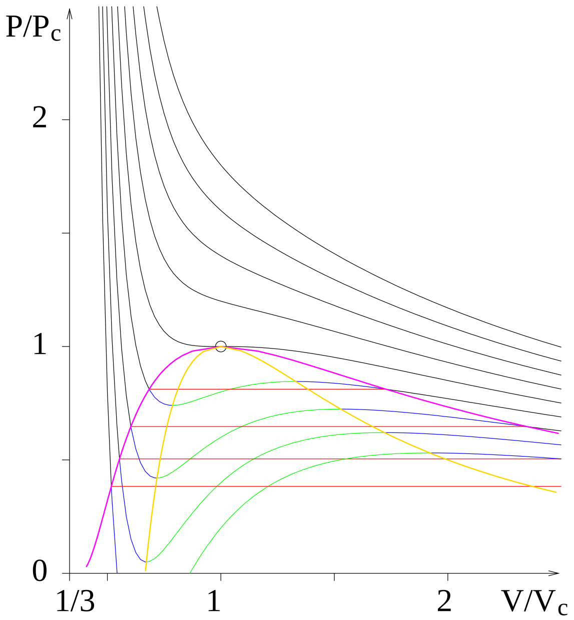
$$\frac{\partial p}{\partial v}=-\frac{9}{2}v^2-6t=0, \quad v=\pm\sqrt{-\frac{4}{3}t} \tag{34.22}$$

und bezeichnet die Kurven als Spinodale. Zwischen Koexistenzkurve und Spinodale ist die Kompressibilität positiv. In diesem Bereich kann das System metastabil sein (unterkühlt, überhitzt).

and calls the curves spinodals. The compressibility is positive between coexistence curve and spinodal curve. In this region the system can be metastable (undercooled, overheated).



Isothermen des Van der Waals-Gases: Von oben nach unten für T/T_c von 1.20 bis 0.80 in Schritten von 0.05. Der kritische Punkt ist durch einen kleinen Kreis gekennzeichnet. Die Koexistenzkurve ist magenta eingezeichnet, die Spinodale hellbraun. Unterhalb der Koexistenzkurve liegt das Zwei-Phasen-Gebiet. In diesem ist ein Teil das Systems flüssig, der andere gasförmig. Die beiden koexistierenden Phasen sind durch die waagrechten roten Linien miteinander verbunden.



Isotherms of the Van der Waals gas: From top to bottom for T/T_c from 1.20 to 0.80 in steps of 0.05. The critical point is indicated by a small circle. The coexistence curve is shown in magenta, the spinodal in light brown. The two-phase region extends below the coexistence curve. In this region part of the system is fluid, the other gaseous. Both coexisting phases are connected by horizontal red lines.

35 Weiss-sche Molekularfeld-Näherung

35 Weiss Molecular Field Approximation

35.a Weiss-sche Näherung

35.a Weiss Approximation

In dieser Näherung wird angenommen: Jedes magnetische Moment ($S = 1/2$)

In this approximation it is assumed that each magnetic moment ($S = 1/2$)

$$m = \pm\mu_{\mathrm{B}} \tag{35.1}$$

spürt ein effektives Magnetfeld (mittleres Feld, Molekularfeld)

senses an effective magnetic field (mean field, molecular field)

$$H_{\mathrm{eff}} = H + WM. \tag{35.2}$$

Dabei ist H das äußere Feld, WM ein inneres Feld auf Grund der Wechselwirkung (tatsächlich kurzreichweitig), M ist die Magnetisierung, W der Weiss-sche Faktor. Damit ergeben sich für ein magnetisches Moment die Energie-Niveaus

Here H is the external field, WM an internal field due to the interaction (actually short-range), M is the magnetization, W the Weiss factor. Then one obtains for the energy-levels

$$\epsilon_{\pm} = \mp\mu_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{eff}} \tag{35.3}$$

und das mittlere magnetische Moment

for the magnetic moment and the averaged magnetic moment

$$\langle m\rangle = \mu_{\mathrm{B}} \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{eff}}} - \mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{eff}}}}{\mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{eff}}} + \mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{eff}}}} = \mu_{\mathrm{B}} \tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}} H_{\mathrm{eff}}) \tag{35.4}$$

und damit die Gleichung für die Magnetisierung (magnetisches Moment pro Volumen)

and thus the equation for the magnetization (magnetic moment per volume)

$$M = \frac{N}{V}\langle m\rangle = \frac{N}{V}\mu_{\mathrm{B}} \tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}(H + WM)). \tag{35.5}$$

35.b Ising-Modell

35.b Ising Model

Tatsächlich hat man es mit einer kurzreichweitigen Wechselwirkung zu tun, z.B. auf Grund des Überlapps der Elektronenwellenfunktionen

In reality the interaction is short range, e.g. due to the overlapp of the electronic wave-functions

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{r,r'} I_{r,r'} \frac{m_r m_{r'}}{\mu_{\mathrm{B}}^2} - H\sum_r m_r \tag{35.6}$$

Mit den Ising-Spins

With the Ising-spins

$$\frac{m_r}{\mu_{\mathrm{B}}} = S_r = \pm 1 \tag{35.7}$$

folgt das Ising-Modell

one obtains the Ising model

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{r,r'} I_{r,r'} S_r S_{r'} - H\mu_{\mathrm{B}}\sum_r S_r. \tag{35.8}$$

35.c Unendlich langreichweitige Wechselwirkung

Ersetzt man die Wechselwirkung durch eine unendlich langreichweitige, $I_{r,r'} = I/N$ gleich für alle Paare m_r, $m_{r'}$ (nur bei Division durch die Anzahl der Spins N ergibt sich ein vernünftiger Limes für $N \to \infty$), so folgt

35.c Infinitely long-ranged interaction

If one replaces the interaction by an infinitely long-ranged one, where $I_{r,r'} = I/N$ is equal for all pairs m_r, $m_{r'}$ (only division by the number N of spins yields a reasonable limit for $N \to \infty$), then one obtains

$$\hat{H} = -\frac{I}{2N}\sum_{r,r'} S_r S_{r'} = -\frac{I}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}\sum_{r,r'} m_r m_{r'} = -\frac{IV^2}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M^2 \qquad (35.9)$$

mit dem magnetischen Moment $M = \sum_r m_r/V$. Mit äußerem Feld H lautet der Hamilton-Operator $\hat{H}$

with the magnetic moment $M = \sum_r m_r/V$. With an external field H the Hamiltonian $\hat{H}$ reads

$$\hat{H} = -I\frac{V^2}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M^2 - HMV \qquad (35.10)$$

Wie groß ist die freie Energie $F(M,T)$ ohne äußeres Feld? Daraus ergibt sich die Zustandssumme

What is the free energy $F(M,T)$ without external field? From this one obtains the partition function

$$Y = \sum_M \mathrm{e}^{-\beta F(M,T) + \beta HMV} \qquad (35.11)$$

Die Magnetisierung erhält man dann durch Aufsuchen des Maximums

Then the magnetization is obtained from the maximum

$$\frac{\partial(F - HMV)}{\partial M} = 0, \qquad (35.12)$$

woraus

from which one obtains

$$H = \frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial M} \qquad (35.13)$$

folgt. Wir müssen nun F berechnen,

We have now to calculate F,

$$F(M,T) = E(M) - TS(M), \quad E(M) = -\frac{IV^2}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M^2. \qquad (35.14)$$

Es bleibt die Entropie zu bestimmen. Dazu müssen wir bestimmen, wieviele Spin-Konfigurationen zu einer bestimmten Magnetisierung führen. Falls N_+ Spins nach oben und N_- Spins nach unten ausgerichtet sind, erhält man

There remains the determination of the entropy. Thus we have to determine how many spin configurations yield a given magnetization. If N_+ spins are up and N_- spins are down, then one obtains

$$N = N_+ + N_-, \quad MV = \mu_{\mathrm{B}}(N_+ - N_-), \qquad (35.15)$$

daher

and thus

$$N_\pm = \frac{1}{2}(N \pm \frac{MV}{\mu_{\mathrm{B}}}) \qquad (35.16)$$

Daraus ergibt sich die Entropie

From this we obtain the entropy

$$S = k_{\mathrm{B}}\ln W = k_{\mathrm{B}}\ln\frac{N!}{N_+!N_-!} = k_{\mathrm{B}}\ln\left(\frac{N}{N_+}\right)^{N_+}\left(\frac{N}{N_-}\right)^{N_-}, \qquad (35.17)$$

also

therefore

$$S(M) = -k_\mathrm{B} \left(\frac{N + \frac{MV}{\mu_\mathrm{B}}}{2} \right) \ln \left(\frac{1 + \frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{2} \right) - k_\mathrm{B} \left(\frac{N - \frac{MV}{\mu_\mathrm{B}}}{2} \right) \ln \left(\frac{1 - \frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{2} \right) \tag{35.18}$$

Aus $H - \frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ folgt dann

From $H - \frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ we obtain

$$H_\mathrm{eff} = H + \underbrace{\frac{IV}{N\mu_\mathrm{B}^2}}_{W} M = \frac{k_\mathrm{B}T}{2\mu_\mathrm{B}} \ln \frac{1 + \frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{1 - \frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}} \tag{35.19}$$

woraus dann

from which one obtains

$$M = \frac{N}{V}\mu_\mathrm{B} \tanh(\beta\mu_\mathrm{B}(H + WM)), \tag{35.20}$$

also die Weiss-sche Näherung folgt.

and thus the Weiss approximation follows.

35.d Kritisches Verhalten

Wir betrachten nun das kritische Verhalten, das heißt das Verhalten in der Nähe der Curie-Temperatur. An diesem Punkt $T = T_\mathrm{c}$, $H = 0$, verschwindet die spontane Magnetisierung. In seiner Umgebung ist die Magnetisierung klein. Wir entwickeln daher nach Potenzen von M

35.d Critical Behavior

We consider now the critical behavior, that is the behavior in the vicinity of the Curie-temperature. At this point $T = T_\mathrm{c}$, $H = 0$, the spontaneous magnetization vanishes. In its vicinity the magnetization is small. Thus we expand in powers of the magnetization

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2}WVM^2, & (35.21)\\ S &= k_\mathrm{B}N\ln 2 - \frac{k_\mathrm{B}N}{2}[(1+x)\ln(1+x) + (1-x)\ln(1-x)], & (35.22)\\ x &= \frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}} = \frac{M}{n\mu_\mathrm{B}}, \quad n = \frac{N}{V}, & (35.23)\\ S &= k_\mathrm{B}N\ln 2 - k_\mathrm{B}N(\frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} + ...) & (35.24) \end{aligned}$$

und erhalten daraus die freie Energie

and thus obtain the free energy

$$F = -k_\mathrm{B}TN\ln 2 + VM^2 \left(-\frac{1}{2}W + \frac{k_\mathrm{B}T}{2n\mu_\mathrm{B}^2} \right) + VM^4 \frac{k_\mathrm{B}T}{12n^3\mu_\mathrm{B}^4} + ... \tag{35.25}$$

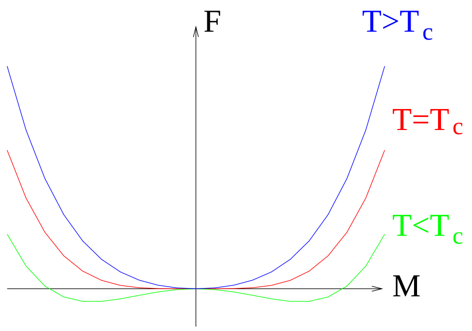
mit $n = N/V$. Für Temperaturen $T > T_\mathrm{c}$ mit $k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} = n\mu_\mathrm{B}^2 W$ liegt das Minimum der freien Energie bei $M = 0$. Dies ist die paramagnetische Phase. Wir können nun

with $n = N/V$. For temperatures $T > T_\mathrm{c}$ with $k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} = n\mu_\mathrm{B}^2 W$ the minimum of the free energy is at $M = 0$. This is the paramagnetic phase. We may now write

$$F = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)VM^2 + \frac{1}{4}b(T)VM^4 + ..., \quad a(T) = a_0 \cdot (T - T_\mathrm{c}), \quad b(T) \approx b(T_\mathrm{c}) = b_0 \tag{35.26}$$

schreiben.

Skizze der freien Energie *Sketch of the free energy*



Wir erhalten die Zustandsgleichung aus $\frac{\partial F}{\partial M} = HV$

We obtain the equation of state from $\frac{\partial F}{\partial M} = HV$

$$a(T)M + b_0 M^3 = H \tag{35.27}$$

Dies ergibt ($H = 0$, $T < T_c$) die spontane Magnetisierung

This yields ($H = 0$, $T < T_c$) the spontaneous magnetization

$$M = \pm\sqrt{-\frac{a(T)}{b(T)}} \approx \sqrt{\frac{a_0}{b_0}(T_c - T)} \tag{35.28}$$

Durch Ableiten der Zustandsgleichung nach dem Feld H erhalten wir die Suszeptibilität

Taking the derivative of the equation of state with respect to the field H we obtain the susceptibility

$$(a(T) + 3b(T)M^2)\underbrace{\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}}_{\chi_T} = 1 \tag{35.29}$$

also

and thus

$$\chi_T = \frac{1}{a(T) + 3b(T)M^2}. \tag{35.30}$$

Bei verschwindendem äußeren Feld $H = 0$ folgt dann

At vanishing external field $H = 0$ one obtains

$$\chi(T) = \begin{cases} \frac{1}{a_0(T-T_c)}, & T > T_c, \\ \frac{1}{a(T)-3a(T)} = \frac{1}{2a_0(T_c-T)}, & T < T_c. \end{cases} \tag{35.31}$$

Für $T = T_c, H \neq 0$ erhält man dagegen

For $T = T_c, H \neq 0$ one obtains

$$H = b_0 M^3, \quad M = \left(\frac{H}{b_0}\right)^{1/3}. \tag{35.32}$$

Die Suszeptibilität wächst dann bei Annäherung an den kritischen Punkt an wie

As one approaches the critical point the susceptibility increases like

$$\chi = \frac{1}{3b_0 M^2} = \frac{1}{3b_0}\left(\frac{H}{b_0}\right)^{-2/3}. \tag{35.33}$$

Die spezifische Wärme bei $H = 0$ ergibt sich schließlich zu

Finally for the specific heat at $H = 0$ one obtains

$$C_{H=0} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{H=0} = T\left.\frac{\partial S}{\partial M^2}\frac{\partial M^2}{\partial T}\right|_{H=0} = \begin{cases} 0 & T > T_c, \\ \frac{TVa_0^2}{2b_0} & T < T_c. \end{cases} \tag{35.34}$$

Man findet also einen Sprung in der spezifischen Wärme.

Thus one finds a jump in the specific heat.

36 Landau-Theorie der Phasenübergänge

36 Landau Theory of Phase Transitions

36.a Landau-Theorie für kritische Phänomene

36.a Landau Theory for critical phenomena

Eine etwas allgemeinere Formulierung besteht darin, dass man die freie Energie in der Form

In a more general formulation the free energy is written as a volume integral over a density f

$$F = \int d^3 r f(r) \tag{36.1}$$

schreibt, wobei die Dichte f auch wieder nach Potenzen des nun ortsabhängigen Ordnungsparameters $m(r)$ entwickelt wird,

where this density is again expanded in powers of the now local order-parameter $m(r)$,

$$f(r) = f_0(T) - h(r)m(r) + \frac{1}{2}a(T)m^2(r) + \frac{1}{4}b(T)m^4(r) + \frac{1}{2}c(T)(\nabla m(r))^2. \tag{36.2}$$

Dabei erlauben wir ein ortsabhängiges Magnetfeld $h(r)$. Neu ist in diesem Ausdruck der Gradienten-Term. Er berücksichtigt, dass die Wechselwirkung zwischen Spins kurzreichweitig ist und macht es energetisch günstiger, wenn sich die Magnetisierung von Ort zu Ort nicht verändert. Den wahrscheinlichsten Zustand erhält man wieder durch minimieren der freien Energie. Variieren wir $m(r) \to m(r) + \delta m(r)$, so erhalten wir in linearer Ordnung in $\delta m(r)$

Here we allow an r-dependent magnetic field $h(r)$. The gradient-term is new in this expression. I t takes into account, that the interaction between spins is of short range and that it is energetically advantegeous, if the magnetization does not vary in space. The most probable state is obtained by taking the minimum of the free energy. If we vary $m(r) \to m(r) + \delta m(r)$, then we obtain in linear order in $\delta m(r)$

$$\delta F = \int d^3 r \delta m(r)[-h(r) + am(r) + bm^3(r) - c\triangle m(r)] \tag{36.3}$$

wobei wir für den Gradienten-Term partiell integriert haben. Für das Minimum muss daher gelten

where we used partial integration for the gradient term. Thus we obtain for the minimum

$$(a + bm(r)^2 - c\triangle)m(r) = h(r) \tag{36.4}$$

Für ein homogenes Magnetfeld $h(r) = H$ erhält man wieder die gleichen ortsunabhängigen Lösungen $M = \langle m(r)\rangle$ wie oben. Wir können hieraus aber auch Aussagen über die Korrelationen

For a homogeneous magnetic field $h(r) = H$ one obtains the same space independent solution $M = \langle m(r)\rangle$ as above. But we may also obtain expressions for the correlations

$$g(r, r') = \langle((m(r) - M)(m(r') - M)\rangle \tag{36.5}$$

erhalten. Hierzu betrachten wir, wie sich ein Erwartungswert $\langle A\rangle$ verändert, wenn wir eine Störung δH zum Hamilton-Operator hinzufügen,

Therefore we consider how the expectation value $\langle A\rangle$ changes if a perturbation δH is added to the Hamiltonian

$$\begin{aligned}
\langle A\rangle &= \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta(H_0+\delta H)})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta(H_0+\delta H)})} = \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0}) - \beta\mathrm{Sp}(A\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0}) - \beta\mathrm{Sp}(\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})} \\
&= \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} - \frac{\mathrm{Sp}(A\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} + \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})}\frac{\mathrm{Sp}(\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} \\
&= \langle A\rangle_0 - \beta(\langle A\delta H\rangle_0 - \langle A\rangle_0\langle\delta H\rangle_0),
\end{aligned} \tag{36.6}$$

wobei wir alle Beiträge linear in δH mitgenommen haben. Wir sehen, dass die Reaktion des Systems auf die Störung durch eine Korrelation beschrieben wird. Mit $A = m(r)$ und $\delta H = -\int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') m(r')$ folgt dann

where we have kept all contributions linear in δH. We see that the reaction of the system to a perturbation is described by a correlation. One obtains with $A = m(r)$ and $\delta H = -\int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') m(r')$

$$\langle \delta m(r) \rangle = \beta \int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') (\langle m(r) m(r') \rangle - \langle m(r) \rangle \langle m(r') \rangle) = \beta \int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') g(r, r') \tag{36.7}$$

Führen wir die Variation in (36.4) durch, so erhalten wir

If we perform the variation in (36.4) then we obtain

$$(a + 3bM^2 - c\triangle)\delta m(r) = \delta h(r). \tag{36.8}$$

Diese Differentialgleichung löst man am besten durch Fouriertransformation. Man findet

This differential equation can be solved by means of the Fourier transform

$$(a + 3bM^2 + cq^2)\delta m_q = \delta h_q \tag{36.9}$$

und daraus

from which one obtains

$$\delta m(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3 q \mathrm{d}^3 r' \frac{\mathrm{e}^{-iq(r-r')}}{a + 3bM^2 + cq^2} \delta h(r') = \frac{1}{4\pi} \int \mathrm{d}^3 r' \frac{\exp(-|r - r'|/\xi)}{|r - r'|} \delta h(r') \tag{36.10}$$

mit der Korrelationslänge

with the correlation length

$$\xi = \sqrt{\frac{c}{a + 3bM^2}} = \begin{cases} (c/a_0)^{1/2}(T - T_\mathrm{c})^{-1/2} & \text{für for } T > T_\mathrm{c},\ h = 0, \\ (c/2a_0)^{1/2}(T_\mathrm{c} - T)^{-1/2} & \text{für for } T < T_\mathrm{c},\ h = 0. \end{cases} \tag{36.11}$$

Die Korrelation wird also am kritischen Punkt langreichweitig und fällt dort nicht exponentiell, sondern algebraisch ab. Die Korrelationslänge wächst selbst mit $\xi \propto 1/\sqrt{|T - T_\mathrm{c}|}$ an, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert.

Thus the correlation becomes of long range at the critical point. There it does not decay exponentially but algebraically. The correlation length increases with $\xi \propto 1/\sqrt{|T - T_\mathrm{c}|}$ as one approaches the critical point.

36.b Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie

36.b Range of validity of the Landau theory

Diese Theorie nimmt an, dass man die freie Energie nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickeln kann. Dies gilt für viele Näherungen wie der van der Waals Gleichung für eine Flüssigkeit oder der Weissschen Molekularfeldtheorie. Diese Theorien geben in der Regel vernünftige Aussagen, so lange man nicht zu nahe am kritischen Punkt ist. In der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes ergeben sie aber falsche Ergebnisse.

This theory assumes, that the free energy can be expanded in powers of the order-parameter. This holds for many approximations like the van der Waals equation for a fluid or for the molecular field theory by Weiss. These theories yield normally reasonable results as long as one is not too close to the critical point. In the vicinity of this point they yield wrong results.

Ginzburg hat ein Kriterium angegeben, wann die Molekularfeld-Näherung gut ist. Dabei verwendet er folgendes Argument: Man hat erhebliche Fluktuationen des Ordnungsparameters. Jedoch kann man diese über ein Gebiet mitteln. Der größte Abstand, über den das sinnvoll ist, ist die Korrelationslänge. Man verlangt daher, dass die Korrelation klein ist gegen das Quadrat des Ordnungs-Parameters,

Ginzburg has given a criterion when molcular field theory is good. He uses the following argument: There are considerable fluctuations in the order-parameter. However, one may average over some region. The largest distance across which this is reasonable is the correlation-length. Thus one requires, that the correlation is small in comparison to the square of the order-parameter,

$$\langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') \rangle_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=\xi} \ll m^2. \tag{36.12}$$

Wir lassen nun der Einfachheit halber alle Zahlenfaktoren weg, betrachten das Problem aber für allgemeine Dimension d des Raums. Dann ergibt die Ungleichung zunächst

For simplicities' sake we leave now aside pure number factors, but consider the problem for general dimensionality d of space

$$\frac{k_\mathrm{B}T_\mathrm{c}}{c\xi^{d-2}} \ll \frac{|a|}{b}. \tag{36.13}$$

Wir bezeichnen nun die Korrelationslänge bei Temperatur 0 mit ξ_0 und führen die relative Temperaturdifferenz $\tau = \frac{T-T_\mathrm{c}}{T_\mathrm{c}}$ ein. Dann können wir $\xi = \xi_0/|\tau|^{1/2}$ und $a = a_0T_\mathrm{c}\tau$ schreiben, wodurch die Ungleichung die Form

We denote the correlation length at temperature 0 by ξ_0 and introduce the relative temperature difference $\tau = \frac{T-T_\mathrm{c}}{T_\mathrm{c}}$. Then we may write $\xi = \xi_0/|\tau|^{1/2}$ and $a = a_0T_\mathrm{c}\tau$, so that the inequality reads

$$\frac{k_\mathrm{B}T_\mathrm{c}|\tau|^{d/2-1}}{c\xi_0^{d-2}} \ll \frac{a_0T_\mathrm{c}|\tau|}{b} \text{ oder } |\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_\mathrm{B}b}{ca_0\xi_0^{d-2}} \tag{36.14}$$

annimmt. Wir können nun noch a_0, b und c eliminieren, in dem wir die Korrelationslänge bei Temperatur 0 und den Sprung ΔC in der spezifischen Wärme durch diese Größen ausdrücken,

We may now eliminate a_0, b, and c, by expressing the correlation length at temperature 0 and the jump ΔC of the specific heat by these quantities,

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{c}{a_0T_\mathrm{c}}}, \quad \Delta C = T_\mathrm{c}\frac{a_0^2}{b}. \tag{36.15}$$

Wir erhalten dann

Then we obtain

$$|\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_\mathrm{B}}{\xi_0^d\Delta C}. \tag{36.16}$$

Tatsächlich ist für $d = 3$ noch ein numerischer Faktor einzufügen. Nach der vorhergehenden Rechnung wäre das $1/(16\pi\mathrm{e})$ für $d = 3$. Ginzburg und Levanyuk haben eine etwas sorgfältigere Argumentation durchgeführt und kommen zu dem Ergebnis, dass die Landau-Theorie für $|\tau|$ größer als

For $d = 3$ one should multiply by a numerical factor. According to the preceeding calculation this would be $1/(16\pi\mathrm{e})$ for $d = 3$. Ginzburg and Levanyuk gave a more careful argument and find, that the Landau-theory should be valid for $|\tau|$ larger then

$$\tau_\mathrm{c} = \frac{1}{32\pi^2}\left(\frac{k_\mathrm{B}}{\Delta C\xi_0^3}\right)^2 \tag{36.17}$$

gut sein sollte. Der Faktor ξ_0^6 im Nenner von τ_c zeigt an, dass mit wachsender Reichweite der Kräfte, die zu einer größeren Korrelationslänge ξ_0 führt, der Bereich, in dem die Landau-Theorie nicht gilt, sehr klein werden kann. Dies gilt insbesondere für konventionelle Supraleiter. In Zinn findet man $\xi_0 = 2300$ Å und $\Delta C = 0.8 \times 10^4$ erg/cm^{3}K, woraus $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-14}$ folgt. Im flüssigen Helium hat man ein ξ_0, das dem Abstand der Atome entspricht. Es folgt $\tau_\mathrm{c} \approx 1$. In Eisen ist der Sprung in der spezifischen Wärme $\Delta C \approx 3 \times 10^7$ erg/cm^3 K und $\xi_0 = 2$ Å, woraus $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-2}$ folgt. Im Antiferromagneten haben die Magnetfelder der Spins die Tendenz, sich gegenseitig wegzuheben. Daher ist dort τ_c relativ groß. In Ferroelektrika hat Ginzburg $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-4}$ abgeschätzt. Für Antiferroelektrika erwartet man wieder größere τ_c.

The factor ξ_0^6 in the denominator of τ_c indicates that with increasing range of the interaction, which yields a larger correlation length ξ_0, the region inside which Landau theory is invalid can become very small. This holds in particular for conventional superconductors. In tin one finds $\xi_0 = 2300$ Å and $\Delta C = 0.8 \times 10^4$ erg/cm^{3}K, from which $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-14}$ follows. In liquid helium one has a ξ_0, which corresponds to the distance of the atoms. As a result $\tau_\mathrm{c} \approx 1$. The jump of the specific heat in iron is $\Delta C \approx 3 \times 10^7$erg/cm^3 K and $\xi_0 = 2$ Å, from which one obtains $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-2}$. The magnetic fields of the spins in antiferromagnets have the tendency, to cancel each other. Thus τ_c is relatively large. Ginzburg has estimated $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-4}$ for ferroelectrica. For antiferroelectrica one expects larger values of τ_c.

Wir haben die obige Rechnung für allgemeine Dimension durchgeführt. Damit haben wir nicht nur eine Abschätzung für zweidimensionale Schichten. Wir sehen noch etwas anderes: Wenn nämlich $d > 4$, dann steht auf der linken Seite der Gleichung (36.16) $|\tau|$ hoch einem negativen Exponenten. Das heißt, dann ist die unmittelbare Umgebung des kritischen Punktes nicht mehr von der Landau-Theorie ausgeschlossen. In vier Raumdimensionen ist $|\tau|^{2-d/2} = 1$. Da sich unterhalb dieser Dimension die kritischen Phänomene von denen der Molekularfeld-Näherung unterscheiden, bezeichnet man $d = 4$ auch als obere kritische Dimension.

We have performed the calculation for general dimension. This does not only yield an estimate for two-dimensional layers. We realize: If $d > 4$, then on the left hand side of equation (36.16) $|\tau|$ appears with a negative exponent. That is in such high dimensions the immediate vicinity of the critical point is no longer excluded from Landau theory. In four dimensions one has $|\tau|^{2-d/2} = 1$. Since below this dimension the critical phenomena differ from molecular field theory, $d = 4$ is called upper critical dimension.

36.c Potenzgesetze und kritische Exponenten

36.c Power laws and critical exponents

Bereits um die Jahrhundertwende (1900) war bekannt, dass das Molekularfeld-Verhalten etwa der van der Waals-Gleichung das Verhalten in der Umgebung des kritischen Punktes nicht korrekt beschreibt. (Zur Geschichte der kritischen Phänomene siehe J.M.H. Levelt-Sengers, Physica 73 (1974) 73.)
Beispielsweise hatte man experimentell gefunden, dass die Dichte des Gases bzw. der Flüssigkeit nicht durch $\rho - \rho_c \propto (T - T_c)^\beta$ mit $\beta = 1/2$ beschrieben wird, sondern mit $\beta = 0.3434$ (Verschaffelt 1900). Auch die anderen Größen, wie Suszeptibilität, spezifische Wärme, Korrelationen zeigten Gesetze mit anderen Potenzen,

Already at the turn of the century (1900) it was known, that the molecular field behavior as e.g. of the van der Waals equation does not describe the behavior in the vicinity of the critical point correctly. (For the history of critical phenomena see J.M.H. Levelt-Sengers, Physica 73 (1974) 73.)

For example one had observed experimentally that the density of a gas or a liquid is not desribed by $\rho - \rho_c \propto (T - T_c)^\beta$ with $\beta = 1/2$, but by $\beta = 0.3434$ (Verschaffelt 1900). Similarly other quantities like susceptibility, specific heat, correlations showed laws with different powers,

spezifische Wärme / specific heat	$C \propto \tau^{-\alpha}$	
Ordnungsparameter bei / order parameter at $h = 0$	$m \propto \tau^{\beta}$	
Suszeptibilität / susceptibility	$\chi \propto \tau^{-\gamma}$	(36.18)
Ordnungsparameter bei / order parameter at $T = T_c$	$m \propto h^{1/\delta}$	
Korrelation bei / correlation at T_c	$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto \lvert\mathbf{r} - \mathbf{r}'\rvert^{2-d-\eta}$	
Korrelationslänge / correlation length	$\xi \propto \tau^{-\nu}$.	

Man bezeichnet die Größen α, β, γ, δ, η und ν als kritische Exponenten. In der folgenden Tabelle zeigen wir einige Werte von kritischen Exponenten

One calls α, β, γ, δ, η, and ν critical exponents. In the following table we show some values of critical exponents

Exponent	Molekularfeld molecular field	Ising-M.	Ising-M.	Heisenberg-M.	sphärisches M. spherical model	
		$d = 2$	$d = 3$	$d = 3$	$d = 3$	
α	0(Sprung / jump)	0(ln)	0.109	−0.116	−1	
β	1/2	1/8	0.325	0.365	1/2	(36.19)
γ	1	7/4	1.241	1.387	2	
δ	3	(15)	4.82	4.80	5	
η	0	1/4	0.031	0.033	0	
ν	1/2	1	0.630	0.705	1	

Zunächst haben wir die Molekularfeld-Werte angegeben. Als nächstes die des zweidimensionalen Ising-Modells. Onsager gelang 1944 die Lösung dieses Modells. Er fand, dass die spezifische Wärme eine logarithmische Singularität hat. Weitere Rechnungen, vor allem von Yang (1952), brachten auch die spontane Magnetisierung und die Suszeptibilität. Allerdings kennt man die exakte Lösung nur für $h = 0$. Man erkannte hieraus, wie auch aus Rechnungen für das sphärische Modell (Berlin und Kac 1952), dass die kritischen Exponenten sich durchaus von den Molekularfeld-Werten unterscheiden können. Es sei bemerkt, dass die Werte für das dreidimensionale Ising-Modell auch für Flüssigkeiten am kritischen Punkt zutreffen sollten. Man sieht, dass Verschaffelts Exponent $\beta = 0.3434$, der tatsächlich nicht so präzis gemessen wurde, gut mit dem $\beta = 0.325$ für das Ising-Modell übereinstimmt.

First we have given the molecular field values. Next those of the two-dimensional Ising model. Onsager was able to give the solution of the model in 1944. He found, that the specific heat has a logarithmic singularity. Further calculations, in particular those by Yang (1952) determined the spontaneous magnetization and the susceptibility. However, the solution is only known for $h = 0$. One realized from these calculations as well as from those for the spherical model (Berlin and Kac 1952), that the critical exponents can be different from those of molecular field theory. It should be noted, that the values for the three-dimensional Ising model should also apply to liquids at the critical point. One sees, that Verschaffelt's exponent $\beta = 0.3434$, which was actually not measured that precisely, agrees well with $\beta = 0.325$ for the Ising model.

Wir können dieses Verhalten nicht in dieser Vorlesung herleiten. Aber wir können kurz andeuten, was zu tun ist: Wir hatten in (36.1, 36.2) eine freie Energie für das System eingeführt. Diese Interpretation war zu einfach. Tatsächlich handelt es sich um ein Zwischending zwischen freier Energie und Hamilton-Funktion. Betrachtet man es als Hamilton-Funktion, so hat man über alle Freiheitsgrade $m(r)$ auszuintegrieren. Diese Ausintegration führt leicht zu Divergenz-Problemen. Im Fourier-Raum hat man sich auf die Brillouinzone zu beschränken.

Within this course we cannot derive this behavior. But we would like to indicate shortly, what has to be done: In (36.1, 36.2) we had introduced the free energy for the system. The interpretation given was to simple. Actually it is something intermediate between free energy and Hamiltonian function. If we consider it as a Hamiltonian, then one has to integrate all $m(r)$. These integration may lead to problems with divergencies. In Fourier space one has to confine oneself to the Brillouin zone.

Man kann nun so vorgehen, dass man die Fourier-Komponenten mit den größten Wellenvektoren q ausintegriert. Es bleibt dann ungefähr eine Wechselwirkung der gleichen Form wie in (36.2) bestehen, aber die Koeffizienten a, b und c werden sich ändern. Versieht man nun $m(r)$ mit einem geeigneten Faktor und skalt man auch die Länge um, so dass man für die nicht ausintegrierten Fourier-Komponenten wieder einen Wellenvektor-Bereich hat, der der ursprünglichen Brillouinzone entspricht, so kann man es schaffen, Konstanten a, b und c zu finden, die konstant bleiben. Für diese Werte wird das System selbstähnlich. Beim Umskalen sieht es sich auf allen Skalen ähnlich. Es beschreibt den kritischen Punkt und zum Beispiel den algebraischen Zerfall der Korrelation $\langle m(r)m(r')\rangle$.

In Fourier space one has to confine oneself to the Brillouin zone. One may proceed in such a way, that one integrates the Fourier components with the largest wave-vectors q. Then there remains an interaction approximately of the same form as in (36.2), only the coefficients a, b and c will change. If one multiplies $m(r)$ with an appropriate factor and rescales the length, so that one again obtains the same region of wave-vectors for those Fourier components, which are not yet integrated, then it is possible to find a set of interaction constants a, b and c, which stay constant. For these constants the system is self-similar. Upon rescaling it looks similar to itself at all scales. Then it describes the critical point and for example the algebraic decay of the correlation $\langle m(r)m(r')\rangle$.

Weicht man dann etwas von diesen Kopplungs-Konstanten ab, so kann man verfolgen, wie sich diese Abweichungen verändern. Sie beschreiben dann das kritische Verhalten mit seinen kritischen Exponenten. Das Verfahren der Ausintegration der Fourierkomponenten mit den größten Wellenvektoren und das Umskalen bezeichnet man als Renormierungsgruppe.

If one deviates a little bit from these coupling constants, then one can pursue, how these deviations change. They describe the critical behavior with its critical exponents. The procedure of integration over the Fourier components with the largest wave-vectors and the rescaling is called the renormalization group.

A Anhang: Formeln

A Appendix: Formulae

A.a Γ-Funktion

A.a Γ-function

Die Γ-Funktion ist definiert durch

The Γ-function is defined by

$$\Gamma(n+1) = n! = \int_0^\infty \mathrm{d}x\, x^n \mathrm{e}^{-x} \tag{A.1}$$

Durch partielle Integration zeigt man

One shows by partial integration

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \quad n! = n(n-1)! \tag{A.2}$$

Spezielle Werte sind

Special values are

$$\Gamma(1) = 0! = 1, \qquad \Gamma(n) = (n-1)! = 1 \cdot 2 \cdot 3...(n-1) \tag{A.3}$$

$$(-1/2)! = \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \qquad \Gamma(n+\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}\frac{1 \cdot 3 \cdot 5...(2n-1)}{2^n}. \tag{A.4}$$

Für großes Argument erhält man die Stirling-Formel

For large argument one obtains the Stirling-formula

$$n! = \Gamma(n+1) = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n. \tag{A.5}$$

A.b Bose- und Fermi-Integrale mit ζ-Funktion

A.b Bose- and fermi-integrals with ζ-function

Eine Anzahl von Integralen für Bosonen und Fermionen kann mittels der Riemannschen ζ-Funktion ausgedrückt werden. Diese ist definiert durch

A number of integrals for bosons and fermions can be expressed in terms of the Riemannian ζ-function. It is defined by

$$\zeta(p) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^p} = 1 + \frac{1}{2^p} + \frac{1}{3^p} + \frac{1}{4^p} + ... \tag{A.6}$$

Bei den Berechnungen für Bosonen treten auf

In calculations for bosons one finds

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x - 1} = \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p \mathrm{e}^{-x}}{1 - \mathrm{e}^{-x}} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \mathrm{e}^{-nx} = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{p+1}} \int_0^\infty \mathrm{d}y y^p \mathrm{e}^{-y} = \Gamma(p+1)\zeta(p+1), \tag{A.7}$$

wobei $y = nx$ substituiert wurde. Ähnlich findet man

where $y = nx$ has been substituted. Similarly one finds

$$-\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = \Gamma(p+1)\zeta(p+2). \tag{A.8}$$

Für Fermionen ergeben sich ähnliche Integrale. Unter Verwendung von

For fermions one has similar integrals. By means of

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x + 1} = \frac{1}{\mathrm{e}^x - 1} - \frac{2}{\mathrm{e}^{2x} - 1} \tag{A.9}$$

folgt

one obtains

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x + 1} = (1 - 2^{-p}) \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^p}{\mathrm{e}^x - 1} = (1 - 2^{-p})\Gamma(p+1)\zeta(p+1) \tag{A.10}$$

und aus

and from

$$\ln(1+\mathrm{e}^{-x}) = \ln(1-\mathrm{e}^{-2x}) - \ln(1-\mathrm{e}^{-x}) \tag{A.11}$$

folgt

one obtains

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1+\mathrm{e}^{-x}) = (2^{-p-1}-1)\int_0^\infty \mathrm{d}x x^p \ln(1-\mathrm{e}^{-x}) = (1-2^{-p-1})\Gamma(p+1)\zeta(p+2). \tag{A.12}$$

Spezielle Werte sind

Special values are

$$\begin{aligned}
&\zeta(3/2) = 2.612, \qquad &&\zeta(2) = \pi^2/6 = 1.645,\\
&\zeta(5/2) = 1.341, \qquad &&\zeta(3) = 1.202,\\
&\zeta(7/2) = 1.127, \qquad &&\zeta(4) = \pi^4/90 = 1.0823.
\end{aligned} \tag{A.13}$$

Inhalt Statistische Mechanik   Contents Statistical Mechanics