

# Theorie der Wärme

## WS 05/06

G.M. Graf  
ETH Zürich

Kapitel		Seite
<b>Thermodynamik</b>		
1.	Die Hauptsätze der Thermodynamik	1
2.	Die thermodynamischen Potentiale	11
3.	Mehrstoffsysteme	25
4.	Der dritte Hauptsatz	35
<b>Kinetische Gastheorie</b>		
5.	Die Boltzmann-Gleichung	38
6.	Hydrodynamik	49
<b>Statistische Mechanik</b>		
7.	Klassische statistische Mechanik	58
8.	Quantenstatistik	75
9.	Erste Anwendungen der Quantenstatistik	83
10.	Ideale Quantengase	89
11.	Das Ising Modell	102
<b>Anhang</b>		
	Konvexe Funktionen und Legendre-Transformation	127
	Literaturhinweise	130

Dank gebührt W. Hunziker, J. Fröhlich und N. Straumann auf deren Vorlesungsskripten dieser Text weitgehend basiert, sowie Frau A. Schultze für die sorgfältige Textverarbeitung.

# 1 Die Hauptsätze der Thermodynamik

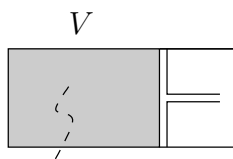
---

Die Prinzipien der **Thermodynamik** beruhen auf einer gedanklichen Analyse von wenigen makroskopischen, alltäglichen Erfahrungen im Umgang mit “Wärme”. Ohne auf den Aufbau der Materie einzugehen, lassen sich daraus erstaunlich weitreichende allgemeine Konsequenzen ziehen.

## Die Einstellung des Gleichgewichts

Ein thermodynamisches System ist ein Teilstück der Welt, charakterisiert durch die Änderungen, die von aussen an ihm vorgenommen werden können.

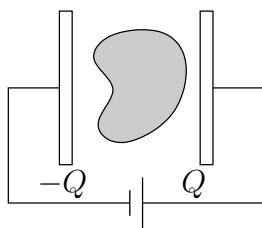
Beispiele: 1)



z.B. Gas, Flüssigkeit, ... (Fluidum)

Änderung des Volumens  $V$

2)



Änderung der Ladung  $Q$

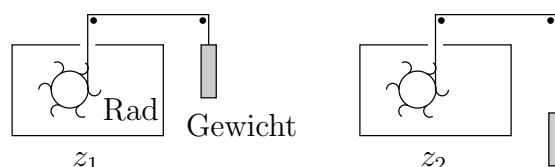
3) Kombination der beiden.

Das **Gleichgewicht** stellt sich für ein abgeschlossenes System durch Warten ein. Der **Zustand**  $z$  des Systems ist dann durch wenige **Zustandsvariablen** bestimmt, z.B. nebst den **Arbeitskoordinaten**  $V$ , bzw.  $Q$  noch durch die “Temperatur” oder den Druck  $p$ .\*

## Erhaltung der Energie (Carnot, Mayer, Joule 1840–50)

Wir betrachten (nicht notwendigerweise reversible) Arbeitsprozesse von  $z_1$  nach  $z_2$ . Dabei ist nur von Bedeutung, dass die Energieübertragung “von aussen betrachtet” als Arbeit geleistet wird, und somit aus Mechanik und Elektrodynamik bestimmbar ist.

Beispiele:



ferner: – langsame oder rasche Verschiebung des Kolbens in Bsp. 1  
– Reiben,

---

\*Vorsicht bei Phasenübergängen, z.B. am Tripelpunkt des Wassers; s. später.

– Heizung über elektrischen Widerstand;  
 nicht aber: Kontakt zu einem warmen/kalten Gegenstand. Dies setzt voraus, dass es **adiabatische** (d.h. vollständig isolierende) Wände gibt.

**1. Hauptsatz** (Energiesatz):

- (i) Zu je zwei Zuständen  $z_1, z_2$  gibt es einen Arbeitsprozess, der  $z_1$  in  $z_2$  oder  $z_2$  in  $z_1$  überführt.
- (ii) Die mit dem Prozess  $z_1 \rightarrow z_2$  verbundene Arbeit  $A(z_1 \rightarrow z_2)$  hängt nur vom geordneten Paar  $(z_1, z_2)$  und nicht vom Prozess ab.

Wir setzen  $A(z_2 \rightarrow z_1) = -A(z_1 \rightarrow z_2)$ , falls  $z_2 \rightarrow z_1$  nicht möglich ist. Durch

$$U(z) - U(z_0) = A(z_0 \rightarrow z) \tag{1.1}$$

( $z_0$ : Referenzzustand,  $U(z_0)$ : willkürliche Energiekonstante) ist die **Energie**  $U(z)$  jedes Zustandes  $z$  definiert.

Ein **quasistatischer** Prozess verläuft so langsam, dass das System zu jedem Zeitpunkt praktisch im Gleichgewicht ist. Er ist darüber hinaus **reversibel**, wenn die Abfolge der Zustände des Systems und der äusseren Vorrichtungen umgekehrt werden kann (s. Beispiele weiter unten). Für reversible Arbeitsprozesse ist die infinitesimale **zugeführte Arbeit**

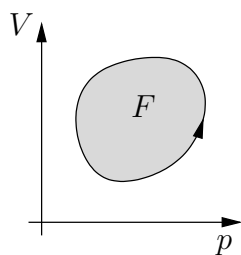
$$\delta A = -pdV \tag{1.2}$$

(im Bsp. 1; für das Bsp. 2, s. S. 9). Der Druck  $p = p(z)$  erweist sich als eine Funktion des Zustandes alleine, da  $\delta A$  und  $dV$  unabhängig von der (kleinen) Geschwindigkeit des Prozesses sind, bis auf ein gemeinsames Vorzeichen bei Umkehrung der Richtung. Für andere reversible Prozesse definieren wir  $\delta A$  durch (1.2); dann braucht aber  $dU = \delta A$  nicht mehr zu gelten. Man definiert die **zugeführte Wärme** als

$$\delta Q = dU - \delta A = dU + pdV . \tag{1.3}$$

Speziell ist  $\delta Q = dU$  falls  $\delta A = 0$ : z.B. Heizen bei festem Volumen. Da die Definitionen (1.2, 1.3) auf Zustandsgrössen beruhen, können sie auch auf quasistatische Prozesse angewandt werden. Allerdings gilt dann  $dU = \delta A$  auch für Arbeitsprozesse nicht mehr, z.B. in der letzten Figur.

Im Unterschied zu  $dU$  sind aber  $\delta A$  und  $\delta Q$  keine exakte Differentiale, was durch die Notation ( $\delta$  statt  $d$ ) angedeutet sei: Es gibt keine Zustandsvariablen  $A$  und  $Q$ . Für einen Kreisprozess gilt ja:



$$\begin{aligned} \oint \delta A &= - \oint pdV \\ &= \text{Fläche } F \\ &= - \oint \delta Q \end{aligned} \tag{1.4}$$

Wir wollen die oben eingeführten Begriffe an Beispielen illustrieren:

1) Der reversible Arbeitsprozess in (1.2) besteht in einer extrem langsamen Verschiebung des Kolbens ohne Reibung in der Figur auf S. 1. Ist hingegen Reibung vorhanden, so handelt es sich ebenfalls um einen Arbeitsprozess im Sinne des 1. HS (d.h. “von aussen”), und zwar mit

$$dU = -(p \pm p')dV, \quad (p' > 0), \quad \begin{cases} + & : \text{Kompression} \\ - & : \text{Expansion} \end{cases}$$

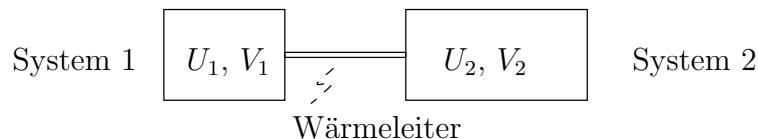
“Von innen” gesehen besteht  $dU$  zum Teil aus Wärme

$$dU = \delta A + \delta Q, \quad \delta Q = \mp p'dV.$$

2) Die langsame Erwärmung des Systems über einen elektrischen Widerstand ist ein quasistatischer Arbeitsprozess, der nicht reversibel ist. Dieselbe quasistatische Abfolge der Zustände  $z$  kann auch reversibel erzielt werden, z.B. indem man das System sukzessive ins thermische Gleichgewicht (s. unten) mit Reservoirs bringt, deren Temperaturen sich nur infinitesimal voneinander unterscheiden. Dies ist aber kein Arbeitsprozess.

Die Zustände typischer Systeme sind erfahrungsgemäss durch ihre Energie und ihre Arbeitskoordinaten spezifiziert:  $z = (U, V)$ . (Gegenbeispiel: ein System, das aus zwei unabhängigen Teilsystemen besteht.) Wir werden uns vorderhand auf solche Systeme beschränken.

### Thermisches Gleichgewicht



Ein “Wärmeleiter” erlaubt Energieaustausch bei festen Volumina. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein: Dafür schreiben wir

$$(U_1, V_1) \sim (U_2, V_2)$$

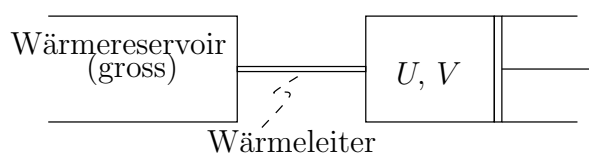
und sagen, die Zustände beider Systeme seien miteinander im **thermischen Gleichgewicht**. Diese Relation ist unabhängig vom Wärmeleiter.

**0. Hauptsatz:**  $\sim$  ist transitiv, d.h.

$$z_1 \sim z_2, z_2 \sim z_3 \Rightarrow z_1 \sim z_3.$$

Damit ist  $\sim$  eine Äquivalenzrelation.

Isothermen:



Das Wärmereservoir soll so gross sein, dass es durch eine endliche Wärmeabgabe seinen Gleichgewichtszustand (“Temperatur”) praktisch nicht ändert. Die Zustände  $(U, V)$  des Systems, die mit dem Reservoir im thermischen Gleichgewicht stehen, bilden eine **Isotherme**.

Beispiel: Das **ideale Gas** ist dadurch charakterisiert, dass seine Isothermen von der Form sind:

$$pV = \text{konst} \quad (\text{Boyle}), \quad (1.5)$$

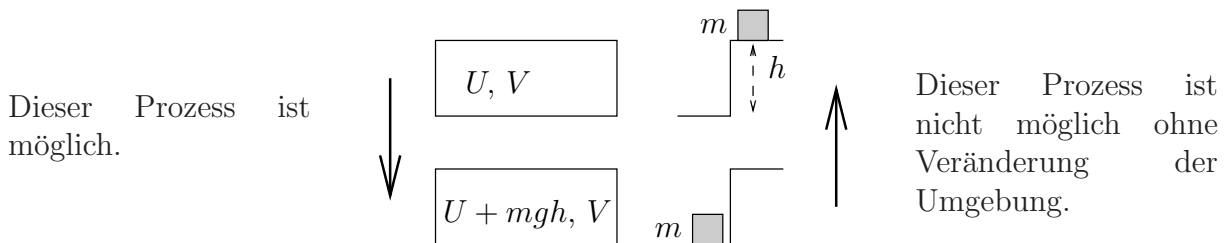
$$U = \text{konst} \quad (\text{Gay-Lussac}), \quad (1.6)$$

Bei reversibler Volumenänderung ist

$$0 = dU = \delta Q - pdV ,$$

d.h. es wird die gesamte, dem Reservoir entzogene Wärme in Arbeit umgesetzt.

**Der 2. Hauptsatz** (Carnot 1824, Clausius 1850, Kelvin 1854)

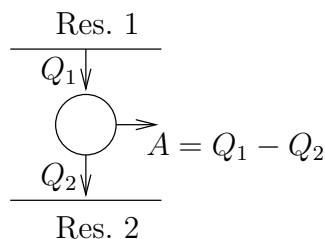


“Kein Prozess ist möglich, dessen **einziges** Resultat darin besteht, dass einem System Wärme entzogen und Arbeit geleistet wird.” (Kelvin)

Der Einbezug von Hilfsmitteln ist dabei erlaubt, solange sie sich am Ende des Prozesses wieder im Anfangszustand befinden (man braucht sie nur als Teil des Systems aufzufassen). Der 2. Hauptsatz kann also auch so formuliert werden:

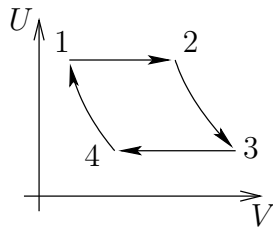
“Es gibt keine zyklische Maschine, die Wärme aus einem einzigen Reservoir in Arbeit umwandelt.”

Diesen Satz wenden wir nun an auf zyklische Maschinen, die zwischen zwei Wärmereservoirs arbeiten:



Wir setzen  $Q_2 > 0$  voraus, da mindestens ein Reservoir Wärme aufnehmen muss (ansonsten könnte ein Teil,  $-Q_2$ , der Arbeit als Wärme ins Res. 2 zurückgeführt werden: Widerspruch durch Einbezug von Res. 2 in die Maschine).

Ein Beispiel ist der Carnot-Prozess mit einem idealen Gas:



Isothermen  $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$ :  $dU = 0, \delta Q = pdV$ .  
 Adiabaten  $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$ :  $\delta Q = 0, dU = -pdV$ .

Der Carnot-Prozess zeigt, dass es nicht-triviale, reversible, zyklische Maschinen gibt. Alle solche Maschinen haben folgende Eigenschaft.

**Satz** (Carnot)

(a) Für alle **reversiblen**, zyklischen Maschinen zwischen zwei festen Wärmereservoirs ist das Verhältnis

$$\frac{Q_1}{Q_2} \equiv \tau_{12} > 0 \quad \text{universell,}$$

d.h. nur abhängig von den Temperaturen (genau: Äquivalenzklassen bzgl.  $\sim$ ) der beiden Reservoirs.

(b) Für jede **beliebige**, zyklische Maschine zwischen diesen Reservoirs ist

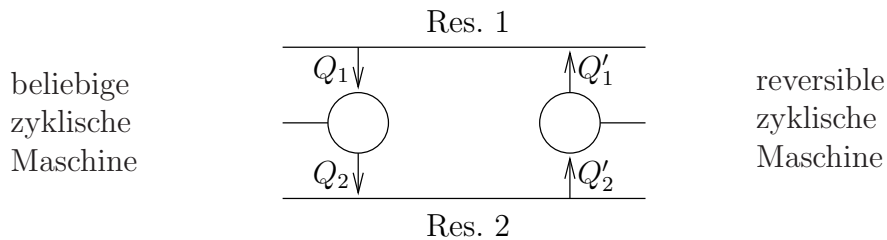
$$\frac{Q_1}{Q_2} \leq \tau_{12} .$$

**Bemerkung.** Dies überträgt sich auf den **Wirkungsgrad**  $A/Q_1$  der Maschinen:

$$\frac{A}{Q_1} \leq \eta_{12} \equiv 1 - \tau_{12}^{-1} \quad \text{universell}$$

(mit “=” für reversible Maschinen).

**Beweis des Satzes:**



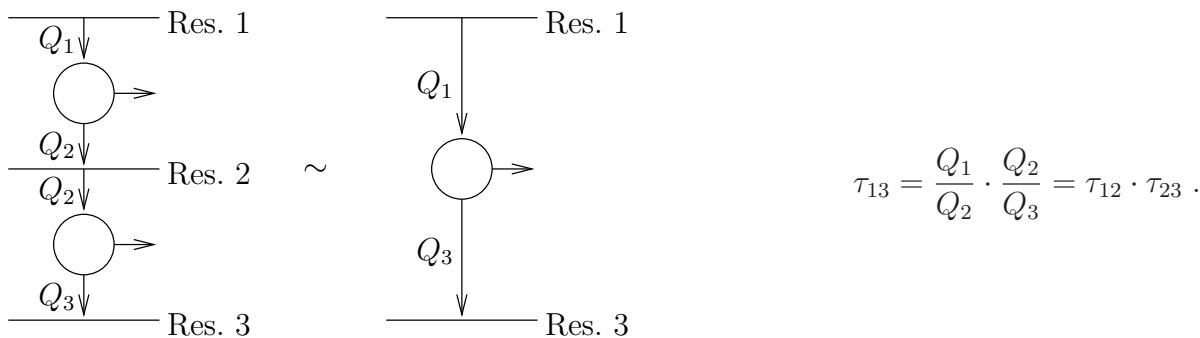
Durch passende Wahl der Anzahl Zyklen erreicht man, dass  $Q'_2 = Q_2 (> 0)$ . Der 2. Hauptsatz verlangt dann  $Q'_1 \geq Q_1$ , also

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} \geq \frac{Q_1}{Q_2} .$$

Es gilt  $Q'_1 > 0$  (da mindestens ein Reservoir Wärme aufnehmen muss), also  $\tau_{12} > 0$ . Sind beide Maschinen reversibel, so gilt das Gleichheitszeichen.  $\square$

**Absolute Temperatur**

Nach Definition ist  $\tau_{12} = \tau_{21}^{-1}$  und ferner  $\tau_{12}\tau_{23} = \tau_{13}$ , da



Wir ordnen nun einem Standardreservoir 0 die Temperatur  $T_0 > 0$  zu und definieren

$$T_1 = \tau_{10} T_0$$

für jedes andere Reservoir 1. Dann ist stets  $T_1 > 0$  und

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\tau_{10}}{\tau_{20}} = \tau_{12} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (1.7)$$

für zwei beliebige Reservoirs. Zwischen diesen hat eine Maschine den maximalen Wirkungsgrad

$$\eta_{12} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.8)$$

## Entropie

**Satz** (Clausius): Bei einem beliebigen Kreisprozess eines Systems gilt

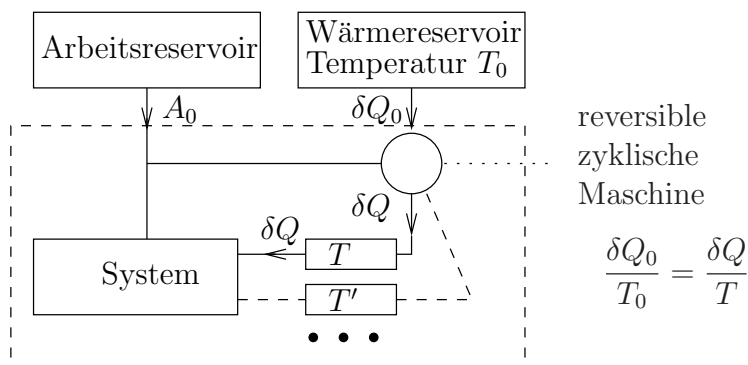
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.9)$$

und, falls er reversibel ist,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.10)$$

**Bemerkung.** Das System hat bei einem nicht quasistatischen Prozess keine wohldefinierte Temperatur. In (1.9) wird vorausgesetzt, dass die Körper, aus denen die Wärme bezogen wird, eine haben, wodurch  $T$  und  $\delta Q$  definiert sind.

## Beweis



Der Kreisprozess des Systems wird gemäß Figur zu einem der gestrichelten Umgebung ergänzt. Nach dem 2. Hauptsatz gilt

$$Q_0 = \oint \delta Q_0 \leq 0,$$





ein exaktes Differential ist, muss gelten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right), \quad \text{d.h.} \\ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right)_V. \end{aligned} \quad (1.14)$$

(Die Indizes geben an, welche Variablen bei der partiellen Differentiation fest sind.) Die thermische und die kalorische Zustandsgleichung sind also nicht unabhängig.

Beispiel ideales Gas (1 Mol): Aus (1.6) folgt

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad p = Tf(V),$$

d.h. der Gasdruck ist bei festem Volumen ein direktes Mass für die absolute Temperatur. Der Vergleich mit (1.5) liefert  $f(V) = R/V$ , ( $R$  Gaskonstante). Nach (1.13) ist

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V(T)}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{R}{V},$$

wobei die spezifische Wärme  $c_V = (\delta Q/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$  unabhängig von  $V$  ist. Damit ist

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T c_V(T) \frac{dT}{T} + R \log \frac{V}{V_0}. \quad (1.15)$$

Statt durch die **zwei** Zustandsgleichungen können wir die Thermodynamik beschreiben durch die **eine** Funktion

$$S = S(U, V),$$

denn daraus ergeben sich  $T(U, V)$  und  $p(U, V)$  durch

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}.$$

Zudem gilt die “**Maxwell-Relation**”

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right)_U = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right)_V, \quad (1.16)$$

die zu (1.14) äquivalent ist. Hingegen vermag  $S = S(T, V)$  **nicht**, die Zustandsgleichungen zu bestimmen: Mit jeder Lösung  $U = U(T, V)$ ,  $p = p(T, V)$  der Gleichungen, vgl. (1.13),

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right)$$

ist auch  $\tilde{U} = U + f(V)$ ,  $\tilde{p} = p - f'(V)$  ( $f$ : beliebige Funktion) eine Lösung.

Die Entropie  $S$ , als **Funktion von**  $(U, V)$ , ist das erste Beispiel eines “thermodynamischen Potentials”. Später werden wir weitere Potentiale – zu anderen unabhängigen Variablen – einführen.

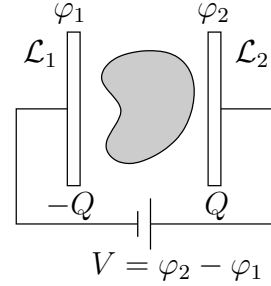
Beispiel ideales Gas: Ist zudem  $c_V$  auch unabhängig von  $T$ , also  $U = c_V T$  bei passender Energiekonstanten, so ist

$$S - S_0 = c_V \log \frac{U}{U_0} + R \log \frac{V}{V_0}. \quad (1.17)$$

Zum Schluss soll noch die infinitesimal zugeführte Arbeit im Beispiel 2 bestimmt werden. Ausserhalb der Leiter  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$  gilt

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= 0, & \operatorname{div} \vec{D} &= 0, \\ \vec{D} &= \vec{E} + \vec{P}, \end{aligned}$$

wobei  $\vec{P}$  die elektrische Polarisation ist. Das Potential  $\varphi(\vec{x})$  wird über  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$  eingeführt.



Bei einer Änderung  $dV$  der Spannung wird eine Ladung  $dQ$  vom Leiter  $\mathcal{L}_1$ , ( $dQ_1 = -dQ$ ) zum Leiter  $\mathcal{L}_2$ , ( $dQ_2 = dQ$ ) gebracht. Die durch die Batterie geleistete Arbeit ist

$$\delta A = V dQ = (\varphi_2 - \varphi_1) dQ = \sum_{i=1}^2 \varphi_i dQ_i,$$

wobei  $\varphi_i = \varphi \upharpoonright \mathcal{L}_i$  (konstant über  $\mathcal{L}_i$ ) und  $V = \varphi_2 - \varphi_1$ . Zudem ist

$$Q_i = - \int_{\partial \mathcal{L}_i} \vec{D} \cdot d\vec{\sigma},$$

( $d\vec{\sigma}$ : Innennormale), also mit  $G = \mathbb{R}^3 \setminus \cup_{i=1}^2 \mathcal{L}_i$

$$\begin{aligned} \delta A &= - \sum_{i=1}^2 \int_{\partial \mathcal{L}_i} \varphi_i d\vec{D} \cdot d\vec{\sigma} = - \int_G \underbrace{\operatorname{div}(\varphi d\vec{D})}_{\varphi \operatorname{div} \vec{D} + \vec{\nabla} \varphi \cdot d\vec{D}} d^3 x \\ &= \int_G (\vec{E} \cdot d\vec{D}) d^3 x. \end{aligned} \quad (1.18)$$

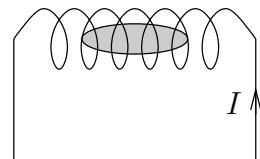
Sei  $\vec{E}_0$  das Feld, das bei **derselben** Spannung  $V_0 = V$  in Abwesenheit des Dielektrikums herrschen würde, und  $U_0$  die entsprechende Feldenergie. Man kann nun  $\tilde{U} = U - U_0$  als die eigentliche Energie des Systems auffassen. Die dazugehörige infinitesimale Arbeit ist

$$\begin{aligned} \delta \tilde{A} &= \delta A - \delta A_0 = V dQ - V_0 dQ_0 \\ &= V_0 (dQ - dQ_0) - (dV - dV_0) Q_0 \quad (V = V_0!) \\ &= \int_G [\vec{E}_0 \cdot (d\vec{D} - d\vec{E}_0) - (d\vec{E} - d\vec{E}_0) \cdot \vec{E}_0] d^3 x \\ &= \int_G \vec{E}_0 \cdot d(\vec{D} - \vec{E}) d^3 x = \int_G \vec{E}_0 \cdot d\vec{P} d^3 x \end{aligned}$$

(Rechnung wie in (1.18)). Das Integral erstreckt sich nur noch über die Probe.

Ähnliches gilt für magnetische Systeme: Die bei einer Änderung des Stromes  $I$  geleistete Arbeit ist

$$\delta A = \int \vec{H} \cdot d\vec{B} d^3 x.$$



Subtrahiert man die Variation der Feldenergie bei **gleichem** Strom, aber ohne Probe, so ist sie

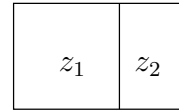
$$\delta\tilde{A} = \int \vec{B}_0 \cdot d\vec{M}d^3x .$$

## 2 Die thermodynamischen Potentiale

Wir führen nun auch die Substanzmenge  $N$  (Masse oder Molzahl) als Variable ein und betrachten Gleichgewichte

$$z = (U, V, N) , \quad (2.1)$$

sowie **gehemmte Gleichgewichte**:  $(z_1, z_2)$  ist der Zustand des Systems, das aus zwei durch eine Trennwand voneinander isolierten Teilsystemen in den Zuständen  $z_1$ , und  $z_2$  besteht. Isoliert bedeutet, dass Zustandsänderungen am einen Teilsystem so verlaufen, als ob das andere nicht vorhanden wäre\*. Es gilt dann



$$U(z_1, z_2) = U(z_1) + U(z_2) , \quad S(z_1, z_2) = S(z_1) + S(z_2) , \quad (2.2)$$

denn (i) Gleichheit in **einem** Referenzzustand  $(z_1, z_2)$  kann verfügt werden, vgl. (1.1, 1.11); (ii) die Änderungen beider Seiten sind additiv:  $A(\dots)$  in (1.1), bzw.  $dS(z_1, z_2) = \delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2$ .

**Aufhebung der Hemmung** (d.h. der Trennwand):  $z_1 + z_2$  sei der sich daraufhin einstellende Gleichgewichtszustand. Die Aufhebung der Hemmung erfolgt ohne Arbeit ( $\Delta A = 0$ )<sup>†</sup>, also

$$U(z_1, z_2) = U(z_1 + z_2) , \quad (2.3)$$

und wegen (1.12) ist

$$S(z_1, z_2) \leq S(z_1 + z_2) ; \quad (2.4)$$

Damit ist

$$z_1 + z_2 = (U_1 + U_2, V_1 + V_2, N_1 + N_2) , \quad (2.5)$$

weshalb die Notation  $z_1 + z_2$  natürlich ist, und

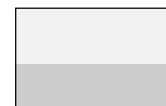
$$S(z_1 + z_2) \geq S(z_1) + S(z_2) . \quad (2.6)$$

Gilt

$$S(z_1 + z_2) = S(z_1) + S(z_2) , \quad (2.7)$$

d.h. Gleichheit in (2.4), so ist nach (1.12) die Aufhebung der Hemmung reversibel. Wir sagen in diesem Fall:  $z_1$  und  $z_2$  sind im **vollständigen Gleichgewicht** (bezüglich Energie-, Volumen- und Substanztausch).

Beispiel: Wasser und Wasserdampf. Die Trennung ist reversibel, die Entropien additiv.



Gl. (2.6) und (2.7) werden zusammengefasst im **Extremalprinzip für die Entropie**:

“Im abgeschlossenen System ist die Entropie im Gleichgewicht maximal.”

\*Dies schliesst langreichweitige Kräfte (Gravitation!) aus.

†Dies beruht auf der Vernachlässigung von Oberflächen- gegen Volumeneffekte

Verglichen wird dabei  $S(z)$  mit der Entropie  $S(z_1)+S(z_2)$  aller gehemmten Gleichgewichte  $(z_1, z_2)$  mit  $z_1 + z_2 = z$ :

$$S(z) = \max_{\substack{z_1, z_2 \\ (z_1+z_2=z)}} (S(z_1) + S(z_2)) .$$

Dasselbe gilt sinngemäss für die Trennung in beliebig viele Teilsysteme. Durch solche gehemmte Gleichgewichte werden Nicht-Gleichgewichtszustände in der Thermodynamik dargestellt.

## Homogenität

**Vergrößerung des Systems:** Sei  $\lambda z$  der “um  $\lambda > 0$  vervielfältigte” Zustand  $z$  (für  $\lambda$  ganz ist  $\lambda z = z + \dots + z$  ( $\lambda$  mal), wir verwenden den Begriff aber auch für  $\lambda$  nicht ganz). Es gilt  $(\lambda_1 + \lambda_2)z = \lambda_1 z + \lambda_2 z$ .

**Normierung:** Zustände  $z$  zu verschiedenen  $N$  können nicht durch Arbeitsprozesse in Verbindung gebracht werden. Daher ist für jedes  $N$  eine Energie- und eine Entropiekonstante (vgl. (1.1, 1.11)) festzulegen. Ausgehend von einem Referenzzustand  $z_0 = (U_0, V_0, N_0 = 1)$ , geschieht dies nach Teil (i) von (2.2) gemäss:

$$U(z_0, \dots, z_0) = NU(z_0) , \quad S(z_0, \dots, z_0) = NS(z_0) ,$$

( $N$  Kopien von  $z_0$ ). Nach (2.3, 2.7) folgt für jeden Zustand  $z$

$$U(\lambda z) = \lambda U(z) , \quad S(\lambda z) = \lambda S(z) , \quad (2.8)$$

letzteres weil Kopien von  $z$  zueinander im vollständigen Gleichgewicht sind. Insbesondere gilt

$$\lambda z = (\lambda U, \lambda V, \lambda N) , \quad (\lambda > 0) . \quad (2.9)$$

Die Zustände (2.1) bilden einen Kegel, d.h. die Operationen (2.5, 2.9) sind definiert. **Zustandsvariablen**, die homogen vom Grad 1 in  $(U, V, N)$  sind, heissen **extensiv**, so z.B. die Entropie, s. (2.8). **Intensiv**, d.h. homogen vom Grad 0, sind dann die ersten Ableitungen

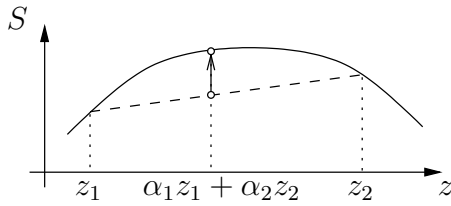
$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} , \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T} , \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} =: -\frac{\mu}{T} \quad (2.10)$$

(d.h.  $dU = TdS - pdV + \mu dN$ ). Hier definiert die letzte Gleichung das **chemische Potential**  $\mu$ . Durch Differentiation von (2.8) nach  $\lambda$  an der Stelle  $\lambda = 1$  ergibt sich die **Homogenitätsrelation**

$$S = U \frac{\partial S}{\partial U} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{1}{T} (U + pV - \mu N) . \quad (2.11)$$

(Von der Existenz der ersten beiden partiellen Ableitungen (2.10) darf ausgegangen werden, da  $p$  und  $T$  durch den Zustand eindeutig bestimmt sind; die der letzten folgt aus (2.11).) Ferner ist  $S(U, V, N)$  wegen  $T > 0$  strikt monoton wachsend in  $U$ .

## Konkavität

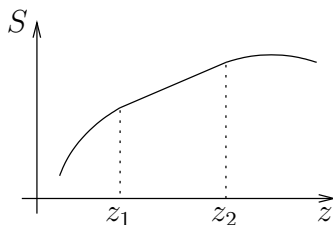


Für beliebige  $\alpha_{1,2} \geq 0$  mit  $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$  folgt aus (2.6, 2.8):

$$S(\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2) \geq \alpha_1 S(z_1) + \alpha_2 S(z_2) . \quad (2.12)$$

Geometrisch: Der Graph von  $S(z)$  verläuft oberhalb der linearen Interpolation zwischen zwei seiner Punkte:  $S$  ist eine konkave Funktion von  $z$ .

Physikalisch:  $\alpha_1 S(z_1) + \alpha_2 S(z_2)$  ist die Entropie des gehemmten Gleichgewichts von zwei Teilsystemen mit Zuständen  $(\alpha_1 z_1, \alpha_2 z_2)$ . Nach Entfernung der Wand stellt sich der Zustand  $\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2$  ein und die Entropiezunahme  $S(\alpha_1 z_1 + \alpha_2 z_2) - \alpha_1 S(z_1) - \alpha_2 S(z_2)$  ist ein Mass für die Irreversibilität dieses Vorganges. Man kann damit Punkte des Graphen als Gleichgewichtszustände deuten, solche darunter als gehemmte.



Eine Ausartung, d.h. ein linearer Verlauf von  $S(z)$  zwischen  $z_1$  und  $z_2$ , ist charakteristisch für Gleichgewicht. Folgende Aussagen sind äquivalent:

- (a) Gleichgewicht:  $S(z_1 + z_2) = S(z_1) + S(z_2)$
- (b)  $S(z)$  ist linear zwischen  $z_1$  und  $z_2$
- (c)  $\text{grad } S(z_1) = \text{grad } S(z_2)$ , d.h.

$$T_1 = T_2 , \quad p_1 = p_2 , \quad \mu_1 = \mu_2 . \quad (2.13)$$

**Beweis:** (a) ist äquivalent zu  $S(\frac{z_1+z_2}{2}) = \frac{1}{2}S(z_1) + \frac{1}{2}S(z_2)$ . Ferner bedeutet die Konkavität von  $S(z)$ : In jedem Punkt  $z$  gibt es eine Tangentialebene zu ihrem Graphen, und sie liegt über diesem. Sie ist eindeutig, da  $S$  differenzierbar ist.

(a)  $\Rightarrow$  (c): Die Tangentialebene bei  $(z_1 + z_2)/2$  ist auch die bei  $z_1$ , bzw.  $z_2$ .

(c)  $\Rightarrow$  (b): Parallele Tangentialebenen an die Entropiefläche fallen zusammen, und (b) folgt.

(b)  $\Rightarrow$  (a): In der zweiten Form ist (a) ein Spezialfall von (b). □

Tatsächlich genügen zwei beliebige der Bedingungen (2.13), damit auch die Dritte gilt. Die Tangentialebene bei  $z_2$  ist nämlich  $(U, V, N) \mapsto \frac{1}{T_2}(U + p_2 V - \mu_2 N)$ , sodass

$$S_1 = \frac{1}{T_1}(U_1 + p_1 V_1 - \mu_1 N_1) \leq \frac{1}{T_2}(U_1 + p_2 V_1 - \mu_2 N_1)$$

(sowie mit  $1 \leftrightarrow 2$ ). Also folgt z.B. aus  $T_1 = T_2, p_1 = p_2$  dass  $\mu_1 \geq \mu_2$  (sowie  $1 \leftrightarrow 2$ ). Alternativ dazu: Aus (2.11) folgt

$$T dS + S dT = dU + V dp + p dV - N d\mu - \mu dN$$

und Subtraktion von  $TdS = dU + pdV - \mu dN$  liefert die **Gibbs-Duhem Relation**

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0. \quad (2.14)$$

Danach sind nur 2 der 3 Grössen  $(T, p, \mu)$  unabhängig.

### Unvollständige Gleichgewichte

Nebst den gehemmten Gleichgewichten betrachten wir noch folgende Kopplungen zwischen Teilsystemen.

i) Diathermische feste Wand (Wärmeaustausch möglich, Volumen- und Materieaustausch unterbunden). Dann ist die Entropie im Gleichgewicht maximal bzgl. allen verträglichen gehemmten Gleichgewichten, d.h.

$$S(U_1 + \Delta U, V_1, N_1) + S(U_2 - \Delta U, V_2, N_2)$$

ist maximal bei  $\Delta U = 0$ :  $T_1 = T_2$ .

ii) Bewegliche, adiabatische Wand (Volumenaustausch möglich, Wärme- und Materieaustausch unterbunden). Aus  $dU_i = -p_i dV_i$ , ( $i = 1, 2$ ) und  $dU_1 + dU_2 = 0$ ,  $dV_1 + dV_2 = 0$  folgt  $p_1 = p_2$ .

iii) Lässt man den Austausch von zwei der drei Grössen zu (z.B. bewegliche, diatherme Wand: Volumen- und Wärmeaustausch), so stellt sich das vollständige Gleichgewicht ein (im Bsp. auch noch bzgl. Materieaustausch).

### Stabilitätsbedingungen

Konkavität von  $S = S(U, V, N)$  gilt, wenn sie es für  $N = 1$  tut. Dies folgt aus der Homogenität und aus

$$\alpha_1(U_1, V_1, N_1) + \alpha_2(U_2, V_2, N_2) = N \left[ \beta_1 \left( \frac{U_1}{N_1}, \frac{V_1}{N_1}, 1 \right) + \beta_2 \left( \frac{U_2}{N_2}, \frac{V_2}{N_2}, 1 \right) \right]$$

mit  $N = \alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$ ,  $\beta_i = \alpha_i N_i / N$  und  $\beta_1 + \beta_2 = 1$ . Konkavität der Entropie ist also gleichbedeutend damit, dass die Matrix

$$\partial^2 S = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}$$

in jedem Punkt  $(U, V, N = 1)$  **negativ semidefinit** ist. Insbesondere gilt

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0, \quad \det \partial^2 S \geq 0.$$

Mit  $(\partial^2 S / \partial U^2)_V = (\partial T^{-1} / \partial U)_V = -T^{-2} (\partial U / \partial T)_V^{-1}$  lautet die erste Bedingung:

$$0 < c_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \leq \infty, \quad (c_V: \text{spezifische Wärme bei festem } V). \quad (2.15)$$

Die zweite besagt

$$\begin{aligned} \det \partial^2 S &= \det \frac{\partial \left( \frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right)}{\partial (U, V)} = \det \frac{\partial \left( \frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right)}{\partial (T, V)} \cdot \det \frac{\partial (T, V)}{\partial (U, V)} \\ &= -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \geq 0, \end{aligned}$$



also

$$0 < \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \leq \infty, \quad (\text{isotherme Kompressibilität}). \quad (2.16)$$

Anwendung: mit (1.3) ist

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{c_V} + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

wobei nach (1.14)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -T \frac{(\partial V / \partial T)_p}{(\partial V / \partial p)_T},$$

also

$$c_p - c_V = -T \frac{(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T} \geq 0. \quad (2.17)$$

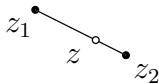
## Reine und gemischte Phasen

Wir diskutieren nun  $S(U, V)$  bei festem  $N$ , was wegen (2.8) genügt.  $S(U, V)$  ist konkav und stetig differenzierbar: erfahrungsgemäss sind  $T, p$  stetige Funktionen von  $U, V$ . Kann man  $T, p$  statt  $U, V$  als Koordinaten zur Beschreibung der Gleichgewichtszustände verwenden?

Da die Entropiefläche konkav ist, bestimmt jeder (vorkommende) Wert von  $T, p$  über (2.10) genau eine Tangentialebene. Die Menge der Berührungspunkte dieser Ebene mit der Entropiefläche ist konvex: sie enthält mit 2 Punkten auch deren Verbindungsstrecke. Dies ist die Menge aller Zustände zu vorgegebenen  $(T, p)$ ; alle diese Zustände sind miteinander im vollständigen Gleichgewicht. Diese Menge ist in den einfachsten Fällen wie folgt:

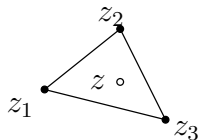
  $z_1$

**Berührung in einem Punkt:**  $z_1 = (U, V)$  ist durch  $(T, p)$  eindeutig bestimmt.

  $z_1$   $z$   $z_2$

**Berührung in einer Strecke:** Jeder Zustand  $z$  zu diesem  $(T, p)$  ist eindeutig darstellbar als "Mischung"

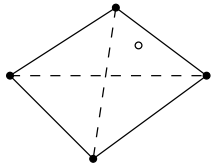
$$z = \sum_{i=1}^2 \alpha_i z_i, \quad \alpha_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^2 \alpha_i = 1. \quad (2.18)$$

  $z_1$   $z_2$   $z_3$   $z$

**Berührung in einem Dreieck:** Jeder Zustand zu diesem  $(T, p)$  ist eindeutig darstellbar als "Mischung"

$$z = \sum_{i=1}^3 \alpha_i z_i, \quad \alpha_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^3 \alpha_i = 1.$$

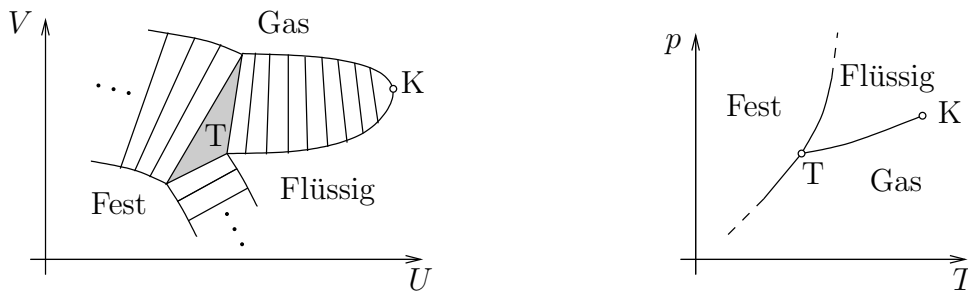
Die Extrempunkte der konvexen Berührungsfigur ( $z_1, z_2, z_3$  in den Bsp.) heissen **reine Phasen**: Punkte, die nicht innerhalb der Verbindungsstrecke von 2 anderen Punkten liegen und man somit nicht als echte Mischung von 2 Zuständen zum selben  $(T, p)$  auffassen kann.



Rein geometrisch sind auch andere Fälle denkbar, z.B. Berührung in einem  $n$ -Eck ( $n > 3$ ). Jeder Zustand  $z$  ist Mischung von 3 reinen Phasen, die Eindeutigkeit seiner Zerlegung geht aber verloren, da er zu mehreren Dreiecken gehört.

Erfahrungsgemäss treten aber nur die Fälle Punkt, Strecke, Dreieck auf – für Systeme mit zwei Zustandsvariablen ( $U, V$ ). Allgemein gilt die **Gibbs'sche Phasenregel**: Die Berührungsflächen sind Simplicies.

Links eine typische **Entropiefläche** (Ansicht von oben) und rechts das **Phasendiagramm** dazu:



Die Entropiefläche enthält ein Dreieck; dieses entspricht den 3-Phasen-Gleichgewichten und wird in der  $p, T$ -Ebene im **Tripelpunkt T** abgebildet. An das Dreieck schliessen sich Regelflächen (1-parametrische Scharen von geraden Strecken, d.h. von 2-Phasen-Gleichgewichten). Da jede Strecke auf einen Punkt im  $p, T$ -Diagramm abgebildet wird, entsprechen den Regelflächen die **Übergangskurven** im Phasendiagramm, die vom Tripelpunkt ausgehen: Schmelzkurve, Sublimationskurve, Dampfdruckkurve. Die Dampfdruckkurve endet in einem **kritischen Punkt K**: dort läuft die Regelfläche aus. Die weissen Gebiete im  $(V, U)$ - und im  $(p, T)$ -Diagramm entsprechen **reinen Phasen**: Die Entropie ist dort strikt konkav und der Zusammenhang  $(U, V) \leftrightarrow (T, p)$  bijektiv. Die Bezeichnungen "Flüssig", "Gas" haben aber nur längs den Übergangskurven einen strikten Sinn: über den kritischen Punkt herum kann man den Übergang Flüssig–Gas über reine Phasen machen.

Die Gibbs'sche Phasenregel besagt ferner, dass die Simplicies in Scharen vorkommen: Für ein System mit 2 Koordinaten ( $U, V$ ) ist

$$f = 3 - n \tag{2.19}$$

$n =$  Zahl der koexistierenden reinen Phasen  $n = 1, 2, 3$

$f =$  Zahl der "Freiheitsgrade", d.h. der bei festem  $n$  frei veränderlichen intensiven Grössen  $(T, p)$ :  $f = 2, 1, 0$ .

Die Phasenübergänge bei T und längs den Übergangskurven heissen **erster Ordnung**. Bei K, wo sich die beteiligten Phasen angleichen, liegt ein Phasenübergang **zweiter Ordnung** vor.

## Weitere thermodynamische Potentiale

Statt  $S(U, V, N)$  kann man  $U(S, V, N)$  als das grundlegende Potential betrachten. Da  $S$  strikt monoton wachsend ist in  $U$ , ist der Zusammenhang  $S \leftrightarrow U$  bei festen  $V, N$  bijektiv. Es ist

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2.20)$$

d.h.  $U(S, V, N)$  ist das Potential für die intensiven Grössen  $\text{grad}U = (T, -p, \mu)$  und bestimmt, so wie  $S(U, V, N)$ , die ganze Thermodynamik des Systems.  $U(S, V, N)$  ist **konvex** und homogen vom Grad 1 in  $S, V, N$ ; die Homogenitätsrelation lautet

$$U = TS - pV + \mu N. \quad (2.21)$$

Experimentell ist das System oft nicht abgeschlossen (d.h.  $U, V, N$  fest), sondern einer festen Temperatur  $T$  und/oder einem festen Druck  $p$  ausgesetzt. Dann ist das Extremalprinzip für die Entropie auf S. 11 nicht direkt anwendbar. Durch **Legendretransformation** (s. Anhang) führen wir nun sukzessive neue thermodynamische Potentiale ein, deren unabhängige Variablen die zu  $S, V$  konjugierten Grössen  $T, p$  sind.

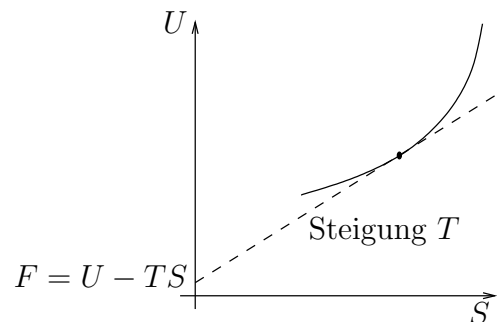
### Die freie Energie

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= \inf_S (U(S, V, N) - TS) \\ &= U(S, V, N) - TS \\ &= -pV + \mu N, \end{aligned} \quad (2.22)$$

wo  $S$  eine Lösung von

$$\frac{\partial U}{\partial S}(S, V, N) = T$$

ist:  $-F$  ist die Legendretransformierte von  $U$  bzgl.  $S$ .



**Bemerkung.** Die Zuordnung  $(S, V, N) \mapsto (T, V, N)$  ist nicht umkehrbar, falls die Energiefläche ein Ebenenstück enthält. Trotzdem wird die ganze Thermodynamik eines Systems durch  $F$  beschrieben, weil die Legendretransformation umkehrbar ist.

Es gilt  $dF = dU - TdS - SdT$ , also

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (2.23)$$

d.h.

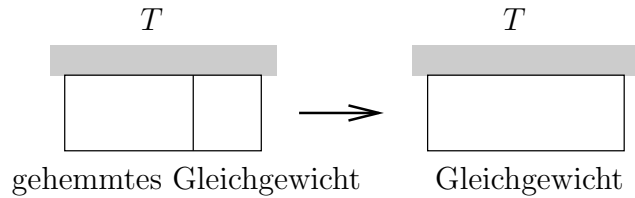
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu, \quad (2.24)$$

(genau: dort, wo  $F$  als Funktion von  $T$  eine "Ecke" aufweist, gilt die erste Beziehung im Sinne einseitiger Ableitungen). Es folgen die Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (2.25)$$

Jede Maxwell-Relation eines Fluidums beschreibt denselben Sachverhalt in anderer Form, nämlich den Zusammenhang (1.14) zwischen der thermischen und kalorischen Zustandsgleichung.

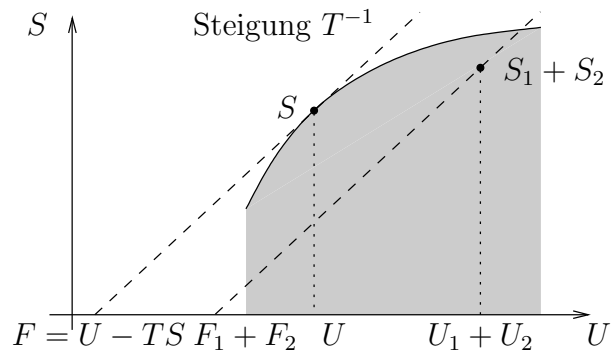
$F(T, V, N)$  ist **strikt konkav** in  $T > 0$  und **konvex** in  $(V, N)$  (vgl. Satz auf S. 128). Aus Letzterem folgt das **Extremalprinzip für die freie Energie**:



$$F(T, V_1, N_1) + F(T, V_2, N_2) \geq F(T, V_1 + V_2, N_1 + N_2) .$$

“Bei festem Gesamtvolumen und fester Temperatur ist die freie Energie im Gleichgewicht minimal”

Das Prinzip folgt auch graphisch aus dem Extremalprinzip für die Entropie. Danach liegt der Punkt  $(U_1 + U_2, S_1 + S_2)$ , der dem gehemmten Gleichgewicht entspricht, unterhalb der Entropiefläche. Bei der Einstellung des Gleichgewichts bleibt aber jetzt nicht  $U_1 + U_2$  konstant, sondern die **Temperatur**. (Es wäre also möglich, dass  $S < S_1 + S_2!$ ).



**Stabilitätsbedingungen** für  $F$  (vgl. (2.15, 2.16))

$$\text{i) } 0 > \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = - \frac{c_V}{T} ,$$

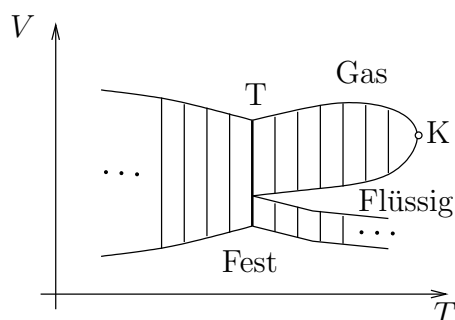
also

$$0 < c_V \leq \infty ; \tag{2.26}$$

$$\text{ii) } 0 \leq \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} :$$

$$0 < \kappa_T \leq \infty . \tag{2.27}$$

Die Freie-Energie-Fläche zur Fig. auf S. 16 (Ansicht von oben):



$F(T, V)$  hat als Funktion von  $T$  eine "Kante" über der Linie des Tripelpunktes  $T$ .

### Die Enthalpie

$$\begin{aligned} H(S, p, N) &= \inf_V (U(S, V, N) + pV) & (2.28) \\ &= U(S, V, N) + pV \\ &= TS + \mu N, \end{aligned}$$

wo  $V$  eine Lösung von

$$\frac{\partial U}{\partial V}(S, V, N) = -p$$

ist:  $-H(S, p, N)$  ist die Legendretransformierte von  $U$  bzgl.  $V$  in der Variablen  $-p$ .

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Daraus folgen wie früher die partiellen Ableitungen und die Maxwell-Relationen für  $H$ . Die Enthalpie ist strikt konkav in  $p$  und konvex in  $(S, N)$ .

### Die Gibbs'sche freie Energie

$$\begin{aligned} G(T, p, N) &= \inf_{S, V} (U(S, V, N) - TS + pV) & (2.30) \\ &= \inf_V (F(T, V, N) + pV) \\ &= \inf_S (H(S, p, N) - TS) \\ &= \mu(T, p) \cdot N. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dG &= dU - d(TS) + d(pV) \\ &= -SdT + Vdp + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die Gibbs'sche freie Energie ist **strikt konkav** in  $T, p$  und linear in  $N$  ( $\mu$  ist also die molare Gibbs'sche freie Energie). Die entsprechende Fläche weist über den Übergangskurven im Phasendiagramm auf S. 16 "Kanten" auf.

### Das Grosskanonische Potential

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= \inf_{S, N} (U(S, V, N) - TS - \mu N) & (2.32) \\ &= \inf_N (F(T, V, N) - \mu N) \\ &= -p(T, \mu) \cdot V, \end{aligned}$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (2.33)$$

$\Omega$  ist konkav in  $(T, \mu)$  und linear in  $V$ . Man kann  $p(T, \mu)$  direkt als Legendretransformierte der freien Energie pro Volumeneinheit

$$f(T, \rho) = F(T, V, N)/V, \quad (\rho = N/V),$$

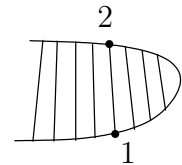
bzgl. der Dichte  $\rho$  schreiben

$$-p(T, \mu) = \inf_{\rho} (f(T, \rho) - \mu\rho). \quad (2.34)$$

**Bemerkung.** Längs eines Phasengleichgewichts (Geradenstücke in der Figur auf S. 19) sind  $p, \mu$  in  $F = -pV + \mu N$  konstant, also  $f(T, \rho) = -p + \mu\rho$  inhomogen linear in  $\rho$ .

**Anwendung.** Die Gleichung von Clausius-Clapeyron:

Eine Anwendung auf 2-Phasen-Gemische, dargestellt durch die Regelflächen auf S. 16, 19: Der Druck  $p$  ist konstant längs jeder Geraden und hängt nur von  $T$  ab:  $p = p(T)$  (z.B. Dampfdruck).  $S$  und  $V$  sind linear längs jeder Geraden. Aus (2.25) folgt daher



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)} \quad (2.35)$$

(**Clausius-Clapeyron**). Hier ist  $L_{12}$  die Übergangswärme  $1 \rightarrow 2$  (Schmelzwärme, Verdampfungswärme). Anwendungen:

- (a) Bestimmung von  $L_{12}(T)$  aus den leichter messbaren Größen  $p(T)$  und  $\Delta V = V_2 - V_1$ .
- (b) Messung von  $L_{12}(T)$  und  $\Delta V(T)$  und Benützung des Dampfdruckes als absolutes  $T$ -Mass:

$$d \log T = \frac{\Delta V}{L_{12}} dp$$

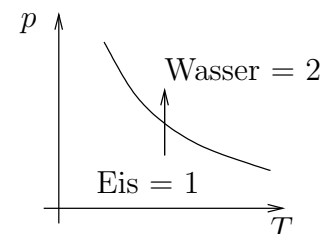
- (c) Approximative Dampfdruckformel:  $L_{12}(T) = \text{konst}$  (pro Mol),  $V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Flüssig}} = V_{\text{Dampf}} = RT/p$  (pro Mol ideales Gas). Unter diesen Annahmen wird

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12} \cdot p}{RT^2}, \quad \text{d.h. } p(T) = \text{konst} e^{-\frac{L_{12}}{RT}}.$$

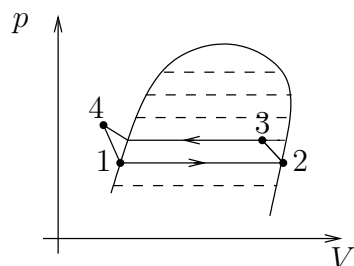
- (d) Gleichgewicht Eis-Wasser: Es ist  $L_{12} > 0$ , aber  $V_2 - V_1 < 0$ , also

$$dp/dT < 0.$$

Bei isothermer Druckzunahme kann Eis schmelzen (Bsp: Fliesen der Gletscher).



**Bemerkung.** Die thermodynamischen Potentiale beinhalten den zweiten Hauptsatz. So kann (2.35) auch direkt hergeleitet werden:



- 1 → 2 : Isotherme bei  $T$
- 3 → 4 : Isotherme bei  $T + dT$
- 2 → 3, 4 → 1 : Adiabaten

Die von der Maschine geleistete Arbeit ist nach (1.4) und in 1. Ordnung in  $dp$

$$\delta A = -(V_2 - V_1)dp = -\Delta V \cdot dp ,$$

die bei der Temperatur  $T$  aufgenommene Wärme  $Q(T) = L_{12}$ . Da die Maschine reversibel ist, gilt nach (1.8)

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{Q(T) - Q(T + dT)}{Q(T)} = 1 - \frac{T + dT}{T} = -\frac{dT}{T} ,$$

und somit

$$\frac{\Delta V}{L_{12}} \cdot dp = \frac{dT}{T} .$$

### Das van der Waals'sche Gas

Für ein Mol Gas lautet die thermische Zustandsgleichung

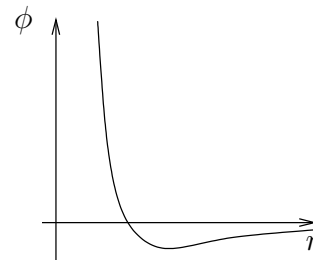
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT ,$$

bzw.

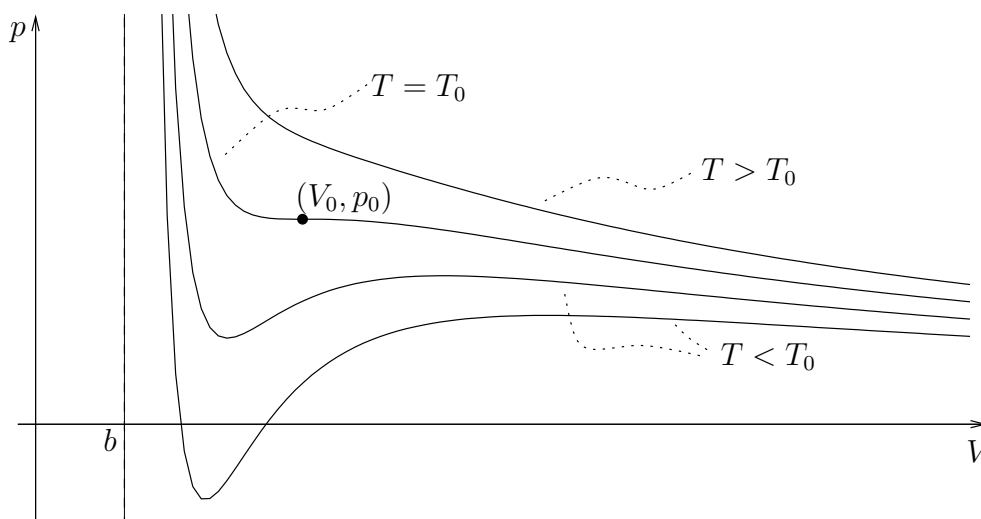
$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{2.36}$$

( $a, b > 0$ ;  $R$ : ideale Gaskonstante).

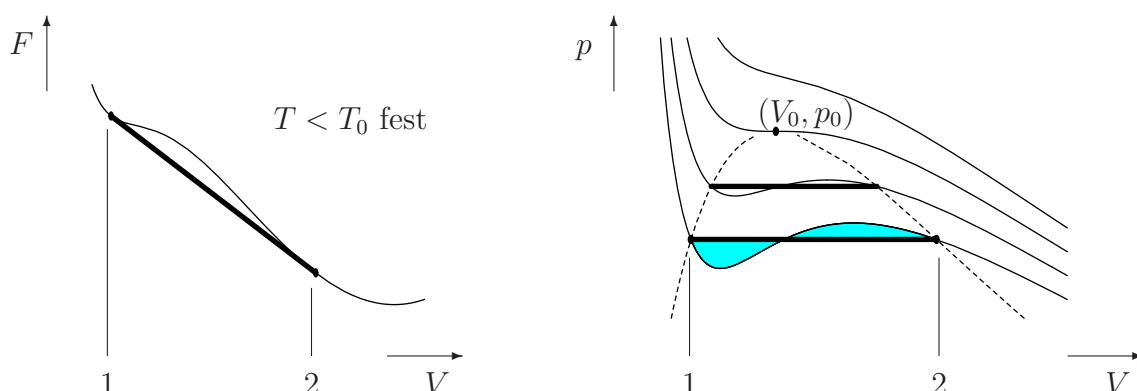
Eine heuristische Begründung von (2.36) beruht auf einer Annahme über die Paarwechselwirkungen zwischen den Molekülen. (Als mikroskopische Betrachtung fällt sie somit ausserhalb der Thermodynamik.) Ihr Potential  $\phi(r)$  sei qualitativ wie in der Figur dargestellt: (i) Abstossung bei kleinen Abständen  $r$  und (ii) Anziehung bei etwas grösseren. Ausgehend von der idealen Gasgleichung  $p = RT/V$  sind deshalb zwei Korrekturen anzubringen. (i) Das Volumen, das einem Molekül effektiv zur Verfügung steht, ist geringer,  $V \rightsquigarrow V - b$ ; (ii) Der Druck (Kraft pro Flächeneinheit der Wand) ist geringer: Teilchen in der Nähe der Wand werden gegen innen gezogen, denn im Unterschied zum Gasinnern ist die Anziehung durch die Nachbarn nicht isotrop. Der Effekt ist proportional zur Anzahl Teilchen in der Nähe der Wand, sowie zu der der Teilchen, die ziehen; also zu  $(1/V)^2$ .



Isothermen:



Die ansteigenden Stücke für  $T < T_0$ , d.h.  $(\partial p/\partial V)_T > 0$ , verletzen die Stabilitätsbedingung (2.27) und somit die Konvexität von  $F(T, V)$  als Funktion von  $V$ . Dieser Mangel wird dadurch behoben, dass  $F$  durch seine **konvexe Hülle** ersetzt wird: für  $T < T_0$  ergibt sich ein 2-Phasengleichgewicht: 1 = reine Flüssigkeit; 2 = reiner Dampf.



Mit  $p = -(\partial F/\partial V)_T$  ist der Dampfdruck  $p^* = p^*(T)$  bestimmt durch

$$p^*(V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1) = \int_1^2 p dV \quad (2.37)$$

(mit  $p$  aus (2.36)). Für die Isothermen entspricht dies einem konstanten Druck  $p = p^*(T)$  zwischen Punkten 1, 2 derart, dass die beiden schraffierten Flächen in obiger Figur gleich sind (**Maxwell Konstruktion**).

Der **kritische Punkt**  $(T_0, V_0, p_0)$  ist bestimmt durch (2.36) und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$



findet man

$$V_0 = 3b, \quad RT_0 = \frac{8a}{27b}, \quad p_0 = \frac{1a}{27b^2}.$$

Insbesondere hat

$$\frac{RT_0}{p_0 V_0} = \frac{8}{3}$$

einen universellen (d.h. von den Parametern  $a, b$  des Gases unabhängigen) Wert. Experimentell trifft dies nur bis auf etwa einen Faktor 2 genau zu. Ausgedrückt durch  $\tilde{T} = T/T_0$ ,  $\tilde{V} = V/V_0$ ,  $\tilde{p} = p/p_0$  nimmt (2.36) eine parameterunabhängige Form an:

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}.$$

Danach entsprechen sich Zustände verschiedener Gase mit denselben  $(\tilde{T}, \tilde{V}, \tilde{p})$  (Gesetz der korrespondierenden Zustände).

Wir untersuchen nun die Umgebung des kritischen Punktes  $(1, 1, 1)$  ( $\sim$  fallengelassen):

am kritischen Punkt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial V} &= -\frac{24T}{(3V-1)^2} + \frac{6}{V^3} &= 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} &= \frac{16 \cdot 9T}{(3V-1)^2} - \frac{18}{V^4} &= 0 \\ \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} &= -\frac{16 \cdot 81T}{(3V-1)^4} + \frac{72}{V^5} &= -9 \\ \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{8}{3V-1} &= 4 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} &= 0 &= 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V} &= -\frac{24}{(3V-1)^2} &= -6 \end{aligned}$$

Für die Abweichungen

$$t = T - 1, \quad v = V - 1, \quad \pi = p - 1$$

vom kritischen Punkt lautet die Taylorentwicklung

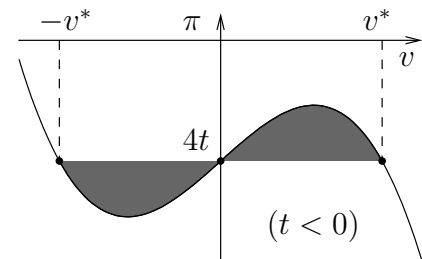
$$\pi = 4t - 6tv - \frac{3}{2}v^3 + \dots \quad (2.38)$$

In dieser Approximation ist  $\pi(t, v) - 4t$  ungerade in  $v$ . Für  $t < 0$  liefert die Maxwell Konstruktion  $\pi^* = 4t$  und

$$-6tv^* - \frac{3}{2}v^{*3} = 0,$$

d.h.

$$v^* = 2(-t)^{1/2} \propto |t|^\beta$$



mit  $\beta = 1/2$ :  $\beta$  ist der **kritische Exponent** des molaren Volumens (bzw. der Dichte). Experimentell ist das Verhalten von  $v^*$  in der Nähe des kritischen Punktes tatsächlich universell, aber mit  $\beta \approx 1/3$ . Weitere Grössen:

- Isotherme Kompressibilität bei  $v = 0$ :

$$\kappa_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial \pi} \right)_t = \frac{-1}{(\partial \pi / \partial v)_t} = \begin{cases} \frac{1}{6t} \propto t^{-\gamma}, & (t > 0), \\ \infty, & (t < 0) \end{cases}$$

mit  $\gamma = 1$ .

- Verdampfungswärme ( $t < 0$ ). Nach (2.35) gilt

$$L_{12} = 2v_* \frac{d\pi^*}{dt} = 16(-t)^{1/2}.$$

- Spezifische Wärme: Dazu wird nebst der thermischen Zustandsgleichung die kalorische benötigt. Aus

$$F(T, V) = - \int_{V_0}^V p(T, V') dV' + f(T)$$

( $f(T)$ : Integrationskonstante) und (2.38) folgt

$$F(t, v) = -(1 + 4t)v + 3tv^2 + \frac{3}{8}v^4 + f_0 + f_1t + \frac{f_2}{2}t^2 + \dots, \quad (2.39)$$

wobei wir noch angenommen haben,

$$f(T) = f_0 + f_1t + \frac{f_2}{2}t^2 + \dots$$

sei glatt am kritischen Punkt. Damit ist

$$c_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V=0} = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V=0} = -f_2$$

für  $t = 0^+$ . Für  $t < 0$  ist  $F$  durch die Maxwell Konstruktion zu ersetzen:

$$\begin{aligned} F(t, 0) &= \frac{1}{2}(F(t, v^*) + F(t, -v^*)) \\ &= 3tv^{*2} + \frac{3}{8}v^{*4} + f_0 + f_1t + \frac{f_2}{2}t^2 \\ &= f_0 + f_1t + \frac{1}{2}(f_2 - 12)t^2, \end{aligned}$$

also

$$c_V = -(f_2 - 12) \quad \text{bei } t = 0^-.$$

$c_V$  ist unstetig, aber beschränkt bei  $t = 0$ . Der kritische Exponent ( $c_V \propto t^{-\alpha}$ ) ist  $\alpha = 0$ .

Abgesehen von den numerischen Koeffizienten ist (2.39) (plus Maxwell Konstruktion) die allgemeine Form der freien Energie, die in der **Landau Theorie** für einen Phasenübergang zweiter Ordnung postuliert wird. Sie liefert die obigen Werte der kritischen Exponenten.

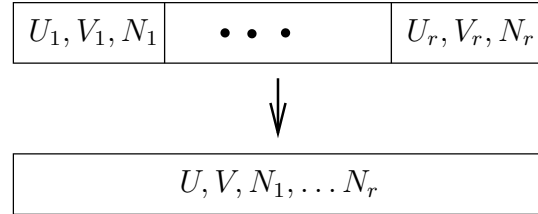
### 3 Mehrstoffsysteme

System bestehend aus  $r$  Komponenten (= Stoffen), zunächst chemisch inert. Die Zustände des Systems sind

$$z = (U, V, N_1, \dots, N_r)$$

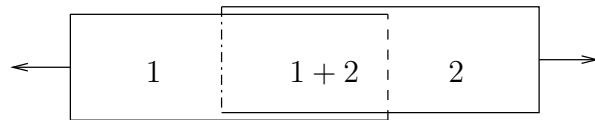
und können erzeugt werden durch spontane Mischung im abgeschlossenen System. Damit gilt (vgl. (2.2))

$$U = U_1 + \dots + U_r, \quad V = V_1 + \dots + V_r.$$



Zur Bestimmung der Entropie von  $z$  benötigt man aber reversible Prozesse der Mischung/Entmischung. Diese können mittels semipermeabler Wände (oder Kraftfelder) realisiert werden:

( $r = 2$ ) Adiabatische Entmischung von zwei Komponenten 1, 2 mit semipermeablen Wänden. Die dabei zugeführte Arbeit sei  $\Delta U$ . Damit ist

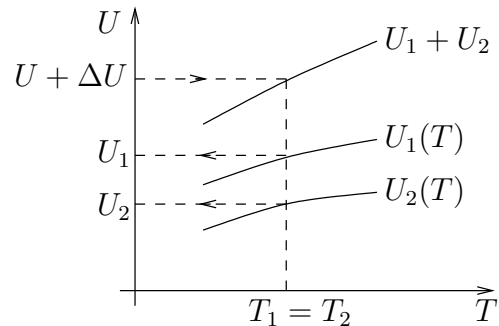


$$S(U, V, N_1, N_2) = S_1(U_1, V, N_1) + S_2(U_2, V, N_2), \quad (3.1)$$

wobei  $(U_1, V, N_1)$ ,  $(U_2, V, N_2)$  die Zustände der beiden Komponenten nach der Entmischung sind. Sie sind durch  $(U, V, N_1, N_2)$  eindeutig bestimmt, und zwar durch

$$U_1 + U_2 = U + \Delta U, \quad T_1 = T_2 :$$

nach (2.15) ist nämlich  $U_1 + U_2$  eine strikt monoton wachsende Funktion von  $T$  (bei festen  $V, N_1, N_2$ ).



Ansonsten hat  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$  dieselben Eigenschaften wie früher, insbesondere Homogenität, Konkavität, Extremalprinzip und Differential

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T}dN_i.$$

Von den  $r + 2$  intensiven Grössen  $(T, p, \mu_1, \dots, \mu_r)$  sind nur  $r + 1$  frei wählbar (vgl. (2.14)). Anders ausgedrückt: Die Grössen  $\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_r)$  können nur von den Verhältnissen der  $N_i$  abhängen:

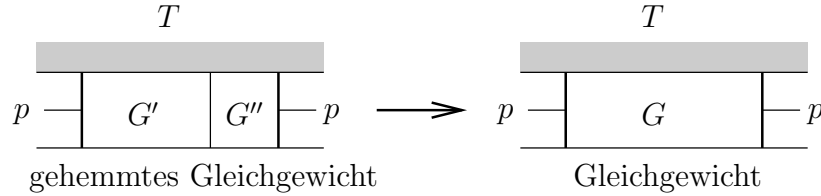
$$\mu_i = \mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r); \quad c_i = \frac{N_i}{N}; \quad N = \sum_{i=1}^r N_i,$$

wobei wegen  $\sum_i c_i = 1$  nur  $r - 1$  Konzentrationen  $c_i$  frei wählbar sind.

Nun hat der  $z$ -Raum die Dimension  $r + 2$ , die Gibbs'sche Phasenregel lautet also

$$f = r + 2 - n .$$

Aus  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$  entstehen wie früher die thermodynamischen Potentiale  $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ ,  $F(T, V, N_1, \dots, N_r)$ ,  $H(S, p, N_1, \dots, N_r)$ ,  $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$ . So ist z.B.  $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$  konkav in  $(T, p)$  und konvex in  $(N_1, \dots, N_r)$ , woraus das **Extremalprinzip für die Gibbs'sche freie Energie** folgt:



$$G(T, p, N'_1, \dots, N'_r) + G(T, p, N''_1, \dots, N''_r) \geq G(T, p, N'_1 + N''_1, \dots, N'_r + N''_r)$$

“Bei fester Temperatur und Druck ist die Gibbs'sche freie Energie im Gleichgewicht minimal.”

(Für  $r = 1$  ist  $G$  linear in  $N$ , vgl. (2.31), das Extremalprinzip also trivial.)

**Ideale Mischungen** sind charakterisiert durch  $\Delta U = 0$  bei reversibler adiabatischer Entmischung. Dann ist

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i S_i(U_i, V, N_i) ,$$

wobei

$$\sum_i U_i = U , \quad T(U_i, V, N_i) \equiv \tilde{T} \quad (3.2)$$

(d.h. unabhängig von  $i$ ). Damit ist die Thermodynamik der Mischungen vollständig bestimmt durch die der reinen Komponenten. (Dem mikroskopischen Standpunkt vorgreifend, trifft  $\Delta U = 0$  zu, falls Moleküle verschiedener Komponenten nicht miteinander wechselwirken.) Mit (3.2) folgt

$$T^{-1} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \sum_i \left( \frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right) \cdot \left( \frac{\partial U_i}{\partial U} \right) = \tilde{T}^{-1} \sum_i \left( \frac{\partial U_i}{\partial U} \right) = \tilde{T}^{-1} ,$$

d.h. die adiabatische Entmischung ist auch **isotherm**. Es folgt dann

$$U(S, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i U_i(S_i, V, N_i) ,$$

$$\sum_i S_i = S , \quad T_i = T$$

und daraus

$$F(T, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i F_i(T, V, N_i) . \quad (3.3)$$

Also folgt  $\partial F/\partial V = \sum_i \partial F_i/\partial V$  und

$$p(T, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i p_i(T, V, N_i) :$$

**Additivität der Partialdrücke.** Daraus folgt weiter

$$G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i G_i(T, p_i, N_i) , \quad (3.4)$$

wobei

$$\frac{\partial G_i}{\partial p_i} = \frac{\partial G}{\partial p} \quad (= V) .$$

Also:

$$\frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial G_i}{\partial N_i} + \sum_j \frac{\partial G_j}{\partial p_j} \frac{\partial p_j}{\partial N_i} = \frac{\partial G_i}{\partial N_i} ,$$

d.h.

$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_i^0(T, p_i) , \quad (3.5)$$

wobei der Index 0 das chemische Potential des reinen Stoffes  $i$  bezeichnet.

Wir betrachten nun **ideale Gase**. Für einen reinen Stoff ist

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} = V = \frac{NRT}{p} , \quad (N : \text{Molzahl}) ,$$

also:

$$G_i(T, p_i, N_i) = G_i(T, p, N_i) + \int_p^{p_i} \left( \frac{\partial G_i}{\partial p'} \right)_{T, N_i} dp' = G_i(T, p, N_i) + RT N_i \log \frac{p_i}{p} ,$$

oder, da  $p_i/p = N_i/N$ , für das Gemisch:

$$G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i G_i(T, p, N_i) + RT \sum_i N_i \log \frac{N_i}{N} . \quad (3.6)$$

Ableitung nach  $N_i$  bzw.  $T$  liefert

$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_i^0(T, p) + RT \log c_i , \quad (3.7)$$

$$S(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i S_i(T, p, N_i) - R \underbrace{\sum_i N_i \log \frac{N_i}{N}}_{\text{Mischentropie} \geq 0} \quad (3.8)$$

$T, p, N_1$	$\bullet \bullet \bullet$	$T, p, N_r$
-------------	---------------------------	-------------



$T, p, N_1, \dots, N_r$
-------------------------

**Mischentropie**  $\geq 0$

Die Entropiezunahme bei diesem Diffusionsprozess ist die Mischentropie. Sie ist  $> 0$  ausser im Fall eines reinen Stoffes (ein  $N_i = N$ ).

Stellt man sich also die Verschiedenheit der Stoffe als stetig veränderlichen Parameter vor, so springt die Mischentropie, wenn dieser zu Null wird. Dieses **Gibbs'sche Paradoxon** ist bloss theoretischer Natur und wird sich in der statistischen Mechanik lösen.

Die Mischentropie liegt einer Reihe von Phänomenen zugrunde, die wir weiter unten behandeln. Zum Schluss halten wir fest, dass für ideale Mischungen idealer Gase die thermodynamischen Potentiale in einfacher Weise aus den Potentialen der reinen Stoffe bestimmbar sind.

### Verdünnte Mischungen

Stoff 1: Lösungsmittel; Stoffe 2, ... r: gelöste Stoffe.  $c_1 \approx 1$ ;  $c_i \ll 1$  ( $i = 2, \dots r$ ). **Annahme:** Man kann  $U, V$  bei festem  $T, p$  um eine reine Phase des reinen Lösungsmittels herum in den kleinen Konzentrationen linearisieren:

$$\begin{aligned} U(T, p, N_1, \dots, N_r) &= N_1 U(T, p, 1, \frac{N_2}{N_1}, \dots, \frac{N_r}{N_1}) \\ &\cong N_1 \left( u_1(T, p) + \sum_{i=2}^r \frac{N_i}{N_1} u_i(T, p) \right) \equiv \sum_{i=1}^r N_i u_i(T, p), \\ V(T, p, N_1, \dots, N_r) &\cong \sum_{i=1}^r N_i v_i(T, p). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Offenbar sind  $u_1$  und  $v_1$  die spezifische Energie, bzw. das spez. Volumen des reinen Lösungsmittels. Für beliebige konstante  $N_i$  ist

$$dS = \sum_{i=1}^r N_i \frac{1}{T} (du_i + p dv_i)$$

ein exaktes Differential in  $T, p$ , also auch  $T^{-1}(du_i + p dv_i) \equiv ds_i$ . Somit ist

$$S(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i s_i(T, p) + C(N_1, \dots, N_r), \quad (3.10)$$

wobei die  $s_i$  bis auf eine additive Konstante bestimmt sind. Für  $T \rightarrow \infty, p \rightarrow 0$  sollte (3.10) in den Ausdruck (3.8) für ideale Gase übergehen; bei geeigneter Normierung der  $s_i$  also

$$C(N_1, \dots, N_r) = -R \sum_{i=1}^r N_i \log \frac{N_i}{N}.$$

Für die Gibbs'sche freie Energie  $G = U - TS + pV$  ergibt sich

$$G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i^0(T, p) + RT \sum_{i=1}^r N_i \log \frac{N_i}{N} \quad (3.11)$$

mit  $\mu_i^0 = u_i - T s_i + p v_i$ . Für die chemischen Potentiale findet man wieder (3.8), d.h.

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p, c_1, \dots, c_r) &= \mu_1^0(T, p) - RT \sum_{i=2}^r c_i, \\ \mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) &= \mu_i^0(T, p) + RT \log c_i, \end{aligned} \quad (3.12)$$

wo wir noch  $\log c_1 = \log(1 - \sum_{i=2}^r c_i) \cong -\sum_{i=2}^r c_i$  verwendet haben. Im Unterschied zu (3.8) beziehen sich jedoch die Grössen  $\mu_i^0$ , ( $i = 2, \dots, r$ ) nicht auf die reine Komponente  $i$ : sie charakterisieren die Mischung. Wichtig an den Formeln ist die explizite  $c_i$ -Abhängigkeit.

## Anwendungen

### 1. Osmotischer Druck.

$1 + 2 + \dots + r$	$1$
$T, p$	$T_1, p_1$

Feste semipermeable Wand: lässt nur Austausch von Energie und Substanz 1 zu. Gleichgewichtsbedingungen:

$$T = T_1, \quad \mu_1(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_1^0(T, p_1).$$

Für eine verdünnte Lösung wird also

$$\mu_1^0(T, p) - \mu_1^0(T, p_1) = RT \sum_{i=2}^r c_i.$$

Die linearisierte linke Seite beträgt  $(\partial\mu_1^0/\partial p)_T \cdot (p - p_1) = v_1(T, p) \cdot (p - p_1)$ , sodass

$$p - p_1 = \frac{RT}{v_1} \sum_{i=2}^r c_i, \quad (\text{van 't Hoff}).$$

In Worten: der von den gelösten Substanzen ausgeübte osmotische Druck ist gleich dem Druck, den sie als ideales Gas bei denselben Konzentrationen ausüben würden.

### 2. Konzentrationsverhältnisse in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln (oder zwei Phasen eines Lösungsmittels)

1,  $\bar{1}$ : Lösungsmittel; 2,  $\dots, r$ : gelöste Stoffe.

$$\begin{array}{ccc} \mu_i^0(T, p) + RT \log c_i & = & \bar{\mu}_i^0(T, p) + RT \log \bar{c}_i, \quad (i = 2, \dots, r). \\ \text{(Lösung 1)} & & \text{(Lösung } \bar{1}) \end{array}$$

Also:

$$\frac{\bar{c}_i}{c_i} = e^{\frac{\mu_i^0 - \bar{\mu}_i^0}{RT}}, \quad (\text{Nernst}).$$

Das Konzentrationsverhältnis ist eine Funktion von  $T, p$  allein, unabhängig von den anderen Konzentrationen.

### 3. Lösung eines idealen Gases

$2$	ideales Gas	$\bar{\mu}_2^0(T, p)$	$=$	$\mu_2^0(T, p) + RT \log c_2$
$1 + 2$	Flüssigkeit (schwerflüchtig)	(Gas)		(Lösung)

Ableitungen nach  $p$ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{\mu}_2^0}{\partial p}\right)_T = \bar{v}_2 &= \frac{RT}{p} \quad (\text{Molvolumen des idealen Gases}) \\ \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial p}\right) &= v_2 \quad : \quad \text{Änderung des Lösungsvolumens} \\ &\quad \text{bei Lösung eines Mols des Gases (s. (3.9))} \end{aligned}$$

Es ist  $v_2 \ll \bar{v}_2$ , wir setzen also  $\bar{v}_2 - v_2 \approx \bar{v}_2$  und erhalten

$$\left(\frac{\partial \log c_2}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} = \frac{d \log p}{dp},$$

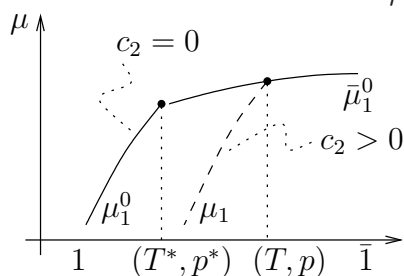
d.h.

$$c_2 = \text{konst} \cdot p \quad \text{bei festem } T \quad (\text{Henry}).$$

#### 4. Phasengleichgewichte binärer Systeme

Lösungsmittel in Phasen 1 und  $\bar{1}$ ; Stoff 2 nur in Phase 1 lösbar. Gleichgewichte:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_1^0(T, p) &= \mu_1^0(T, p) - RTc_2, \\ \bar{\mu}_1^0(T^*, p^*) &= \mu_1^0(T^*, p^*). \end{aligned}$$



Koexistenz der Phasen (Punkt auf der Übergangskurve):  
 $(T^*, p^*)$ : reines Lösungsmittel  
 $(T, p)$ : binäres System.

Bei Hinzufügung kleiner Konzentrationen  $c_2 > 0$  verringert sich  $\mu_1$ , aber nicht  $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1^0$ . Da  $\bar{\mu}_1$ , bzw.  $\bar{\mu}_1^0$  konkav in  $(T, p)$ , findet im Phasendiagramm eine Ausweitung der Phase 1 auf Kosten der  $\bar{1}$  statt. Mit  $(\partial \mu_1^0 / \partial p)_T = v_1$ ,  $(\partial \mu_1^0 / \partial T)_p = -s$ , lautet die linearisierte Differenz der beiden Gleichungen

$$(\bar{v}_1 - v_1)\Delta p - (\bar{s}_1 - s_1)\Delta T = -RTc_2,$$

wobei

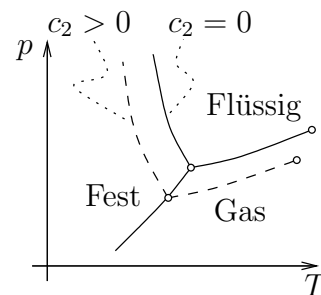
$$\Delta p = p - p^*, \quad \Delta T = T - T^*.$$

(Insbesondere folgt für  $c_2 = 0$  nochmals die Clausius-Clapeyron Gl. (2.35).)

Typischerweise ist

1: flüssige Phase

$\bar{1}$ : gasförmige oder feste Phase (z.B. für 2 = Salz)



- Dampfdruckerniedrigung (bei gleicher Temperatur). Mit  $\Delta T = 0$  ist

$$\Delta p = -\frac{RTc_2}{\bar{v}_1 - v_1}, \quad (\text{Raoult}).$$

- Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung. ( $\Delta p = 0$ ).

$$\Delta T = \frac{RTc_2}{\bar{s}_1 - s_1} = \frac{RT^2c_2}{L_{1\bar{1}}}$$

$L_{1\bar{1}}$ : Übergangswärme  $1 \rightarrow \bar{1}$  ( $> 0$  für flüssig  $\rightarrow$  Gas,  $< 0$  für flüssig  $\rightarrow$  fest).



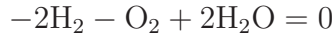
## Chemische Gleichgewichte

Unter  $r$  reinen Stoffen mit chemischen Symbolen  $A_1, \dots, A_r$  sollen sich  $s$  Reaktionen abspielen können, symbolisch beschrieben durch die Gleichungen

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k A_i = 0, \quad (k = 1, \dots, s)$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i^k$  (ganze Zahlen).

Beispiel: Für  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  schreibt man ( $s = 1$ )



( $\nu_{\text{H}_2} = -2$ ,  $\nu_{\text{O}_2} = -1$ ,  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ ).

Durch chemische Umwandlungen können sich nun selbst im materiell abgeschlossenen System die Molzahlen  $N_1, \dots, N_r$  verändern, und zwar so, dass

$$dN_i = \sum_{k=1}^s \nu_i^k d\lambda^k \quad (3.13)$$

mit beliebigen  $d\lambda^1, \dots, d\lambda^s$ . Zusammen mit einem Anfangswert  $N_1^0, \dots, N_r^0$  ist damit im Raum der Molzahlen eine  $s$ -dimensionale Ebene

$$N_i = N_i^0 + \sum_{k=1}^s \nu_i^k \lambda^k \quad (3.14)$$

definiert, auf der sich das chemische Gleichgewicht einstellt. Bei vorgegebenen  $(T, p)$  ist dieses bestimmt als Minimum der Gibbs'schen freien Energie  $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$ , d.h. durch

$$0 = dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

für alle stöchiometrisch zulässigen  $dN_i$ , s. (3.13). Dies führt auf die **Gleichgewichtsbedingungen**:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k \mu_i = 0, \quad (k = 1, \dots, s). \quad (3.15)$$

**Bemerkung.** Die hier auftretenden chemischen Potentiale  $\mu_i$  sind i.A. nicht die des inerten Gemisches, sondern erfordern zunächst noch eine Umnormierung. Für reine Stoffe ist ja die Wahl der molaren Energie und Entropie im Referenzzustand, s. (1.1, 1.11) willkürlich, d.h. es sind beliebige Umnormierungen

$$u_i \rightarrow u_i + a_i, \quad s_i \rightarrow s_i + b_i, \quad (3.16)$$

und damit

$$\mu_i \rightarrow \mu_i + a_i - b_i T$$

erlaubt. Dasselbe gilt für chemisch inerte Gemische, deren Energie und Entropie auf die der reinen Komponenten zurückgeführt wurde (S. 25). Im chemisch reagierenden Gemisch

sind nun aber Energie- und Entropiedifferenzen in der stöchiometrischen Ebene (3.14) **messbar**; daher sind nur noch Umnormierungen zulässig, welche diese Differenzen nicht tangieren, d.h. für welche

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k a_i = 0, \quad \sum_{i=1}^r \nu_i^k b_i = 0, \quad (k = 1, \dots, s).$$

Anders ausgedrückt: ausgehend von willkürlich normierten  $u_i, s_i$  der reinen Komponenten muss man zuerst eine Umnormierung vornehmen, bzw. (3.15) lautet

$$\sum_{i=1}^r \nu_i^k (\mu_i + a_i - T b_i) = 0, \quad (k = 1, \dots, s).$$

Die für jede Reaktion  $k$  darin auftretenden zwei **chemischen Konstanten**  $\sum_i \nu_i^k a_i, \sum_i \nu_i^k b_i$  lassen sich erst durch Beobachtung chemischer Gleichgewichte bestimmen. Weiter unten werden wir dies sichtbar machen.

Wir betrachten fortan eine einzige Reaktion  $\sum_{i=1}^r \nu_i A_i = 0$ .

**Ideale Gase.** Damit ist

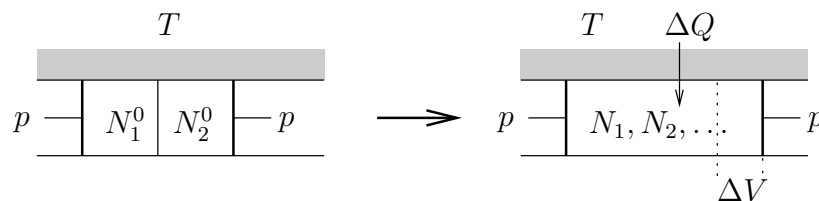
$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r) = \mu_i^0(T, p) + RT \log c_i \quad (3.17)$$

und aus der Gleichgewichtsbedingung  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  folgt das **Massenwirkungsgesetz**

$$\prod_{i=1}^r c_i^{\nu_i} = e^{-\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^0(T, p)} \equiv K(T, p). \quad (3.18)$$

Hier sind die  $\mu_i^0(T, p)$  die (passend normierten) chemischen Potentiale der reinen Komponenten. Die rechts stehende Grösse ("Massenwirkungskonstante") hängt nur von  $T, p$  ab und bestimmt den Gleichgewichtszustand  $N_1, \dots, N_r$  auf der stöchiometrischen Geraden  $N_i = N_i^0 + \lambda \nu_i$ .

Wichtige Merkmale der Reaktion sind die damit verbundene **Volumenänderung**  $\Delta V$  und die **Reaktionswärme**  $\Delta Q$ . Entfernung der Wand (oder Zugabe eines Katalysators) bei festen  $T, p$ :



Der Prozess ist i.A. irreversibel. Nach Einstellung des Gleichgewichts gilt  $\Delta U = -p\Delta V + \Delta Q$ , d.h.

$$\Delta Q = \Delta H, \quad (3.19)$$

wobei  $H = U + pV$  die Enthalpie ist.

Für ein ideales Gas ist die Enthalpie (vgl. S. 27)

$$H(S, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i H_i(S_i, p_i, N_i)$$

bzw.  $H(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i H_i(T, p_i, N_i) = \sum_i N_i h_i(T, p_i)$ . Dabei ist die molare Enthalpie  $h_i(T, p) = u_i(T) + pv = u_i(T) + RT \equiv h_i(T)$  unabhängig von  $p$ , sodass

$$\Delta H = \Delta \lambda \sum_i \nu_i h_i(T) .$$

Für die Volumenänderung gilt

$$\Delta V = \Delta \lambda \sum_i \nu_i v_i(T, p) = \Delta \lambda \cdot \frac{RT}{p} \underbrace{\sum_i \nu_i}_{=: \nu} .$$

Wir untersuchen nun die  $(T, p)$ -Abhängigkeit des Gleichgewichts. Wegen  $(\partial \mu_i^0 / \partial p)_T = v_i$  ist

$$\left( \frac{\partial \log K}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{RT} \underbrace{\sum_i \nu_i v_i(T, p)}_{\Delta V} = - \frac{\nu}{p} . \quad (3.20)$$

Hier ist  $\Delta V$  die Volumenänderung bei einmaligem Umsatz  $\Delta \lambda = 1$  der Reaktion. Für  $\Delta V = 0$  ( $\nu = 0$ ) ist  $K = K(T)$  unabhängig von  $p$ : Das Gleichgewicht ist druckunabhängig.

Weiter ist wegen  $(\partial \mu_i^0 / \partial T)_p = s_i$ :

$$\left( \frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \underbrace{(\mu_i^0 + T s_i)}_{h_i(T)} = \frac{\Delta H}{RT^2} , \quad (3.21)$$

wobei  $\Delta H$  die Enthalpieänderung (und zugleich die Reaktionswärme) bei einmaligem Umsatz ist.

$\Delta H > 0$  : endotherme Reaktion,

$\Delta H < 0$  : exotherme Reaktion.

Weiter folgt

$$\frac{dh_i}{dT} = c_p^i : \text{ isobare spezifische Wärme der reinen Komponente } i .$$

und somit

$$\frac{d}{dT} \Delta H(T) = \sum_i \nu_i c_p^i(T) . \quad (3.22)$$

Insgesamt ist also  $K(T, p)$  über (3.20, 3.21, 3.22) vollständig bestimmt durch zwei chemische Konstanten (z.B.  $K(T_0, p_0)$  und  $\Delta H(T_0)$ ) sowie durch die Eigenschaften der reinen Komponenten (z.B. den  $c_p^i$ ).

**Verdünnte Mischungen** (ohne Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion). Für die gelösten Stoffe gilt weiterhin (3.17) und somit auch das Massenwirkungsgesetz (3.18) in der gleichen Form: bloss sind die  $\mu_i^0(T, p)$  jetzt nicht mehr die chemischen Potentiale der reinen Stoffe. Aus (3.11) folgt wieder  $(\partial \mu_i^0 / \partial p)_T = v_i$ ,  $(\partial \mu_i^0 / \partial T)_p = -s_i$  und damit

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \log K}{\partial p} \right)_T &= \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i v_i = - \frac{\Delta V}{RT} , \\ \left( \frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i h_i = \frac{\Delta H}{RT^2} . \end{aligned}$$

Hier sind  $\Delta V$ , bzw.  $\Delta H$  die Änderung des Volumens, bzw. der Enthalpie bei einmaligem Umsatz. Dabei sind  $v_i$  bzw.  $h_i$  bloss die Entwicklungskoeffizienten in (3.9), bzw. in

$$H(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i h_i(T, p) .$$

Im Unterschied zu den idealen Gasen sind die  $v_i$  nicht explizit bekannt.

## 4 Der dritte Hauptsatz

Beobachtungen an chemischen Reaktionen bei festem Druck und Temperatur führten zur empirischen Regel (Thomsen, Berthelot 1878), wonach das Gleichgewicht durch minimale Enthalpie  $H$  (und damit maximaler Wärmeabgabe, s. (3.19)) ausgezeichnet sein soll. Grundsätzlich ist aber dort  $G$ , nicht  $H$ , minimal. Zudem finden sich Ausnahmen zur Regel, besonders bei höheren Temperaturen. Nernst suchte nach dem Grund ihrer approximativen Gültigkeit: Für eine chemische Reaktion bei der Temperatur  $T$  gilt

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

und somit, falls  $\Delta S$  für  $T \rightarrow 0$  beschränkt bleibt,

$$\Delta G - \Delta H = O(T), \quad (T \rightarrow 0).$$

Er beobachtete, dass die Differenz tatsächlich rascher als linear verschwindet, d.h.

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0,$$

und formulierte dies so (1906):

“Jede chemische Reaktion verläuft am absoluten Nullpunkt ohne Entropieänderung.”

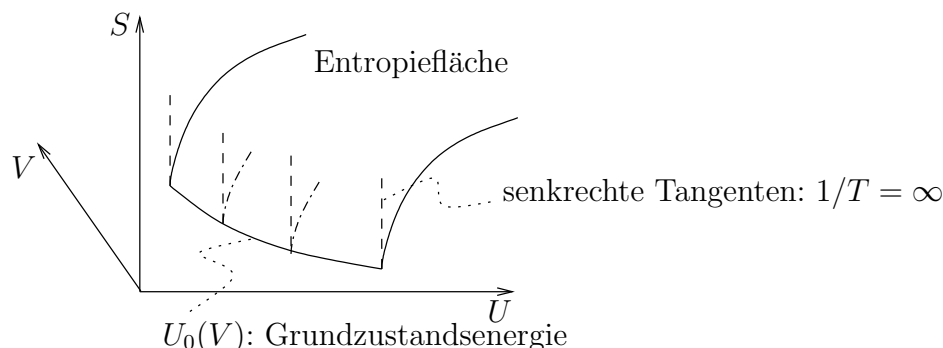
Planck (1911) verschärfte dies zum 3. Hauptsatz:

“Für jedes System strebt die Entropie für  $T \rightarrow 0$  gegen einen von anderen Zustandsvariablen  $x$  (z.B. für ein Mehrstoffsystem  $x = (V, N_1, \dots, N_r)$  oder  $x = (p, N_1, \dots, N_r)$ ) unabhängigen **endlichen** Wert.”

Dieser Wert kann Null gesetzt werden durch Normierung der Entropie, s. (1.11):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = 0. \quad (4.1)$$

Anschaulich bedeutet dies für **einen** Stoff (1 Mol):



In der Form (4.1) des 3. Hauptsatzes sind zwei Aussagen enthalten:

**Existenz des Limes:** Die Integrale

$$S(T, V) = \int_0^T d\tau \frac{c_V(\tau)}{\tau},$$

$$S(T, p) = \int_0^T d\tau \frac{c_p(\tau)}{\tau}$$

konvergieren bei  $\tau = 0$ . Dies erfordert  $c_V \rightarrow 0, c_p \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ .

**Unabhängigkeit des Limes** von den festgehaltenen Variablen:

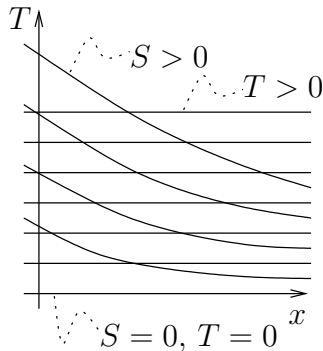
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0,$$

$$- \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0$$

(erstes Gleichheitszeichen: Maxwell-Relationen). Druck-  $p^{-1}(\partial p / \partial T)_V$  und Ausdehnungskoeffizient  $V^{-1}(\partial V / \partial T)_p$  verschwinden für  $T \rightarrow 0$ .

(Bemerkung: der 3. Hauptsatz verlangt  $b_i = 0$ , und somit  $\sum_i \nu_i^k b_i = 0$ , für die Umnormierungen (3.16). Dadurch wird eine der auf S. 32 erwähnten chemischen Konstanten festgelegt.)

### Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes



Adiabaten (= Niveaulinien der konkaven Funktion  $S = S(U, V)$ ) schneiden sich nicht. Nach dem 3. Hauptsatz ist  $T = 0$  eine Adiabate ( $S = 0$ ). Somit zerfällt das Netz der Adiabaten und Isothermen in zwei disjunkte Teile:  $\{T > 0, S > 0\}$  und  $\{T = 0, S = 0\}$ . Prozesse sind aber nur als Kombination obiger Prozesse möglich: ausgehend von einer tiefsten erreichten Temperatur  $T = T_0$ , würde ja z.B. ein Prozess  $T \rightarrow 0$  bei festem  $x$  den Wärmeaustausch mit Reservoirs noch tieferer Temperatur voraussetzen. Die Unerreichbarkeit ist kaum von praktischer Bedeutung, da beliebig kleine positive Temperaturen erreicht werden können (heute  $\sim 10^{-10}$  K).

### Mögliche Verletzungen des 3. Hauptsatzes

Es gibt zumindest gedankliche Ausnahmen zum 3. Hauptsatz.

Beispiele: 1) Das ideale Gas: Nach (1.15) ist

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T c_V(T) \frac{dT}{T} + R \log \frac{V}{V_0}.$$

Selbst wenn das Integral für  $T \rightarrow 0$  konvergiert, so hängt  $S(T = 0, V)$  noch von  $V$  ab. Oder umgekehrt (Nernst): Jedes reale Gas weicht für  $T \rightarrow 0$  vom idealen Verhalten ab.

2) Ideale Mischungen von Stoffen, die einzeln dem 3. Hauptsatz genügen. Nach (3.8) bleibt für  $T \rightarrow 0$  die Mischentropie zurück:

$$S(T = 0, p, N_1, \dots, N_r) = -R \sum_i N_i \log \frac{N_i}{N}.$$

Für gewisse Systeme (z.B. Mischung von  ${}^3\text{He}$  und  ${}^4\text{He}$ ) findet für  $T \rightarrow 0$  eine Entmischung statt, für andere eine Abweichung vom idealen Mischungscharakter. Mischungen von Stoffen, die sich alleine in Freiheitsgraden unterscheiden, die entkoppeln (z.B. Kernspins), verletzen den 3. Hauptsatz.

## 5 Die Boltzmann-Gleichung

Ein verdünntes Gas wird aufgefasst als System von  $N$  Massenpunkten, die nur durch instantane Zweierstösse wechselwirken. Wir betrachten nur eine Teilchensorte der Masse  $m$ . Der Zustand des Gases wird beschrieben durch die Verteilungsfunktion  $f$ :

$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v = \text{Zahl der Teilchen mit } (\vec{x}, \vec{v}) \in d^3x d^3v \text{ zur Zeit } t$$

(dabei ist  $d^3x d^3v$  so gross, dass diese Zahl  $\gg 1$  ist) oder auch:

$$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v = N \cdot \text{Wahrscheinlichkeit, dass sich ein bestimmtes Teilchen zur Zeit } t \text{ in } d^3x d^3v \text{ aufh\u00e4lt.}$$

Wegen des Gesetzes der grossen Zahlen stimmen die beiden Bedeutungen \u00fcberein. Ferner wirkt auf das Gas ein \u00e4usseres Kraftfeld  $m\vec{a}(\vec{x}, t)$ , ( $\vec{a}$  = Beschleunigung). F\u00fcr  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  gilt nach Boltzmann (1872) die Bewegungsgleichung

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}}_{\equiv \mathcal{D}f} = - \underbrace{\int d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{e}, \vec{e}', g)(ff_1 - f'f'_1)}_{\equiv (\frac{\partial f}{\partial t})_S}. \quad (5.1)$$

**Begr\u00fcndung.**  $\mathcal{D}f = 0$  ist die Bewegungsgleichung f\u00fcr ein Gas ohne St\u00f6sse, n\u00e4mlich die Kontinuit\u00e4tsgleichung im  $(\vec{x}, \vec{v})$ -Raum f\u00fcr die Dichte  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  und die zugeh\u00f6rige Stromdichte  $(\vec{v}, \vec{a})f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ :

$$0 = \frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}_{\vec{x}, \vec{v}}(\vec{v}, \vec{a})f = \mathcal{D}f ;$$

da  $\vec{a}$  unabh\u00e4ngig von  $\vec{v}$  ist, gilt ja  $\text{div}_{\vec{x}, \vec{v}}(\vec{v}, \vec{a}) = 0$ , was die Erhaltung des Phasenvolumens (Liouville) ausdr\u00fcckt.

$(\partial f / \partial t)_S$  ist die \u00c4nderung von  $f$  durch 2er-St\u00f6sse. Diese St\u00f6sse sind charakterisiert durch die Geschwindigkeiten  $\vec{v}, \vec{v}_1$  **vor** dem Stoss und durch den Richtungsvektor  $\vec{e}'$  der Relativgeschwindigkeit  $\vec{g}' = \vec{v}' - \vec{v}'_1$  **nach** dem Stoss. Wir setzen

$$z = (\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'), \quad z' = (\vec{v}', \vec{v}'_1, \vec{e})$$

und definieren die Stossabbildung

$$S : z \mapsto z'$$

durch

$$\begin{aligned} \vec{v}' &= \frac{1}{2}(\vec{v} + \vec{v}_1) + \frac{1}{2}\vec{g}' , \\ \vec{v}'_1 &= \frac{1}{2}(\vec{v} + \vec{v}_1) - \frac{1}{2}\vec{g}' , \\ \vec{g} &= \vec{v} - \vec{v}_1 . \end{aligned} \quad (5.2)$$

Dabei ist  $\vec{g} = g\vec{e}$ ,  $\vec{g}' = g'\vec{e}'$  und  $g = |\vec{v} - \vec{v}_1| = g'$ . Diese Gleichungen gelten auch bei Vertauschung  $z \leftrightarrow z'$ , d.h.

$$S(z) = S^{-1}(z) . \quad (5.3)$$



Daraus folgt

$$dz \equiv d^3v d^3v_1 d^2e' = d^3v' d^3v'_1 d^2e \equiv dz' \quad (5.4)$$

Aus  $S(S(z)) = z$  folgt nämlich  $\det DS|_{S_z} \cdot \det DS|_z = 1$ , zudem kommutiert  $S$  mit den Operationen  $(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}') \mapsto (\vec{v} + \vec{u}, \vec{v}_1 + \vec{u}, \vec{e}')$ ;  $(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}') \mapsto (R\vec{v}, R\vec{v}_1, R\vec{e}')$ , ( $\vec{u} \in \mathbb{R}^3, R \in \text{SO}(3)$ ). Da die Abbildung  $z \mapsto Sz$  (für festes  $z$ ) auch als Kombination dieser Operationen erzielt werden kann, gilt  $\det DS|_{S_z} = \det DS|_z$ , und somit  $|\det DS| \equiv 1$ .

Die Zahl der Stösse in  $d^3x$  pro Zeiteinheit mit Stossparametern  $(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}')$  in  $d^3v d^3v_1 d^2e'$  wird angesetzt (**Stosszahlansatz**: keine Korrelationen in der Verteilung der Stosspartner) als:

$f(\vec{x}, \vec{v}, t) d^3x d^3v$	Zahl der Teilchen in $d^3x$ mit Geschwindigkeit $\vec{v} \in d^3v$
$\cdot  \vec{v} - \vec{v}_1  f(\vec{x}, \vec{v}_1, t) d^3v_1$	Stromdichte (bei $\vec{x}$ ) der Teilchen mit Geschwindigkeit $\vec{v}_1 \in d^3v_1$ relativ zu den Teilchen mit Geschwindigkeit $\vec{v}$
$\cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} d^2e'$	Differenzieller Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem

Massenpunkte wechselwirken durch Zentralkräfte. Dann ist  $d\sigma/d\Omega$  nur eine Funktion des Ablenkwinkels  $\angle(\vec{e}, \vec{e}')$  und der Relativgeschwindigkeit  $g = g'$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{e}, \vec{e}', g) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{e}', \vec{e}, g'). \quad (5.5)$$

Durch diese Stösse – mit beliebigen  $\vec{v}_1$  und  $\vec{e}'$  – nimmt  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  **ab** mit der Rate

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^- = - \int d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega} f f_1,$$

mit der Notation:

$$f = f(\vec{x}, \vec{v}, t), \quad f_1 = f(\vec{x}, \vec{v}_1, t).$$

Umgekehrt sind wegen  $S^{-1} = S$  die Stösse mit Stossparametern  $z' = Sz$  in  $dz'$  genau diejenigen, für welche die Stossparameter **nach** dem Stoss die Werte  $z = (\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}')$  in  $dz$  annehmen. Somit ist

$$f(\vec{x}, \vec{v}', t) f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t) g' \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{e}', \vec{e}, g') d^3x dz'$$

die Zahl der Stösse in  $d^3x$  pro Zeiteinheit, für welche die Stossparameter nach dem Stoss im Volumenelement  $dz = d^3v d^3v_1 d^2e'$  liegen. Wegen (5.4, 5.5) nimmt  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  durch alle diese Stösse **zu** mit der Rate

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S^+ = \int d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega} f' f'_1,$$

mit der Notation

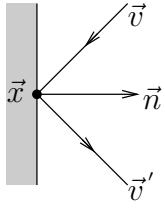
$$f' = f(\vec{x}, \vec{v}', t), \quad f'_1 = f(\vec{x}, \vec{v}'_1, t).$$

Insgesamt entsteht so die Gleichung (5.1)\*. In dieser Gleichung sind  $(\vec{v}', \vec{v}'_1, \vec{e}')$  via (5.2) auszudrücken durch  $(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}')$ . Sie ist nicht linear in  $f$ , lokal in  $\vec{x}, t$ , aber nicht in  $\vec{v}$ .

---

\*Beachte:  $(\partial f / \partial t)_S$  ist keine partielle Ableitung.

Falls das Gas in einem Gefäß eingeschlossen ist, kommen zu (5.1) noch Randbedingungen hinzu. Als Beispiel betrachten wir nur die ideale Reflexion (ortsfeste Wand):



$$\begin{aligned} \vec{v}' &= \vec{v} - 2(\vec{v} \cdot \vec{n})\vec{n}, \\ f(\vec{x}, \vec{v}, t) &= f(\vec{x}, \vec{v}', t). \end{aligned} \quad (5.6)$$

**Stossinvarianten** sind Funktionen  $\varphi(\vec{v})$  mit

$$\varphi(\vec{v}) + \varphi(\vec{v}_1) = \varphi(\vec{v}') + \varphi(\vec{v}'_1) \quad (5.7)$$

für alle Stöße  $(\vec{v}', \vec{v}'_1, \vec{e}) = S(\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}')$ , d.h. identisch in  $\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'$ . Offenbar gehören dazu

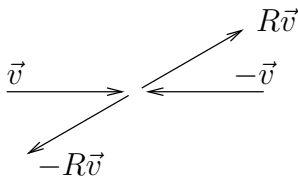
$$\begin{aligned} \varphi(\vec{v}) &= 1 && \text{Teilchenzahl} \\ &= v_i, (i = 1, 2, 3) && \text{Impuls} \\ &= \vec{v}^2 && \text{Kinetische Energie.} \end{aligned}$$

Mitsamt ihrer Linearkombinationen

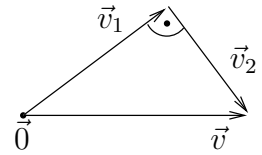
$$\varphi(\vec{v}) = A + \vec{B} \cdot \vec{v} + C\vec{v}^2 \quad (5.8)$$

sind dies auch schon alle Stossinvarianten, im Wesentlichen weil alle mit Impuls- und Energieerhaltung verträglichen Stöße in  $z \mapsto Sz$  vorkommen.

Ein strikter Beweis (Annahme:  $\varphi$  stetig) ist folgender. Mit  $\varphi(\vec{v})$  sind auch (die konstante Funktion)  $\varphi(\vec{0})$  und  $\varphi(-\vec{v})$  Stossinvarianten. Da die Stossinvarianten einen linearen Raum bilden, kann man oEdA annehmen  $\varphi(\vec{0}) = 0$  sowie, dass  $\varphi$  entweder gerade oder ungerade in  $\vec{v}$  ist. Man betrachte folgende Stöße



$$(\vec{v}, -\vec{v}) \mapsto (R\vec{v}, -R\vec{v}), (R \in \text{SO}(3))$$



$$(\vec{0}, \vec{v} = \vec{v}_1 + \vec{v}_2) \mapsto (\vec{v}_1, \vec{v}_2), (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0)$$

Es folgt

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & \varphi(\vec{v}) + \varphi(-\vec{v}) = \varphi(R\vec{v}) + \varphi(-R\vec{v}) \\ \text{(ii)} \quad & \underbrace{\varphi(\vec{0})}_0 + \varphi(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) = \varphi(\vec{v}_1) + \varphi(\vec{v}_2), \quad (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = 0) \end{aligned}$$

•  $\varphi$  gerade. Nach (i), bzw. (ii), ist

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{v}) &= \varphi(R\vec{v}), \text{ d.h. } \varphi(\vec{v}) = f(\vec{v}^2). \\ f(e_1 + e_2) &= f(e_1) + f(e_2), \text{ (da } (\vec{v}_1 + \vec{v}_2)^2 = \vec{v}_1^2 + \vec{v}_2^2 \text{),} \end{aligned}$$

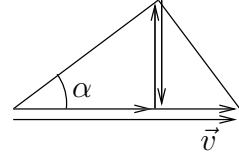
d.h.  $f(e) = \lambda e$  und  $\varphi(\vec{v}) = \lambda \vec{v}^2$ .

- $\varphi$  ungerade. Durch zweimalige Anwendung von (ii):

$$\varphi(\vec{v}) = \varphi((\cos^2 \alpha)\vec{v}) + \varphi((\sin^2 \alpha)\vec{v}),$$

d.h.  $\varphi(\lambda\vec{v}) = \lambda\varphi(\vec{v})$ . Nochmalige Anwendung

$$\varphi(\vec{v}) = \varphi(v_1\vec{e}_1 + v_2\vec{e}_2 + v_3\vec{e}_3) = \varphi(v_1\vec{e}_1) + \varphi(v_2\vec{e}_2) + \varphi(v_3\vec{e}_3) = \sum_{i=1}^3 \varphi(\vec{e}_i) \cdot v_i.$$



**Satz.** Für jede Stossinvariante  $\varphi(\vec{v})$  gilt

$$\int d^3v \varphi(\vec{v}) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_S = 0. \quad (5.9)$$

**Beweis.** Nebst der Stossabbildung  $S$  benützen wir auch die “Vertauschung der Stosspartner”

$$T : (\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}') \mapsto (\vec{v}_1, \vec{v}, -\vec{e}').$$

Es ist  $T^{-1} = T$  und  $ST = TS$ . Sowohl  $dz$  wie auch  $g d\sigma/d\Omega$  sind invariant unter  $S$  und  $T$ . Somit ist

$$\begin{aligned} \int d^3v \varphi \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_S &= - \int \underbrace{d^3v d^3v_1 d^2e'}_{dz} \underbrace{g \frac{d\sigma}{d\Omega}}_{\sigma(z)} \underbrace{\varphi(f f_1 - f' f'_1)}_{F(z)} \\ &= -\frac{1}{4} \int dz \sigma(z) [F(z) + F(Tz) + F(Sz) + F(TSz)] \quad (5.10) \\ &= -\frac{1}{4} \int dz \sigma(z) \underbrace{(\varphi + \varphi_1 - \varphi' - \varphi'_1)}_{=0} (f f_1 - f' f'_1) = 0. \end{aligned}$$

□

## H-Theorem und Gleichgewicht

Boltzmann definiert

$$\begin{aligned} \eta(\vec{x}, t) &= - \int d^3v f \log f, \\ \vec{j}(\vec{x}, t) &= - \int d^3v \vec{v} f \log f. \end{aligned}$$

**Interpretation.** Man denke sich den Phasenraum  $\Gamma = \mathbb{R}^6$  in kleine Zellen  $\mathcal{C}_i$  vom Volumen  $h^3$  aufgeteilt (die Wahl von  $h$  ist unwesentlich). Dann enthält  $\mathcal{C}_i$  ungefähr

$$N_i = \int_{\mathcal{C}_i} f d^3x d^3v \quad (5.11)$$

Teilchen. Durch  $f$  nicht spezifiziert ist, welche Teilchen in welcher Zelle untergebracht sind. Die entsprechende Anzahl Möglichkeiten ist

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

$\Omega$  ist zugleich die Anzahl Zellen im “grossen” Phasenraum  $\Gamma^N$  aller  $N$  Teilchen, die mit (5.11) kompatibel sind;  $\log \Omega$  ist ein Mass (= 0 für  $\Omega = 1$  und additiv bzgl. Teilsystemen) für die mikroskopische, in  $f$  nicht enthaltene Information über den Zustand in  $\Gamma^N$ . Falls  $N_i \gg 1$ , ist mit der Stirlingschen Formel  $\log n! \approx n(\log n - 1)$  ist

$$\log \Omega \approx N \log N - \sum_i N_i \log N_i .$$

Für kleine  $h$  ist  $f$  annähernd konstant über die Zelle, sodass

$$N_i \log N_i = \int_{c_i} f \log(fh^3) d^3x d^3v$$

und

$$\log \Omega = - \int f \log f d^3x d^3v + \text{konst} \quad (5.12)$$

(konst unabhängig von  $f$ ).

**Satz.** (H-Theorem)

$$1) \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} + \text{div } \vec{j} \geq 0 ,$$

und = 0 nur falls  $f f_1 = f' f'_1$  identisch in  $\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'$ .

2) Gas eingeschlossen durch reflektierende Wände (5.6). Für die Grösse

$$H(t) = - \int d^3x d^3v f \log f$$

gilt

$$\frac{dH}{dt} \geq 0 , \quad (5.13)$$

und = 0 nur falls

$$f f_1 = f' f'_1 \quad (5.14)$$

identisch in  $\vec{x}, \vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'$ .

**Beweis.** 1) Nach (5.1) ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial t} &= \int d^3v \left( \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} - \underbrace{\mathcal{D}}_{(1 + \log f) \mathcal{D}f} \right) (f \log f) \\ &= \int d^3v \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} (f \log f) \quad \left. \begin{aligned} &+ \int d^3v \vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (f \log f) \\ &+ \underbrace{\int dz \sigma(z) (1 + \log f) (f f_1 - f' f'_1)}_{\frac{1}{4} \int dz \sigma(z) (\log f f_1 - \log f' f'_1) (f f_1 - f' f'_1)} \end{aligned} \right| \begin{aligned} &= - \text{div } \vec{j} \\ &= 0 \\ &(\text{s. (5.10)}) \end{aligned} \end{aligned}$$

Wegen  $(x - y)(\log x - \log y) \geq 0$  (und  $= 0$  nur für  $x = y$ ) ist der letzte Integrand  $\geq 0$  und  $\equiv 0$  nur für  $ff_1 = f'f'_1$  identisch in  $\vec{v}, \vec{v}_1, \vec{e}'$ .

2) folgt aus 1) durch Integration über  $\vec{x} \in V$  und  $\int_V \operatorname{div} \vec{j} d^3x = \int_{\partial V} \vec{j} \cdot d\vec{\sigma} = 0$  wegen (5.6).  $\square$

**Bemerkungen.** 1) Die Gleichgewichtsbedingung (5.14) hängt nicht vom Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  ab.

2) Die Boltzmann-Gleichung scheint den Gesetzen der Mechanik zu widersprechen:

- i) “Umkehrerwand”: Durch (5.13) zeichnet sie eine Zeitrichtung aus, was unverträglich ist mit der Invarianz der mechanischen (Newtonschen) Gleichungen unter Zeitumkehr.
- ii) “Wiederkehrerwand”: Nach einer hinreichend langen Zeit wiederholen sich die mikroskopischen Zustände mit beliebiger Genauigkeit (Satz von Poincaré  $\rightarrow$  Allg. Mechanik), was (5.13) widerspricht.

Die Zeitumkehrinvarianz geht verloren, weil der Stosszahlansatz die Korrelationen zwischen den Teilchen leugnet; die Wiederkehrerwand, weil die  $N$ -Teilchenkonfiguration  $z = (x_1, v_1, \dots, x_N, v_N)$  durch eine Verteilungsfunktion  $f$  ersetzt wird. Die weit größere Beschreibung des Zustandes durch  $f$  ist dennoch zutreffend in dem Sinne, dass die meisten Konfigurationen  $z$ , die einer bestimmten Verteilungsfunktion  $f$  entsprechen, eine zeitliche Entwicklung  $z_t$  haben, deren Verteilungsfunktion während langer Zeit die Lösung  $f_t$  der Boltzmann-Gleichung ist:

$$\begin{array}{ccc} z & \longrightarrow & z_t, \quad (t > 0) \\ \downarrow & & \downarrow \\ f & \longrightarrow & f_t \end{array}$$

Der erste Einwand ist nun dadurch entkräftet, dass  $z_t$  keine typische Konfiguration für  $f_t$  ist, obschon  $z$  eine für  $f$  war; ebenso wenig bei Umkehrung der Geschwindigkeiten. Die Anzahl der  $f_t$  entsprechenden Konfigurationen ist ja nach (5.12)  $\sim e^{H(t)}$ , die der Konfigurationen  $z_t$  oder, was dasselbe ist (Liouville),  $z$  hingegen bloss  $\sim e^{H(0)}$ , vgl. (5.13). Der zweite Einwand ist hingegen dadurch entkräftet, dass Wiederkehrzeiten gross sind. Beide Entgegnungen treffen umso mehr zu, desto grösser  $N$  ist.

**Lösungen mit  $dH/dt \equiv 0$ .**

Nach (5.14) ist dann  $\log f$  eine Stossinvariante (5.7) und damit von der Form (5.8):

$$\log f = A + \vec{B} \cdot \vec{v} + C\vec{v}^2,$$

wobei  $A, \vec{B}, C$  Funktionen von  $\vec{x}, t$  sind. Wegen  $ff_1 - f'f'_1 = 0$  verlangt die Boltzmann-Gleichung

$$\mathcal{D} \log f = \frac{1}{f} \mathcal{D} f = 0. \quad (5.15)$$

Dies hat im Wesentlichen zur Folge, dass  $A$  nur von  $\vec{x}$  abhängt,  $\vec{B} = 0$  und  $C$  eine Konstante ist. Genauer:

**Satz.** Falls das Gefäss (mit ideal reflektierenden Wänden) nicht zylindersymmetrisch ist, sind Lösungen der Boltzmann-Gleichung mit  $dH/dt \equiv 0$  nur möglich, falls das äussere Kraftfeld  $m\vec{a}$  ein Potential hat,  $V$ , das zeitlich konstant ist. Die Lösungen sind dann von der Form

$$f(\vec{x}, \vec{v}) = \mathcal{N} e^{-\beta(m\frac{\vec{v}^2}{2} + V(\vec{x}))} \quad (5.16)$$

mit konstanten  $\mathcal{N}$ ,  $\beta$  (**Maxwell-Boltzmann-Verteilung**).

**Beweis.** Wir ordnen (5.15) nach Potenzen von  $\vec{v}$ : ( $\mathcal{D} = \vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} + \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}}$ )

$$\begin{aligned} 0 &= \mathcal{D} \log f \\ &= \left( \frac{\partial A}{\partial t} + \vec{a} \cdot \vec{B} \right) + \left( \frac{\partial A}{\partial \vec{x}} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + 2C\vec{a} \right) \cdot \vec{v} + \left( \frac{\partial B_i}{\partial x_j} + \frac{\partial C}{\partial t} \delta_{ij} \right) v_i v_j + \left( \frac{\partial C}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{v} \right) \vec{v}^2, \end{aligned}$$

was identisch in  $\vec{v}$  erfüllt sein muss: die Koeffizienten dieses Polynoms 3. Grades in  $\vec{v}$  müssen einzeln verschwinden.

$$\begin{aligned} v^3 : \quad & \frac{\partial C}{\partial \vec{x}} = 0 \quad \implies \quad C = C(t) . \\ v^2 : \quad & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial B_i}{\partial x_j} + \frac{\partial B_j}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial C}{\partial t} \delta_{ij} = 0 : \end{aligned}$$

Die Spur davon ist  $\text{div } \vec{B} + 3(\partial C/\partial t) = 0$ ; da  $\vec{B} \cdot \vec{n} = 0$  auf dem Rand, s. (5.6), folgt mit dem Satz von Gauss  $\partial C/\partial t = 0$ , d.h.  $C$  ist auch unabhängig von  $t$ . Weiter folgt

$$\frac{\partial^2 B_i}{\partial x_j \partial x_k} = -\frac{\partial^2 B_k}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 B_j}{\partial x_k \partial x_i} = -\frac{\partial^2 B_i}{\partial x_k \partial x_j},$$

d.h.  $\partial^2 B_i/\partial x_j \partial x_k = 0$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  ist ein Polynom 1. Grades in  $\vec{x}$ :

$$B_i(\vec{x}, t) = B_i^0(t) + \omega_{ik}(t)x_k, \quad \omega_{ik} + \omega_{ki} = 0. \quad (5.17)$$

Behauptung: Entweder  $\vec{B}(\vec{x}, t) \equiv 0$ , oder  $\vec{B}(\vec{x}, t) = \omega(t)\vec{e} \wedge (\vec{x} - \vec{x}_0)$  und das Gefäss weist eine zylindrische Symmetrie mit Achse  $\vec{e}$  durch  $\vec{x}_0$  auf. Denn: Falls  $\vec{\omega} = 0$ , folgt aus  $\vec{B} \cdot \vec{n} = 0$  für alle Normalenvektoren  $\vec{n}$ , dass  $\vec{B}^0 = 0$ . Für  $\vec{\omega} \neq 0$  folgt daraus mit  $\vec{n} \parallel \vec{\omega}$  immerhin  $\vec{B}^0 \cdot \vec{\omega} = 0$ , d.h. es gilt  $\vec{B}^0 = -\vec{\omega} \wedge \vec{x}_0$  für ein  $\vec{x}_0$ , und damit

$$[\vec{\omega} \wedge (\vec{x} - \vec{x}_0)] \cdot \vec{n} = 0 :$$

zylindrische Symmetrie mit Achse  $\vec{\omega}$  durch  $\vec{x}_0$ .

Wir verfolgen bloss den ersten Fall weiter.

$$v^1 : \quad \frac{\partial A}{\partial \vec{x}} + 2C\vec{a} = 0 :$$

Die Kraft  $m\vec{a}(\vec{x}, t)$  hat ein Potential,  $m\vec{a} = -\vec{\nabla}V$ , also  $A(\vec{x}, t) = -(2C/m)V(\vec{x}, t) + A^0(t)$ .

$$v^0 : \quad \frac{\partial A}{\partial t} = 0 :$$

$V = V(\vec{x})$  und  $A^0$  sind unabhängig  $t$ . □

Die Maxwell-Boltzmann-Verteilungen (5.16) lassen sich auch durch ein **Extremalprinzip** charakterisieren: Unter den Verteilungen  $f(\vec{x}, \vec{v})$  zu gegebenen

$$N = \int d^3x d^3v f(\vec{x}, \vec{v}) \quad (\text{Teilchenzahl})$$

und

$$U = \int d^3x d^3v \left( m\frac{\vec{v}^2}{2} + V(\vec{x}) \right) f(\vec{x}, \vec{v}) \quad (\text{Energie})$$

wird das Funktional

$$H(f) = - \int d^3x d^3v f \log f$$

maximal für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (mit diesen  $N, U$ ).

**Beweis.** Die Funktion  $-x \log x$  ist konkav, daher ist das Funktional  $H(f)$  konkav über der konvexen Menge aller  $f \geq 0$  zu festen  $N, U$ . Damit ist  $H(f) \leq H(f_0)$  (für alle  $f$ ) äquivalent zu  $\delta H(f_0) = 0$ .  $f_0$  ist bestimmt durch

$$\delta H = - \int d^3x d^3v (1 + \log f_0) \delta f = 0$$

für alle  $\delta f$  mit

$$\int d^3x d^3v \delta f = 0, \quad \int d^3x d^3v \left[ \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(x) \right] \delta f = 0.$$

Daraus folgt (Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren)

$$1 + \log f_0 = \lambda + \mu \left[ \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + V(\vec{x}) \right],$$

d.h. (5.16).  $\lambda$  und  $\mu < 0$  sind eindeutig bestimmt durch  $N, U$ . □

### Verbindung zur Thermodynamik

Teilchen in einem Gefäß. Hier ist  $V(\vec{x}) \equiv 0$ , aber die  $x$ -Integrale erstrecken sich über das Gefäß vom Volumen  $V$ . Die Parameter  $\mathcal{N}, \beta$  sind durch  $N, U, V$  bestimmt durch

$$N = \mathcal{N} \cdot V \cdot \left( \frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2}; \quad U = -\frac{\partial N}{\partial \beta} = \frac{3}{2\beta} N.$$

Damit ist für festes  $N$ :  $\mathcal{N} \propto V^{-1} \beta^{3/2} \propto V^{-1} U^{-3/2}$  und

$$\begin{aligned} H &= - \int d^3x d^3v f(\vec{x}, \vec{v}) \left( \log \mathcal{N} - \beta \frac{m \vec{v}^2}{2} \right) \\ &= -N \log \mathcal{N} + \beta U = -N \log \mathcal{N} + \frac{3}{2} N \\ &= N \left( \frac{3}{2} \log U + \log V \right) + C_N. \end{aligned}$$

Die Identifikation von  $kH$  mit der **Entropie** schafft die Verbindung zur Thermodynamik, wobei die Boltzmann-Konstante  $k$  das Gegenstück zur willkürlichen Temperatur  $T_0$  des Standardreservoirs auf S. 6 ist. Nach (1.17) ist  $kH$  die Entropie eines idealen Gases mit  $c_V = (3/2)kN_A$  und  $R = kN_A$ , wobei  $N_A$  die Avogadro Zahl ist. Insbesondere ist

$$\frac{1}{kT} = \left( \frac{\partial H}{\partial U} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{N}{U} (= \beta), \quad \frac{p}{kT} = \left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_U = \frac{N}{V}. \quad (5.18)$$

Durch die Teilchendichte  $n = N/V$  und die Temperatur  $T$  ausgedrückt lautet (5.16)

$$f(\vec{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} \vec{v}^2}. \quad (5.19)$$

## Einstellung des Gleichgewichts

Für jede Lösung  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  der Boltzmann-Gleichung mit der Randbedingung (5.6) sind  $N$  und  $U$  zeitlich konstant wegen (5.9).  $H(t)$  nimmt monoton zu und ist nach oben durch  $H(f_0)$  beschränkt, also  $dH/dt \rightarrow 0$ , ( $t \rightarrow \infty$ ).  $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$  wird also gegen eine Verteilung streben, für die  $dH/dt = 0$  ist; d.h. gegen die Maxwell-Boltzmann Verteilung zu den vorgegebenen  $N, U$ . So begründet die Boltzmannsche Theorie die grundlegende Annahme der Thermodynamik, vgl. S. 1: Die Einstellung eines Gleichgewichts, das durch wenige Zustandsvariablen (hier  $N, U$  und  $V$ ) bestimmt ist.

## Herleitung der Boltzmann-Gleichung aus der Mechanik

Die beiden Einwände auf S. 43 verblassen rasch mit wachsendem  $N$ , aber endgültig erst für  $N \rightarrow \infty$ . Die Boltzmann-Gleichung kann deshalb nur in einem solchen Limes als allgemein gültige Folgerung der klassischen Mechanik hervortreten. Bewiesen (s. O. Lanford III, LNP, Bd 38, Springer) ist dies im "Grad Limes": Die Teilchenzahl  $N$  (in einem festen Volumen  $V$ ) divergiert, zugleich verschwindet die Reichweite  $d$  des Paarpotentials (mit Streuquerschnitt  $\propto d^2$ ) so, dass

$$Nd^2 = \text{konst} \quad (5.20)$$

bleibt. Im Folgenden wird zuerst auf die Bedeutung dieses Limes eingegangen, dann das Resultat ausführlicher beschrieben.

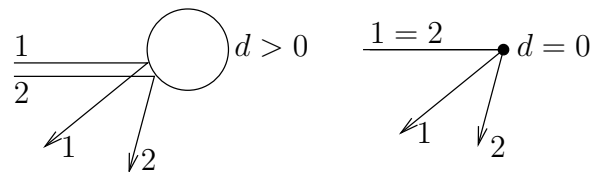
**Bemerkungen.** 1) Die mittlere freie Weglänge  $\ell$  ist approximativ durch  $d^2\ell(N/V) \approx 1$  bestimmt, denn der freie Weg ist die Achse eines leeren Zylinders vom Volumen  $\approx d^2\ell$ . Damit ist der Limes (5.20) nicht trivial:  $\ell \approx \text{konst}$ .

2) Teilchenabstand  $\approx (N/V)^{-1/3}$ , Reichweite der Kräfte  $\approx d$ . Da im Limes (5.20)

$$\frac{(N/V)^{-1/3}}{d} = V^{1/3} \frac{N^{1/6}}{N^{1/2}d} \rightarrow \infty,$$

ist das Gas verdünnt: Zweierstöße dominieren über Stöße zwischen drei oder mehr Teilchen.

3) Aus der Figur (Kollision im Schwerpunktssystem) ist ersichtlich: Für  $d \rightarrow 0$  gehen Determinismus und Zeitumkehrinvarianz verloren.



Die Boltzmann-Gleichung teilt diese drei Eigenschaften, was ihre Rolle als effektive Beschreibung im Grad Limes motiviert.

**Gefäß:** Würfel  $\Lambda$  mit periodischen Randbedingungen.

**Phasenraum** der  $N$  Teilchen:  $\Gamma_N = (\Lambda \times \mathbb{R}^3)^N \ni x = (x_1, \dots, x_N)$  mit  $x_i = (q_i, p_i)$ .

**Hamiltonfunktion:** (keine äussere Kraft,  $\vec{a} = 0$ )

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \varphi(q_i - q_j).$$



Hamiltonsche Gleichungen

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\sum_{j \neq i} \nabla \varphi(q_i - q_j).$$

**Zustand:** Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$w(x)dx = w(x_1, \dots, x_N) d^6 x_1 \dots d^6 x_N \quad (5.21)$$

auf  $\Gamma_N$  (mit  $\int w(x)dx = 1$ ).

**Bewegungsgleichung** des Zustandes: Die zur Wahrscheinlichkeitsdichte gehörende Stromdichte ist

$$j = \left( \frac{\partial H}{\partial p_1}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_N}, -\frac{\partial H}{\partial q_N} \right) w$$

und die Kontinuitätsgleichung lautet

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= -\operatorname{div}_{\Gamma_N} j \\ &= -\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} \right) = -\{H, w\} \equiv L_N w \end{aligned}$$

(Poisson Klammer). Die Teilchen sind ununterscheidbar, die Zustände können als symmetrisch in  $x_1, \dots, x_N$  vorausgesetzt werden. Die  $n$ -Teilchen Korrelationsfunktionen ( $n \leq N$ ) sind dann gegeben durch

$$\rho_n(x_1, \dots, x_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int_{\Gamma_{N-n}} w(x_1, \dots, x_N) dx_{n+1} \dots dx_N$$

und ihre zeitliche Entwicklung durch

$$\frac{\partial \rho_{n,t}}{\partial t} = -\frac{N!}{(N-n)!} \int_{\Gamma_{N-n}} \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \frac{\partial w_t}{\partial q_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \nabla \varphi(q_i - q_j) \frac{\partial w_t}{\partial p_i} \right) dx_{n+1} \dots dx_N.$$

Die Beiträge von  $\partial w / \partial q_i$ ,  $\partial w / \partial p_i$ , ( $i = n+1, \dots, N$ ), verschwinden nach Integration über  $dq_i$ ,  $dp_i$ . Damit finden wir (BBGKY-Hierarchie)

$$\frac{\partial \rho_{n,t}}{\partial t} = (L_n \rho_{n,t})(x_1, \dots, x_n) + (C_{n,n+1} \rho_{n+1,t})(x_1, \dots, x_n),$$

wobei

$$(C_{n,n+1} \rho_{n+1,t})(x_1, \dots, x_n) = -\sum_{i=1}^n \int \nabla \varphi(q_i - q_{n+1}) \frac{\partial \rho_{n+1,t}}{\partial p_i}(x_1, \dots, x_{n+1}) dx_{n+1} \quad (5.22)$$

von den Termen  $i = 1, \dots, n$ ,  $j = n+1, \dots, N$  stammt. Diese Gleichungen sind nach wie vor invariant unter Zeitumkehr, gestatten aber im erwähnten Grenzfall eine Herleitung der Boltzmann-Gleichung. Für  $d > 0$  sei

$$\varphi_d(q) = \varphi(q/d).$$

Man lässt nun  $N \rightarrow \infty$ ,  $d \rightarrow 0$  mit (5.20) und betrachtet ferner Anfangsbedingungen  $w_N$  derart, dass der Limes

$$f_n(x_1, \dots, x_n) = \lim_{d \rightarrow 0} N^{-n} \rho_n(x_1, \dots, x_n)$$

existiert (gleichmässig auf kompakten Mengen in  $\Gamma_n \setminus \{x_i = x_j\}$ ). Der Faktor  $N^{-n}$  ist nötig, um einen endlichen Limes zu erzielen (die Normierung ist  $\int f_n dx_1 \dots dx_n = 1$ ). Diese Funktionen genügen dann der Boltzmann Hierarchie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_n}{\partial t} = & - \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{m} \frac{\partial f_n^0}{\partial q_i} + \\ & + \sum_{i=1}^n \int d^3 p_{n+1} d^2 e' \frac{|p_i - p_{n+1}|}{m} \frac{d\sigma}{d\Omega}(p_i, p_{n+1}, e') \cdot \\ & \cdot \{f_{n+1}(\dots q_i, p'_i, \dots q_i, p'_{n+1}) - f_{n+1}(\dots q_i, p_i, \dots q_i, p_{n+1})\} \end{aligned} \quad (5.23)$$

wobei  $(p'_i, p'_{n+1}, e) = S(p_i, p_{n+1}, e')$ . Beachte, dass  $q'_{n+1} = q_{n+1} = q'_i = q_i$ : Der Stoss findet in einem Punkt statt. Die beiden Terme der letzten Klammer rühren von der  $dq_{n+1}$ -Integration in (5.22) her über die Gebiete  $(q_{n+1} - q_i) \cdot (p_{n+1} - p_i) > 0$  (ausfallende Stosspartner), bzw.  $< 0$  (einfallende Stosspartner). Die Gleichungen (5.23) sind nicht mehr zeitumkehrinvariant. Die Boltzmann-Gleichung erscheint als Spezialfall davon: falls die Anfangsbedingung unkorreliert ist,

$$f_n(x_1, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n f_1(x_i), \quad (t = 0),$$

so ist es die Lösung von (5.23) ebenfalls,

$$f_{n,t}(x_1, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n f_{1,t}(x_i), \quad (\text{alle } t),$$

und  $f_{1,t}$  erfüllt die Boltzmann-Gleichung.

## 6 Hydrodynamik

---

Die Annäherung einer Lösung der Boltzmann-Gleichung ans Gleichgewicht, oder kleine Abweichungen davon infolge äusserer Kräfte, sind bestimmt durch hydrodynamische Bewegungsgleichungen. Sie beruhen auf folgenden **Observablen**:

**Teilchendichte/Massendichte**

$$n(\vec{x}, t) = \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t), \quad \rho(\vec{x}, t) = mn(\vec{x}, t). \quad (6.1)$$

**Strömungsgeschwindigkeit**

$$\begin{aligned} \vec{c}(\vec{x}, t) &= \frac{1}{n(\vec{x}, t)} \int d^3v \vec{v} f(\vec{x}, \vec{v}, t) \\ &= \text{mittlere Geschwindigkeit der Teilchen} \\ &\quad \text{an der Stelle } \vec{x} \text{ zur Zeit } t. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Statt  $\vec{v}$  benützen wir im Folgenden oft die Variable  $\vec{u} = \vec{v} - \vec{c}$ :  $\vec{u}$  hat den Mittelwert Null.  $mnc = \int d^3v m\vec{v}f$  ist zugleich die **Impulsdichte**.

**Impulsstromdichte**

$$\begin{aligned} \Pi_{ik} &= m \int d^3v v_i v_k f(\vec{x}, \vec{v}, t) \\ &= \rho c_i c_k + \underbrace{m \int d^3u u_i u_k f}_{p_{ik}}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Für ein Flächenelement  $d\vec{\sigma}$  ist  $\Pi_{ik} d\sigma_k$  (Summenkonvention) der Impulsstrom ( $i$ -Komponente) durch  $d\vec{\sigma}$ . Der erste Term beschreibt die Konvektion von Impuls und  $p_{ik}$  ist der **Drucktensor**. (Am Rand, wo (5.6) gilt, ist  $\vec{c} \cdot d\vec{\sigma} = 0$ , also  $p_{ik} d\sigma_k$  die auf  $d\vec{\sigma}$  ausgeübte Kraft.) Diesen spalten wir auf in einen isotropen Teil (der Druck im Gleichgewicht (5.16) ist von dieser Form) und einen Teil mit Spur Null:

$$p_{ik} = p \cdot \delta_{ik} + \hat{p}_{ik} \quad : \quad \hat{p}_{ii} = 0$$

also

$$p = \frac{1}{3} p_{ii} = \frac{m}{3} \int d^3u \vec{u}^2 f. \quad (6.4)$$

Im Gleichgewicht folgt

$$p = nkT$$

(ideale Gas-Gleichung), in Übereinstimmung mit (5.18). Allgemein führen wir damit eine lokale Temperatur  $T = T(\vec{x}, t)$  ein.

**Energiedichte** (kinetische Energie)

$$E = \frac{m}{2} \int d^3v \vec{v}^2 f = \frac{1}{2} \rho \vec{c}^2 + \frac{3}{2} p.$$

Sie besteht aus einem konvektiven und einem inneren Anteil.

## Energiestromdichte

$$\begin{aligned}
 e_i &= \frac{m}{2} \int d^3v v_i \vec{v}^2 f \\
 &= E \cdot c_i + \frac{m}{2} \int d^3u u_i (\vec{c}^2 + 2c_k u_k + \vec{u}^2) f \\
 &= E \cdot c_i + p_{ik} c_k + \underbrace{\frac{m}{2} \int d^3u u_i \vec{u}^2 f}_{q_i} .
 \end{aligned}$$

Der erste Term beschreibt die Konvektion der Energie; der zweite Term die Leistung des Drucks;  $\vec{q}$  ist die Energiestromdichte im "ruhenden" Gas ( $\vec{c} = 0$ ), d.h. die Wärmestromdichte.

## Erhaltungssätze

Nach (5.9) und der Boltzmann-Gleichung gilt für jede Stossinvariante  $\varphi(\vec{v})$ :

$$\begin{aligned}
 0 &= \int d^3v \varphi \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) \\
 &= \frac{\partial}{\partial t} \int d^3v \varphi f + \frac{\partial}{\partial x_k} \int d^3v v_k \varphi f - a_k \int d^3v \frac{\partial \varphi}{\partial v_k} \cdot f
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

(partielle Integration im letzten Term). Setzen wir  $\varphi = m, mv_i, \frac{1}{2}m\vec{v}^2$  so sind dies die fünf hydrodynamischen Erhaltungssätze:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho c_k &= 0 , \\
 \frac{\partial}{\partial t} \rho c_i + \frac{\partial}{\partial x_k} \Pi_{ik} &= \rho a_i , \\
 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} e_k &= \rho c_k a_k ,
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

bzw. in integrierter Form ( $V \subset \mathbb{R}^3$ )

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \int_V \rho d^3x &= - \int_{\partial V} \rho \vec{c} \cdot d\vec{\sigma} , \\
 \frac{d}{dt} \int_V \rho c_i d^3x &= - \int_{\partial V} \Pi_{ik} d\sigma_k + \int_V \rho a_i d^3x , \\
 \frac{d}{dt} \int_V E d^3x &= - \int_{\partial V} \vec{e} \cdot d\vec{\sigma} + \int_V \rho \vec{c} \cdot \vec{a} d^3x .
 \end{aligned}$$

Die Gleichungen (6.6) kann man umformen durch Einführung der **substanziellen Ableitung**

$$\frac{D}{Dt} := \frac{\partial}{\partial t} + c_k \frac{\partial}{\partial x_k} ,$$

welche die zeitliche Änderung bezogen auf einen mit der Strömungsgeschwindigkeit  $\vec{c} = \dot{\vec{x}}$  mitbewegten Beobachter  $\vec{x}(t)$  beschreibt:

$$\frac{d}{dt} g(\vec{x}(t), t) = \left( \frac{Dg}{Dt} \right) (\vec{x}(t), t)$$

für jede Funktion  $g(\vec{x}, t)$ . Sie lauten dann

$$\begin{aligned}\frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{\partial c_k}{\partial x_k} &= 0, \\ \rho \frac{Dc_i}{Dt} + \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} &= \rho a_i, \\ \frac{3}{2} \rho \frac{Dp}{Dt} + p_{ik} D_{ik} + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} &= 0,\end{aligned}\tag{6.7}$$

wobei

$$D_{ik} \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial c_i}{\partial x_k} + \frac{\partial c_k}{\partial x_i} \right).$$

**Rechnung.** (6.6)<sub>1</sub>  $\Rightarrow$  (6.7)<sub>1</sub> ist klar. Die Gl. (6.6)<sub>2</sub> besagt

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial c_i}{\partial t} + c_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho c_k c_i + p_{ik}) &= \rho a_i, \\ \underbrace{\rho c_k \frac{\partial c_i}{\partial x_k}}_{\rho \frac{Dc_i}{Dt}} + c_i \underbrace{\left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho c_k \right)}_0 &\end{aligned}\tag{6.8}$$

was mit (6.7)<sub>2</sub> übereinstimmt. Die Bilanzgleichung für die kinetische Energie ist

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho \vec{c}^2 \right) + \operatorname{div} \left( \frac{1}{2} \rho \vec{c}^2 \cdot \vec{c} \right) = \vec{c} \cdot \rho \frac{D\vec{c}}{Dt}\tag{6.9}$$

(rechts steht die Leistungsdichte der Beschleunigungskraft  $\rho D\vec{c}/Dt$ ). Die linke Seite ist nämlich gleich

$$\rho \vec{c} \cdot \frac{\partial \vec{c}}{\partial t} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} \vec{c}^2 + \frac{1}{2} \vec{c}^2 \operatorname{div}(\rho \vec{c})}_{(6.6)_1:0} + \rho \vec{c} \cdot \underbrace{\vec{\nabla} \frac{1}{2} \vec{c}^2}_{\vec{c} \wedge \operatorname{rot} \vec{c} + (\vec{c} \cdot \vec{\nabla}) \vec{c}} = \rho \vec{c} \cdot \frac{D\vec{c}}{Dt} + \underbrace{\rho \vec{c} \cdot (\vec{c} \wedge \operatorname{rot} \vec{c})}_0.$$

Mit (6.9) und  $e_i = \left( \frac{3}{2} p + \frac{1}{2} \rho \vec{c}^2 \right) c_i + p_{ik} c_k + q_i$  ist

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial e_i}{\partial x_i} = \frac{3}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(p \vec{c}) \right) + \vec{c} \cdot \rho \frac{D\vec{c}}{Dt} + \partial_i (p_{ik} c_k) + \operatorname{div} \vec{q}.$$

Der Vergleich mit (6.6)<sub>3</sub> und mit (6.7)<sub>2</sub> für  $\rho D\vec{c}/Dt$  liefert

$$\frac{3}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(p \vec{c}) \right) + p_{ik} \partial_i c_k + \operatorname{div} \vec{q} = 0,$$

wobei  $\partial_i c_k$  noch durch  $D_{ik}$  ersetzt werden kann, da  $p_{ik} = p_{ki}$ . Das Resultat folgt mit

$$\rho \frac{Dp}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} - \frac{p}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} + p \operatorname{div} \vec{c} = \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(p \vec{c}).$$

Integrierte Form für (6.7): Sei  $V_t$  ein in der Strömung  $\vec{c}(\vec{x}, t)$  mitgeführtes Volumen. Dann gilt für jede Funktion  $g(\vec{x}, t)$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_t} g \rho d^3x = \int_{V_t} \frac{Dg}{Dt} \rho d^3x,$$

da  $\rho d^3x$  ein unter der Strömungsabbildung invariantes Mass ist. Für  $g = 1$ ,  $c_i$  und  $p/\rho$

folgt

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int_{V_t} \rho d^3x &= 0, \\ \frac{d}{dt} \int_{V_t} \rho c_i d^3x &= - \int_{\partial V_t} p_{ik} d\sigma_k + \int_{V_t} \rho a_i d^3x, \\ \frac{d}{dt} \int_{V_t} \frac{3}{2} p d^3x &= - \int_{\partial V_t} \vec{q} \cdot d\vec{\sigma} - \int_{V_t} p_{ik} D_{ik} d^3x.\end{aligned}$$

Die Interpretation der ersten beiden Bilanzgleichungen (Masse, Impuls) ist klar.  $(3/2)p = E - (1/2)\rho\vec{c}^2$  ist der innere Anteil der kinetischen Energiedichte.  $D_{ik} \equiv 0$  entspricht einer starren Bewegung, s. Herleitung von (5.17); i.A. ist  $D_{ik}$  die Deformationsgeschwindigkeit und  $-p_{ik}D_{ik}$  die Leistungsdichte der Druckkräfte  $-p_{ik}$ .

### Hydrodynamische Bewegungsgleichungen

Die Erhaltungssätze (6.7) enthalten nebst dem **hydrodynamischen Feld**  $(\rho, \vec{c}, p)$ , bzw.  $(\rho, \vec{c}, T)$  auch die Transportgrößen  $q_i, \hat{p}_{ik}$ . Erst wenn sich diese durch das Feld ausdrücken lassen, werden die Erhaltungssätze zu Bewegungsgleichungen für das Feld. Die einfachsten phänomenologischen Ansätze sind:

$$(a) \quad q_i = 0, \quad \hat{p}_{ik} = 0 : \quad (6.10)$$

Dann gelten die **Euler Gleichungen**

$$\begin{aligned}\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div} \vec{c} &= 0, \\ \rho \frac{D\vec{c}}{Dt} + \vec{\nabla} p &= \rho \vec{a}, \\ \frac{3}{2} \frac{DT}{Dt} + T \operatorname{div} \vec{c} &= 0, \quad \left( \frac{kT}{m} = \frac{p}{\rho} \right).\end{aligned} \quad (6.11)$$

$$(b) \quad q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad \hat{p}_{ik} = -2\eta \hat{D}_{ik}, \quad (6.12)$$

wobei

$$D_{ik} = \underbrace{D\delta_{ik}}_{\text{Kompression}} + \underbrace{\hat{D}_{ik}}_{\text{Scherung}}, \quad \hat{D}_{ii} = 0,$$

d.h.

$$D = \frac{1}{3} \operatorname{div} \vec{c}, \quad \hat{D}_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial c_i}{\partial x_k} + \frac{\partial c_k}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ik} \operatorname{div} \vec{c}.$$

Hier ist  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit,  $\eta$  der Koeffizient der inneren Reibung (Viskosität). Dann resultieren aus (6.7) die **Navier-Stokes Gleichungen**

$$\begin{aligned}\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div} \vec{c} &= 0, \\ \rho \frac{D\vec{c}}{Dt} + \vec{\nabla} p - \eta \left( \Delta \vec{c} + \frac{1}{3} \vec{\nabla} \operatorname{div} \vec{c} \right) &= \rho \vec{a}, \\ \frac{k\rho}{m} \left( \frac{3}{2} \frac{DT}{Dt} + T \operatorname{div} \vec{c} \right) - 2\eta \sum_{i,k} \hat{D}_{ik}^2 - \kappa \Delta T &= 0.\end{aligned}$$

Die kinetische Gastheorie kann die Ansätze (6.12) begründen und die Transportkoeffizienten mit  $d\sigma/d\Omega$  in Verbindung bringen.

### Die Relaxationszeitnäherung

Bei Zentralkräfte der Reichweite  $d$  ist der totale Wirkungsquerschnitt  $\sigma = \int d^2e' (d\sigma/d\Omega)$  klassisch gleich  $\pi d^2$ , und damit unabhängig von  $\vec{v}$ ,  $\vec{v}_1$ . Die mittlere Zahl der Stöße pro Zeiteinheit eines Teilchens der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  ist

$$Z(\vec{v}) = \int d^3v_1 |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma \cdot f(\vec{v}_1)$$

mit  $f$  wie in (5.19), und für irgend ein Teilchen

$$Z = \frac{1}{n} \int d^3v Z(\vec{v}) f(\vec{v}) .$$

Das Integral kann in Schwerpunktskoordinaten berechnet werden:  $\vec{v} = \vec{V} - \frac{\vec{u}}{2}$ ,  $\vec{v}_1 = \vec{V} + \frac{\vec{u}}{2}$ ,  $d^3v d^3v_1 = d^3V d^3u$ ,  $v_1^2 + v^2 = 2\vec{V}^2 + \frac{u^2}{2}$ ,  $f(\vec{v})f(\vec{v}_1) = n^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{m}{2kT}(2\vec{V}^2 + \frac{u^2}{2})}$ . Mit  $\int d^3u |\vec{u}| e^{-\vec{u}^2} = 2\pi$  ist

$$Z = n\sigma \cdot 2^{-3/2} \cdot 8\sqrt{\frac{2kT}{m\pi}} = 4n\sigma\sqrt{\frac{kT}{m\pi}} \equiv \tau^{-1} : \quad (6.13)$$

$\tau^{-1}$  ist die mittlere inverse freie Flugzeit;  $\tau$  heisst **Relaxationszeit**.

Sei

$$f_0(\vec{x}, \vec{v}, t) = f_0(n, \vec{c}, T; \vec{v}) := n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(\vec{v}-\vec{c})^2} \quad (6.14)$$

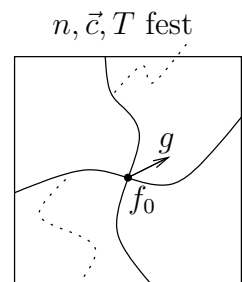
die **lokale Maxwell-Boltzmann-Verteilung**, bestimmt durch das hydrodynamische Feld  $n = n(\vec{x}, t)$ ,  $\vec{c} = \vec{c}(\vec{x}, t)$ ,  $T = T(\vec{x}, t)$ . Es gilt  $(\partial f_0/\partial t)_S = 0$ , aber i.A.  $\mathcal{D}f_0 \neq 0$ , (vgl. S. 44), sodass  $f_0$  die Boltzmann-Gleichung (5.1) nicht erfüllt. Wir suchen Lösungen in der Form

$$f = f_0 + g, \quad g \ll f_0 . \quad (6.15)$$

Weist  $g$  weg von der Mannigfaltigkeit der lokalen Maxwell-Boltzmann-Verteilungen, so ist  $(\partial f/\partial t)_S \neq 0$ . Abweichungen  $g$ , die tangential zur Mannigfaltigkeit liegen, machen den Ansatz unbestimmt, da sie einer Änderung von  $f_0$  gleichkommen. Damit würde sich auch das hydrodynamische Feld ändern. Der Ansatz (6.15) ist nun durch die Forderung festgelegt, dass  $g$  nicht dazu beiträgt. Dies bedeutet nach (6.1, 6.2, 6.4):

$$\int d^3v \varphi(\vec{v}) g(\vec{v}) = 0 \quad (6.16)$$

für  $\varphi = 1, \vec{v} - \vec{c}, (\vec{v} - \vec{c})^2$ . Diese Vektoren spannen den 5-dimensionalen Raum der Stossinvarianten auf.



lokale Maxwell-Boltzmann-Verteilungen

Im Sinne einer Linearisierung um  $f_0$  herum setzt man die **Relaxationszeitnäherung** an,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_S = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{g}{\tau}, \quad (6.17)$$

und entwickelt

$$g = \tau g_1 + \tau^2 g_2 + \dots$$

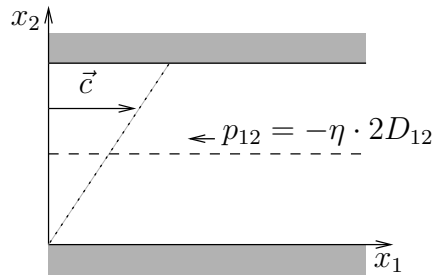
nach Potenzen des kleinen Parameters  $\tau$ . In niedrigster Ordnung lautet die Boltzmann-Gleichung (5.1)

$$\mathcal{D}f_0 = -g_1. \quad (6.18)$$

Aus  $\int d^3v \varphi g_1 = 0$  folgt als notwendige Bedingung für ihre Lösbarkeit, dass  $f_0$  (6.5), und damit auch (6.7), erfüllt, obschon es keine Lösung der Boltzmann-Gleichung ist. Zudem folgt (6.10) aus der Isotropie von (6.14) in  $\vec{u} = \vec{v} - \vec{c}$ . Die Bedingung ist also gleichbedeutend damit, dass das hydrodynamische Feld  $(\rho, \vec{c}, T)$  die Euler Gleichungen (6.11) löst. Letzteres ist auch hinreichend, denn aus (6.18) folgt ebenso (6.16).

**Anwendungen.** Anhand spezieller, stationärer Lösungen der Euler Gleichungen (ohne äussere Kräfte) berechnen wir die Störung  $g_1$ . In diesen Fällen ist  $\mathcal{D} = \vec{v} \cdot (\partial/\partial \vec{x})$ .

### 1) Viskosität



Das Feld sei

$$n, T = \text{konst}, \\ \vec{c} = \begin{pmatrix} 2D_{12}x_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

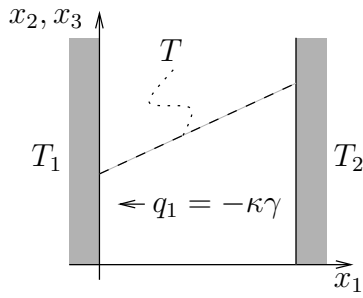
$$\begin{aligned} g_1 &= -\vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{x}} = -(\vec{v} - \vec{c}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{x}} - \underbrace{\vec{c} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{x}}}_0 \\ &= \frac{m}{2kT} f_0 \cdot \underbrace{(\vec{v} - \vec{c})}_{\vec{u}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} (\vec{v} - \vec{c})^2 = -\frac{2m}{kT} f_0 D_{12} u_1 u_2, \\ \hat{p}_{12} &= m \int d^3u u_1 u_2 f = m\tau \int d^3u u_1 u_2 g_1 = -\frac{2m^2\tau}{kT} D_{12} \underbrace{\int d^3u (u_1 u_2)^2 f_0}_{\left(\frac{kT}{m}\right)^2 n} \\ &= -2nkT\tau \cdot D_{12}. \end{aligned}$$

Aus der Definition (6.12) der Viskosität liest man ab:

$$\eta = nkT\tau. \quad (6.19)$$



## 2) Wärmeleitfähigkeit



$$\begin{aligned}\vec{c} &= 0, \\ T &= T_0 + \gamma x_1, \\ n \cdot T &= \text{konst.}\end{aligned}$$

(Die Bedingung  $p = nkT = \text{konst}$  wird gefordert, damit das hydrodynamische Feld die Eulerschen Gleichungen und insbesondere (6.11)<sub>2</sub> erfüllt.)

$$g_1 = -\vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{x}} = -\frac{\partial f_0}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{v} - \frac{\partial f_0}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{v}$$

mit

$$\begin{aligned}f_0(n, \beta) &= n \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta \bar{v}^2}, \quad \beta = \frac{m}{2kT}, \\ \frac{\partial f_0}{\partial \beta} &= \beta^{-1} \left( \frac{3}{2} - \beta \bar{v}^2 \right) f_0, \\ \frac{\partial \beta}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{v} &= -\frac{m}{2kT^2} \frac{\partial T}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{v} = -\frac{\beta \gamma}{T} v_1, \\ \frac{\partial n}{\partial \vec{x}} &= -\frac{n}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{x}},\end{aligned}\tag{6.20}$$

(beachte die bis ans Ende des Kapitels abweichende Definition von  $\beta$ ). Also

$$g_1 = \frac{\gamma}{T} \left( \frac{3}{2} - \beta \bar{v}^2 \right) v_1 f_0 + \frac{\gamma}{T} v_1 f_0 = \frac{\gamma}{T} \left( \frac{5}{2} - \beta \bar{v}^2 \right) v_1 f_0.$$

Somit ist, wegen  $\vec{c} = 0$  und (6.16),

$$\begin{aligned}g_1 &= \frac{m}{2} \tau \int d^3v g_1 \cdot \vec{v}^2 v_1 = \frac{m\tau}{2\beta} \int d^3v g_1 \cdot \left( \beta \bar{v}^2 - \frac{5}{2} \right) v_1 \\ &= -\frac{m\tau\gamma}{2\beta T} \underbrace{\int d^3v \left( \left( \beta \bar{v}^2 - \frac{5}{2} \right) v_1 \right)^2 f_0}_{\frac{5}{4} \frac{n}{\beta}} = -\frac{5}{2} \frac{k^2 T \tau n}{m} \cdot \gamma,\end{aligned}$$

d.h.

$$\kappa = \frac{5}{2} \frac{nk^2 T \tau}{m}.\tag{6.21}$$

**Bemerkungen.** 1) Die Kombination  $nk = R/V$ , ( $V$  Molvolumen) ist makroskopisch messbar, liefert aber alleine keinen Aufschluss über  $k$  oder die Avogadro Zahl  $N_A$ . Zusammen mit einer Messung von  $\eta$  bestimmt sie aber  $\tau$ . Da die molare Masse  $m/k$  und die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$  ebenfalls bekannt sind, ist es dann auch die mittlere freie Weglänge  $\ell = \bar{v}\tau$ . Verwendet man  $\sigma = \pi d^2$ , ( $d$  Durchmesser eines Atoms) so lautet (6.13)

$$\sqrt{2}\pi \frac{\ell}{d} = \frac{1}{nd^3} = \frac{V}{N_A d^3}.$$

Loschmidt (1865) setzte  $N_A \cdot (4\pi/3)(d/2)^3$  ungefähr gleich dem Molvolumen in der flüssigen Phase und schätzte damit  $d$  und sodann  $N_A$ .

2) Das Verhältnis

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{5}{2} \frac{k}{m}$$

hängt nur von der Masse ab, was experimentell recht gut erfüllt ist. Wegen  $n\tau \propto T^{-1/2}$  sollten  $\eta, \kappa$  unabhängig von der Dichte sein und

$$\eta, \kappa \propto \sqrt{T}, \quad (6.22)$$

was z.B. für Edelgase nicht gut stimmt. Der Grund ist, dass der Ansatz (6.17) zu grob ist.

### Theorie der Relaxation

Wir betrachten kleine Störungen (6.15) eines nun homogenen Gleichgewichts (6.20) im unbegrenzten  $\mathbb{R}^3$  bei Abwesenheit äusserer Kräfte ( $\vec{a} = 0$ ). Wir schreiben  $g = f_0\phi$ , ( $\phi \ll 1$ ) und linearisieren in  $\phi$ . So entsteht aus (5.1) die **linearisierte Boltzmann-Gleichung**

$$\begin{aligned} \mathcal{D}\phi &= - \int d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega} f_1^0 \underbrace{(\phi + \phi_1 - \phi' - \phi'_1)}_{=: \Delta\phi} \\ &\equiv -I\phi. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Die Bedingung (6.16) legt zusammen mit (6.20) das Skalarprodukt

$$(\psi, \varphi) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \int d^3v e^{-\beta v^2} \overline{\psi(\vec{v})} \varphi(\vec{v})$$

nahe. Den linearisierten Stossoperator  $I$  betrachten wir als Operator auf dem Hilbertraum der Funktionen  $\varphi(\vec{v})$  mit diesem Skalarprodukt. Dann folgt wie in (5.10)

$$\begin{aligned} (\psi, I\varphi) &= \frac{1}{n} \int d^3v d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega} f_1^0 \overline{f_1^0 \psi} \Delta\varphi \\ &= \frac{1}{4n} \int d^3v d^3v_1 d^2e' g \frac{d\sigma}{d\Omega} f_1^0 \overline{\Delta\psi} \Delta\varphi. \end{aligned}$$

Es ist also  $(\psi, I\varphi) = (I\psi, \varphi)$  und  $(\varphi, I\varphi) \geq 0$ , oder in Operatorsprache

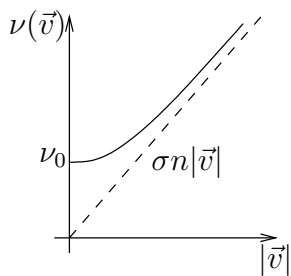
$$I = I^* \geq 0. \quad (6.24)$$

Ausserdem sieht man, dass

$$I\varphi = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta\varphi = 0 : \varphi \text{ liegt im 5-dimensionalen Raum } N \text{ der Stossinvarianten.}$$

Nach (6.24) liegt das Spektrum von  $I$  auf der positiven-reellen Achse. Nach (6.23) besteht  $I$  aus vier Termen. Der erste davon ist der Multiplikationsoperator

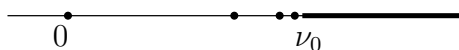
$$\varphi(\vec{v}) \mapsto \varphi(\vec{v}) \cdot \underbrace{\sigma n \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \int d^3v_1 |\vec{v} - \vec{v}_1| e^{-\beta \vec{v}_1^2}}_{\nu(\vec{v})}.$$



Hier ist  $\sigma$  der totale Wirkungsquerschnitt. Das Spektrum dieses Teils ist rein kontinuierlich und ist gegeben durch den Wertebereich  $[\nu_0, +\infty)$  der Funktion  $\nu(\vec{v})$ . Unter vernünftigen Annahmen über  $d\sigma/d\Omega$  kann man zeigen, dass der Rest des Stossoperators beschränkt und sogar kompakt ist (z.B. für harte Kugeln). Nach einem allgemeinen Satz von Weyl besteht dann Spektrum von  $I$  aus dem Kontinuum  $[\nu_0, +\infty)$  und aus isolierten, endlich entarteten Eigenwerten, die sich höchstens

an der Schwelle des Kontinuums häufen können. Insbesondere ist der 5-fache Eigenwert 0 vom Rest des Spektrums **isoliert**.

Spektrum von  $I$ :



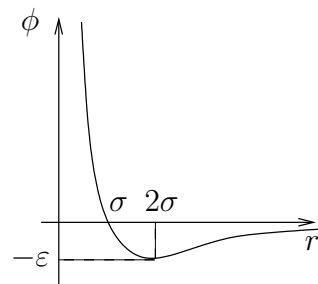
Wir bezeichnen die Inverse von  $I$  auf  $N^\perp$  mit  $I^{-1}$ . Die Berechnung von  $\eta, \kappa$  folgt dem Muster von (6.19, 6.21). Das Resultat lautet

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{m^2 n}{2kT} (v_1 v_2, I^{-1} v_1 v_2), \\ \kappa &= kn \left( \left( \beta \vec{v}^2 - \frac{5}{2} \right) v_1, I^{-1} \left( \beta \vec{v}^2 - \frac{5}{2} \right) v_1 \right) \end{aligned} \quad (6.25)$$

und reduziert für  $I^{-1} = \tau P^\perp$  ( $P^\perp$  : Projektion auf  $N^\perp$ ) auf jene Gleichungen. Berücksichtigt man aber das Kraftgesetz zwischen den Atomen, etwa das Lennard-Jones Potential

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.26)$$

mit passenden  $\sigma, \varepsilon$ , so geben (6.25) den  $T$ -Verlauf von  $\eta$  und  $\kappa$  besser als (6.22) wieder.



## 7 Klassische statistische Mechanik

---

Ein klassisches System von  $N$  ( $\sim 10^{23}$ ) Teilchen wird grundsätzlich beschrieben durch Angabe eines endlichen ‘‘Gefässes’’  $\Lambda$ , des Phasenraums  $\Gamma_N$ , der Hamiltonfunktion  $H$ , und eines Zustandes (Wahrscheinlichkeitsmass über  $\Gamma_N$ , vgl. (5.21))

$$d\mu(x) = \omega(x)dx . \quad (7.1)$$

Diese allgemeinen, gemischten Zustände umfassen als Spezialfall auch die reinen Zustände  $x_0 \in \Gamma_N$  in der Form

$$\omega(x) = \delta(x - x_0) .$$

Die Zeitevolution ist  $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$ , wo  $x \mapsto \phi_t(x)$  der Hamiltonsche Fluss ist. Der Erwartungswert einer beliebigen Observablen  $f = f(x)$  zur Zeit  $t$  ist

$$\langle f \rangle_t = \int_{\Gamma} dx f(x) \omega_t(x) = \int_{\Gamma} dx f(\phi_t(x)) \omega(x) ,$$

da  $\det D\phi_t = 1$  nach dem Satz von Liouville. Die Thermodynamik postuliert die Einstellung des Gleichgewichts für  $t \rightarrow \infty$  (s. S. 1). Der Wiederkehrsatz von Poincaré, dessen Voraussetzungen hier typischerweise erfüllt sind, besagt aber, dass ein reiner Zustand  $\phi_t(x_0)$  seinem Anfangswert  $x_0$  immer wieder beliebig nahe kommt. Damit kommt auch  $\langle f \rangle_t = f(\phi_t(x_0))$  seinem Anfangswert  $\langle f \rangle_0$  immer wieder nahe. Die Einstellung des Gleichgewichts kann also nicht im naiven Sinne der Konvergenz von  $\langle f \rangle_t$  für  $t \rightarrow \infty$  verstanden werden, vgl. S. 1. Stattdessen gilt, dass der **Zeitmittelwert**

$$\langle f \rangle := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_t \quad (7.2)$$

für jede Anfangsverteilung  $\omega$  existiert (Satz von Birkhoff). Wir deuten ihn als **Erwartungswert im thermodynamischen Gleichgewicht**.

Die Energie  $H$  ist eine erhaltene Grösse, und die Energiefläche

$$\Gamma(E) = \{x \in \Gamma_N \mid H(x) = E\} \quad (7.3)$$

der Energie  $E$  somit invariant unter dem Fluss  $\phi_t$ .

Die **Ergodenhypothese** lautet: Fast alle Bahnen der Energie  $E$  kommen jedem Punkt in  $\Gamma(E)$  immer wieder beliebig nahe, und zwar gleichmässig oft. Genauer:

$$\begin{aligned} d\mu_E(x) &= \Sigma(E)^{-1} \cdot \delta(H(x) - E) dx , \\ \Sigma(E) &= \int_{\Gamma} \delta(H(x) - E) dx , \end{aligned} \quad (7.4)$$

ist das einzige unter  $\phi_t$  invariante Wahrscheinlichkeitsmass auf  $\Gamma(E)$ . Der Zustand  $d\mu_E$  heisst **mikrokanonische Gesamtheit**;  $\Sigma(E)$  ist die mikrokanonische **Zustandssumme**. Dann gilt für jede Verteilung auf  $\Gamma(E)$  von der Form

$$d\mu(x) = \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E) dx \quad (7.5)$$

(mit  $\int_{\Gamma} \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E) dx = 1$ ), dass

$$\underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_t}_{\text{Zeitmittel}} = \underbrace{\int f(x) d\mu_E(x)}_{\text{Ensemblemittel}} \quad (7.6)$$

(denn die linke Seite liefert ein invariantes Mass auf  $\Gamma(E)$ ). Für einen allgemeinen Zustand (7.1),  $\omega(x) dx = \int dE (\delta(H(x) - E) \omega(x) dx)$ , lautet (7.2) dann

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \int dE W_E \cdot \int_{\Gamma} f(x) d\mu_E(x) , \\ W_E &= \int \omega(x) \delta(H(x) - E) dx : \end{aligned}$$

das thermodynamische Gleichgewicht ist alleine durch die **Energieverteilung**  $W_E$  bestimmt.

Wir fassen zusammen: das fundamentale **Postulat** der statistischen Mechanik ist (Boltzmann 1866)

“Der Gleichgewichtszustand eines Systems der Energie  $E$  ist die mikrokanonische Gesamtheit.”

**Bemerkungen.** 1) Die Gleichung (7.6) berechtigt einen, statt dem einzelnen physikalischen System eine gedachte statistische Gesamtheit von Systemen zu betrachten.

2) Viele Systeme erfüllen die Ergodenhypothese nicht, z.B. (aber nicht nur) solche, die nebst der Energie weitere Erhaltungsgrößen besitzen. Statt auf  $\Gamma(E)$ , s. (7.3), sollte sich die Ergodenhypothese in diesen Fällen auf eine durch konstante Werte aller Erhaltungsgrößen definierte Fläche beziehen. Als Beispiel eines konkreten mechanischen Systems, für welche sie bewiesen wurde, erwähnen wir  $N$  elastisch stossende Kugeln (Massen  $m_i$ , Radius 1) in einen Würfel der Dimension  $\nu$  und der Kantenlänge  $L$  mit periodischen Randbedingungen (Gesamtimpuls ist folglich erhalten), und zwar: (a)  $\nu = 2$ ,  $N = 2$ ,  $m_1 = m_2$  (Sinai 1968); (b)  $\nu \geq 2$ ,  $N \geq 2$ ,  $(m_1, \dots, m_N, L)$  generisch (Simanyi 2004).

3) Makroskopische Observablen (z.B. der Druck auf einen Kolben, die Teilchenzahl in einem makroskopischen Teilvolumen, usw.) zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht nur einen zeitlichen Mittelwert haben (wie jede Observable, nach (7.2)), sondern diesen rasch anpeilen und während der meisten Zeit nur sehr wenig davon abweichen. Der Grund dafür wird durch die Ergodenhypothese **nicht** angegangen. Zur Begründung der “Einstellung des Gleichgewichts” wird nicht die zeitliche Entwicklung jeder Observablen (z.B. der Position einzelner Teilchen) benötigt, sondern eben nur die der makroskopischen Observablen.

Eine alternative “Begründung” des Boltzmannschen Postulats wird durch das Gibbs’sche Variationsprinzip geliefert. Dazu benötigen wir den Begriff der **Entropie** eines Zustandes (7.1). Sie ist definiert als

$$S(\omega) = -k \int_{\Gamma} \omega(x) \log \omega(x) dx . \quad (7.7)$$

**Bemerkungen.** 4) Genauer ist darin

$$\log \omega(x) \rightsquigarrow \log h^{3N} \omega(x) \quad (7.8)$$

zu ersetzen, wobei  $h > 0$  eine beliebige Konstante mit der physikalischen Dimension einer Wirkung ist. Dies, damit das Argument des Logarithmus eine dimensionslose Zahl ist. Formal ist (7.8) unbedeutend, da es wegen  $\int_{\Gamma} \omega(x) dx = 1$  nur eine additive Konstante zur Entropie beiträgt.

5) (vgl. S. 41). Die Entropie ist ein Mass für die bei gegebenem  $\omega$  fehlende Information über den reinen Zustand  $x$ : Nimmt man viele Stichproben  $x_1, \dots, x_n$  aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\omega(x)$ , so werden ungefähr  $n\omega(x)h^{3N}$  in der  $\Gamma_N$ -Zelle (vom Volumen  $h^{3N}$ ) bei  $x$  liegen. Die Anzahl Möglichkeiten, die verschiedenen Stichproben aus den verschiedenen Zellen zu ziehen, ist

$$\sim e^{\frac{n}{k} S(\omega)} .$$

### Eigenschaften

1) Die Entropie ist strikt konkav: Für  $\omega = \lambda\omega_1 + (1 - \lambda)\omega_2$ ,  $0 \leq \lambda \leq 1$ , ( $\omega_{1,2}$  : Zustände) gilt

$$S(\omega) \geq \lambda S(\omega_1) + (1 - \lambda) S(\omega_2) , \quad (7.9)$$

mit “=” nur für  $\lambda = 0, 1$  oder  $\omega_1 = \omega_2$ . Dies folgt aus der strikten Konkavität von  $t \mapsto -t \log t$ .

2) Trennungssatz: Sei  $\omega$  ein Zustand auf  $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$ . Die Marginalverteilungen

$$\omega_1(x_1) = \int_{\Gamma_2} dx_2 \omega(x_1, x_2) , \quad \omega_2(x_2) = \int_{\Gamma_1} dx_1 \omega(x_1, x_2)$$

sind Zustände auf  $\Gamma_1$ , bzw.  $\Gamma_2$ . Es gilt

$$S(\omega) \leq S(\omega_1) + S(\omega_2) ,$$

mit Gleichheit genau dann, falls  $\omega_1$  und  $\omega_2$  unkorreliert sind, d.h. falls  $\omega(x_1, x_2) = \omega_1(x_1)\omega_2(x_2)$ .

**Beweis.**

$$\begin{aligned} S(\omega) - S(\omega_1) - S(\omega_2) &= -k \int_{\Gamma} \omega \log \omega dx + k \int_{\Gamma} \omega (\log \omega_1 + \log \omega_2) dx = -k \int_{\Gamma} \omega \log \frac{\omega}{\omega_1 \omega_2} dx \\ &\leq -k \int_{\Gamma} \omega_1 \omega_2 \left( \frac{\omega}{\omega_1 \omega_2} - 1 \right) dx = -k \int_{\Gamma} (\omega - \omega_1 \omega_2) dx = 0 . \end{aligned}$$

(= nur, wenn  $\omega = \omega_1 \omega_2$ ), wobei  $t \log t \geq t - 1$  (= nur, wenn  $t = 1$ ) benützt wurde.

3) Die Entropie bleibt unter der Hamiltonschen Dynamik erhalten:

$$S(\omega_t) = S(\omega) . \quad (7.10)$$

**Beweis.** Mit  $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$  ist

$$S(\omega_t) = -k \int_{\Gamma} \omega(\phi_{-t}(x)) \log \omega(\phi_{-t}(x)) dx = -k \int_{\Gamma} \omega(y) \log \omega(y) dy = S(\omega) ,$$

da  $\det(\partial \phi_t(y) / \partial y) = 1$ .

4) Der (endliche) Zeitmittelwert in (7.2) ist der Erwartungswert von  $f$  im zeitlich gemittelten Zustand

$$\bar{\omega}_T = \frac{1}{T} \int_0^T \omega_t dt .$$

Die Entropie dieser Zustände nimmt zu,

$$S(\bar{\omega}_{nT}) \geq S(\bar{\omega}_T), \quad (T > 0, n = 1, 2, \dots).$$

**Beweis.** Analog zu (7.10) gilt

$$S\left(\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \omega_t dt\right) = S\left(\frac{1}{T} \int_0^T \omega_t dt\right).$$

Zusammen mit (7.9) und

$$\frac{1}{nT} \int_0^{nT} \omega_t dt = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{1}{(n-1)T} \int_0^{(n-1)T} \omega_t dt + \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{T} \int_{(n-1)T}^{nT} \omega_t dt$$

folgt

$$S(\bar{\omega}_{nT}) \geq \frac{n-1}{n} S(\bar{\omega}_{(n-1)T}) + \frac{1}{n} S(\bar{\omega}_T).$$

## Das Gibbs'sche Variationsprinzip

“Unter allen Zuständen (7.5) zu festen  $N, E$  hat der Gleichgewichtszustand die **maximale** Entropie”.

Wir zeigen, dass dieser Zustand die mikrokanonische Gesamtheit ist: alle reinen Zustände der Energie  $E$  sind **gleich wahrscheinlich**.

Die Entropie der Zustände  $\omega(x) = \tilde{\omega}(x)\delta(H(x) - E)$  ist  $-\infty$ . Um sie überhaupt miteinander vergleichen zu können, ersetzen wir  $\delta(H(x) - E)$  durch die approximierete  $\delta$ -Funktion

$$\delta_\varepsilon(H(x) - E) = \frac{1}{2\varepsilon} \theta(|H(x) - E| < \varepsilon), \quad (\varepsilon > 0),$$

für welche  $\delta_\varepsilon \log \delta_\varepsilon = -(\log 2\varepsilon)\delta_\varepsilon$ . Dann gilt für  $\omega_1, \omega_2$  von der Form (7.5)

$$\begin{aligned} S(\omega_i)|_1^2 = & \\ -k \int dx \delta_\varepsilon(H(x) - E) \tilde{\omega}_i \log \tilde{\omega}_i|_1^2 & + k \log(2\varepsilon) \underbrace{\int dx \delta_\varepsilon(H(x) - E) (\tilde{\omega}_2 - \tilde{\omega}_1)}_{O(\varepsilon)} \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} \tilde{S}(\tilde{\omega}_i)|_1^2 \end{aligned}$$

mit

$$\tilde{S}(\tilde{\omega}) = -k \int dx \delta(H(x) - E) \tilde{\omega}(x) \log \tilde{\omega}(x).$$

Wir lassen nun die  $\tilde{\omega}$  weg. Für die mikrokanonische Gesamtheit (7.4) ist  $\omega(x) = \Sigma(E)^{-1}$  mit Entropie

$$\begin{aligned} S &= -k \underbrace{\int dx \delta(H(x) - E) \Sigma^{-1} \log \Sigma^{-1}}_{=1} \\ &= k \log \Sigma(E). \end{aligned} \tag{7.11}$$

Allgemein ist

$$S(\omega) - S = -k \int dx \delta(H(x) - E) \underbrace{\omega(\log \omega - \log \Sigma^{-1})}_{\geq \omega - \Sigma^{-1}} \leq 0,$$

wieder mit  $t \log t \geq t - 1$  (“=” für  $t = 1$ ), wie behauptet.

Die mikrokanonische Zustandssumme  $\Sigma(E)$  bestimmt durch (7.11) die Entropie  $S = S(E, V, N)$  und dadurch die gesamte Thermodynamik des Systems. Die Berechnung dieser (oder anderer) Zustandssumme ist die Grundaufgabe der statistischen Mechanik.

## Erste Anwendungen

1) Die **Entropie des idealen Gases**. Gefäß vom Volumen  $V = |\Lambda|$ ; Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}. \quad (7.12)$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \Sigma(U, V, N) &= \frac{d}{dU} \int_{\{H \leq U\}} dpdq = V^N \frac{d}{dU} A_{3N} (2mU)^{3N/2} \\ &= \frac{3N}{2U} \cdot V^N \cdot A_{3N} (2mU)^{3N/2}, \end{aligned} \quad (7.13)$$

wobei  $A_k$  das Volumen der Einheitsvollkugel im  $\mathbb{R}^k$  ist:

$$A_k = \frac{\pi^{k/2}}{\Gamma(\frac{k}{2} + 1)}.$$

Nach (7.11) ist

$$k^{-1} S(U, V, N) = \log A_{3N} + N \left( \log \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \log 2mU \right) + \log \frac{3}{2} \frac{N}{U}, \quad (7.14)$$

wobei der Bemerkung (7.8) noch Rechnung getragen wurde. Der letzte Term ist für grosse Systeme mit  $U \sim N$  unbedeutend. Ohne ihn ist (7.14) für festes  $N$  identisch mit dem Ausdruck aus der Thermodynamik (für  $C_V = (3/2)R$  pro Mol), s. (1.17), bis auf die Entropiekonstante. Die Normierung ist aber nicht mit der Extensivität im Einklang. Nach Gibbs ist  $\Sigma$  vorgängig durch  $N!$  zu dividieren. Mit

$$\Gamma(N + 1) = N! \cong N^N e^{-N}, \quad A_{3N} \cong \left( \frac{2\pi}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{3N}{2}}$$

ist dann

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= k \log \frac{\Sigma(U, V, N)}{N! h^{3N}} \\ &= kN \cdot \left\{ \log \left( \frac{V}{N} \cdot \left( \frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (7.15)$$

was extensiv ist. Die Interpretation der Gibbs'schen Vorschrift ist, dass (reine) Zustände, die sich durch Permutation identischer Teilchen unterscheiden, zu identifizieren sind. So löst sich das Gibbs'sche Paradoxon auf S. 28: Sobald die Teilchen sich in zwei infinitesimal



verschiedene Sorten aufteilen, ist durch  $N_1!N_2!$  statt  $N!$  zu dividieren, d.h. zu (7.15) kommt hinzu

$$k \log\left(\frac{N!}{N_1!N_2!}\right) \cong -k \sum_{i=1}^2 N_i \log \frac{N_i}{N} .$$

Das ist gerade die Mischentropie (3.8). Die Gleichung (7.15) verletzt den 3. Hauptsatz; nicht so ihr quantenmechanisches Gegenstück (s. später), das im Limes "hoher Temperaturen" sich auf (7.15) reduziert, und zwar mitsamt Entropiekonstanten, falls  $h =$  Plancksches Wirkungsquantum.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass der Zustand

$$\begin{aligned} \omega(x) dx &= \phi(E)^{-1} \theta(E - H(x)) dx , \\ \phi(E) &= \int_{H(x) \leq E} dx \end{aligned}$$

für grosse Systeme dieselbe Entropie pro Teilchen liefert wie die mikrokanonische Gesamtheit. So würde in (7.14) bloss der letzte (unbedeutende) Term entfallen.

## 2) Der Gleichverteilungssatz

Hamiltonsches System mit  $f$  Freiheitsgraden. Sei  $(x_1, \dots, x_{2f}) = (q_1, p_1, \dots, q_f, p_f)$ . Dann gilt

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &\equiv \Sigma(E)^{-1} \int_{\Gamma} dx \delta(H(x) - E) x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \\ &= \delta_{ij} \frac{1}{\frac{d}{dE} \log \phi(E)} = \delta_{ij} kT . \end{aligned} \quad (7.16)$$

**Beweis.**

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \Sigma(E)^{-1} \frac{d}{dE} \int_{\{H(x) \leq E\}} dx x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \\ &= \Sigma(E)^{-1} \frac{d}{dE} \left( \underbrace{\int_{\{H \leq E\}} dx \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H(x) - E)]}_{= 0 : H(x) = E \text{ auf dem Rand}} - \delta_{ij} \int_{\{H \leq E\}} dx (H(x) - E) \right) \\ &= \delta_{ij} \Sigma(E)^{-1} \int_{\{H \leq E\}} dx = \delta_{ij} \frac{\phi(E)}{d\phi/dE} , \end{aligned}$$

da  $\Sigma(E) = d\phi/dE$ . □

Typische Hamiltonfunktion:

$$H = \sum_{i,k} g^{ik}(q_1, \dots, q_f) p_i p_k + V(q_1, \dots, q_f) , \quad (g^{ik} = g^{ki}) .$$

Hier ist

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = 2 \sum_k g^{ik} p_i p_k ,$$

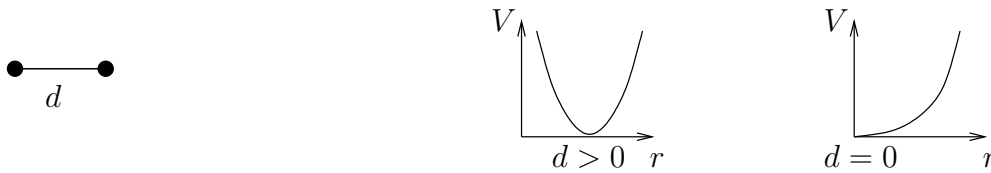
also

$$\left\langle \sum_k g^{ik} p_i p_k \right\rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (i = 1, \dots, f),$$

was unabhängig von  $i$  ist. Falls  $g^{ik}$  diagonal, ist dies die **kinetische Energie des  $i$ -ten Freiheitsgrades**: Gleichverteilung unter den Freiheitsgraden. Dasselbe gilt auch für die potentielle Energie, falls  $V$  eine quadratische Form in  $q_1, \dots, q_f$  (oder einem Teil davon) ist, und  $g^{ik}$  unabhängig von diesen  $q_i$  ist (schwingendes System).

**Beispiel.** Ideales Gas aus 2-atomigen Molekülen.

- (i) starr:                    schwingend um Gleichgewichtsabstand (ii)  $d > 0$ , (iii)  $d = 0$ :



Als Lagekoordinaten verwenden wir Schwerpunkts- und Relativkoordinaten, wobei wir letztere in den Fällen (i) und (ii) durch Polarkordinaten darstellen. Die konjugierten Impulse sind  $\vec{P}$ , bzw.  $p_r, p_\theta, p_\varphi$ . Die kinetische Energie ist

$$K = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right).$$

- i) Es gilt die Zwangsbedingung  $r = d$  und  $p_r$  entfällt.  $V = 0$ ;  $f = 3 + 2$  pro Molekül (Translation + Rotation).

$$\langle H \rangle = \frac{5}{2} N \cdot kT, \quad c_V = \frac{5}{2} R.$$

- ii) Für kleine Schwingungen ist  $V$  quadratisch in  $r - d$  und man kann in der kinetische Energie  $r \cong d$  setzen.  $f = 3 + 2 + 1$  (Translation + Rotation + Schwingung)

$$\langle H \rangle = \left( \frac{6}{2} + \frac{1}{2} \right) N \cdot kT, \quad c_V = \frac{7}{2} R.$$

$\uparrow$                      $\uparrow$   
 kinetisch            potentiell

Wird das Potential steifer, so ist der Übergang zu (i) unstetig (anders in der Quantenstatistik).

- iii)  $f = 3 + 3$  (Translation + Schwingungen)

$$\langle H \rangle = \left( \frac{6}{2} + \frac{3}{2} \right) N \cdot kT, \quad c_V = \frac{9}{2} R.$$

**Beispiel.** Für Systeme mit  $H(q, p) = K(p) + V(q)$  und  $K(\lambda p) = \lambda^2 K(p)$ ,  $V(\lambda q) = \lambda^r V(q)$  gilt

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad V = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^f q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

und somit nach (7.16)

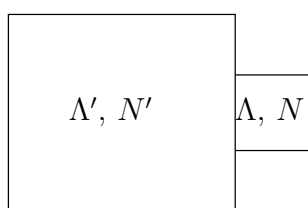
$$\langle K \rangle = \frac{f}{2} kT, \quad \langle V \rangle = \frac{f}{r} kT$$

bzw.

$$2\langle K \rangle = r\langle V \rangle$$

Z.B. Teilchen mit Coulombwechselwirkungen:  $r = -1$ . Allerdings ist für  $N \geq 3$  die Zustandssumme divergent, was darauf hinweist, dass Materie klassisch instabil ist.

### Die kanonische Gesamtheit



Reservoir

Zwei Systeme im **thermischen** Kontakt mit  $V' \gg V$ ,  $N' \gg N$ . Der Zustand des Gesamtsystems "0" sei die mikrokanonische Gesamtheit zur Energie  $E$ . Die Hamiltonfunktion sei

$$H_0(x, x') = H(x) + H'(x') \quad (7.17)$$

(bis auf vernachlässigbare Wechselwirkungen). Der Zustand des kleinen Systems ist dann (Division durch  $N!$  sei fortan in  $dx$  inbegriffen)

$$\begin{aligned} \omega(x) &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} \int_{\Gamma'} dx' \delta(H(x) + H'(x') - E) \\ &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} \Sigma'(E - H(x)) \\ &= \frac{1}{\Sigma_0(E)} e^{k^{-1} S'(E - H(x))}. \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu  $\Sigma'$ , vgl. z.B. (7.13), ist  $S'$  eine langsam veränderliche Funktion, die wir nach Taylor entwickeln:

$$S'(E - H(x)) = S'(E) - \frac{\partial S'}{\partial E} \cdot H(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} \cdot H(x)^2 + \dots \quad (7.18)$$

Im Limes  $(E, V', N') \rightarrow \infty$  (homogen) ist

$$\begin{aligned} S'(E) &= O(N'), && \text{(extensiv)} \\ \frac{\partial S'}{\partial E} &= \frac{1}{T} = O(1), && \text{(intensiv)} \\ \frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} &= O\left(\frac{1}{N'}\right), \end{aligned}$$

sodass man in (7.18) nur die ersten beiden Terme behalten muss:

$$\begin{aligned} \omega(x) &= \frac{\Sigma'(E)}{\Sigma_0(E)} e^{-\beta H(x)}, \quad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right) \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(x)} \end{aligned} \quad (7.19)$$

(Boltzmann 1884, Gibbs 1902) mit

$$Z(\beta) = \int_{\Gamma} dx e^{-\beta H(x)} . \quad (7.20)$$

Der Zustand (7.19) heisst **kanonische Gesamtheit** und beschreibt ein System, das an ein Reservoir der inversen Temperatur  $\beta$  gekoppelt ist. Die **kanonische Zustandssumme** (7.20) ist

$$Z(\beta) = \int dE dx \delta(H(x) - E) e^{-\beta H(x)} = \int dE e^{-\beta E} \Sigma(E) , \quad (7.21)$$

die Laplace-Transformierte der mikrokanonischen.

Alternativ dazu kann die kanonische Gesamtheit durch das Gibbs'sche Variationsprinzip begründet werden: Unter allen Verteilungen zu festen  $V, N$  und Energiemittelwert  $\langle H \rangle$ , hat die kanonische Gesamtheit **maximale** Entropie.

**Beweis** (vgl. S. 45). Aus

$$\delta S = -k \int (1 + \log \omega) \delta \omega dx = 0$$

mit

$$\int \delta \omega dx = 0 , \quad \int \delta \omega(x) H(x) dx = 0$$

folgt

$$1 + \log \omega = -\lambda - \beta H(x)$$

( $\lambda, \beta$ : Lagrange-Multiplikatoren). □

Mit  $\log \omega(x) = -\beta H(x) - \log Z(\beta)$  ist die Entropie der kanonischen Gesamtheit

$$S(\beta) = -k \int \omega(x) \log \omega(x) dx = k\beta \langle H \rangle + k \log Z(\beta) \quad (7.22)$$

und die freie Energie

$$\begin{aligned} F(\beta) &= U - TS = \langle H \rangle - \frac{S}{k\beta} \\ &= -\frac{1}{\beta} \log Z(\beta) : \end{aligned} \quad (7.23)$$

die kanonische Zustandssumme bestimmt  $F(T, V, N)$  und dadurch die Thermodynamik, wie schon (7.11).

### Stabilität

Die mittlere Energie  $U(\beta) = \langle H \rangle$  in der kanonischen Gesamtheit ist

$$U = \frac{\int dx H(x) e^{-\beta H(x)}}{\int dx e^{-\beta H(x)}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) .$$

Daraus folgt die **Schwankungsformel**

$$\begin{aligned} -\frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F) = \frac{\int dx H(x)^2 e^{-\beta H(x)}}{\int dx e^{-\beta H(x)}} - \frac{(\int dx H(x) e^{-\beta H(x)})^2}{(\int dx e^{-\beta H(x)})^2} \\ &= \langle H(x)^2 \rangle - \langle H(x) \rangle^2 = \langle (H(x) - \langle H \rangle)^2 \rangle \equiv \langle (\Delta H)^2 \rangle \end{aligned} \quad (7.24)$$

bzw.

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{1}{kT^2} \langle (\Delta H)^2 \rangle > 0 .$$

Wir halten fest:

i)  $U(T)$  ist monoton wachsend. Dazu äquivalent sind

•  $S(U)$  ist **konkav**:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} < 0 ; \quad (7.25)$$

•  $\beta F(\beta)$  ist **konkav** und damit auch  $F(T)$ :

$$\frac{1}{k^2} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \beta^3 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F) ,$$

(benütze  $\frac{1}{k} \frac{d}{dT} = -\beta^2 \frac{d}{d\beta} = -(\beta \frac{d}{d\beta} - 1)\beta$  und  $\frac{d}{d\beta} (\beta \frac{d}{d\beta} - 1) = \frac{d^2}{d\beta^2}$ ).

ii) Falls  $\partial U/\partial T$  oder  $\partial^2 F/\partial T^2$  für  $V, N \rightarrow \infty$  (homogen) extensiv sind, d.h. falls

$$\lim_{\substack{V, N \rightarrow \infty \\ V/N=v}} \frac{1}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} < \infty , \quad (7.26)$$

so sind die Energieschwankungen

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle^{1/2} \propto N^{1/2} . \quad (7.27)$$

Der Fall, wo der Limes (7.26) hingegen divergiert, entspricht einem Sprung in  $dF/dT$  (vgl. Linie des Tripelpunktes in der Figur auf S. 19) für grosse Systeme. Dort sind in der kanonischen Gesamtheit verschiedene Mischungen (zu festem  $T, v$ ) der reinen Phasen vertreten, deren Energieunterschied extensiv ist ( $\langle (\Delta H)^2 \rangle^{1/2} \propto N$ ). Dies ist mit einer  $\delta$ -Singularität in  $C_V$  verbunden.

### Äquivalenz der Gesamtheiten

Ist die Thermodynamik, die durch (7.11) aus der mikrokanonischen Gesamtheit, bzw. durch (7.23) aus der kanonischen bestimmt wird, dieselbe? Für grosse Systeme, ja. In der Thermodynamik (vgl. (2.23)) ist

$$\begin{aligned} -\beta F(\beta) &= -\beta \inf_S (U(S) - TS) \\ &= \sup_E \left( \frac{S(E)}{k} - \beta E \right) , \end{aligned} \quad (7.28)$$

d.h.  $-\beta F(\beta)$  ist (als Funktion von  $-\beta$ ) die Legendretransformierte von  $-S(E)/k$ . Die Äquivalenz der Gesamtheiten ist im folgenden, für grosse Systeme kommutativen Diagramm dargestellt:

$$\begin{array}{ccc} \Sigma(E) & \xrightarrow[\text{Transformation}]{\text{Laplace}} & Z(\beta) \\ \downarrow \log \dots & & \downarrow \log \dots \\ k^{-1} S(E) & \xrightarrow[\text{Transformation}]{\text{Legendre}} & -\beta F(\beta) \end{array}$$

Heuristische Begründung: Nach (7.21) ist

$$Z(\beta) = \int dE e^{g(E)}$$

mit

$$\begin{aligned} g(E) &= -\beta E + \log \Sigma(E) = -\beta E + \frac{1}{k} S(E), \\ g'(E) &= -\beta + \frac{1}{k} \frac{dS}{dE}, \\ g''(E) &= \frac{1}{k} \frac{d^2 S}{dE^2}. \end{aligned}$$

Das Maximum des Integranden befindet sich bei der Energie  $E = E_0$ , wo  $g'(E_0) = 0$ , d.h. wo

$$\left. \frac{1}{k} \frac{dS}{dE} \right|_{E_0} = \beta.$$

In Worten: Der grösste Beitrag zum Integral (7.21) stammt von der der Energie  $E = E_0$ , die mikrokanonisch dieselbe Temperatur hat wie das Reservoir. Ferner ist nach (7.25)  $g''(E_0) = -(kT^2 C_V)^{-1}$  (diese Rechnung allerdings kanonisch statt mikrokanonisch durchgeführt!). Mit der Näherung

$$g(E) = g(E_0) + \frac{1}{2} g''(E_0) (E - E_0)^2$$

wird (Sattelpunktsapproximation)

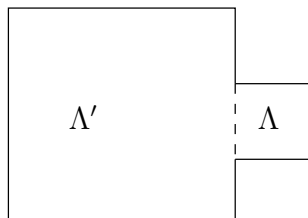
$$Z(\beta) = e^{-\beta E_0 + \frac{1}{k} S(E_0)} \int dE e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2kT^2 C_V}} = e^{-\beta F(\beta)} \cdot \sqrt{2\pi kT^2 C_V},$$

wobei  $-\beta F(\beta)$  nun durch (7.28) gegeben ist. Nehmen wir der Einfachheit halber (7.27) an, so ist  $C_V \propto N$  und

$$\log Z(\beta) = -\beta F(\beta) + O(\log N),$$

was für grosse Systeme mit (7.23) übereinstimmt. Die Äquivalenz gilt aber auch bei Phasenübergängen, wo  $C_V$  singulär ist.

## Die grosskanonische Gesamtheit



Zwei Systeme im **thermischen** und **materiellen** Kontakt mit  $V' \gg V$ . Die reinen Zustände des Gesamtsystems "0" sind  $(x', x) \in \Gamma_{N'}(\Lambda') \times \Gamma_N(\Lambda)$ , wobei  $N', N$  beliebig sind bis auf  $N' + N = N_0$ . Die Hamiltonfunktion sei (7.17) und das Gesamtsystem sei in der kanonischen Gesamtheit. Der Zustand des kleinen Systems ist dann

$$\begin{aligned} \omega(N, x) &= \frac{1}{Z_0(\beta)} \int_{\Gamma_{N_0-N}(\Lambda')} dx' e^{-\beta H'(x')} \cdot e^{-\beta H(x)} \\ &= \frac{Z'(\beta, N_0 - N)}{Z_0(\beta)} e^{-\beta H(x)} \\ &= \frac{e^{-\beta F'(\beta, N_0 - N)}}{Z_0(\beta)} e^{-\beta H(x)}. \end{aligned}$$

Hier ist

$$F'(\beta, N_0 - N) = F'(\beta, N_0) - \mu N + O(1/N_0) ,$$

und damit, wenn das Reservoir unendlich gross wird,

$$\begin{aligned} \omega(N, x) &= \frac{e^{-\beta(H(x) - \mu N)}}{\Xi(\beta, \mu)} , \\ \Xi(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} dx e^{-\beta(H(x) - \mu N)} : \end{aligned} \quad (7.29)$$

Dies ist **grosskanonische Gesamtheit**, bzw. **Zustandssumme**. Die Zustandssumme schreibt sich auch als

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta) , \quad z = e^{\beta\mu} \quad (7.30)$$

( $z$ : Fugazität). Die grosskanonische Gesamtheit ist die Verteilung, die für festes  $V$ , Teilchenzahl-  $\langle N \rangle$  und Energiemittelwert  $\langle H \rangle$  die Entropie maximiert. Sie beträgt (vgl. (7.22)) im Zustand (7.29)

$$S(\beta, \mu) = k\beta(\langle H \rangle - \mu\langle N \rangle) + k \log \Xi(\beta, \mu) ,$$

das grosskanonische Potential (2.33),  $\Omega = -pV$ , also

$$\begin{aligned} \Omega(\beta, \mu) &= U - TS - \mu N \\ &= -\frac{1}{\beta} \log \Xi(\beta, \mu) , \end{aligned} \quad (7.31)$$

bzw.

$$\beta p(\beta, \mu) = \frac{1}{V} \log \Xi(\beta, \mu) . \quad (7.32)$$

Die grosskanonische Zustandssumme bestimmt  $p(\beta, \mu)$  und dadurch die gesamte Thermodynamik des Systems – auf eine für grosse Systeme wiederum zu den anderen Gesamtheiten äquivalente Weise.

## Reale klassische Gase

Im Unterschied zu (7.12) sollen die Teilchen nun wechselwirken:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < k}^{1 \dots N} \phi(x_i - x_k) , \quad (x_i \in \Lambda) , \\ Z_N(\beta) &= \underbrace{\frac{1}{N!} \int_{\Lambda^N} dx e^{-\beta \sum_{i < k} \phi(x_i - x_k)}}_{=: \hat{Z}_N(\beta)} \cdot \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{3N}} dp e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}}_{\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}} , \end{aligned}$$

wobei wir die Division durch  $N!$  wieder explizit schreiben;  $x = (x_1, \dots, x_N) \in \Lambda^N$ .

**Definitionen.**

$$\begin{aligned}
(C_1, \dots, C_n) &= \text{Partition von } \{1, \dots, N\} \text{ in Teilmengen } C_1, \dots, C_n \text{ ("cluster")}, \\
x_C &= (x_{i_1}, \dots, x_{i_l}) \text{ falls } C = (i_1, \dots, i_l), \\
|x_C| &= \max_{i, k \in C} |x_i - x_k| : \text{Durchmesser von } C, \\
d(x_{C_1}, x_{C_2}) &= \min_{\substack{i \in C_1 \\ k \in C_2}} |x_i - x_k| : \text{Abstand zwischen } C_1, C_2.
\end{aligned}$$

Der Einfachheit halber setzen wir voraus, dass  $\phi(y) = 0$  für  $|y| > a$ . Dann hat  $W(x)$  die **Cluster-Eigenschaft**: für jede Partition  $(C_1, C_2)$  ist

$$W(x) = W(x_{C_1}) \cdot W(x_{C_2}), \quad \text{falls } d(x_{C_1}, x_{C_2}) > a .$$

**Cluster-Entwicklung**

$$W(x) = \sum_{(C_1, \dots, C_n)} U(x_{C_1}) U(x_{C_2}) \dots U(x_{C_n}), \quad (7.33)$$

wobei die Summe über **alle** Partitionen  $(C_1, \dots, C_n)$  von  $\{1, \dots, N\}$  läuft, inklusive der **trivialen** ( $n = 1$ ). Dies ist eine (bzgl.  $N$ ) rekursive Definition von  $U(x)$ ,  $x = (x_1, \dots, x_N)$ :

$$U(x) = W(x) - \sum_{\substack{(C_1, \dots, C_n) \\ n > 1}} U(x_{C_1}) \dots U(x_{C_n}) \quad (7.34)$$

(für  $N = 1$  ist die Summe leer), d.h.  $U(x)$  ist der Teil von  $W(x)$ , der nicht den Teilsystemen von  $x = (x_1, \dots, x_N)$  zugeschrieben werden kann. Man erhält sukzessive

$$\begin{aligned}
N = 1 : & \quad U(x_1) = W(x_1) = 1 , \\
N = 2 : & \quad U(x_1, x_2) = W(x_1, x_2) - 1 , \\
N = 3 : &
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
U(x_1, x_2, x_3) &= W(x_1, x_2, x_3) - (W(x_1, x_2) - 1) - (W(x_2, x_3) - 1) - (W(x_1, x_3) - 1) - 1 \\
&= W(x_1, x_2, x_3) - W(x_1, x_2) - W(x_2, x_3) - W(x_1, x_3) + 2 .
\end{aligned}$$

Es ist möglich,  $U(x_1, \dots, x_N)$  diagrammatisch darzustellen (s. später). Die Cluster Eigenschaft von  $W(x)$  drückt sich in den Funktionen  $U(x)$  einfach aus:

**Lemma.**  $U(x) = 0$ , falls es eine Partition  $(C, C')$  gibt, sodass  $d(x_C, x_{C'}) > a$ , insbesondere also, falls  $|x| > (N - 1)a$ .

**Beweis.** Induktion in  $N$  (für  $N = 1$ : nichts zu beweisen). Dann ist

$$\begin{aligned}
W(x) &= W(x_C) \cdot W(x_{C'}) \\
&= \sum_{(C_1, \dots, C_n)} \sum_{(C'_1, \dots, C'_m)} U(x_{C_1}) \dots U(x_{C_n}) U(x'_{C'_1}) \dots U(x'_{C'_m})
\end{aligned}$$

(Summe über die Partitionen von  $C$ , bzw.  $C'$ ). Mit (7.34)

$$U(x) = - \sum_{\substack{(D_1, \dots, D_k) \\ k > 1}} U(x_{D_1}) \dots U(x_{D_k}), \quad (7.35)$$



wobei  $\sum'$  nur über solche Partitionen von  $\{1, \dots, N\}$  läuft, die **weder** gleich  $(C, C')$  sind **noch** durch weitere Partitionen aus  $(C, C')$  entstehen. Unter den Clustern  $D_1, \dots, D_k$  gibt es dann stets einen,  $D_j$ , der Teilchen aus  $C$  **und**  $C'$  enthält; nach der Induktionsannahme ist dann  $U(x_{D_j}) = 0$  und (7.35) verschwindet. Der 2. Teil des Lemmas beruht darauf, dass es zu gegebenem  $x$  stets eine Partition  $(C, C')$  gibt, so dass  $d(x_C, x_{C'}) \geq |x|/(N-1)$ . (Man projiziere in  $\mathbb{R}^3$  die Punkte  $x_1, \dots, x_N$  auf einen grössten Durchmesser der Menge  $\{x_1, \dots, x_N\}$ .)  $\square$

### Zustandssumme

$W(x)$  und  $U(x)$  sind translationsinvariant. Wir führen deshalb Relativkoordinaten ein, z.B.  $y_i = x_i - x_1$  ( $i = 2, \dots, N$ ). Dann ist  $U(x_1, \dots, x_N) = U(0, y_2, \dots, y_N)$  und

$$\int_{\Lambda^N} dx U(x) = \int_{\Lambda} dx_1 \int_{(\Lambda-x_1)^{N-1}} dy_2 \dots dy_N U(0, y_2, \dots, y_N) .$$

Falls  $x_1$  weiter als  $(N-1)a$  vom Rand von  $\Lambda$  entfernt ist, ist  $U(0, y_2, \dots, y_N) = 0$  sobald einer der Punkte  $x_2, \dots, x_N$  ausserhalb  $\Lambda$  liegt: man kann  $\int dy_2 \dots dy_N \dots$  über ganz  $\mathbb{R}^{3(N-1)}$  erstrecken. Für festes  $N$  und grosse  $\Lambda$  ist also asymptotisch

$$\frac{1}{N!} \int_{\Lambda^N} dx U(x) = V \cdot \underbrace{\frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} dy_2 \dots dy_N U(0, y_2, \dots, y_N)}_{b_N(T): \text{Cluster-Integral}} . \quad (7.36)$$

Somit ist

$$\widehat{Z}_N = \frac{1}{N!} \sum_{(C_1, \dots, C_n)} \prod_{i=1}^n l_i! (V b_{l_i}) ,$$

wobei  $l_i =$  Zahl der Teilchen in  $C_i$ , und  $b_1 = 1$ . Zu einer gegebenen Partition sei nun  $n_l =$  Zahl der Cluster aus  $l$  Teilchen, also  $n_l \geq 0$  und

$$\sum_{l=1}^{\infty} l n_l = N . \quad (7.37)$$

Umgekehrt gibt es zu jeder solchen Folge  $(n_1, n_2, \dots)$

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots (1!)^{n_1} (2!)^{n_2} \dots}$$

zugehörige Partitionen: Permutationen ganzer Cluster sowie Permutationen von Teilchen innerhalb der Cluster liefern keine neue Partition. Somit wird

$$\begin{aligned} \widehat{Z}_N &= \sum_{(n_1, n_2, \dots)}' \frac{1}{n_1! n_2! \dots (1!)^{n_1} (2!)^{n_2} \dots} \prod_{l=1}^{\infty} (V b_l \cdot l!)^{n_l} \\ &= \sum_{(n_1, n_2, \dots)}' \prod_l \frac{(V b_l)^{n_l}}{n_l!} , \end{aligned}$$

wobei  $\sum'$  nur über die Folgen  $(n_1, n_2, \dots)$  mit der Eigenschaft (7.37) läuft. Diese lästige Nebenbedingung **entfällt** in der grosskanonischen Zustandssumme

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} z_0^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \widehat{Z}_N \quad (z_0 = e^{\beta\mu}, z = z_0 \cdot (2\pi m/\beta)^{3/2}) \\ &= \sum_{(n_1, n_2, \dots)} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{(V b_l z^l)^{n_l}}{n_l!} = \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(V b_l z^l)^n}{n!} = \prod_{l=1}^{\infty} e^{V b_l z^l} \\ &= e^{V \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l} .\end{aligned}\tag{7.38}$$

Die Thermodynamik folgt daraus über

$$\begin{aligned}\beta p &= \frac{1}{V} \log \Xi \\ \frac{1}{v} &= \frac{N}{V} = \frac{1}{\beta V} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi, \quad \left( \frac{\partial}{\partial \mu} = \beta z \frac{\partial}{\partial z} \right) .\end{aligned}$$

Damit findet man die thermische Zustandsgleichung in Parameterdarstellung (Ursell-Mayer Entwicklung)

$$\begin{aligned}\frac{p}{kT} &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l(T) z^l, \\ \frac{1}{v} &= \sum_{l=1}^{\infty} l b_l(T) z^l,\end{aligned}\tag{7.39}$$

d.h.  $p = p(T, v)$  selbst nach Elimination von  $z$ . Im Limes  $z \rightarrow 0$ , ( $\mu \rightarrow -\infty$ ), erhält man das ideale Gas:  $p/kT = 1/v$ . Sukzessive Korrekturen bekommt man durch Berechnung der (niedrigsten) Cluster-Integrale (7.36), beginnend mit

$$b_2(T) = \frac{1}{2} \int d^3x \left( e^{-\frac{\phi(x)}{kT}} - 1 \right) .\tag{7.40}$$

Üblich ist auch die Darstellung der Zustandsgleichung durch die **Virialreihe**

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{a_l(T)}{v^l} ;\tag{7.41}$$

die **Virialkoeffizienten**  $a_l(T)$  sind bestimmt durch die Cluster-Integrale  $b_l(T)$ , nämlich durch Einsetzen von (7.39) in (7.41),

$$\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left( \sum_{k=1}^{\infty} k b_k z^k \right)^l ,$$

und Koeffizientenvergleich

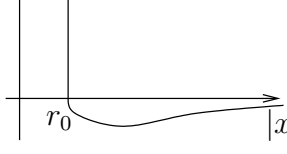
$$a_1 = 1, \quad a_2 = -b_2, \quad a_3 = 4b_2^2 - 2b_3, \quad \dots$$

Die Virialreihe kann mit der van der Waals-Gleichung (2.36) verglichen werden:

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v - \tilde{b}} - \frac{\tilde{a}/kT}{v^2} = \frac{1}{v} + \left( \tilde{b}^2 - \frac{\tilde{a}^2}{kT} \right) \frac{1}{v^2} + \dots ,$$

$\tilde{b}(x) = b/N_A, \tilde{a} = a/N_A^2, N_A$ : Avogadro Zahl).

**Beispiel.** Wechselwirkung mit hartem Kern. Bei hohen Temperaturen ist

$$e^{-\phi(x)/kT} - 1 \begin{cases} = -1, & (|x| \leq r_0), \\ \cong -\frac{\phi(x)}{kT}, & (|x| > r_0) \end{cases}$$


und mit (7.40)

$$a_2 = -b_2 = \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{4\pi}{3} r_0^3 \right)}_{\tilde{b}} + \frac{1}{kT} \cdot \underbrace{\frac{1}{2} \int_{|x| \geq r_0} \phi(x) dx}_{-\tilde{a}} .$$

Aus der experimentellen  $T$ -Abhängigkeit der Virialkoeffizienten (vor allem  $a_2(T)$ ) können wieder Schlüsse gezogen werden über den Verlauf von  $\phi(r)$ , ähnlich wie aus der  $T$ -Abhängigkeit der Transportkoeffizienten. Beide Erfahrungsbereiche lassen sich z.B. bei Edelgasen gut beschreiben durch Lennard-Jones Potentiale (6.26) mit nur zwei anpassbaren Parametern.

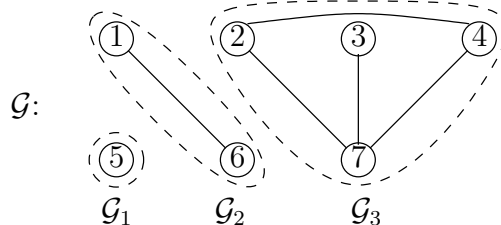
Wir diskutieren noch die diagrammatische Darstellung der Zustandssumme, bzw. des Drucks

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int_{\Gamma_N} dx_1 \dots dx_N W(x_1, \dots, x_N), \quad (7.42)$$

$$\begin{aligned} W(x_1, \dots, x_N) &= \prod_{i < j}^N \left( 1 + \underbrace{e^{-\beta\phi(x_i - x_j)} - 1}_{f_{ij}} \right) \\ &= 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{\substack{i < j \\ k < l}} f_{ij} f_{kl} + \dots \end{aligned} \quad (7.43)$$

Jeder Term in (7.43), bzw. sein Beitrag zu (7.42), lässt sich diagrammatisch darstellen, z.B.

$$z^7 \int_{\Gamma_7} dx_1 \dots dx_7 f_{16} \cdot f_{23} \cdot f_{24} \cdot f_{27} \cdot f_{37} = \text{Val}(\mathcal{G})$$



Allgemein ist  $\mathcal{G}$  ein **Diagramm** mit nummerierten Vertices, verbunden durch die vorkommenden Kopplungen  $f_{ij}$ . Sein Wert  $\text{Val}(\mathcal{G})$  ist gegeben durch

- einen Faktor  $z$  für jeden Vertex  $i \in \mathcal{G}$ ,
- einen Faktor  $f_{ij}$  für jede Line  $(ij)$ ,
- Integration über  $x_i \in \Lambda$  für alle Vertices  $i \in \mathcal{G}$ .

Damit ist

$$z^N \int_{\Gamma_N} dx_1 \dots dx_N W(x_1 \dots x_N) = \sum_{\mathcal{G}}^N \text{Val}(\mathcal{G}) ,$$

wobei sich die Summe über alle Diagramme mit  $N$  Vertices erstreckt. Diagramme zerfallen in **zusammenhängende Diagramme** und  $\text{Val}(\cdot)$  ist diesbezüglich multiplikativ. Im Beispiel:

$$\text{Val}(\mathcal{G}) = \text{Val}(\mathcal{G}_1) \cdot \text{Val}(\mathcal{G}_2) \cdot \text{Val}(\mathcal{G}_3) .$$

Vergleich mit (7.33, 7.36) liefert nun

$$V \cdot k! b_k \cdot z^k = \sum_{\mathcal{G}}^c \text{Val}(\mathcal{G}) , \quad (7.44)$$

wobei  $c$  bedeutet, dass nur über zusammenhängende Diagramme summiert wird. Mit (7.38) ist also

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{G}}^N \text{Val}(\mathcal{G}) , \quad (7.45)$$

$$\log \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{G}}^c \text{Val}(\mathcal{G}) , \quad (7.46)$$

d.h. nur zusammenhängende Diagramme tragen zu  $\log \Xi$  bei. Die Implikation (7.45)  $\Rightarrow$  (7.46) ist auch anderweitig von Bedeutung und als “linked cluster theorem” (Kettengraphentheorem) bekannt.

**Beispiel.** (“Val” weggelassen; vgl. (7.44))

$$V \cdot b_1 \cdot z = \textcircled{1} = V \cdot z ,$$

$$V \cdot 2b_2 \cdot z^2 = \textcircled{1} - \textcircled{2} = V \cdot z^2 \cdot \int dy (e^{-\beta\phi(y)} - 1) ,$$

$$V \cdot 3!b_3 \cdot z^3 = \begin{array}{ccccccc} \textcircled{1} & & \textcircled{1} & & \textcircled{1} & & \textcircled{1} \\ / & & / \quad \backslash & & \backslash & & / \quad \backslash \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} & + & \textcircled{2} & & \textcircled{3} & + & \textcircled{2} - \textcircled{3} & + & \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} .$$

## 8 Quantenstatistik

---

Reine Zustände eines quantenmechanischen Systems sind gegeben durch Vektoren

$$\psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\| = 1$$

eines Hilbertraums  $\mathcal{H}$  (bis auf die Phase:  $\psi \rightarrow c\psi$ ,  $|c| = 1$ ). Gemischte Zustände sind Dichtematrizen über  $\mathcal{H}$

$$P = P^* \geq 0, \quad \text{tr } P = 1.$$

Die Spektraldarstellung davon ist

$$P = \sum_k w_k P_k, \tag{8.1}$$

wo

$$w_k = \bar{w}_k \geq 0, \quad \sum_k w_k = 1,$$

die Eigenwerte von  $P$  sind und

$$\varphi_k \in \mathcal{H}, \quad \|\varphi_k\| = 1; \quad P_k = |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$$

die Eigenvektoren und Eigenprojektoren. Insbesondere ist jeder gemischte Zustand eine konvexe Kombination von reinen Zuständen  $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ . Erwartungswerte einer beliebigen Observablen  $A = A^*$  in einem reinen oder gemischten Zustand sind durch  $(\psi, A\psi)$ , bzw.  $\text{tr}(PA)$  gegeben.

Wir betrachten ein System mit **rein diskretem Energiespektrum** (typisch: Teilchen in einem Kasten). Dann gibt es eine orthonormierte Basis von Eigenvektoren des Hamiltonoperators  $H$ :

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad (\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}.$$

Jede Bewegung lässt sich darstellen durch

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \sum_n c_n e^{-i\omega_n t} \psi_n, \\ c_n &= (\psi_n, \psi(0)), \quad E_n = \hbar\omega_n. \end{aligned} \tag{8.2}$$

Die (zeitlich konstante) Energieverteilung ist gegeben durch

$$\rho_n = |c_n|^2 = \text{Wahrscheinlichkeit, dass } H \text{ den Wert } E_n \text{ annimmt.}$$

In Analogie zum klassischen Wiederkehersatz von Poincaré gilt: Zu jedem  $\psi(0)$  und jedem  $\varepsilon > 0$  gibt es beliebig grosse  $t$  so, dass

$$\|\psi(t) - \psi(0)\| < \varepsilon;$$

d.h. das System kehrt immer wieder beliebig genau in den Anfangszustand zurück.

**Beweis.** Approximiere in (8.2)  $\psi(0)$  durch eine endliche Summe (und damit auch  $\psi(t)$ , gleichmässig in  $t$ ) und benütze die Kompaktheit der Einheitskugel in diesem endlich-dimensionalen Hilbertraum:  $\psi(t)$  enthält eine konvergente Teilfolge  $\psi(t_n)$ ,  $t_n \rightarrow \infty$  und somit  $\|\psi(t_n) - \psi(t_m)\| \leq \varepsilon$  für  $n, m \rightarrow \infty$ . Da  $e^{-iHt/\hbar}$  unitär ist, gilt auch  $\|\psi(t_n - t_m) - \psi(0)\| \leq \varepsilon$ .

Auch der Erwartungswert

$$\langle A \rangle_t = (\psi(t), A\psi(t))$$

irgendeiner Observablen  $A$  kommt daher seinem Anfangswert  $\langle A \rangle_0$  immer wieder beliebig nahe. Wie im klassischen Fall kann daher die Einstellung des Gleichgewichts nicht im Sinn der Konvergenz von  $\langle A \rangle_t$  im Limes  $t \rightarrow \infty$  verstanden werden: Erwartungswerte schwanken um ihren **Zeitmittelwert**

$$\langle A \rangle := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle A \rangle_t ,$$

den wir wieder (vgl. (7.2)) als Erwartungswert im **thermodynamischen Gleichgewicht** auffassen. Nach (8) ist

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \bar{c}_n c_m \underbrace{(\psi_n, A\psi_m)}_{A_{nm}} \underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt e^{i(\omega_n - \omega_m)t}}_{\begin{array}{ll} 0 & \text{falls } E_n \neq E_m \\ 1 & \text{falls } E_n = E_m \end{array}} .$$

Wenn die Eigenwerte  $E_n$  alle einfach sind (vgl. Ergodenhypothese: nur ein invarianter Zustand pro Energiefläche), so ergibt sich

$$\langle A \rangle = \sum_n \rho_n A_{nn} \quad (8.3)$$

d.h. das thermodynamische Gleichgewicht ist alleine durch die **Energieverteilung** bestimmt. Man kann (8.3) auch schreiben als

$$\langle A \rangle = \text{tr } P_\infty A ,$$

wobei  $P_\infty$  die Dichtematrix

$$P_\infty = \sum_n \rho_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|$$

ist (diagonal in der Eigenbasis  $\{\psi_n\}$  der Energie). Es ist  $[P_\infty, H] = 0$ , d.h.  $P_\infty$  ist stationär.

**Entropie:** In Anlehnung an die Definition (7.7) im klassischen Fall sei

$$S(P) = -k \text{tr}(P \log P) \quad (8.4)$$

die Entropie des Zustandes  $P$ .

### Eigenschaften

1)  $S(P) \geq 0$ , und = 0 nur für reine Zustände  $P = P_\psi$  (denn:  $0 \leq w_i \leq 1$  in (8.1), also  $-w_i \log w_i \geq 0$ , und 0 nur für  $w_i = 0, 1$ ).

2)  $S$  ist strikt konkav in  $P$ : Für  $P = \lambda P_1 + (1 - \lambda)P_2$ ,  $0 \leq \lambda \leq 1$  ( $P_{1,2}$ : Zustände) gilt

$$S(P) \geq \lambda S(P_1) + (1 - \lambda)S(P_2) \quad (8.5)$$

mit “=” nur für  $\lambda = 0, 1$  oder  $P_1 = P_2$ .

**Beweis.** Allgemein, für eine konvexe Funktion  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$  und selbstadjungierte Operatoren  $A, B$  mit Spektrum in  $D \subset \mathbb{R}$ , gilt:

$$\text{tr } f(B) \geq \text{tr}[f(A) + f'(A) \cdot (B - A)] \quad (8.6)$$

(falls  $f$  strikt konvex: “=” nur für  $B = A$ ). Denn sei  $\{\psi_j\}$  eine o.n. Eigenbasis für  $B$ ,  $B\psi_j = b_j\psi_j$ . Dann gilt für  $\psi$  mit  $\|\psi\| = 1$

$$(\psi, f(B)\psi) = \sum_j |c_j|^2 f(b_j) \geq f\left(\sum_j |c_j|^2 b_j\right) = f((\psi, B\psi)), \quad (8.7)$$

da  $\sum_j |c_j|^2 = 1$  für  $c_j = (\psi_j, \psi)$ . Durch nochmalige Anwendung der Konvexität ist

$$f((\psi, B\psi)) \geq f((\psi, A\psi)) + f'((\psi, A\psi)) \cdot (\psi, (B - A)\psi)$$

und für einen Eigenvektor  $\psi$  von  $A$  ist die rechte Seite gleich

$$(\psi, [f(A) + f'(A) \cdot (B - A)]\psi). \quad (8.8)$$

Summation von (8.7, 8.8) über eine Eigenbasis von  $A$  liefert (8.6). Eine Anwendung davon ist ( $0 \leq \lambda \leq 1$ )

$$\text{tr } f(\lambda B_1 + (1 - \lambda)B_2) \leq \lambda \text{tr } f(B_1) + (1 - \lambda) \text{tr } f(B_2) \quad (8.9)$$

(falls  $f$  strikt konvex: “=” nur  $\lambda = 0, 1$  oder  $B_1 = B_2$ ). Mit  $A = \lambda B_1 + (1 - \lambda)B_2$  ist nämlich

$$B_1 = A - (1 - \lambda)(B_2 - B_1), \quad B_2 = A + \lambda(B_2 - B_1),$$

also

$$\begin{aligned} \text{tr } f(B_1) &\geq \text{tr } f(A) - (1 - \lambda) \text{tr}[f'(A)(B_2 - B_1)], \\ \text{tr } f(B_2) &\geq \text{tr } f(A) + \lambda \text{tr}[f'(A)(B_2 - B_1)]. \end{aligned}$$

Die gewichtete Summe davon ist (8.9). Der Spezialfall  $f(x) = x \log x$  ist (8.5). Für diesen Fall halten wir noch (8.6) fest ( $A, B \geq 0$ )

$$\text{tr}(B \log B) \geq \text{tr}(B \log A + B - A) \quad (8.10)$$

(= nur für  $B = A$ ; **Kleinsche Ungleichung**).  $\square$

3) Trennungssatz: Sei  $\rho$  ein Zustand auf dem Hilbertraum  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  eines zusammengesetzten Systems “1+2”. Die partiellen Spuren

$$P_1 = \text{tr}_{\mathcal{H}_2} P, \quad P_2 = \text{tr}_{\mathcal{H}_1} P$$

( $\text{tr}_{\mathcal{H}_2} P$  ist ein Operator auf  $\mathcal{H}_1$  definiert durch

$$\text{tr}_{\mathcal{H}_1}(A \cdot \text{tr}_{\mathcal{H}_2} P) = \text{tr}_{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2}((A \otimes \mathbf{1})P)$$

für alle Operatoren  $A$  auf  $\mathcal{H}_1$ ) sind Zustände auf  $\mathcal{H}_1$  bzw.  $\mathcal{H}_2$ . Es gilt

$$S(P) \leq S(P_1) + S(P_2)$$

mit “=” genau dann, falls  $P_1$  und  $P_2$  unkorreliert sind, d.h. falls  $P = P_1 \otimes P_2$ .

**Beweis.** Wegen  $\text{tr } P = \text{tr } P_1 \otimes P_2 = 1$  lautet (8.10) für  $B = P$ ,  $A = P_1 \otimes P_2$

$$\begin{aligned} \text{tr}_{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2}(P \log P) &\geq \text{tr}_{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2}(P \underbrace{\log(P_1 \otimes P_2)}) = \text{tr}_{\mathcal{H}_1}(P_1 \log P_1) + \text{tr}_{\mathcal{H}_2}(P_2 \log P_2) . \\ &\quad (\log P_1) \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes (\log P_2) \end{aligned} \quad \square$$

4)  $S$  ist invariant unter der Zeitevolution:

$$S(P_t) = S(P),$$

wo  $P_t = e^{-itH/\hbar} P e^{itH/\hbar}$ .

**Beweis.** Für eine beliebige unitäre Abbildung  $U$  ist  $f(UPU^*) = Uf(P)U^*$ , also  $\text{tr } f(UPU^*) = \text{tr } f(P)$ , wegen der Zyklizität der Spur.  $\square$

Analog zum klassischen Fall kann man verschiedene statistische Gesamtheiten einführen. Wir betrachten ein  $N$ -Teilchensystem im Volumen  $\Lambda$  mit Hamiltonoperator  $H_{\Lambda,N}$  auf dem Hilbertraum  $\mathcal{H}_{\Lambda,N}$ .

1) Die **mikrokanonische Gesamtheit**:  $E, N, \Lambda$  fest. Die Dichtematrix ist

$$P = \frac{1}{\Sigma_{\Delta}(E, \Lambda, N)} P_{\Delta}(E, \Lambda, N) , \quad (8.11)$$

$$\Sigma_{\Delta}(E, \Lambda, N) = \text{tr} P_{\Delta}(E, \Lambda, N) ,$$

wo  $P_{\Delta}(E, \Lambda, N)$  der Projektor auf die Eigenvektoren von  $H_{\Lambda,N}$  mit Eigenwerten in  $[E - \Delta, E]$  ist, und  $\Sigma_{\Delta}(E, \Lambda, N)$  deren Anzahl. Die Entropie (8.4) ist

$$S(E, \Lambda, N) = k \log \Sigma_{\Delta}(E, \Lambda, N) . \quad (8.12)$$

Typischerweise ist für grosse Systeme die Wahl von  $\Delta$  unwesentlich, solange  $\Delta \geq \varepsilon N$  ( $\varepsilon > 0$  fest).

2) Die **kanonische Gesamtheit**:  $\langle H \rangle, N, \Lambda$  fest.

$$P = \frac{1}{Z(\beta, \Lambda, N)} e^{-\beta H_{\Lambda,N}} , \quad (8.13)$$

$$Z(\beta, \Lambda, N) = \text{tr} e^{-\beta H_{\Lambda,N}} .$$

Die freie Energie ist

$$F(\beta, \Lambda, N) = -\frac{1}{\beta} \log Z(\beta, \Lambda, N) . \quad (8.14)$$

Ist  $\tilde{P}$  ein weiterer Zustand mit demselben Energiemittelwert  $\langle H \rangle = \text{tr}(\tilde{P}H) = \text{tr}(PH)$ , so ist nach (8.10)

$$\begin{aligned} \text{tr}(\tilde{P} \log \tilde{P}) &\geq \text{tr}(\tilde{P} \log P) \\ &= \text{tr}(\tilde{P}(-\beta H - \log Z)) = \text{tr}(P(-\beta H - \log Z)) \\ &= \text{tr}(P \log P) , \end{aligned}$$

d.h. seine Entropie ist kleiner:  $S(\tilde{P}) \leq S(P)$ .

3) Die **grosskanonische Gesamtheit**:  $\langle H \rangle, \langle N \rangle, \Lambda$  fest. Der Hilbertraum ist der **Fockraum**

$$\mathcal{H}_{\Lambda} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_{\Lambda,N}$$

mit Zuständen

$$\psi = (\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots) ,$$

wobei  $\psi_N \in \mathcal{H}_{\Lambda,N}$  (und  $\mathcal{H}_{\Lambda,0} = \mathbb{C}$ ) und Skalarprodukt

$$(\psi, \varphi) = \sum_{N=0}^{\infty} (\psi_N, \varphi_N)_{\mathcal{H}_{\Lambda,N}} .$$

Der Teilchenzahloperator ist

$$N\psi = (0, \psi_1, 2\psi_2, 3\psi_3, \dots)$$



und der Hamiltonoperator

$$H_\Lambda \psi = (0, H_{\Lambda,1} \psi_1, H_{\Lambda,2} \psi_2, \dots) .$$

Die Dichtematrix im Gleichgewicht ist

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\Xi(\beta, \mu, \Lambda)} e^{-\beta(H_\Lambda - \mu N)} , \\ \Xi(\beta, \mu, \Lambda) &= \text{tr} e^{-\beta(H_\Lambda - \mu N)} . \end{aligned} \quad (8.15)$$

Das grosskanonische Potential ist

$$\Omega(\beta, \mu, \Lambda) = -pV = -\frac{1}{\beta} \log \Xi(\beta, \mu, \Lambda) . \quad (8.16)$$

Alle diese Gleichgewichtszustände sind Zustände **maximaler Entropie** bei passenden Nebenbedingungen (Gibbs'sches Variationsprinzip).

### Die Hauptsätze der Thermodynamik

Die Postulate der Thermodynamik können durch die statistische Mechanik begründet werden. Wir gehen davon aus, dass Gleichgewichtszustände durch die **kanonische Gesamtheiten** gegeben sind:

$$P(\alpha, \beta) = \frac{1}{Z(\alpha, \beta)} e^{-\beta H(\alpha)} . \quad (8.17)$$

Hier sind  $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_k)$  Arbeitskoordinaten (z.B. Volumen, äussere Felder), von denen  $H = H(\alpha)$  abhängt. Die Bedeutung von  $\beta$  als inverse Temperatur muss nicht vorausgesetzt werden. Wir halten aber fest, dass  $\beta > 0$ , denn in der Regel ist nur dann  $Z(\alpha, \beta)$  endlich. Dies, weil  $H$  nach unten, aber meistens nicht nach oben beschränkt ist. Nicht ganz zufriedenstellend erklärt bleibt die Einstellung des Gleichgewichts, vgl. Bemerkung 3 auf S. 59, was sich auch im Folgenden niederschlägt.

**0. Hauptsatz:** Zwei Systeme, 1 und 2. Gesamtsystem mit Hamiltonoperator  $H = H_1 \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes H_2$  auf  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ . Gleichgewicht zwischen den Zuständen der Systeme ( $P_1 \sim P_2$ , vgl. S. 3) findet im Gleichgewicht

$$P = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H}$$

des Gesamtsystems statt. Dann sind die Teilsysteme

$$P_1 = \text{tr}_{\mathcal{H}_2} P = \frac{1}{Z_1(\beta)} e^{-\beta H_1} , \quad P_2 = \frac{1}{Z_2(\beta)} e^{-\beta H_2}$$

ebenfalls in der kanonischen Gesamtheit zum selben  $\beta$ . Insbesondere ist  $\sim$  transitiv.

**1. Hauptsatz:** Die Energie

$$U = \text{tr}(PH)$$

ist durch den Zustand  $P$  bestimmt. Quasistatische Prozesse entsprechen einer langsamen Änderung von  $\alpha, \beta$ . Arbeitsprozesse sind realisiert durch Variation von  $\alpha = \alpha(t)$  am

thermisch abgeschlossenen System, d.h. die Evolution von (8.17) ist einzig durch  $H(\alpha(t))$  gegeben:  $P \mapsto U(t)PU(t)^*$  mit

$$i\hbar \frac{dU}{dt} = H(\alpha(t))U(t), \quad U(0) = \mathbf{1}. \quad (8.18)$$

Dann ist

$$\frac{d}{dt} \text{tr}(PH) = -\frac{i}{\hbar} \underbrace{\text{tr}([P, H] \cdot H)}_{=0} + \text{tr}\left(P \frac{dH}{dt}\right).$$

Bei einem reversiblen Arbeitsprozess soll, wegen der Einstellung des Gleichgewichts, (8.17) konsistent mit (8.18) sein, also

$$\delta A \equiv dU = \text{tr}(PdH).$$

Für beliebige quasistatische Prozesse ist

$$dU = d \text{tr}(PH) = \underbrace{\text{tr}(PdH)}_{\delta A} + \underbrace{\text{tr}(dP \cdot H)}_{\delta Q}.$$

In Übereinstimmung mit der Definition (1.3) aus der Thermodynamik ist  $\delta Q$  mit der zugeführten Wärme zu identifizieren.

**2. Hauptsatz:** i) Existenz der Entropie.  $\beta\delta Q$  ist ein exaktes Differential:

$$\beta\delta Q = k^{-1}dS = -d \text{tr}(P \log P). \quad (8.19)$$

**Beweis.** Nach der Störungsrechnung gilt für die Eigenwerte  $\rho_n$  von  $P$

$$d\rho_n = (\psi_n, (dP)\psi_n)$$

( $\psi_n$ : Eigenvektoren von  $P$ ), also für eine beliebige Funktion  $f$ :

$$\begin{aligned} d \text{tr} f(P) &= \sum_n f'(\rho_n) d\rho_n = \sum_{n,m} (\psi_n, f'(P)\psi_m) (\psi_m, dP\psi_n) \\ &= \text{tr}(f'(P)dP). \end{aligned}$$

In unserem Fall ist wegen  $\text{tr} dP = 0$ :

$$d \text{tr}(P \log P) = \text{tr} dP(1 + \log P) = -\beta \text{tr}(dP \cdot H) = -\beta\delta Q.$$

□

Nach (8.19) ist  $\oint \beta\delta Q = 0$  für jeden reversiblen Kreisprozess, also

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

für den Carnot-Prozess zwischen zwei Reservoirs mit Parametern  $\beta_1, \beta_2$ . In der Thermodynamik, s. (1.7), wurde damit das Verhältnis  $T_1/T_2$  der Temperaturen definiert. Also ist

$$\beta = (kT)^{-1} \quad k: \text{ universelle Konstante (Boltzmann Konstante)}$$

und  $S = -k \text{tr}(P \log P)$  stimmt mit der dort definierten Entropie überein.

ii) Irreversible Prozesse. Die Kelvinsche Formulierung des 2. Hauptsatzes (S. 4) lautet in leicht abgeschwächter Form

“Durchführt ein System einen Prozess, der nur in einer (nicht notwendigerweise langsamen) zyklischen Änderung der Arbeitskoordinaten besteht, so nimmt seine Energie zu.”

In dieser Form kann er hergeleitet werden (Pusz, Woronowicz 1978): Der Prozess ist durch einen Pfad  $\alpha(t)$ , ( $0 \leq t \leq T$ ) in den Arbeitskoordinaten gegeben mit  $\alpha(0) = \alpha(T)$ , und Evolution (8.18). Die dem System zugeführte Energie ist

$$\Delta E = \text{tr}(U(T)PU(T)^*H) - \text{tr}(PH) ,$$

wobei  $H = H(\alpha(0)) = H(\alpha(T))$ . Mit  $-\beta H = \log P + \log Z$  ist

$$\begin{aligned} \beta \Delta E &= \text{tr}(P \log P) - \text{tr}(UPU^* \log P) = \text{tr}(P \log P) - \text{tr}(P \log(U^*PU)) \\ &\geq \text{tr}(P - U^*PU) = 0 \end{aligned}$$

nach (8.10). Also  $\Delta E \geq 0$  wegen  $\beta > 0$ .

**3. Hauptsatz:** Im Limes  $\beta \rightarrow \infty$  strebt (8.17) gegen

$$P = \frac{1}{m} P_0 ,$$

wo  $P_0$  der Projektor auf den (möglicherweise entarteten) Grundzustand von  $H$  ist, und  $m = \text{tr} P_0$  dessen Vielfachheit. Damit ist

$$S_0 = k \log m$$

die Nullpunktsentropie. Sie führt allerdings nur dann zu einer Abweichung vom 3. Hauptsatz, wenn  $S_0$  extensiv ist, d.h. wenn  $m$  exponentiell mit der Grösse  $N$  des Systems anwächst. Von solcher Art sind die auf S. 37 erwähnten Ausnahmen: Jeder Bestandteil trägt im Grundzustand eine Entartung  $g$ , die unaufgehoben in die des Gesamtsystems eingeht,  $m = g^N$ .

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Thermodynamik ist die **Homogenität** der Potentiale. Zu zeigen ist: für ein grosses System vom Volumen  $V = |\Lambda|$  ist die freie Energie  $F(\beta, \Lambda, N)$  annähernd homogen von Grad 1 in  $(V, N)$ . Genauer: es existiert der **thermodynamische Limes**

$$f(\beta, \rho) = \lim_{\substack{\Lambda \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty \\ N/V \rightarrow \rho}} V^{-1} F(\beta, \Lambda, N) \quad (8.20)$$

der freien Energie pro Volumeneinheit.  $\Lambda \rightarrow \infty$  bedeutet hier, dass das Gefäss immer grösser wird mit gewissen Einschränkungen an die Form: die Oberfläche darf nicht zu rasch wachsen.

**Phasenübergänge** manifestieren sich in der Thermodynamik als Unstetigkeiten in den Ableitungen der Potentiale bzgl. intensiver Variablen ( $\beta, \mu$ , usw.). Sie können sich somit streng genommen erst im thermodynamischen Limes bilden, da im endlichen Volumen die Abhängigkeiten in (8.14, 8.16) reell-analytisch sind.

Materie bestehend aus Elektronen (Fermionen) und Kernen kann in guter Näherung beschrieben werden durch

$$H_N = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{|x_i - x_j|} ,$$

( $m_i, q_i$ : Masse, bzw. Ladung des  $i$ -ten Teilchens). Für insgesamt neutrale Materie wurde die Existenz des thermodynamischen Limes (8.20) bewiesen (Lieb, Lebowitz 1969). Eine wichtige Rolle spielt dabei die **Stabilität der Materie**

$$H_N \geq -\text{konst } N ,$$

d.h. die Energie pro Teilchen ist nach unten beschränkt (Dyson, Lenard 1967).

# 9 Erste Anwendungen der Quantenstatistik

---

## 1. Schwingungen

Eindimensionaler harmonischer Oszillator:

$$H = \frac{\omega}{2}(p^2 + x^2),$$

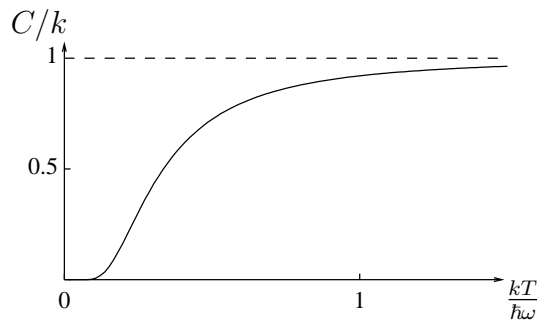
$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Die "Nullpunktsenergie"  $\hbar\omega/2$  spielt hier keine Rolle: sie fällt in der kanonischen Gesamtheit  $P$  heraus. Wir setzen deshalb  $E_n = \hbar\omega n$  und erhalten

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}},$$

$$U = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \tag{9.1}$$

$$C = \frac{dU}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \frac{dU}{d\beta} = k \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}.$$



$C(T)$  verschwindet für  $T \rightarrow 0$  rascher als jede Potenz von  $T$  ("Einfrieren der Freiheitsgrade") und nähert sich für  $T \rightarrow \infty$  dem klassischen Gleichverteilungswert  $k$ .

Für jedes schwingende System von  $f$  Freiheitsgraden gilt nach (9.1):

$$U = \sum_{\alpha=1}^f \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}} - 1}, \tag{9.2}$$

denn durch Einführung von Normalkoordinaten zerfällt ein solches System in  $f$  ungekoppelte Oszillatoren

$$H = \sum_{\alpha=1}^f H_{\alpha}, \quad H_{\alpha} = \frac{\omega_{\alpha}}{2}(p_{\alpha}^2 + x_{\alpha}^2) - \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2} \tag{9.3}$$

mit Eigenfrequenzen  $\omega_\alpha$ , sodass  $Z = \prod_\alpha Z_\alpha$ ,  $\log Z = \sum_\alpha \log Z_\alpha$ .

Diese Situation ist in perfekter Weise verwirklicht beim **elektromagnetischen Feld** in einem Hohlraum  $\Lambda$  mit ideal leitenden Wänden. Die Randbedingungen sind

$$\vec{E}_\parallel = 0, \quad \vec{B}_\perp = 0.$$

Das Feld lässt sich darstellen durch das Vektorpotential  $\vec{A}$  in der Coulomb-Eichung ( $\varphi = 0$ ,  $\text{div } \vec{A} = 0$ )

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{B} = \text{rot } \vec{A}.$$

Die Maxwell-Gleichungen reduzieren sich auf die Wellengleichung

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \Delta \vec{A} = 0,$$

zu lösen unter der Randbedingung

$$\vec{A}_\parallel = 0$$

(denn dann ist  $\vec{E}_\parallel = 0$  und  $\int_S \vec{B} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\partial S} \vec{A} \cdot d\vec{S} = 0$  für jede Teilfläche  $S \subset \partial\Lambda$ , d.h.  $\vec{B}_\perp = 0$ ). Für den Würfel  $\Lambda = \{(x_1, x_2, x_3) \mid 0 \leq x_i \leq L\}$  lässt sich ein vollständiges System von Eigenschwingungen

$$\Delta \vec{A} = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{A} \tag{9.4}$$

angeben:

$$\begin{aligned} A_1 &= e_1 \cos k_1 x_1 \cdot \sin k_2 x_2 \cdot \sin k_3 x_3, \\ A_2 &= e_2 \sin k_1 x_1 \cdot \cos k_2 x_2 \cdot \sin k_3 x_3, \\ A_3 &= e_3 \sin k_1 x_1 \cdot \sin k_2 x_2 \cdot \cos k_3 x_3 \end{aligned}$$

erfüllt (9.4) mit

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \vec{k}^2.$$

Dabei nimmt der Wellenvektor  $\vec{k}$  die folgenden Werte an

$$k_i = \frac{\pi}{L} n_i : \quad n_i \text{ ganz, } \geq 0, \text{ höchstens ein } n_i = 0. \tag{9.5}$$

Die Nebenbedingung  $\text{div } \vec{A} = 0$  verlangt  $\vec{e} \cdot \vec{k} = 0$ : zu jedem  $k$  gibt es zwei linear unabhängige Eigenschwingungen mit  $\vec{e} = \vec{e}_\lambda(\vec{k})$ , ( $\lambda = 1, 2$ ), die wir so wählen, dass  $\vec{e}_1(\vec{k}) \cdot \vec{e}_2(\vec{k}) = 0$ . Damit ist mit  $\alpha = (\vec{k}, \lambda)$

$$(A_\alpha, A_\beta) \equiv \int_\Lambda d^3x \vec{A}_\alpha \cdot \vec{A}_\beta = 0 \quad \text{für } \alpha \neq \beta.$$

Die Normierung  $(A_\alpha, A_\alpha)$  legen wir später fest. Das Strahlungsfeld im Hohlraum lässt sich nun schreiben als Superposition

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{x}, t) &= \sum_\alpha q_\alpha(t) A_\alpha(\vec{x}), \\ \vec{E}(\vec{x}, t) &= -\sum_\alpha \frac{\omega_\alpha}{c} \cdot p_\alpha(t) A_\alpha(\vec{x}). \end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichungen lauten dann

$$\dot{q}_\alpha = \omega_\alpha p_\alpha, \quad \dot{p}_\alpha = -\omega_\alpha q_\alpha \quad (9.6)$$

und die Feldenergie ist

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \int_\Lambda d^3x (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left[ \frac{\omega_\alpha \omega_\beta}{c^2} p_\alpha p_\beta (A_\alpha, A_\beta) + q_\alpha q_\beta \underbrace{(\text{rot } A_\alpha, \text{rot } A_\beta)}_{= (A_\alpha, -\Delta A_\beta)} \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_\alpha \left( \frac{\omega_\alpha}{c} \right)^2 (p_\alpha^2 + q_\alpha^2) \cdot (A_\alpha, A_\alpha). \end{aligned}$$

Wir fordern, dass  $q_\alpha, p_\alpha$  **kanonische Variablen** sein sollen, und somit mit Bewegungsgleichungen  $\dot{q}_\alpha = \partial H / \partial p_\alpha$ ,  $\dot{p}_\alpha = -\partial H / \partial q_\alpha$ . Übereinstimmung mit (9.6) erfordert die Normierung

$$(A_\alpha, A_\beta) = \frac{c^2}{\omega_\alpha} \delta_{\alpha\beta}.$$

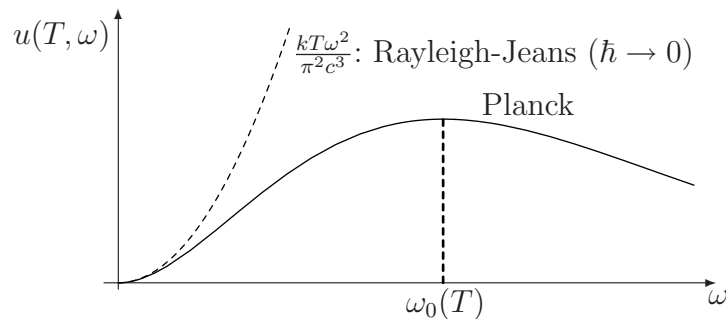
$H$  ist dann auch nach **kanonischer Quantisierung** durch (9.3) gegeben, unter Weglassung der divergenten Nullpunktsenergie  $\frac{1}{2} \sum_\alpha \hbar \omega_\alpha = \infty$ . Für makroskopische  $L$  wird die Summe (9.2) zum Integral: Die Zahl  $N(\omega)$  der Eigenschwingungen  $\leq \omega$  ist nach (9.5) asymptotisch

$$N(\omega) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\omega L}{\pi c} \right)^3 = \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{3}, \quad (9.7)$$

wobei  $V = L^3 = |\Lambda|$ . So ergibt sich

$$\begin{aligned} U(T) &= \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} dN(\omega) \\ &= V \int_0^\infty d\omega \underbrace{\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}}_{u(T, \omega)}. \end{aligned} \quad (9.8)$$

$u(T, \omega)$  ist die **spektrale Energiedichte der Hohlraumstrahlung** (Planck 1900).



Bei festem  $T$  liegt das Maximum von  $u(T, \omega)$  bei der Frequenz

$$\omega_0(T) = \frac{x_0}{\beta \hbar} = b \cdot T,$$

wobei  $x_0 \cong 2,82$  die Lage des Maximums der Funktion  $x^3(e^x - 1)^{-1}$  bedeutet (Wiensches Verschiebungsgesetz). Für die gesamte Energiedichte folgt das Stefan-Boltzmannsche  $T^4$ -Gesetz

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} = a \cdot T^4$$

(was abgesehen vom Wert der Konstanten  $a$  auch aus den Maxwell Gleichungen und dem 2. HS folgt, s. Übung 2). Die Grössen  $a, b$  waren zur Zeit Plancks experimentell bekannt: daraus hat er  $\hbar, k$  und damit auch den damals genauesten Wert der Avogadro Zahl  $R/k$  bestimmt.

Formal sehr ähnlich ist die Debyesche Theorie der spezifischen Wärme fester Körper (Anteil des Kristallgitters; dazu kommt einer der Elektronen). In der harmonischen Näherung ist  $U$  wieder dargestellt durch (9.2): nun sind die  $\omega_\alpha$  die Eigenfrequenzen des Gitters und

$$f = 3N$$

( $N$ : Zahl der Gitteratome). Anstelle der Berechnung der  $\omega_\alpha$ , ( $\alpha = 1, \dots, 3N$ ) aufgrund eines Gittermodells, benützt Debye die  $3N$  tiefsten Eigenfrequenzen eines **elastischen Kontinuums**. Entscheidend sind nämlich die tiefen Frequenzen, die sich beim Gitter und beim Kontinuum kaum unterscheiden, da ihre Wellenlängen gross gegen den Gitterabstand sind. Für den Würfel ist bei passenden Randbedingungen die Berechnung explizit möglich ( $\rightarrow$  Kontinuumsmechanik): Neben den **zwei transversal** polarisierten Wellen gibt es zu jedem erlaubten Wellenvektor (9.5) **eine longitudinal** polarisierte Welle; die beiden Wellentypen haben aber verschiedene Phasengeschwindigkeiten  $c_t, c_l$ . Anstelle von (9.7) tritt somit

$$N(\omega) = \frac{V\omega^3}{6\pi^3} \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right).$$

Die Debyesche Abschneidefrequenz  $\omega_D$  ist bestimmt durch  $N(\omega_D) = 3N$ . Es ist also  $\omega_D \sim (N/V)^{1/3}$  (intensiv!) und

$$N(\omega) = 3N \left( \frac{\omega}{\omega_D} \right)^3.$$

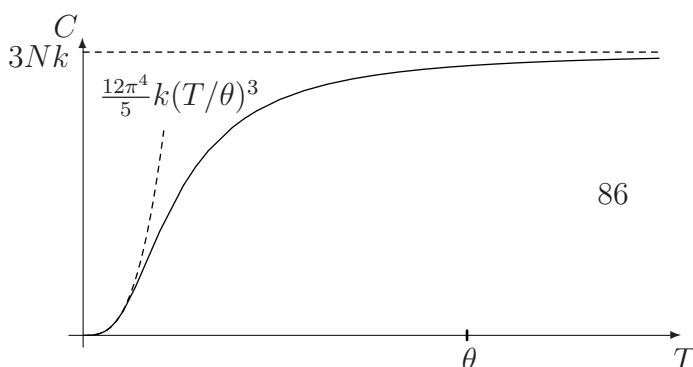
So ergibt sich analog zu (9.8) die mittlere Energie

$$U(T) = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

und die Wärmekapazität

$$C(T) = -k\beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = 9Nk \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

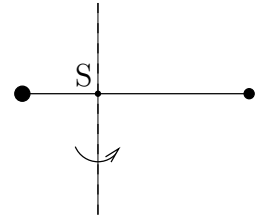
mit der Debye-Temperatur  $\theta := \hbar\omega_D/k$ . Diese ist die einzige eingehende Materialgrösse, d.h. die Abhängigkeit von  $C$  nach  $T/\theta$  ist universell.





Für  $T \gg \theta$  gilt der klassische Gleichverteilungswert  $C = 3Nk$  (s. S. 63); für  $T \rightarrow 0$  das Debyesche  $T^3$ -Gesetz. Es kommen Werte für  $\theta$  vor wie  $\theta = 1860$  K (Diamant) oder  $\theta = 88$  K (Blei): Quanteneffekte sind also auch bei "normalen" Temperaturen vorhanden.

## 2. Molekülrotationen



In einem Gas von Molekülen tritt zum Schwingungsanteil (der durch (9.1) gegeben ist) ein Rotationsanteil zur Energie hinzu. In erster Näherung sind die beiden Anteile entkoppelt: die molekularen Trägheitsmomente werden durch die Schwingungen nicht stark verändert. Wir betrachten Moleküle bestehend aus zwei punktförmigen Atomen. Klassische Konfigurationen sind durch die Richtung  $\vec{e} \in \Omega$  ( $\Omega$ : Einheitskugel) der Molekülachse gegeben.

Quantenmechanisch ist

$$H = \frac{\vec{L}^2}{2\theta} \quad \text{auf } L^2(\Omega) ,$$

wobei  $\theta$  das Trägheitsmoment bzgl. einer zur Molekülachse senkrechten Achse durch den Schwerpunkt S ist, und  $\vec{L}$  der Drehimpuls.  $\vec{L}^2$  hat die Eigenwerte

$$E_l = \hbar^2 l(l+1) , \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

der Vielfachheit  $2l+1$ . Daraus ergibt sich die kanonische Zustandssumme

$$Z = Z(\alpha) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\alpha l(l+1)} , \quad \left( \alpha = \frac{\hbar^2}{2\theta kT} \right) ,$$

sowie die spezifische Wärme

$$c = k\alpha^2 \frac{d^2}{d\alpha^2} \log Z .$$

Der Verlauf dieser Funktion ist wie folgt:

•  $\alpha \rightarrow 0, (T \rightarrow \infty)$ :  $\alpha Z(\alpha)$  ist eine Riemann-Summe für das Integral  $\alpha \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\alpha l(l+1)} dl = - \int_0^{\infty} \frac{d}{dl} e^{-\alpha l(l+1)} dl = 1$ , d.h.

$$Z \cong \frac{1}{\alpha} ,$$

und damit  $c \cong k$  (klassischer Wert, s. S. 63). Genauer ergibt sich das Verhalten aus der Euler-MacLaurin Summenformel

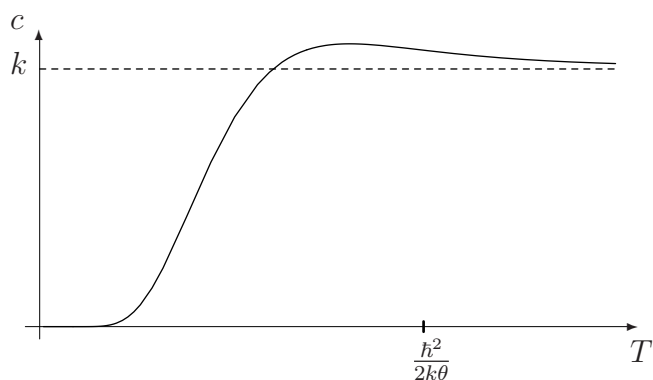
$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) \cong \int_0^{\infty} dl f(l) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \dots \quad (9.9)$$

als

$$Z = \frac{1}{\alpha} \left( 1 + \frac{\alpha}{3} + \frac{\alpha^2}{15} + \dots \right), \quad c = k \left( 1 + \frac{\alpha^2}{45} + \dots \right).$$

•  $\alpha \rightarrow \infty, (T \rightarrow 0)$ :

$$Z \cong 1 + 3e^{-2\alpha}, \quad c \cong 12k\alpha^2 e^{-2\alpha}.$$



## 10 Ideale Quantengase

---

Wir betrachten unabhängige Fermionen oder Bosonen ( $F/B$ ) mit 1-Teilchen-Energiespektrum

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots \leq \varepsilon_\alpha \leq \dots, \quad \varepsilon_\alpha \xrightarrow{\alpha \rightarrow \infty} \infty.$$

Im Fockraum (s. S. 78) benützen wir die entsprechende Besetzungszahlbasis  $|n_0, n_1, n_2 \dots\rangle$ , wobei

$$n_\alpha = \begin{cases} 0, 1 & (F) \\ 0, 1, 2, 3, \dots & (B) \end{cases}$$

mit  $\sum_\alpha n_\alpha < \infty$ . In dieser Basis sind  $N$  und  $H$  diagonal:

$$\begin{aligned} N |n_0, n_1, \dots\rangle &= \left( \sum_\alpha n_\alpha \right) |n_0, n_1, \dots\rangle, \\ H |n_0, n_1, \dots\rangle &= \left( \sum_\alpha \varepsilon_\alpha n_\alpha \right) |n_0, n_1, \dots\rangle. \end{aligned}$$

Somit ist die grosskanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_0, n_1, \dots} \prod_\alpha e^{\beta(\mu - \varepsilon_\alpha)n_\alpha} = \prod_\alpha \sum_n e^{\beta(\mu - \varepsilon_\alpha)n} \\ &= \prod_\alpha (1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_\alpha)})^{\pm 1} \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (10.1)$$

wobei im Fall ( $B$ )  $\mu < \varepsilon_0$  sein muss, damit die geometrische Reihe konvergiert. Also ist

$$\log \Xi = \pm \sum_\alpha \log(1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_\alpha)}) \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix}. \quad (10.2)$$

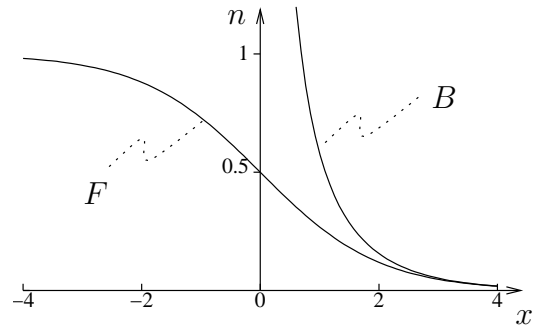
Für die mittleren Besetzungszahlen  $\langle n_\alpha \rangle$  findet man daraus:

$$\begin{aligned} \langle n_\alpha \rangle &= \frac{\sum_{n_0, n_1, \dots} n_\alpha e^{\beta \sum_\gamma (\mu - \varepsilon_\gamma) n_\gamma}}{\sum_{n_0, n_1, \dots} e^{\beta \sum_\gamma (\mu - \varepsilon_\gamma) n_\gamma}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \log \Xi}{\partial \varepsilon_\alpha} \right)_{\mu, \beta} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \pm 1} \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Es ist also

$$\langle n_\alpha \rangle = n\left(\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}\right)$$

mit der Fermi/Bose Verteilung  $n(x) = (e^x \pm 1)^{-1}$ :



## Ideales Gas

Freies Teilchen im Würfel  $0 \leq x_i \leq L$ , periodische Randbedingungen. Einteilchenzustände

$$\psi_{\vec{k},\sigma}(\vec{x}, m) = \delta_{\sigma m} e^{i(k_1 x_1 + k_2 x_2 + k_3 x_3)}$$

mit  $\sigma, m = -s, -s + 1, \dots, +s$  (Spin  $s$ ) und

$$k_i = \frac{2\pi}{L} \nu_i, \quad (\nu_i \in \mathbb{Z}).$$

Die 1-Teilchen-Energien sind

$$\varepsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}.$$

Damit folgt ( $z = e^{\beta\mu}$ )

$$\frac{1}{V} \log \Xi = \frac{2s+1}{(2\pi)^3} \frac{(2\pi)^3}{L^3} \underbrace{\sum_{\vec{k}} \pm \log(1 \pm z e^{-\beta \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}})}_{\text{Riemann-Summe für } \pm \int d^3 k \log(1 \pm z e^{-\beta \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}})}$$

also im thermodynamischen Limes

$$\frac{p}{kT} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \cdot \underbrace{\frac{\pm 2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \log(1 \pm z e^{-x})}_{=: f_{5/2}^\pm(z)} \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} \quad (10.4)$$

vermittels der Substitution

$$x = \beta \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad d^3 k = 4\pi k^2 dk = 2\pi \left( \frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{x} dx.$$

Hier ist  $\lambda$  die "thermische Wellenlänge"

$$\lambda = \hbar \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (10.5)$$

( $\sim$  de Broglie-Wellenlänge eines Teilchens der Energie  $kT$ ). Mit  $1/v = z \frac{\partial}{\partial z}(p/kT)$  folgt die **thermische Zustandsgleichung** in Parameterform

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{5/2}^{\pm}(z), \\ \frac{1}{v} &= \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{3/2}^{\pm}(z) \end{aligned} \quad \begin{pmatrix} (F) \\ (B) \end{pmatrix} \quad (10.6)$$

mit

$$f_{3/2}^{\pm}(z) = z \frac{d}{dz} f_{5/2}^{\pm}(z).$$

Analog zu (10.3) ist

$$U = - \left( \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V}, \quad (10.7)$$

also beträgt in beiden Fällen die mittlere Energie pro Volumeneinheit

$$\frac{U}{V} = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta p)_z = \frac{3}{2} p,$$

da  $\beta p \propto \beta^{-3/2}$  bei festem  $z$ . Für die **mittlere Energie pro Teilchen** folgt

$$u = \frac{3}{2} p v.$$

Da die rechte Seite in

$$\frac{p v}{kT} = \frac{f_{5/2}^{\pm}(z)}{f_{3/2}^{\pm}(z)}$$

i.A.  $\neq 1$  ist, weichen die Zustandsgleichungen von den klassischen ab.

### Klassischer Limes

Aus  $\log(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} x^n/n$ , ( $|x| < 1$ ) und

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-nx} = n^{-3/2}$$

erhält man die Potenzreihen

$$\begin{aligned} f_{5/2}^{\pm}(z) &= \mp \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\mp z)^l}{l^{5/2}}, \\ f_{3/2}^{\pm}(z) &= \mp \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\mp z)^l}{l^{3/2}}. \end{aligned} \quad (|z| < 1), \quad (10.8)$$

In die thermische Zustandsgleichung (10.6) eingesetzt, nimmt diese die Form der Ursell-Mayer Entwicklung (7.39) an: die Thermodynamik (Fermi/Bose) wechselwirkungsfreier quantenmechanischer Teilchen weist für kleine  $z$  eine Ähnlichkeit auf zu der wechselwirkender klassischer Teilchen. Für  $z \ll 1$  genügen die Glieder  $l = 1$ . Dies bedeutet

$$v \gg \lambda^3 : \quad \text{Bedingung für den klassischen Limes,}$$

d.h. der mittlere Teilchenabstand ist gross gegen  $\lambda$ . Dann gilt:

$$\begin{aligned} pv &= kT, \\ u &= \frac{3}{2}kT \end{aligned} \quad (10.9)$$

(klassisches ideales Gas!), und die Entropie pro Teilchen ist (vgl. (2.11))

$$\begin{aligned} s &= \frac{1}{T}(u + pv - \mu) = k \left( \frac{5}{2} \frac{pv}{kT} - \frac{\mu}{kT} \right) = k \left( \frac{5}{2} - \log z \right) + O(z) \\ &= k \left( \frac{5}{2} + \log \left[ (2s+1)v \left( \frac{4\pi mu}{3h^2} \right)^{3/2} \right] \right) + O\left(\frac{\lambda^3}{v}\right) \end{aligned} \quad (10.10)$$

(benütze

$$z = \frac{1}{2s+1} \cdot \frac{\lambda^3}{v}, \quad \lambda \cong \sqrt{\frac{3h^2}{4\pi mu}};$$

vgl. mit (7.15) für  $2s+1=1$ ).

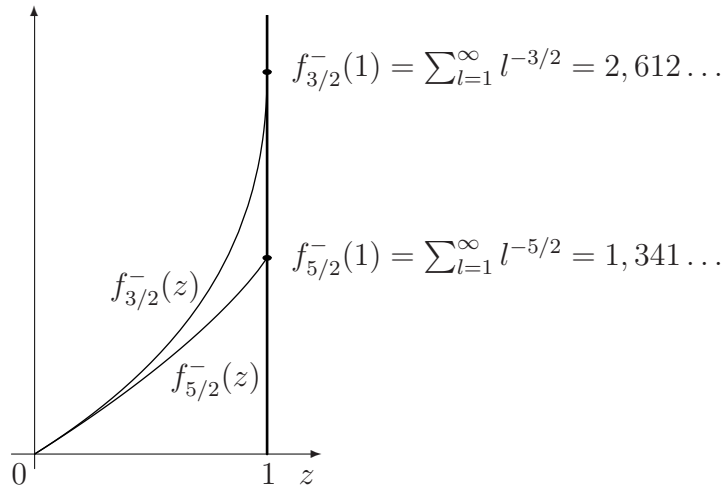
Unter Berücksichtigung der nächsten Ordnung in  $z$  lautet (10.9)

$$pv = kT \left( 1 \pm \frac{1}{(2s+1)2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + O\left(\left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^2\right) \right) \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} :$$

das Fermigas hat (bei selben  $T, v$ ) einen höheren Druck (Pauli Prinzip!), das Bosegas einen kleineren Druck als das klassische Gas.

### Entartetes Bose-Gas und Bose-Einstein Kondensation

Die grosskanonische Gesamtheit existiert im endlichen Würfel (Länge  $L$ , periodische Randbedingung) für  $\mu < \varepsilon_0 = 0$ . Ebenso der thermodynamische Limes  $L \rightarrow \infty$ , d.h. nur für  $0 < z = e^{\beta\mu} < 1$ . Wir können in diesem Bereich die Potenzreihen (10.8) benützen

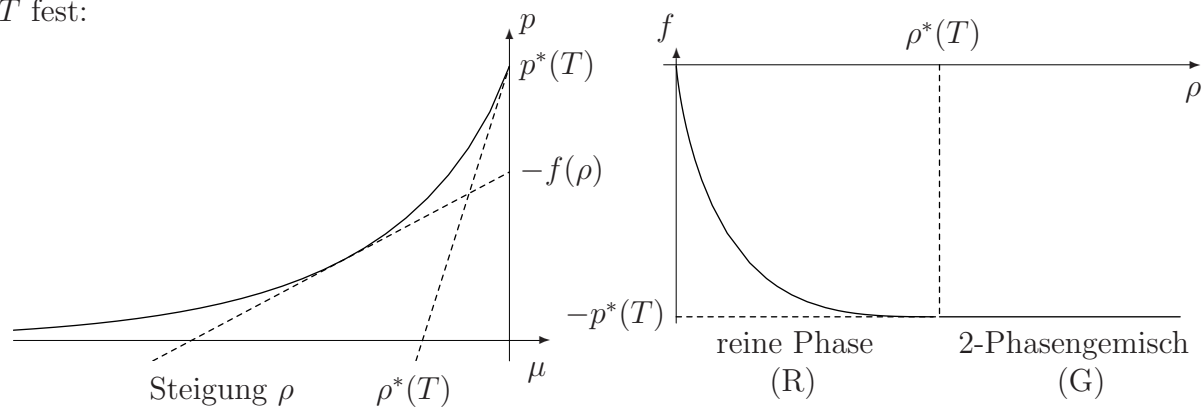


$f_{3/2}^-(z)$  hat bei  $z = 1$  eine vertikale Tangente (mit Steigung  $f_{1/2}^-(1) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-1/2} = \infty$ ).

Für  $\mu \nearrow 0$  (bzw.  $z \nearrow 1$ ) ist

$$\begin{aligned} p &\longrightarrow p^*(T) = kT \cdot \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{5/2}^-(1), \\ \rho &\longrightarrow \rho^*(T) = \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{3/2}^-(1), \end{aligned} \quad (10.11)$$

$T$  fest:



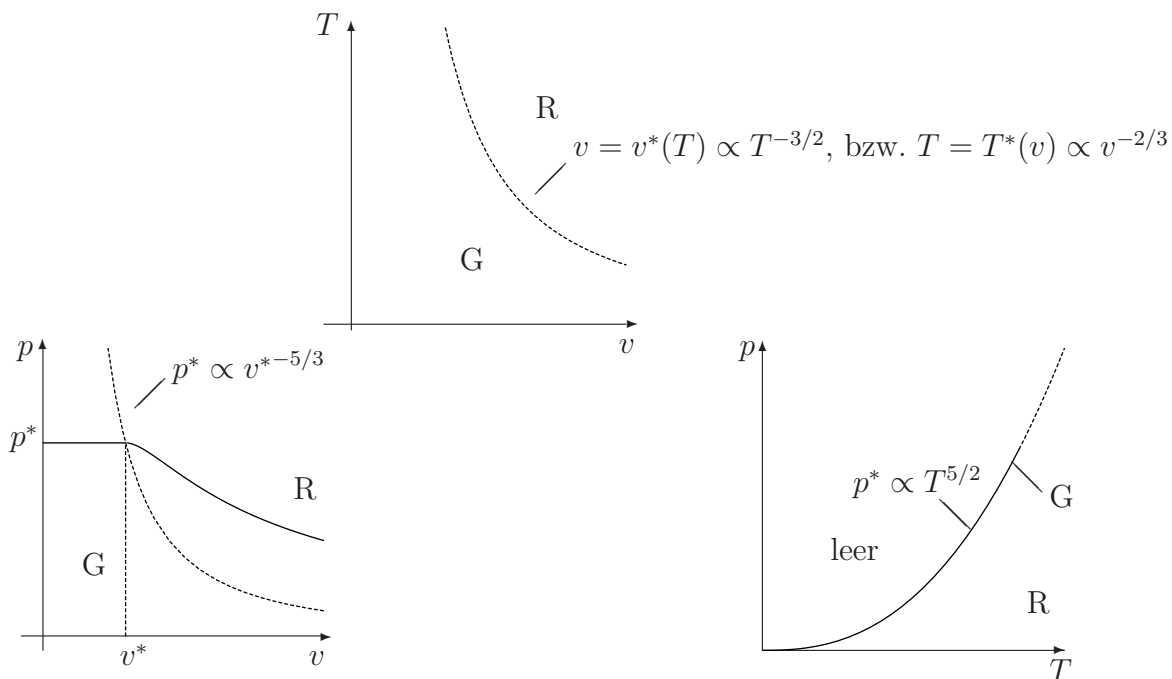
wobei  $\rho = 1/v$  die Dichte ist. Nach (10.6) ist (für festes  $T$ )  $\rho < \rho^*(T)$ . Nun ist es aber möglich, das System beliebig zu komprimieren. Was passiert für  $\rho \geq \rho^*(T)$ ? Die Thermodynamik ergibt sich über die Legendretransformation (2.34): Die freie Energie  $f$  pro Volumeneinheit ist

$$f(T, \rho) = \sup_{\mu} (\mu\rho - p(T, \mu))$$

$$df = -s dT + \mu d\rho$$

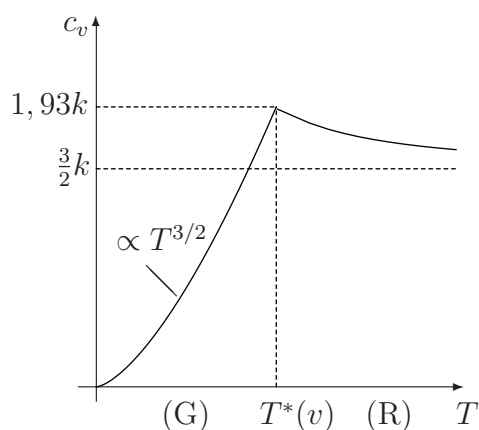
( $s$ : Entropie pro Volumeneinheit).

Die Strecke G entspricht der Koexistenz zweier Phasen, vgl. die Bemerkung auf S. 20. Die letzte Figur bestimmt dann die restliche Thermodynamik:



**Isothermen**  
(kein kritischer Punkt)

**Zustandsdiagramm**  
(leer oberhalb Koexistenzkurve)



**Pro Volumeneinheit** ist wegen  $p^* \propto T^{5/2}$  für  $\rho > \rho^*$  (d.h. für  $T < T^*(v)$ )

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{dp^*}{dT} = \frac{5 p^*}{2 T} \propto T^{3/2}$$

(3. Hauptsatz ist erfüllt!) und

$$c_v = T \frac{ds}{dT} = \frac{15 p^*}{4 T},$$

**Spezifische Wärme**  $c_v(T)$  pro Teilchen bei festem  $v$   
also **pro Teilchen**

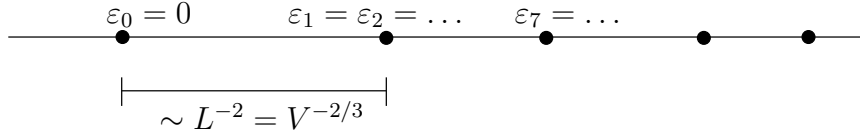
$$c_v = \frac{15 p^* v}{4 T},$$

speziell für  $T = T^*$ :

$$c_v = k \frac{15 f_{5/2}^-(1)}{4 f_{3/2}^-(1)} = 1,93k.$$

Der statistische Zustand der Dichte  $\rho < \rho^*(T)$  wurde durch die grosskanonische Gesamtheit konstruiert. Für allgemeine Dichten kann dies durch die kanonische Gesamtheit geschehen, die wegen der Bedingung "N fest" allerdings etwas unpraktisch ist. Für  $\rho \geq \rho^*(T)$  kann er im thermodynamischen Limes auch durch eine Variante der grosskanonischen Gesamtheit konstruiert werden. Das 1-Teilchenspektrum im Würfel der Kantenlänge  $L = V^{1/3}$  (periodische Randbedingung) hat die Form





**Vorher:** Limes  $L \rightarrow \infty$  mit  $z < 1$  fest. Dann ist die mittlere Besetzungszahl (10.3) eines jeden Niveaus

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} - 1} \leq \frac{1}{z^{-1} - 1}$$

unabhängig von  $L, \vec{k}$  beschränkt (Spin  $\sigma$  weggelassen)

**Hier:**  $L \rightarrow \infty$  mit  $z = z(V) = 1 - \frac{1}{\xi V}$ , ( $0 < \xi < \infty$  fest). Dann ist

$$\langle n_{\vec{0}} \rangle = \frac{z}{1 - z} = \xi V + o(V), \quad (10.12)$$

wogegen für  $\vec{k} \neq 0$  gilt

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\underbrace{z^{-1}}_{\geq 1} \underbrace{e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}}}_{\geq 1 + \beta \varepsilon_{\vec{k}}} - 1} \leq \frac{1}{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \leq \text{konst } V^{2/3} :$$

der 1-Teilchengrundzustand  $\vec{k} = 0$  (und nur dieser) ist **makroskopisch besetzt** (“Kondensation im Impulsraum”). Für die Grenzverteilung der Besetzungszahlen gilt (im Sinne der Verteilungen, d.h. integriert gegen eine Testfunktion  $\varphi(k)$ ):

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \varphi(\vec{k}) &\longrightarrow \int n(\vec{k}) \varphi(\vec{k}) d^3 k, \\ n(\vec{k}) &= n^*(\vec{k}) + \xi \delta^{(3)}(\vec{k}), \end{aligned}$$

wobei

$$n^*(\vec{k}) = \frac{(2\pi)^{-3}}{e^{\beta \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m} - 1} \quad (10.13)$$

die Verteilung im Limes (10.11) ist: zuerst  $L \rightarrow \infty$ , dann  $z \nearrow 1$ .

**Beweis.** Die  $\delta$ -Funktion stammt vom Term  $\vec{k} = 0$ , vgl. (10.12). Für die restlichen Terme gilt

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} |\langle n_{\vec{k}} \rangle - (2\pi)^3 n^*(\vec{k})| \leq \underbrace{(z^{-1} - 1)}_{\leq (\xi V)^{-1}} \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \cdot n^*(\vec{k}),$$

wobei  $e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \leq 1 + \langle n_{\vec{k}} \rangle = O(V^{2/3})$ . Der Ausdruck wird dann abgeschätzt durch

$$\leq \text{konst } V^{-1/3} \cdot \underbrace{\frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} n^*(\vec{k})}_{\leq \int d^3 k n^*(\vec{k}) < \infty} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0,$$

da die Funktion (10.13) (in mehr als 2 Dimensionen) integrierbar ist.

Insbesondere gilt

$$\rho(T) = \rho^*(T) + \xi ;$$

der Anteil der Teilchen im Kondensat ist

$$\frac{\xi}{\rho} = \frac{\rho - \rho^*}{\rho} = 1 - \frac{v}{v^*},$$

der komplementäre Anteil  $v/v^*$ . Druck, Energie und Entropie kann man nach (10.2, 10.3, 10.7) durch die Besetzungszahlen ausdrücken:

$$\begin{aligned}\beta pV &= \sum_{\vec{k}} \log(1 + \langle n_{\vec{k}} \rangle), \\ U &= \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle, \\ k^{-1}S &= \sum_{\vec{k}} [(1 + \langle n_{\vec{k}} \rangle) \log(1 + \langle n_{\vec{k}} \rangle) - \langle n_{\vec{k}} \rangle \log \langle n_{\vec{k}} \rangle].\end{aligned}$$

Die Terme  $\vec{k} = 0$  dieser Summen sind der Reihe nach:  $O(\log V)$ , (s. (10.12)), 0 (da  $\varepsilon_0 = 0$ ),  $O(\log V)$  (da  $\approx \log \langle n_{\vec{0}} \rangle$ ). Also folgt

$$pV = p^*V + o(V), \quad U = U^* + o(V), \quad S = S^* + o(V)$$

und  $p = p^*$ ,

$$u := \frac{U}{\langle N \rangle} = \frac{U^*}{N^*} \cdot \frac{N^*}{\langle N \rangle} = \frac{v}{v^*} \cdot u^*, \quad s = \frac{v}{v^*} s^*, \quad v = \frac{v}{v^*} \cdot v^* :$$

$(u, s, v)$  ist das Gemisch (im Sinne von (2.18)) des Kondensats

$$(u, s, v) = (0, 0, 0), \quad \text{Anteil } 1 - \frac{v}{v^*},$$

mit dem Gas

$$(u, s, v) = (u^*, s^*, v^*), \quad \text{Anteil } \frac{v}{v^*}.$$

## Entartetes Fermi-Gas

•  $T = 0$ . Grundzustand:  $|n_{\vec{k},\sigma}\rangle$  mit

$$n_{\vec{k},\sigma} = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \leq \varepsilon_F, \\ 0 & \text{für } \varepsilon_{\vec{k},\sigma} > \varepsilon_F. \end{cases} \quad (10.14)$$

Dabei ist die Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  durch die Dichte bestimmt

$$\begin{aligned}\frac{1}{v} = \frac{N}{V} &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k},\sigma} n_{\vec{k},\sigma} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3} (2s+1) \int_{\vec{k}^2 \leq \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}} d^3k \\ &= (2s+1)(2\pi)^{-3} \cdot \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2},\end{aligned}$$

d.h.

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{(2s+1)v} \right)^{2/3}.$$

Die Grundzustandsenergie pro Volumeneinheit ist

$$\begin{aligned} \frac{E_0}{V} &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_{\vec{k}, \sigma} n_{\vec{k}, \sigma} = (2\pi)^{-3} (2s+1) \int_{\vec{k}^2 \leq \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} d^3k \\ &= (2s+1)(2\pi)^{-3} \cdot \frac{4\pi}{5} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{5/2} = \frac{3}{5} \frac{\varepsilon_F}{v} \end{aligned}$$

und pro Teilchen

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F.$$

Der Nullpunktsdruck (Druck im Grundzustand) ist

$$p_0 = - \left( \frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_N = - \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{3}{5} \varepsilon_F \right) = \frac{2}{5} \frac{\varepsilon_F}{v}. \quad (10.15)$$

Elektronen in einem Metall bilden in guter Näherung ein Fermi-Gas mit  $\varepsilon_F/k \approx 10^4 \div 10^5$  K.

•  $T > 0$ . Für Fermionen ist  $0 < z = e^{\beta\mu} < \infty$ . Grosse Dichten oder kleine Temperaturen, d.h.  $\lambda^3/v \rightarrow \infty$ , bedeuten nach (10.6)  $z \rightarrow \infty$ . Dann gilt die weiter unten hergeleitete asymptotische Entwicklung:

$$f_{5/2}^+(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left( \nu^{5/2} + \frac{5}{8} \pi^2 \nu^{1/2} + O(\nu^{-3/2}) \right) \quad (10.16)$$

mit  $\nu = \log z = \beta\mu$ ; also wegen  $z d/dz = d/d\nu$  auch

$$f_{3/2}^+(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( \nu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \nu^{-1/2} + O(\nu^{-5/2}) \right).$$

Einsetzung in (10.6) liefert

$$\nu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \nu^{-1/2} + \dots = \frac{3\sqrt{\pi}\lambda^3}{4(2s+1)v} = (\beta\varepsilon_F)^{3/2},$$

was man sukzessive nach  $\nu$  auflösen kann:

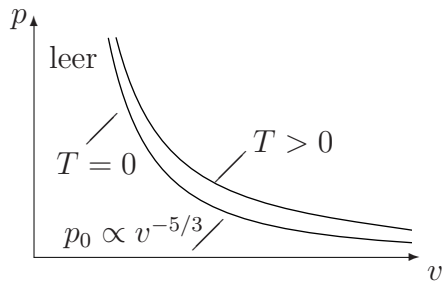
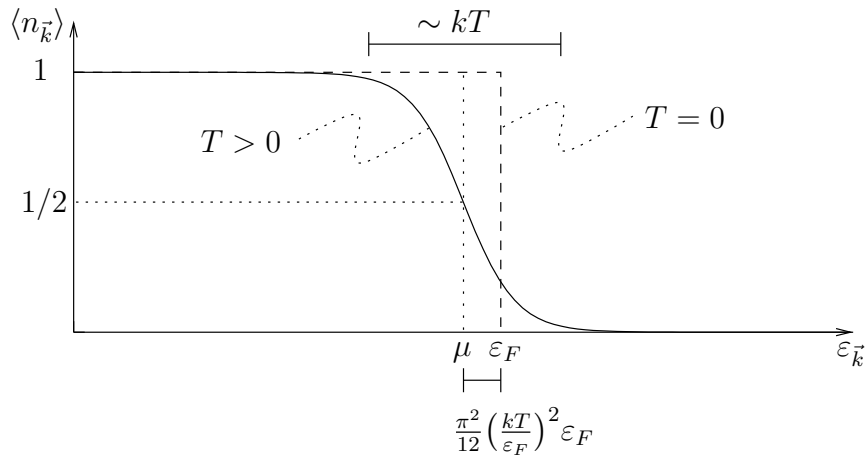
$$\nu = \beta\mu = \beta\varepsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta\varepsilon_F)^{-2} + O((\beta\varepsilon_F)^{-4}) \right). \quad (10.17)$$

Für  $T \rightarrow 0$  bei festem  $v$  ist also  $\mu \rightarrow \varepsilon_F$  und die Fermiverteilung (10.3) artet aus zu (10.14):

Mit der asymptotischen Entwicklung (10.16) findet man

$$\beta p v = \frac{f_{5/2}^+(z)}{f_{3/2}^+(z)} = \frac{2}{5} \beta\varepsilon_F \left( 1 + \frac{5\pi^2}{12} (\beta\varepsilon_F)^{-2} + O((\beta\varepsilon_F)^{-4}) \right),$$

insbesondere konvergiert für  $T \rightarrow 0$  bei festem  $v$  der Druck gegen den Nullpunktsdruck (10.15).



Die Schar der **Isothermen** ist nach unten beschränkt durch die Isotherme für  $T = 0$ .

Die Energie pro Teilchen ist  $u = \frac{3}{2}pv$ , also die **spezifische Wärme**  $c_v$  pro Teilchen

$$c_v = k \frac{\pi^2 kT}{2 \varepsilon_F} + O\left(\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^3\right) \propto T \quad \text{für } T \rightarrow 0.$$

Die Entropie pro Teilchen (10.10) ist

$$s = k \left( \frac{5}{2} \frac{pv}{kT} - \frac{\mu}{kT} \right) = k \frac{\pi^2 kT}{2 \varepsilon_F} + O\left(\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^3\right) \propto T \quad \text{für } T \rightarrow 0,$$

(3. Hauptsatz erfüllt).

**Asymptotische Entwicklung von  $f_{5/2}^+(z)$**

Wir setzen  $\nu = \log z$  und erhalten nach zweimaliger partieller Integration

$$\begin{aligned} f_{5/2}^+(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^{1/2} \log(1 + e^{\nu-x}) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\nu}^\infty dy (y + \nu)^{1/2} \log(1 + e^{-y}) \quad (y = x - \nu) \\ &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \int_{-\nu}^\infty dy (y + \nu)^{5/2} \underbrace{\frac{d}{dy} \frac{-1}{1 + e^y}}_{(2 \operatorname{ch} \frac{y}{2})^{-2}}. \end{aligned}$$

**Vorgehen:**

$C_\nu$   
 $\frac{3}{2}k$

1. Ersetze  $f_{-\nu}^\infty \dots$  durch  $\int_{-\nu/2}^{\nu/2} \dots$ ; der entstehende Fehler verschwindet rascher als jede inverse Potenz von  $\nu$  für  $\nu \rightarrow \infty$ .

2. Setze die nun im ganzen Integrationsintervall konvergente Binomialreihe ein:

$$\varepsilon_F(y + \nu \hbar^2 I^2) = \nu^{5/2} + \frac{5}{2} \nu^{3/2} y + \frac{15}{8} \nu^{1/2} y^2 + \dots$$

3. Ersetze gliedweise die Integrale  $\int_{-\nu/2}^{\nu/2} \dots$  durch  $\int_{-\infty}^{\infty} \dots$ ; der Fehler verschwindet wieder rascher als jede inverse Potenz von  $\nu$ .

**Resultat:**

$$f_{5/2}^+(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left( I_0 \nu^{5/2} + \frac{5}{2} I_1 \nu^{3/2} + \frac{15}{8} I_2 \nu^{1/2} + \dots \right)$$

mit

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} dy y^n (2 \operatorname{ch} \frac{y}{2})^{-2}.$$

Es gilt:

$$I_n = 0 \quad \text{für } n \text{ ungerade}$$

(da Integrand ungerade),

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{d}{dy} \frac{-1}{1 + e^y} = 1,$$

ferner

$$I_2 = \frac{\pi^2}{3}, \quad I_4 = \frac{\pi^4}{15}.$$

### Magnetismus freier Elektronen

Homogenes Magnetfeld  $\vec{B} = (0, 0, B) = \operatorname{rot} \vec{A}$ ; Eichung  $\vec{A} = (0, Bx_1, 0)$ . Der Hamiltonoperator eines Elektrons ist

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \mu_0 \vec{B} \cdot \vec{\sigma} = \frac{1}{2m} \left( p_1^2 + \left( p_2 - \frac{eB}{c} x_1 \right)^2 + p_3^2 \right) - \mu_0 B \sigma_3.$$

Erhaltungsgrößen sind  $p_2, p_3, \sigma_3$ . Wenn wir vorerst nur periodische Randbedingungen bei  $x_{2,3} = 0, L$  stellen, erhalten wir die Einteilchenzustände

$$\psi_{k_2 k_3 n m}(\vec{x}, s) = \varphi_n(x_1) e^{i(k_2 x_2 + k_3 x_3)} \delta_{m s}$$

mit  $k_{2,3} = (2\pi/L) \nu_{2,3}$ ,  $\nu_i \in \mathbb{Z}$ ,  $m = \pm 1$  und mit dem reduzierten Eigenwertproblem

$$\frac{1}{2m} \left( p_1^2 + \left( \hbar k_2 - \frac{eB}{c} x_1 \right)^2 \right) \varphi_n = \lambda_n \varphi_n$$

eines 1-dimensionalen **harmonischen Oszillators** mit Nullpunkt  $\hbar k_2 / eB$  und **Larmor-Frequenz**  $\omega = eB/mc$ . Die Einteilchenenergien sind also

$$\varepsilon_{k_2 k_3 n m} = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m} + \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - \mu_0 B m$$

mit  $n = 0, 1, \dots$ . Sie sind bzgl.  $k_2$  entartet:  $\varepsilon_{k_2 k_3 n m} =: \varepsilon_{k_3 n m}$ . Um das Elektron auch in der  $x_1$ -Koordinate ungefähr auf das Intervall  $[0, L]$  zu begrenzen, verlangen wir, dass die Schwerpunkte  $\hbar k_2 / eB$  der Oszillatorwellenfunktionen  $\varphi_n(x_1)$  in  $[0, L]$  liegen, d.h.

$$0 \leq \nu_2 \leq \frac{eBL^2}{2\pi\hbar c}, \quad (\nu_2 \text{ ganz}).$$

**Grosskanonische Zustandsumme:** Mit  $f(x) = \log(1 + ze^{-x})$  ist nach (10.2) zu berechnen

$$\begin{aligned} \log \Xi &= \sum_{k_2 k_3 n m} f\left(\frac{\varepsilon_{k_2 k_3 n m}}{kT}\right) = \frac{eBL^2}{2\pi\hbar c} \sum_{k_3 n m} f\left(\frac{\varepsilon_{k_3 n m}}{kT}\right) \\ &= \frac{eBL^3}{2\pi^2\hbar c} \sum_{nm} \int_0^\infty dk_3 f\left(\frac{\hbar^2 k_3^2}{2mkT} + \frac{\mu_B B}{kT}(2n + 1 - \xi m)\right), \end{aligned}$$

da  $\sum_{k_3} \approx (L/\pi) \int_0^\infty dk_3$  für grosse  $L$ . Hier ist

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}, \quad \xi = \frac{\mu_0}{\mu_B}.$$

Mit

$$x = \frac{\hbar^2 k_3^2}{2mkT}, \quad q = \frac{\mu_B B}{kT}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

ergibt sich schliesslich

$$\log \Xi = \frac{V}{\lambda^3} \cdot 2q \cdot \sum_{nm} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{dx}{2\sqrt{x}} f(x + q(2n + 1 - \xi m)).$$

Die weitere Rechnung ist für schwache Felder oder hohe Temperaturen:  $q \ll 1$ . Wir entwickeln bis zur Ordnung  $q^2 \sim B^2$  mit Hilfe der Formeln

$$\sum_{m=\pm 1} f(x + q(2n + 1 - \xi m)) = 2f(x + q(2n + 1)) + q^2 \xi^2 f''(x + q(2n + 1))$$

und

$$\underbrace{2q \sum_{n=0}^\infty g(q(2n + 1))}_{\text{Riemann-Summe}} = \underbrace{\int_0^\infty g(y) dy}_{\text{Integral}} - \frac{q^2}{6} \int_0^\infty g''(y) dy,$$

wobei der letzte Term aus der Taylorentwicklung von  $g(y)$  um den Mittelpunkt des Intervalls  $[2nq, 2(n + 1)q]$  resultiert\*. Durch Anwendung auf  $g(y) = f(x + y)$  erhält man bis zur Ordnung  $q^2$

$$\log \Xi = \frac{2V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{dx}{2\sqrt{x}} \int_x^\infty f(y) dy + q^2 \left(\xi^2 - \frac{1}{3}\right) \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{dx}{2\sqrt{x}} \int_x^\infty f''(y) dy$$

---

\*In Anbetracht, dass das letzte Integral gleich  $-g'(0)$  ist, folgt dasselbe Resultat aus (9.9), wenn man beachtet, dass dort rechts  $q$  als untere Integrationsgrenze einzusetzen ist.

und schliesslich durch partielle Integration unter Benützung von  $\partial f/\partial x = -z(\partial f/\partial z)$

$$\log \Xi = \frac{2V}{\lambda^3} f_{5/2}^+(z) + \left( \frac{\mu_B B}{kT} \right)^2 \left( \xi^2 - \frac{1}{3} \right) \frac{V}{\lambda^3} f_{1/2}^+(z)$$

mit  $f_{1/2}^+(z) = z(d/dz)f_{3/2}^+(z) = (z(d/dz))^2 f_{5/2}^+(z)$ . Der erste Term ist wieder das ideale Fermi-Gas (10.4) für Spin  $s = 1/2$  und  $B = 0$ , der zweite Term die Korrektur niedrigster Ordnung in  $B$ .

**Magnetisierung  $M$ :** Die induzierte Magnetisierung ist gegeben durch

$$M = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle = kT \left( \frac{\partial \log \Xi}{\partial B} \right)_{T,V,\mu} = \frac{\mu_B^2 B}{kT} \left( \xi^2 - \frac{1}{3} \right) \frac{2V}{\lambda^3} f_{1/2}^+(z) .$$

Mit dem Ausdruck (10.6) für  $v$  ergibt sich daraus die Magnetisierung pro Elektron

$$\frac{M}{N} = \frac{M}{V} v = B \cdot \frac{\mu_B^2}{kT} \left( \xi^2 - \frac{1}{3} \right) \frac{f_{1/2}^+(z)}{f_{3/2}^+(z)} =: \chi_B ,$$

was die Suszeptibilität  $\chi$  pro Elektron liefert. Der Term  $\propto \xi^2$  beschreibt den **Spin-Paramagnetismus** (Pauli), der Term  $\sim -1/3$  den **Bahn-Diamagnetismus** (Landau). Für freie Elektronen ist  $\mu_0 = \mu_B$ , d.h.  $\xi = 1$ . Metallelektronen kann man in grober Näherung durch freie Elektronen mit einer effektiven Masse  $m^*$  beschreiben: dann ist  $\xi = m^*/m$ . Es kann vorkommen, dass  $\xi^2 < 1/3$  ist – dann ist das Metall **diamagnetisch** (z.B. Wismut). Im Limes hoher Temperaturen, d.h. für  $z \ll 1$ , ( $v \gg \lambda^3$ ) ist  $f_{1/2}^+(z) \approx f_{3/2}^+(z) \approx z$  und man erhält das Curie-Gesetz

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{kT} \left( \xi^2 - \frac{1}{3} \right) .$$

**Bemerkung.** Der Bahn-Diamagnetismus ist ein reiner Quanteneffekt: Er verschwindet im klassischen Fall (s. Übung 8.3). Nicht aber der Spin-Paramagnetismus bei festgehaltenem  $\mu_0$  (s. Übung 9.3).

# 11 Das Ising-Modell

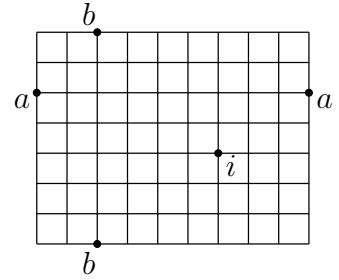
## 1. Das Modell

Ein quadratisches Gitter

$$\Lambda = (1, 2, \dots, i, \dots, N),$$

gegenüberliegende Randpunkte identifiziert (Torus). Freiheitsgrade: **Klassische Spins**  $s_i = \pm 1$  auf jedem Gitterpunkt  $i$ . Das System hat  $2^N$  Spinkonfigurationen

$$s = (s_1, \dots, s_N).$$



Energie:

$$H(s) = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} J_{ik} s_i s_k - h \sum_i s_i. \quad (11.1)$$

Die Kopplungen  $J_{ik} = J_{ki}$  sind nur von der relativen Lage der Punkte  $i, k$  abhängig. Beispiel:

$$J_{ik} = \begin{cases} J, & \text{falls } i, k \text{ nächste Nachbarn,} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (11.2)$$

$J > 0$  ( $< 0$ ) ist ein Modell für einen (Anti-)Ferromagneten,  $h$  parametrisiert ein homogenes äusseres Feld.

### Kanonische Zustandssumme

$$Z(\beta, h, \Lambda) = \sum_s e^{-\beta H(s)} = e^{-\beta F(\beta, h, \Lambda)}. \quad (11.3)$$

Die freie Energie  $F$  ist eine reell-analytische Funktion von  $\beta = (kT)^{-1}$  und  $h$ . Erst im thermodynamischen Limes

$$f(\beta, h) = \lim_{\Lambda \rightarrow \infty} \frac{1}{N} F(\beta, h, \Lambda)$$

der freien Energie pro Spin kann sich ein Phasenübergang als Singularität manifestieren.

Thermodynamische Grössen (alle pro Spin):

- **Energie**

$$u = \frac{\langle H \rangle}{N} = \frac{\sum_s H e^{-\beta H}}{N \sum_s e^{-\beta H}} = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta f) \quad (11.4)$$

- **Spezifische Wärme** (bei festem  $h$ ), vgl. (7.24)

$$\begin{aligned} c_h &= \frac{\partial u}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta f) \\ &= \frac{k\beta^2}{N} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) \geq 0 \end{aligned} \quad (11.5)$$



- **Magnetisierung**

$$m = \langle s_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle s_i \rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial}{\partial h} \log Z = -\frac{\partial f}{\partial h} \quad (11.6)$$

- **Suszeptibilität**

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial m}{\partial h} = -\frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \\ &= \frac{\beta}{N} \left( \langle (\sum_i s_i)^2 \rangle - \langle \sum_i s_i \rangle^2 \right) \quad (\geq 0) \\ &= \frac{\beta}{N} \sum_{ik} (\langle s_i s_k \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_k \rangle) \\ &= \beta \sum_k (\langle s_i s_k \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_k \rangle), \quad (i \text{ fest}). \end{aligned} \quad (11.7)$$

Das Modell lässt sich natürlich verallgemeinern auf andere Dimensionen  $d$  und andere Gittergeometrien. Es lässt sich auch interpretieren als **Gittergas**: ein Modell, wo jeder Gitterpunkt entweder von einem Teilchen besetzt oder unbesetzt sein kann. Dies geschieht durch die Substitution

$$s_i = 2n_i - 1, \quad (n_i = 0, 1 : \text{Besetzungszahl}). \quad (11.8)$$

Für dessen Energie

$$\tilde{H}(n) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} W_{ik} n_i n_k$$

gilt dann

$$\tilde{H}(n) - \mu \sum_i n_i = H(s) - C|\Lambda|$$

mit

$$J_{ik} = -\frac{W_{ik}}{4}, \quad h = \frac{\mu}{2} - \frac{W_0}{4}, \quad C = \frac{\mu}{2} - \frac{W_0}{8}, \quad W_0 = \sum_k W_{ik}.$$

Die grosskanonische Zustandssumme des Gittergases steht dann in Beziehung zur kanonischen (11.3) des Ising-Modells und

$$\begin{aligned} -\Omega(\beta, \Lambda, \mu) &= -F(\beta, \Lambda, h) + C|\Lambda|, \\ p(\beta, \mu) &= -f(\beta, h) + C, \\ n(\beta, \mu) &\equiv \frac{1}{|\Lambda|} \langle \sum_i n_i \rangle = \frac{1}{2} (m(\beta, h) + 1). \end{aligned}$$

## 2. Molekularfeld-Approximation (MFA)

(Ferromagnet:  $J_{ik} \geq 0$ ). Ausgehend von (11.1) ersetzt man  $s_i s_k$  durch die Wechselwirkung

$$s_i \cdot \underbrace{\frac{1}{N} \sum_k s_k}_{=: m(s)}$$

von  $s_i$  mit dem "mittleren Spin"  $m(s)$  (Molekularfeld). Äquivalent dazu ist die Ersetzung

$$J_{ik} \rightsquigarrow \frac{1}{N} \underbrace{\sum_k J_{ik}}_{=:J} .$$

In beiden Fällen reduziert sich  $H(s)$  auf

$$\tilde{H}(s) = -\frac{N}{2} J m(s)^2 - N h m(s) . \quad (11.9)$$

$m = m(s)$  nimmt die Werte

$$m \in \left\{ -1, -1 + \frac{2}{N}, -1 + \frac{4}{N}, \dots, 1 - \frac{2}{N}, 1 \right\} \equiv M_N$$

an, und für jeden solchen Wert  $m$  ist

$$\frac{1 \pm m}{2} \cdot N$$

die Anzahl der Spins  $= \pm 1$ , was

$$\frac{N!}{\left(\frac{1+m}{2} \cdot N\right)! \left(\frac{1-m}{2} \cdot N\right)!}$$

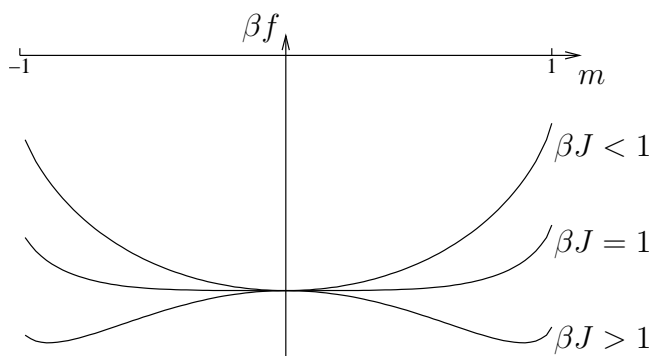
Spinzuständen  $s$  entspricht. Die Zustandssumme  $\tilde{Z}$  für  $\tilde{H}$  beträgt somit

$$\tilde{Z} = \sum_{m \in M_N} \frac{N!}{\left(\frac{1+m}{2} N\right)! \left(\frac{1-m}{2} N\right)!} e^{N\beta \left(\frac{J}{2} m^2 + h m\right)} = \sum_{m \in M_N} e^{-N\beta f(m) + o(N)}$$

mit

$$\beta f(m) = -\beta \left(\frac{J}{2} m^2 + h m\right) + \frac{1+m}{2} \log \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \log \frac{1-m}{2} , \quad (11.10)$$

durch Anwendung der Stirlingschen Formel  $\log n! = n(\log n - 1) + o(n)$ . Für  $h = 0$  ist graphisch



Sei nun  $m_0$  die Stelle eines **absoluten Minimums** der Funktion  $f(m)$  in  $-1 \leq m \leq +1$ . Da  $f$  stetig ist, gilt

$$\min_{m \in M_N} f(m) = f(m_0) + o(1) , \quad (N \rightarrow \infty)$$

und es folgt

$$\tilde{Z} = e^{-N\beta f(m_0)} \cdot \underbrace{\sum_{m \in M_N} e^{-N\beta(f(m)-f(m_0))+o(N)}}_{e^{o(N)} \leq \sum \leq N e^{o(N)} = e^{o(N)}} .$$

Somit ist

$$f(m_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta N} \log \tilde{Z} \quad (11.11)$$

die **freie Energie** pro Spin im thermodynamischen Limes.

**Diskussion** von  $f(m)$ , ( $-1 \leq m \leq +1$ ):

$$\begin{aligned} \beta f'(m) &= -\beta J m - \beta h + \frac{1}{2} \log \frac{1+m}{1-m} = -\beta(Jm+h) + \text{th}^{-1}(m) , \\ \beta f''(m) &= -\beta J + \frac{1}{2(1+m)} + \frac{1}{2(1-m)} = -\beta J + \frac{1}{1-m^2} . \end{aligned} \quad (11.12)$$

Minima liegen wegen  $f'(\pm 1) = \pm \infty$  im offenen Intervall  $(-1, +1)$  und erfüllen somit  $f'(m) = 0$ , also die transzendente Gleichung

$$m = \text{th}[\beta(Jm+h)] . \quad (11.13)$$

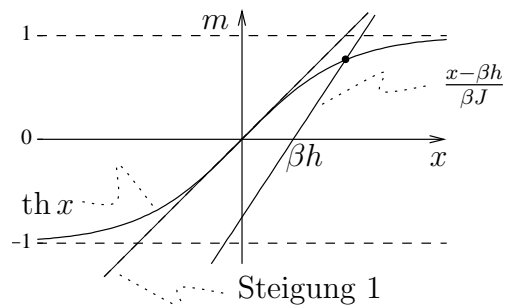
Mit  $x = \beta(Jm+h)$  ist dazu äquivalent

$$\frac{x - \beta h}{\beta J} = \text{th} x . \quad (11.14)$$

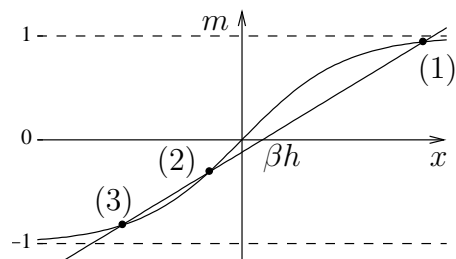
Die kritische Temperatur  $T_c$  (bzw.  $\beta_c$ ) ist definiert durch

$$\beta_c J = \frac{J}{kT_c} = 1 .$$

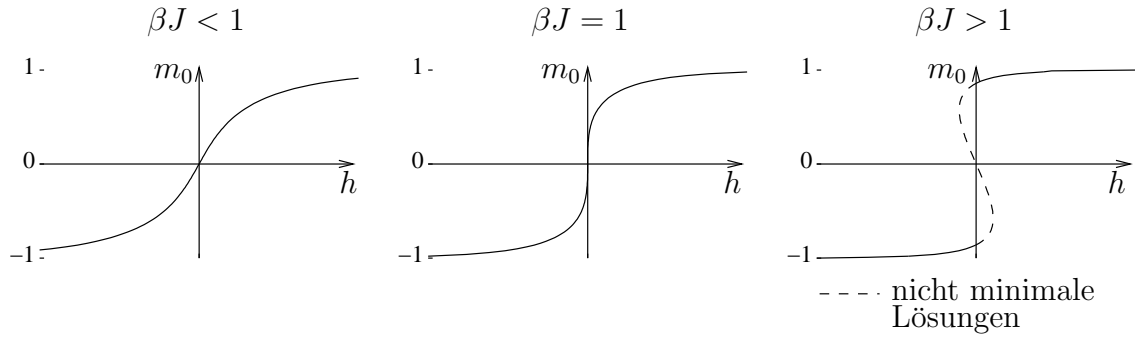
• Im Fall  $\beta J \leq 1$ , ( $T \geq T_c$ ) hat (11.14) genau eine Lösung  $m_0 = m_0(\beta, h)$ , die das gesuchte Minimum liefert.



• Im Fall  $\beta J > 1$ , ( $T < T_c$ ) existieren für große  $|h|$  nur eine Lösung, für kleine  $|h|$  jedoch drei Lösungen (1), (2), (3): Für  $h > 0$  ist (1) das absolute Minimum  $m_0(\beta, h)$ , da  $f(m) - f(-m) = -2hm < 0$  für  $m > 0$ . Für  $h = 0$  sind (1) und (3) ( $= \pm m_0(\beta, 0)$ ) beide absolute Minima.



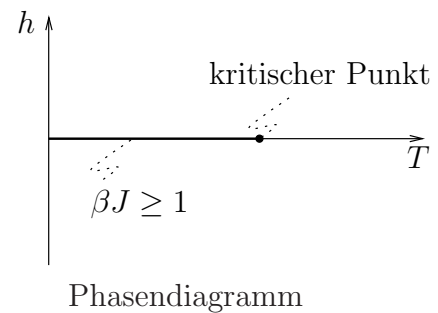
## Isothermen



## Magnetisierung:

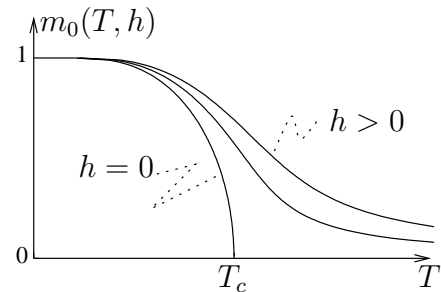
Für  $\beta J < 1$  oder  $h \neq 0$  ist  $m_0(\beta, h)$  differenzierbar (ja reell-analytisch). Die Magnetisierung pro Spin ist nach (11.6, 11.11, 11.10)

$$\begin{aligned}
 m &= -\frac{\partial}{\partial h} f(m_0(\beta, h), \beta, h) \\
 &= \underbrace{f'(m_0, \beta, h)}_{=0 \text{ (Minimum!)}} \cdot \frac{\partial m_0}{\partial h} - \frac{\partial f}{\partial h}(m_0, \beta, h) \\
 &= m_0(\beta, h) .
 \end{aligned} \tag{11.15}$$



Für  $\beta J > 1$ , ( $T < T_c$ ) und  $h \searrow 0$  bleibt eine positive **spontane Magnetisierung**  $m_0(T, 0)$  übrig (bzw.  $-m_0(T, 0)$  für  $h \nearrow 0$ ). Ihr Verlauf findet man durch Entwicklung des th  $x$ :

$$\text{th } x \approx \begin{cases} x - \frac{1}{3}x^3, & (x \rightarrow 0), \\ 1 - 2e^{-2x}, & (x \rightarrow \infty) : \end{cases}$$



$$m_0(T, 0) \approx \begin{cases} \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} \propto (T_c - T)^\beta, & (T \nearrow T_c, \beta = 1/2), \\ 1 - 2e^{-2T/T_c}, & (T \searrow 0). \end{cases}$$

Alle anderen thermodynamischen Größen lassen sich über (11.10) durch  $m_0(\beta, h)$  ausdrücken:

**Suszeptibilität** (11.7): Aus  $f'(m_0(\beta, h), \beta, h) = 0$ , ( $' = \partial/\partial m$ ) folgt

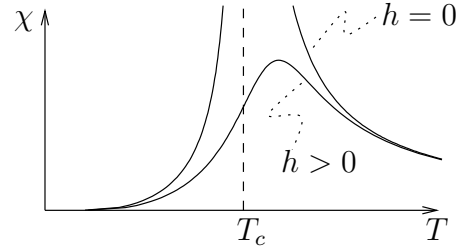
$$f''(m_0) \cdot \underbrace{\frac{\partial m_0}{\partial h}}_{(11.7):=\chi} + \underbrace{\frac{\partial^2 f}{\partial h \partial m}}_{=-1} = 0,$$

d.h. mit (11.12)

$$\chi = f''(m_0)^{-1} = \frac{1}{\beta^{-1}(1 - m_0^2)^{-1} - J}$$

und insbesondere das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi(T, 0) \begin{cases} = \frac{1}{k(T - T_c)}, & (T > T_c) \\ \cong \frac{1}{2k(T_c - T)}, & (T \nearrow T_c), \\ \sim |T - T_c|^{-\gamma}, & (\gamma = 1). \end{cases}$$



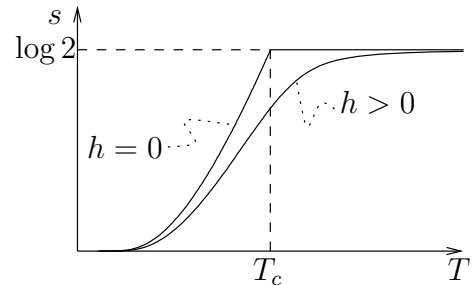
**Energie** (11.4): Wie in (11.15) findet man

$$u = -\frac{1}{2} J m_0^2 - h m_0.$$

**Entropie**

$$s = k\beta^2 \frac{\partial f}{\partial \beta} = -k \left[ \frac{1 + m_0}{2} \log \frac{1 + m_0}{2} + \frac{1 - m_0}{2} \log \frac{1 - m_0}{2} \right]$$

(Übereinstimmung mit 3. Hauptsatz).

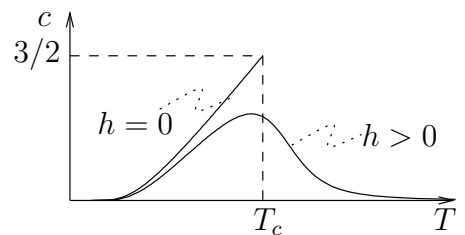


**Spezifische Wärme**

$$c_h = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_h = -(Jm_0 + h) \left( \frac{\partial m_0}{\partial T} \right)_h,$$

insbesondere

$$c_h(T, 0) \cong \frac{Jm_0^2}{2(T - T_c)} \cong \frac{3}{2}k, \quad (T \nearrow T_c) \\ \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (\alpha = 0).$$



**Bemerkungen.** 1) Die Dimension  $d$  des Gitters ist für die MFA (11.9) irrelevant, nicht aber für das Ising-Modell (11.1), welches folgende Verhalten zeigt.

$d = 1$ : kein Phasenübergang für  $T > 0$ .

$d \geq 2$ : • Phasendiagramm wie in MFA: Linie von Phasenübergängen ( $T < T_c, h = 0$ ) mit spontaner Magnetisierung, die in einem kritischen Punkt endet.

• Kritische Exponenten: In  $d = 2, 3$  nicht durch MFA gegeben:

$$\begin{aligned} d = 2 : & \quad \alpha = 0, & \quad \beta = 1/8, & \quad \gamma = 7/4; & \quad (11.16) \\ d = 3 : & \quad \alpha \cong 0,109, & \quad \beta \cong 0,327, & \quad \gamma \cong 1,237; \end{aligned}$$

für  $d \geq 4$  wie in MFA.

2) Die kritischen Exponenten der MFA sind dieselben wie die der van der Waals Theorie. Dies beruht alleine darauf, dass auch hier die freie Energie  $f(\beta, h = 0, m)$  in der Umgebung des kritischen Punktes eine Entwicklung der Form (2.39) besitzt ( $v \leftrightarrow m$ ). Die beiden Phasen entgegengesetzter Magnetisierung  $m$  stehen übrigens in der Interpretation (11.8) als Gittergas für die Phasen flüssig und fest.

3) Ein alternativer Zugang zur MFA ist folgender. Im vollen Modell gilt

$$\langle s_i \rangle = \langle \text{th}[\beta(\sum_k J_{ik}s_k + h)] \rangle . \quad (11.17)$$

Vertauscht man rechts  $\langle \cdot \rangle$  mit dem  $\text{th}$ , als ob dieser linear wäre oder  $s_k$  keine Fluktuationen hätte, so entsteht wieder (11.13). Zum Beweis von (11.17):  $H(s) = \hat{H}(\hat{s}) + h_{\text{eff}}(\hat{s})s_i$ , wobei  $h_{\text{eff}} = \sum_k J_{ik}s_k + h$  und  $\hat{s}$  die Spinkonfiguration  $s$  unter Auslassung von  $s_i$  ist:  $s = (\hat{s}, s_i)$ . Mit

$$\sum_{s_i=\pm 1} e^{-\beta h_{\text{eff}}s_i} = 2 \text{ch } \beta h_{\text{eff}} , \quad \sum_{s_i=\pm 1} s_i e^{-\beta h_{\text{eff}}s_i} = 2 \text{sh } \beta h_{\text{eff}}$$

ist

$$\langle s_i \rangle = Z^{-1} \sum_s e^{-\beta H(s)} s_i = Z^{-1} \sum_{\hat{s}} e^{-\beta \hat{H}(\hat{s})} \cdot 2 \text{sh } \beta h_{\text{eff}}(\hat{s}) = Z^{-1} \sum_s e^{-\beta H(s)} \text{th } \beta h_{\text{eff}}(\hat{s}) ,$$

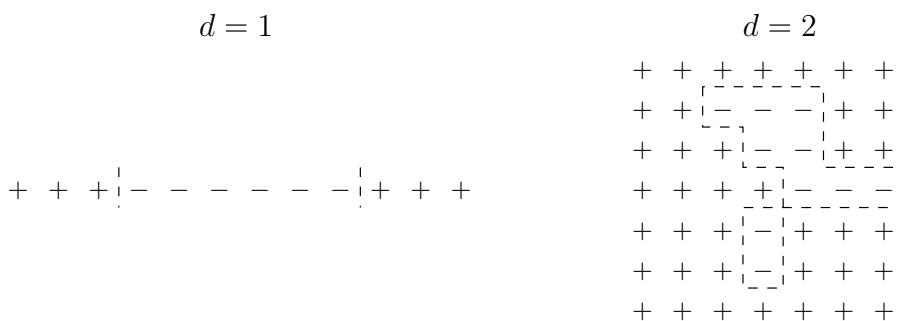
wie behauptet.

### 3. Das Peierls-Argument

(am Bsp. (11.2) mit  $J > 0$ ). Ein **Energie-Entropie** Argument kann über die Existenz einer spontanen Magnetisierung bei  $T > 0$  (und damit eines Phasenüberganges) Auskunft geben. Zunächst heuristisch: Sei  $h = 0$ . Bei  $T = 0$  befindet sich das System in einer der beiden Konfigurationen

$$\begin{aligned} s_i &= +1 , & \text{alle } i \in \Lambda \\ s_i &= -1 , & \text{alle } i \in \Lambda \end{aligned} \quad (11.18)$$

Diese spontane Magnetisierung besteht auch bei kleinen  $T > 0$ , falls typische Konfigurationen aus der kanonischen Gesamtheit immer noch vorwiegend “+” oder vorwiegend “-” ausgerichtet sind. Sie verschwindet hingegen, falls grosse “Inseln” (z.B. von der halben Systemgrösse  $N$ ) von “verkehrten” Spins sehr wahrscheinlich werden.



•  $d = 1$ : Der Energieunterschied zwischen einem verschieden und einem gleich gerichteten Paar benachbarten Spins ist  $J - (-J) = 2J$ . Die Wahrscheinlichkeit  $w$  einer **bestimmten** Insel ist

$$w = w_0 e^{-\beta \Delta E}, \quad \Delta E = 2J \cdot 2$$

wo  $w_0$  jene von (11.18) ist, und damit unabhängig von der Länge  $L$  der Insel. Die Wahrscheinlichkeit einer **beliebigen** Insel der Länge  $L$  ist

$$\# \cdot w = w_0 e^{-\beta(\Delta E - T \Delta S)} \equiv w_0 e^{-\beta \Delta F}, \quad \Delta S = k \log \#$$

wo  $\#$  die Anzahl solcher Konfigurationen ist. Solange  $L \lesssim N/2$  ist  $\# \gtrsim N/2$ , für grosse  $N$  also  $\# \cdot w \gg w_0$ , bzw.  $\Delta F \ll -kT$ , und zwar für beliebig kleine  $T > 0$ : keine spontane Magnetisierung.

•  $d = 2$ : Es ist

$$\Delta E = 2J \cdot L$$

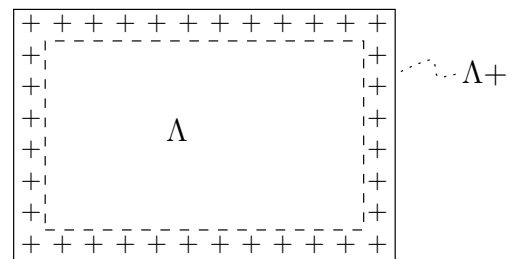
für eine Insel mit Rand der Länge  $L$ . Deren Anzahl ist  $\# \lesssim N \cdot 3^L$ . Ist  $L$  gross, d.h.  $L^2 \sim N$ , so ist

$$\begin{aligned} k^{-1} \Delta S &= \log \# \sim L \log 3 + o(L), \\ \Delta F &\sim \underbrace{(2J - k(\log 3)T)}_{>0} \cdot L \gg kT \end{aligned}$$

für kleine  $T > 0$ : spontane Magnetisierung.

Dasselbe Argument nun rigoros (Griffith): bei tiefen Temperaturen führt die Randbedingung an der **Oberfläche** zu einem **Volumeneffekt** (Magnetisierung). Sei

$$m(s) = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{x \in \Lambda} s_x$$



(mittlerer Spin) und  $\langle \cdot \rangle_{\Lambda+}$  der Erwartungswert in der kanonischen Gesamtheit bei Spin  $+1$  Randbedingung und  $\beta > 0$ ,  $h = 0$ ; ferner

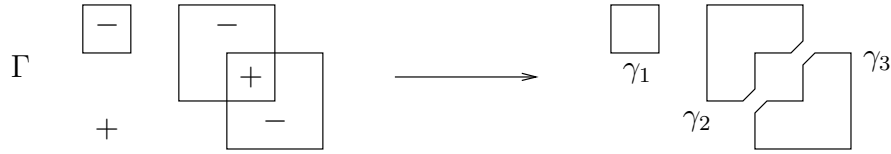
$$m_+(\beta) = \liminf_{\Lambda \rightarrow \infty} \langle m(s) \rangle_{\Lambda+}$$

**Satz.** Für  $\beta > 0$  gross genug ist  $m_+(\beta) > 0$ .

**Beweis.** Konfigurationen  $s$  auf  $\Lambda$  sind durch Graphen  $\Gamma$  gegeben (s. Figur auf voriger Seite), die die “ $+1$  Spins” von den “ $-1$  Spins” trennen. Wegen der Randbedingung berührt  $\Gamma$  den Rand von  $\Lambda+$  nicht. Sei  $H_{\Lambda+}(s)$  die Energie von  $s$ , mitsamt den Kopplungen zu den festen Spins am Rand, also

$$H_{\Lambda+}(s) = 2J|\Gamma| - J \cdot P$$

( $P$ : Anzahl Paare nächster Nachbarn in  $\Lambda$ ). Nach Festlegung einer Vorschrift, wie Kreuzungen zu meiden sind, zerfällt jeder Graph  $\Gamma$  eindeutig in einen oder mehrere Zyklen  $\gamma$  (Zusammenhangskomponenten ohne Kreuzungen). Beispiel:



Die Wahrscheinlichkeit, einen gegebenen Zyklus  $\gamma$  anzutreffen, ist

$$W(\gamma) = \frac{\sum_{\Gamma \supset \gamma} e^{-2\beta J |\Gamma|}}{\sum_{\Gamma'} e^{-2\beta J |\Gamma'|}} .$$

Der Nenner wird kleiner, wenn man nur die Graphen  $\Gamma'$  behält, die aus  $\Gamma \supset \gamma$  durch Entfernung von  $\gamma$  entstehen:

$$\sum_{\Gamma'} e^{-2\beta J |\Gamma'|} \geq \sum_{\substack{\Gamma' = \Gamma \setminus \gamma \\ \Gamma \supset \gamma}} e^{-2\beta J (|\Gamma| - |\gamma|)} = e^{2\beta J |\gamma|} \sum_{\Gamma \supset \gamma} e^{-2\beta J |\Gamma|} ,$$

also

$$W(\gamma) \leq e^{-2\beta J |\gamma|} .$$

Wenn  $s_x = -1$ , dann liegt  $x$  im Innern eines Zyklus  $\gamma$  (schreibe  $\gamma \supset x$ ), das Umgekehrte ist nicht immer wahr. Also ist

$$W(s_x = -1) \leq \sum_{\gamma \supset x} W(\gamma) .$$

Es gibt maximal  $3^{(2m+2n)}$  Zyklen  $\gamma$ , die durch einen festen Punkt  $a$  gehen und aus  $2n$  horizontalen und  $2m$  vertikalen Gitterkanten bestehen, denn ausgehend von  $a$  hat man bei jedem Schritt maximal 3 Möglichkeiten. Jedes  $x \in \Lambda$  kann im Innern von maximal  $m \cdot n$  Translatierten jedes solchen Zyklus liegen, da der Flächeninhalt von  $\gamma$  durch  $m \cdot n$  abgeschätzt ist. Somit ist

$$\begin{aligned} W(s_x = -1) &\leq \sum_{m,n=0}^{\infty} mn \cdot 3^{(2m+2n)} \cdot e^{-2\beta J (2m+2n)} \\ &= \left( \sum_{n=0}^{\infty} n e^{2n(\log 3 - 2\beta J)} \right)^2 =: f(\beta) \rightarrow 0 \end{aligned}$$

für  $\beta \rightarrow +\infty$ . Zusammen mit

$$\langle s_x \rangle_{\Lambda+} = W(s_x = +1) - W(s_x = -1) = 1 - 2W(s_x = -1)$$

ist folglich

$$\langle m(s) \rangle_{\Lambda+} = \frac{1}{|\Lambda|} \sum_{x \in \Lambda} \langle s_x \rangle_{\Lambda+} \geq 1 - 2f(\beta) > 0$$

für  $\beta > 0$  gross genug. □

Aus dem Satz kann nun noch auf die Existenz eines Phasenüberganges als Funktion von  $h$  bei  $h = 0$  geschlossen werden, und zwar bei **symmetrischer**, z.B. periodischer (oder freier) Randbedingung.



**Lemma.**

i) Der thermodynamische Limes der freien Energie ist unabhängig von der Randbedingung:

$$f(\beta, h) = f_+(\beta, h) .$$

ii) Für die einseitige Ableitung gilt

$$-\left. \frac{\partial f_+}{\partial h} \right|_{0+} \geq m_+(\beta) .$$

Zusammen mit dem Satz ergibt sich für die spontane Magnetisierung (11.6)

$$+\left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_{0-} = -\left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_{0+} > 0 .$$

für  $\beta > 0$  gross genug.

**Beweis des Lemmas.** i) Sei  $H_\Lambda(s)$  die Energie ohne die Kopplungen zu den Spins am Rand  $\partial\Lambda = \Lambda + \setminus\partial\Lambda$  (s. Figur auf S. 109). Dann gilt

$$H_\Lambda(s) - 2J|\partial\Lambda| \leq H_{\Lambda+}(s) \leq H_\Lambda(s) + 2J|\partial\Lambda| .$$

Es folgt

$$\begin{aligned} Z_\Lambda(\beta, h)e^{2\beta J|\partial\Lambda|} &\geq Z_{\Lambda+}(\beta, h) \geq Z_\Lambda(\beta, h)e^{-2\beta J|\partial\Lambda|} , \\ f(\beta, h) &\leq f_+(\beta, h) \leq f(\beta, h) \end{aligned}$$

wegen  $|\partial\Lambda|/|\Lambda| \rightarrow 0$ , ( $\Lambda \rightarrow \infty$ ). Dabei wurde die Existenz des thermodynamischen Limes (ohne Beweis) für freie Randbedingungen benützt.

ii) Da  $-F(\beta, h, \Lambda_+)$  konvex in  $h$  ist, s. (11.7), gilt

$$\begin{aligned} -F(\beta, h, \Lambda_+) + F(\beta, 0, \Lambda_+) &\geq -\frac{\partial F}{\partial h}(\beta, 0, \Lambda_+) \cdot h \\ (11.6) : &= |\Lambda| \cdot \langle m(s) \rangle_{\Lambda_+} \cdot h . \end{aligned}$$

Der Limes  $|\Lambda| \rightarrow \infty$  nach Division durch  $|\Lambda| \cdot h > 0$  liefert

$$\frac{-f_+(\beta, h) + f_+(\beta, 0)}{h} \geq m_+(\beta) , \quad (h > 0)$$

und daraus die Behauptung. □

**Bemerkungen.** 1) Verallgemeinerungen:  $d > 2$  (Polyeder statt Polygone), längere Reichweite (z.B. übernächste Nachbarn), höhere Spins. Nicht aber:  $d = 1$ .

2) Das Ising-Modell bei  $h = 0$  hat die **diskrete** Symmetrie  $s_x \mapsto -s_x$  (alle  $x \in \Lambda$ ), d.h.  $H(s) = H(-s)$ . Ist hingegen der Spin  $\vec{s}_x \in S^{n-1}$  ( $n-1$  dimensionale Einheitskugel,  $n \geq 2$ ) und die Wechselwirkung  $\vec{s}_x \cdot \vec{s}_y$  (statt  $s_x s_y$ ) so besteht die **kontinuierliche** Symmetrie

$$\vec{s}_x \mapsto R\vec{s}_x , \quad (x \in \Lambda, R \in \text{SO}(n)) .$$

Ein Energie-Entropie Argument zeigt, dass eine solche Symmetrie in  $d = 2$  bei  $T > 0$  nicht spontan bricht (**Satz von Mermin-Wagner**), sondern erst ab  $d \geq 3$ .

#### 4. Hochtemperatur-Entwicklung

(am Bsp. (11.2) mit  $J > 0$ ). Kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_s \prod_{\langle i,k \rangle} \underbrace{e^{\beta J s_i s_k}}_{\text{ch } \beta J \cdot (1 + s_i s_k \text{ th } \beta J)} \cdot \prod_j \underbrace{e^{\beta h s_j}}_{\text{ch } \beta h (1 + s_j \text{ th } \beta h)},$$

da  $e^{\pm x} = \text{ch } x \pm \text{sh } x = \text{ch } x (1 \pm \text{th } x)$  und  $s_i s_k, s_j = \pm 1$ . Das erste Produkt läuft über alle Paare  $\langle i, k \rangle$  von **nächsten Nachbarn**, und besteht somit aus  $P = 2N$  Faktoren. Wir multiplizieren die beiden Produkte separat aus und ordnen die Glieder nach steigenden Potenzen der Hochtemperatur-Variablen

$$\begin{aligned} w &= \text{th } \beta J, & \tau &= \text{th } \beta h : \\ Z &= (\text{ch } \beta J)^P (\text{ch } \beta h)^N \cdot \sum_s \left[ 1 + w \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k + w^2 \sum_{\langle i_1,k_1 \rangle \neq \langle i_2,k_2 \rangle} s_{i_1} s_{k_1} s_{i_2} s_{k_2} + \dots \right] \cdot \\ &\quad \cdot \left[ 1 + \tau \sum_j s_j + \tau^2 \sum_{j_1 \neq j_2} s_{j_1} s_{j_2} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (11.19)$$

Jedes Spinprodukt der ersten Klammer wird dargestellt durch einen Graphen auf dem Gitter, bestehend aus den Verbindungsstrecken  $(i_1, k_1), (i_2, k_2) \dots$ . Zum Beispiel:



Solche Graphen brauchen nicht zusammenhängend zu sein. Sie bestehen aus Linien und Vertices. Ein Vertex heisst gerade (ungerade), falls von ihm eine gerade (ungerade) Zahl von Linien ausgeht. Die Zahl ungerader Vertices eines Graphen ist stets gerade.






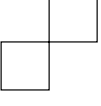







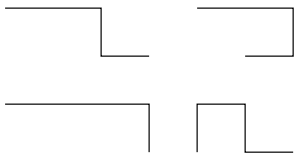
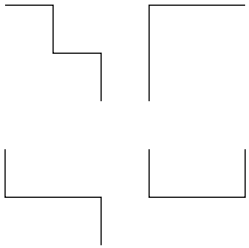

Nach Ausmultiplizieren der beiden Klammern in (11.19) tragen unter den resultierenden Produkten nur jene zur  $\sum_s$  bei, in denen jede Spinvariable in gerader Potenz erscheint – ihr Beitrag ist dann  $2^N$ . Anders ausgedrückt: jeder Graph mit  $l$  Linien und  $2s$  ungeraden Vertices trägt  $2^N w^l \tau^{2s}$  zur Summe  $\sum_s$  bei, d.h.

$$Z = (\text{ch } \beta J)^P \cdot (2 \text{ch } \beta h)^N \underbrace{\sum_{l,s=0}^{\infty} g_N(l,s) w^l \tau^{2s}}_{\equiv 1 + \hat{Z}}, \quad (11.20)$$

mit  $g_N(0,0) = 1$  und  $g_N(l,s)$ : Zahl der Graphen mit  $l$  Linien,  $2s$  ungeraden Vertices auf  $N$  Gitterpunkten. S. Tafel auf der nächsten Seite.

Zur Berechnung der freien Energie betrachten wir

$$\begin{aligned} \log(1 + \hat{Z}) &= \hat{Z} - \frac{\hat{Z}^2}{2} + \frac{\hat{Z}^3}{3} - \dots \\ &= \left[ Nw^4 + 2Nw^6 + \left(\frac{1}{2}N^2 + \frac{9}{2}N\right)w^8 - \frac{1}{2}N^2w^8 + \dots \right] \\ &\quad + [2Nw + 6Nw^2 + 18Nw^3 + 50Nw^4 + \dots]\tau^2 + \dots \end{aligned}$$

$s$	$l$	Graphentyp	Anzahl	$g_N(l, s)$	
0	4		$N$	$N$	Null-Feld-Graphen
	6		$2N$	$2N$	
	8	 $4N$  $N$	$9N$	$\frac{1}{2}N^2 + \frac{9}{2}N$	
		 $2N$  $2N$			
			$\frac{1}{2}N(N - 9)$		
1	1		$2N$	$2N$	Magnetische Graphen
	2		$4N$	$6N$	
			$2N$		
	3		$8N$	$18N$	
			je $4N$		
			$2N$		
	4		je $8N$	$50N$	
			je $4N$		
			$2N$		

bis auf Terme  $w^l \tau^{2s}$  mit  $l > 8$  oder  $s > 1$ . Das Verschwinden der Terme  $\sim N^2$  ist nicht zufällig. Allgemein ist  $g_N(l, s)$  ein Polynom in  $N$

$$g_N(l, s) = N g^{(1)}(l, s) + N^2 g^{(2)}(l, s) + \dots$$

und es gilt (als Folge des “linked cluster theorem”, s. S. 74)

$$\log(1 + \hat{Z}) = N \cdot \sum_{l,s=0}^{\infty} g^{(1)}(l, s) w^l \tau^{2s} ,$$

wodurch sich die freie Energie wie erwartet als extensiv erweist. Daraus findet man etwa die Reihenentwicklung der spezifischen Wärme pro Spin (11.5) bei  $h = 0$  (benütze  $\partial w / \partial \beta = (1 - w^2)J$ )

$$\begin{aligned} \frac{c_h}{k(\beta J)^2} &= J^{-2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (-\beta f) \\ &= \frac{P}{N} (1 - w^2) + (1 - w^2) \sum_{l=0}^{\infty} g^{(1)}(l, 0) l(l-1) w^{l-2} - 2w(1 - w^2) \sum_{l=0}^{\infty} g^{(1)}(l, 0) l w^{l-1} \\ &= 2 - 10w^2 - 8w^3 + 6w^4 - 16w^5 + 204w^6 - 72w^7 - 474w^8 + \dots , \end{aligned} \tag{11.21}$$

oder der Suszeptibilität pro Spin (11.7) bei  $h = 0$  (benütze  $\partial \tau / \partial h = \beta$ ,  $\partial^2 \tau / \partial h^2 = 0$  bei  $h = 0$ )

$$\begin{aligned} \frac{\chi}{\beta} &= 1 + 2 \sum_{l=0}^{\infty} g^{(1)}(l, 1) w^l \equiv \sum_{l=0}^{\infty} a_l w^l \\ &= 1 + 4w + 12w^2 + 36w^3 + 100w^4 + 276w^5 + 740w^6 + 1972w^7 + 5172w^8 + \dots . \end{aligned} \tag{11.22}$$

### Extrapolation zum kritischen Punkt

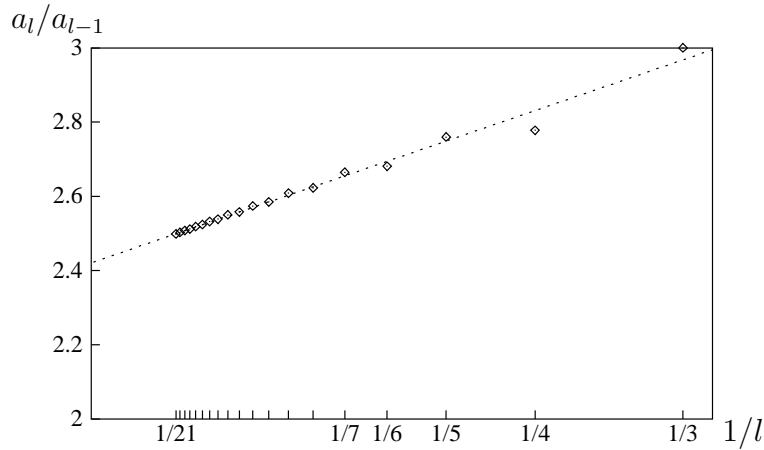
Die Potenzreihen (11.21, 11.22) stellen je eine innerhalb ihrer Konvergenzradien  $R$  analytische Funktion dar. Da die Koeffizienten der Reihe (11.22) (auf die wir uns fortan beschränken) positiv sind, befindet sich die dem Ursprung  $w = 0$  nächste Singularität auf der positiven reellen Achse, d.h. bei  $w = R$ . Damit bestimmt

$$R = \text{th } \beta_c J \tag{11.23}$$

die kritische Temperatur. Man versucht nun,  $R$  aus möglichst vielen Gliedern der Reihe zu erraten, z.B. mit dem Quotientenkriterium:

$$R^{-1} = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{a_l}{a_{l-1}} ,$$

falls der Limes existiert. Trägt man  $a_l / a_{l-1}$  als Funktion von  $1/l$  auf, so kommen diese Quotienten asymptotisch auf einer Geraden zu liegen.



Interpretation: exakt auf einer Geraden liegen die Quotienten für die Funktion

$$\left(1 - \frac{w}{R}\right)^{-\gamma} = \sum_{l=0}^{\infty} \underbrace{\frac{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+l-1)}{l!R^l}}_{b_l} w^l,$$

nämlich

$$\frac{b_l}{b_{l-1}} = R^{-1} \cdot \left(1 + (\gamma - 1) \cdot \frac{1}{l}\right).$$

Aus den Quotienten  $a_l/a_{l-1}$  kann man also nebst  $R$  (bzw.  $T_c$ , s. (11.23)) auch den kritischen Exponenten  $\gamma$  bestimmen. Die Extrapolation liefert

$$\begin{aligned} R^{-1} &\cong 2,420, \\ kT_c/J &\cong 2,275 && \text{(exakt: } \frac{2}{\log(1+\sqrt{2})} = 2,2691\dots), \\ \gamma &\cong 1,69 && \text{(exakt: } \frac{7}{4} = 1,75). \end{aligned}$$

## 5. Erzeugung der kanonischen Gesamtheit durch einen Markov-Prozess

$\Gamma = (1, \dots, M)$  sei ein endlicher Konfigurationsraum (Ising-Modell:  $M = 2^N$ ). Darauf betrachten wir Wahrscheinlichkeitsverteilungen (Zustände)

$$\rho = (\rho_1, \dots, \rho_M); \quad \rho_s \geq 0, \quad \sum_s \rho_s = 1.$$

Die "Zeit" sei diskret:  $t = 0, 1, 2, \dots$ . Die Bewegungsgleichung für einen Zeitschritt laute

$$\begin{aligned} \Delta \rho_s &= \sum_{s'} (W_{ss'} \rho_{s'} - W_{s's} \rho_s) \\ &= \sum_{s'} W_{ss'} \rho_{s'} - \rho_s \cdot \underbrace{\sum_{s'} W_{s's}}_{W_s} \end{aligned} \tag{11.24}$$

(Mastergleichung). Die  $W_{ss'}$  sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Übergang  $s' \rightarrow s$ . Dadurch erfährt  $\rho_s$  Gewinn und Verlust, deren Raten durch die beiden Teile der Summe (11.24) gegeben sind. Die Diagonalelemente  $W_{ss}$  fallen heraus, wir setzen deshalb

$$W_{ss} = 0.$$

Durch Iteration von  $\rho + \Delta\rho =: P\rho$  bekommt man die Dynamik

$$\begin{aligned}\rho(t) &= P^t \rho(0) , \\ P_{ss'} &= \delta_{ss'}(1 - W_s) + W_{ss'} .\end{aligned}$$

Damit  $P\rho$  für einen beliebigen Zustand  $\rho$  wieder ein Zustand ist, muss offenbar gelten

$$W_{ss'} \geq 0 , \quad W_s = \sum_{s'} W_{s's} \leq 1 .$$

Unter gewissen Bedingungen kann man nun zeigen, dass  $\rho(t)$  für jedes  $\rho(0)$  gegen einen eindeutigen, von  $\rho(0)$  unabhängigen “Gleichgewichtszustand” strebt:

**Satz.** Es sei  $W_s < 1$  für alle  $s$ . Zu jedem  $s, s'$  gebe es eine Folge  $s_1, \dots, s_n$  so, dass

$$W_{ss_1} W_{s_1 s_2} \cdots W_{s_n s'} > 0 \tag{11.25}$$

ist. Dann gibt es genau einen **stationären** Zustand

$$\tilde{\rho} = P\tilde{\rho} ,$$

und es gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P^t \rho = \tilde{\rho}$$

für jedes  $\rho$ ;  $\tilde{\rho}$  ist überdies strikt positiv:  $\tilde{\rho}_s > 0$  für alle  $s$ .

**Ising-Modell.**  $\Gamma$  sei der Raum aller Spinkonfigurationen  $s = (s_1, \dots, s_N)$  auf dem endlichen Gitter. Wir konstruieren einen Markov-Prozess mit dem stationären Zustand

$$\tilde{\rho}_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(s)} . \tag{11.26}$$

Hinreichend für Stationarität von  $\tilde{\rho}$  ist **detailliertes Gleichgewicht**

$$W_{s's} e^{-\beta H(s)} = W_{ss'} e^{-\beta H(s')}$$

(vgl. (11.24)). Eine Lösung davon ist die folgende: Wir setzen  $W_{s's} = 0$  falls sich  $s$  und  $s'$  in mehr als einer Spinvariablen unterscheiden; sonst

$$W_{s's} = \lambda \cdot e^{-\frac{\beta}{2}(H(s') - H(s))}$$

mit willkürlicher Normierung  $\lambda$  (“Zeitskala”). Durch passende Wahl von  $\lambda$  erreicht man  $W_s < 1$ . Das Kriterium (11.25) ist erfüllt, da man jede Spinkonfiguration aus jeder anderen durch Flippen von höchstens  $N$  Spins erreichen kann. Somit treibt dieser Prozess jeden Anfangszustand  $\rho(0)$  ins thermodynamische Gleichgewicht (11.26).

Explizit: Der Energieaufwand für den Spin-Flip

$$F_j : s = (s_1, \dots, s_j, \dots, s_N) \rightarrow (s_1, \dots, -s_j, \dots, s_N) = F_j(s)$$

ist nach (11.1, 11.2)

$$H(F_j(s)) - H(s) = 2s_j \left( J \sum_{nN} s_k + h \right)$$

( $nN$ : nächste Nachbarn von  $j$ ), also die Übergangswahrscheinlichkeit für den Spin-Flip  $s \rightarrow F_j(s)$

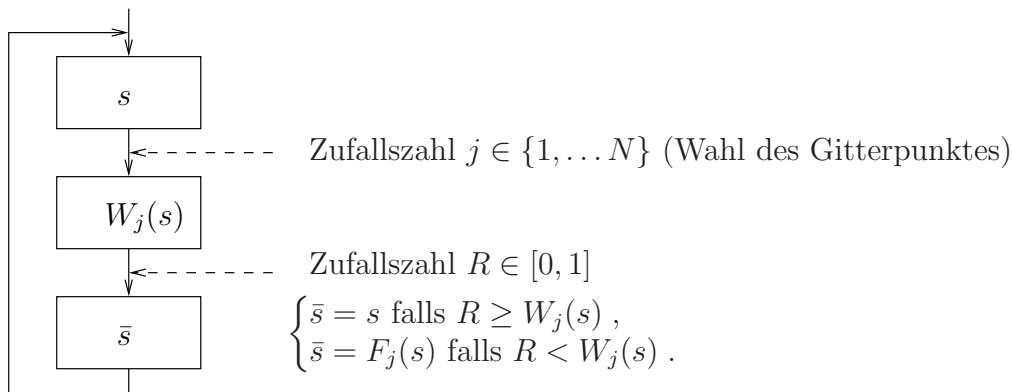
$$W_j(s) = \lambda e^{-\beta s_j (J \sum_{nN} s_k + h)} . \quad (11.27)$$

Im 2-dim. quadratischen Gitter hängt diese Funktion von  $s$  nur über  $s_j$  (2 mögliche Werte) und  $\sum_{nN} s_k$  (5 mögliche Werte) ab. Die Bewegungsgleichung für den Markov-Prozess lautet

$$\Delta \rho_s = \sum_j [W_j(F_j(s)) \rho_{F_j(s)} - W_j(s) \rho_s] .$$

Dieser Prozess kann auf einem Computer implementiert werden.

**Monte-Carlo Methode:** Erzeugung eines Zufallspfades im Raum der Spinkonfiguration  $s$ . Ausgehend von einer Spinkonfiguration  $s$  bestimmen wir die neue Spinkonfiguration  $\bar{s}$  wie folgt ( $\lambda$  in (11.27), sodass  $0 < W_j(s) < 1$ ):



Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Spin-Flips  $s \rightarrow F_k(s)$  ist dann  $W_k(s)/N$ ; die für einen beliebigen Flip  $\sum_{k=1}^N W_k(s)/N < 1$  (entsprechend der Bedingung  $W_s < 1$  im Satz auf S. 116)).

Man wählt nun  $s(0)$  beliebig und erzeugt  $s(t)$  für  $t = 1, 2, 3, \dots$  durch  $t$ -fache Iteration des Monte-Carlo-Verfahrens. Für  $t \rightarrow \infty$  ist dann

$$s(t) = s \text{ mit Wahrscheinlichkeit } \frac{1}{Z} e^{-\beta H(s)} ,$$

d.h. die Konfigurationen  $s(t)$  sind für grosse  $t$  Stichproben aus der kanonischen Gesamtheit. Für jede Spinfunktion  $A(s)$  wird damit der Zeitmittelwert über den Zufallspfad gleich dem thermodynamischen Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s A(s) e^{-\beta H(s)} = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{t=0}^L A(s(t)) .$$

Dies gilt, obschon die Stichproben  $A(s(t))$  nicht unabhängig voneinander sind (Birkhoff-scher Ergodensatz). Die Unabhängigkeit der  $A(s(t))$  kann getestet werden anhand der Autokorrelationsfunktion

$$C_{AA}(\tau) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \sum_{t=0}^L (A(t + \tau) - \langle A \rangle)(A(t) - \langle A \rangle)$$

$(C_{AA}(0) = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle)$  ist die Varianz von  $A$ , die sich typischerweise verhält wie

$$C_{AA}(\tau) \cong C_{AA}(0)e^{-\tau/\tau_{AA}}, \quad \tau_{AA} : \text{Autokorrelationszeit} .$$

In der Praxis verfährt man etwa so: man greift sich eine Folge

$$s_1, \dots, s_L = s(T_0), s(T_0 + T), \dots, s(T_0 + L \cdot T)$$

mit hinreichend grossen  $T_0$  (so, dass  $s(T_0)$  bereits annähernd nach (11.26) verteilt ist) und  $T$  ( $\gtrsim \tau_{AA}$ , so dass  $A(s(t))$  und  $A(s(t+T))$  nicht mehr stark korreliert sind). Beachte, dass  $\tau_{AA}$  typischerweise divergiert in der Nähe des kritischen Punktes. Man nimmt dann den empirischen Mittelwert

$$\bar{A} = \frac{1}{L} \sum_{n=1}^L A(s_n)$$

als Schätzung für den Erwartungswert  $\langle A \rangle$ :

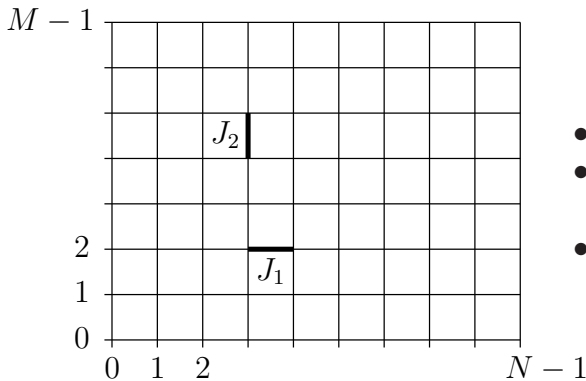
$$\langle A \rangle = \bar{A} \pm \Delta \bar{A} .$$

Der Fehler ist dann ungefähr von der Grössenordnung

$$(\Delta \bar{A})^2 = \frac{1}{L^2} \sum_{n=1}^L (A_n - \bar{A})^2 = \frac{1}{L} (\overline{A^2} - \bar{A}^2) ,$$

d.h.  $\Delta \bar{A} = O(1/\sqrt{L})$ .

## 6. Exakte Lösung ( $d = 2$ )



- $J_1, J_2 > 0, h = 0$
- periodische Randbedingungen in beiden Richtungen
- $\beta$  in  $J_1, J_2$  absorbiert

Konfigurationen einer Spalte ( $2^M$  Möglichkeiten):

$$\mu = (s_0, \dots, s_{M-1}), \quad (s_i = \pm 1) .$$

Konfigurationen des Gitters

$$s = (\mu_0, \dots, \mu_{N-1}) .$$

Mit

$$E(\mu) = -J_2 \sum_{m=0}^{M-1} s_m s_{m+1}, \quad W(\mu, \mu') = -J_1 \sum_{m=0}^{M-1} s_m s'_m$$



ist

$$H(s) = \sum_{i=0}^{N-1} (E(\mu_i) + W(\mu_i, \mu_{i-1})) .$$

Damit ist die Zustandssumme

$$Z = Z_{NM}(J_1, J_2) = \sum_{\mu_0, \dots, \mu_{N-1}} \prod_{i=0}^{N-1} e^{-\left[W(\mu_i, \mu_{i+1}) + \frac{E(\mu_i) + E(\mu_{i+1})}{2}\right]} = \text{tr } T^N$$

mit der symmetrischen  $2^M \times 2^M$  Transfermatrix  $T$ :

$$\langle \mu | T | \mu' \rangle = e^{-\left[W(\mu, \mu') + \frac{E(\mu) + E(\mu')}{2}\right]} .$$

Sie faktorisiert gemäss

$$T = V_2^{1/2} V_1 V_2^{1/2}$$

mit

$$\langle \mu | V_1 | \mu' \rangle = e^{-W(\mu, \mu')} , \quad \langle \mu | V_2 | \mu' \rangle = e^{-E(\mu)} \delta_{\mu\mu'} .$$

Wir werden sehen, dass  $V_1$  positiv ist, also auch  $T$  und dessen Eigenwerte. Sei

$$\lambda_M = \text{grösster Eigenwert von } T .$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \lambda_M^N &\leq Z_{MN} \leq 2^M \lambda_M^N , \\ \frac{\log \lambda_M}{M} &\leq \frac{\log Z_{MN}}{MN} \leq \frac{\log \lambda_M}{M} + \frac{\log 2}{N} \end{aligned}$$

und im thermodynamischen Limes ( $M, N \rightarrow \infty$ )

$$-\beta f(J_1, J_2) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\log \lambda_M}{M} . \quad (11.28)$$

Wir werden  $\lambda_M$  durch Lösung eines  $2^M$ -dimensionalen Eigenwertproblems berechnen.

Wir fassen  $|s\rangle$ , ( $s = \pm 1$ ), als Basis für  $\mathbb{C}^2$  auf, d.h.

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad |-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} ,$$

und somit

$$|\mu\rangle = |s_0\rangle \otimes \dots \otimes |s_{M-1}\rangle$$

als Basis für  $\mathbb{C}^{2^M} = \mathbb{C}^2 \otimes \dots \otimes \mathbb{C}^2$ . Dann ist

$$\begin{aligned} \langle \mu | V_1 | \mu' \rangle &= \prod_{m=0}^{M-1} e^{J_1 s_m s'_m} = \prod_{m=0}^{M-1} \langle s_m | v | s'_m \rangle , \\ V_1 &= \otimes_{m=0}^{M-1} v_m , \end{aligned}$$

wobei  $v$  ein Operator auf  $\mathbb{C}^2$  ist:

$$v = \begin{pmatrix} e^{J_1} & e^{-J_1} \\ e^{-J_1} & e^{J_1} \end{pmatrix} = 1e^{J_1} + \sigma^x e^{-J_1}$$

mit  $\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  (Pauli-Matrizen);  $v$  lässt sich auch schreiben als

$$v = \alpha e^{J_1^* \sigma^x} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \alpha = (2 \operatorname{sh} 2J_1)^{1/2} , \\ \operatorname{th} J_1^* = e^{-2J_1} , \end{cases} \quad (11.29)$$

denn  $e^{J_1^* \sigma^x} = 1 \operatorname{ch} J_1^* + \sigma^x \operatorname{sh} J_1^*$ : die beiden Ausdrücke für  $v$  stimmen überein für

$$\alpha \operatorname{ch} J_1^* = e^{J_1} , \quad \alpha \operatorname{sh} J_1^* = e^{-J_1} ,$$

d.h. für (11.29). Die zweite Bedingung (11.29) lautet auch

$$\operatorname{sh} 2J_1 \cdot \operatorname{sh} 2J_1^* = 1 . \quad (11.30)$$

Nun ist

$$V_1 = (2 \operatorname{sh} 2J_1)^{M/2} \prod_{m=0}^{M-1} e^{J_1^* \sigma_m^x} = (2 \operatorname{sh} 2J_1)^{M/2} e^{J_1^* \sum_{m=0}^{M-1} \sigma_m^x} .$$

Insbesondere ist  $V_1 \geq 0$ , wie angekündigt. Für  $V_2$  erhält man direkt

$$V_2 = e^{J_2 \sum_{m=0}^{M-1} \sigma_m^z \sigma_{m+1}^z} .$$

**Fermionen-Darstellung.** Wir betrachten, etwas ungewohnt,  $-\hat{x}$  als Quantisierungsachse, d.h. sei

$$\begin{aligned} \sigma_m^\pm &= \frac{1}{2}(\sigma_m^z \pm i\sigma_m^y) \\ n_m &= \sigma_m^+ \sigma_m^- = \frac{1}{2}(-\sigma_m^x + 1) \quad \text{“Besetzungszahloperatoren”} \end{aligned}$$

bzw.

$$\sigma_m^z = \sigma_m^+ - \sigma_m^- , \quad -\sigma_m^x = 2n_m - 1 .$$

Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned} [\sigma_m^+, \sigma_m^-]_+ &= \sigma_m^+ \sigma_m^- + \sigma_m^- \sigma_m^+ = 1 , \\ [\sigma_m^\pm, (-1)^{n_m}]_+ &= 0 . \end{aligned}$$

Operatoren  $\sigma_m^\pm$ ,  $n_m$  zu verschiedenen Spins  $n$ ,  $m$  kommutieren. Sei

$$N_m = \sum_{j=0}^{m-1} n_j , \quad N \equiv N_M$$

$$c_m = (-1)^{N_m} \sigma_m^- , \quad m = 0, \dots, M-1 , \quad \text{“Vernichtungsoperator”} ,$$

(Jordan-Wigner Transformation). Dann gilt:

$$\left. \begin{aligned} c_m^* &= (-1)^{N_m} \sigma_m^+ \quad \text{“Erzeugungsoperator”} \\ [c_n, c_m]_+ &= [c_n^*, c_m^*]_+ = 0 \\ [c_n^*, c_m]_+ &= \delta_{nm} \end{aligned} \right\} \quad \text{kanonische Antivertauschungsrelationen}$$

$$n_m = c_m^* c_m , \quad N = \sum_{m=0}^{M-1} c_m^* c_m .$$

Beweis.

$$\begin{aligned} [\sigma_m^\pm, (-1)^{N_j}]_- &= 0, & \text{falls } j \leq m, \\ [\sigma_m^\pm, (-1)^{N_j}]_+ &= 0, & \text{falls } j > m. \end{aligned}$$

Also gilt

$$\begin{aligned} c_m^* &= \sigma_m^+ (-1)^{N_m} = (-1)^{N_m} \sigma_m^+, \\ c_m^* c_m &= \sigma_m^+ \sigma_m^- = n_m \end{aligned}$$

und z.B.

$$\begin{aligned} c_n^* c_m + c_m c_n^* &= (-1)^{N_n} \sigma_n^+ (-1)^{N_m} \sigma_m^- + (-1)^{N_m} \sigma_m^- (-1)^{N_n} \sigma_n^+ \\ &= (-1)^{N_n + N_m} [(-1)_{m>n} \sigma_n^+ \sigma_m^- + (-1)_{n>m} \sigma_m^- \sigma_n^+] = \delta_{mn}. \end{aligned}$$

Spinoperatoren:

$$\begin{aligned} -\sigma_m^x &= 2c_m^* c_m - 1, \\ \sigma_m^z &= (-1)^{N_m} (c_m^* + c_m) \end{aligned} \quad (11.31)$$

für  $m = 0, \dots, M-1$ . Für  $m = M$  ist  $\sigma_M^z = \sigma_0^z$  und (11.31) gilt, indem man definiert

$$c_M := (-1)^N c_0 = c_0 (-1)^{N-1}, \quad c_M^* := c_0 (N-1)^{N-1} \neq (c_M)^*. \quad (11.32)$$

Es folgt für  $m = 0, \dots, M-1$

$$\begin{aligned} \sigma_m^z \sigma_{m+1}^z &= (c_m^* + c_m) (-1)^{n_m} (c_{m+1}^* + c_{m+1}) \\ &= (c_m^* - c_m) (c_{m+1}^* + c_{m+1}), \end{aligned} \quad (11.33)$$

denn es ist

$$\begin{aligned} c_m^* (-1)^{n_m} &= c_m^* & (\neq 0 \text{ nur auf Zuständen mit } n_m = 0), \\ c_m (-1)^{n_m} &= -c_m & (\neq 0 \text{ nur auf Zuständen mit } n_m = 1). \end{aligned}$$

Somit erhalten wir die Fermionen-Darstellung:

$$\begin{aligned} V_1 &= (2 \operatorname{sh} 2J_1)^{M/2} e^{-2J_1^* \sum_{m=0}^{M-1} (c_m^* c_m - \frac{1}{2})}, \\ V_2 &= e^{J_2 \sum_{m=0}^{M-1} (c_m^* - c_m)(c_{m+1}^* + c_{m+1})}. \end{aligned}$$

Offenbar kommutiert  $(-1)^N$  (Parität von  $N$ ) mit  $V_1$ ,  $V_2$  und somit mit  $T$ : Man kann das Eigenwertproblem separat auf dem Unterraum mit  $N$  gerade ( $c_M = -c_0$ ), bzw.  $N$  ungerade ( $c_M = c_0$ ) lösen.

**Bemerkung.**  $\sigma_m^x$ ,  $\sigma_m^z \sigma_{m+1}^z$  wurde **bilinear** in den Fermion-Operatoren ausgedrückt. Dass dies für  $\sigma_m^z$  nicht möglich ist, ist der Grund für die Einschränkung auf  $h = 0$ .

**Fouriertransformation.** Um der (anti-)periodischen Randbedingung (11.32) gerecht zu werden, führen wir die Fouriertransformierte der  $c_m$ 's ein als

$$c_q = \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{M}} \sum_{m=0}^{M-1} e^{-iqm} c_m,$$

wobei  $q \in Q = \{q_0 + \frac{2\pi}{M} \cdot n \mid n \in \mathbb{Z} \text{ mod } M\}$  und  $q_0$  noch zu wählen ist. Es folgt

$$c_q^* = \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{M}} \sum_{m=0}^{M-1} e^{iqm} c_m^* ,$$

$$[c_q, c_{q'}]_+ = [c_q^*, c_{q'}^*]_+ = 0 ; \quad [c_q, c_{q'}^*]_+ = \delta_{qq'} .$$

Die Umkehrung ist

$$c_m = \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{M}} \sum_{q \in Q} e^{iqm} c_q .$$

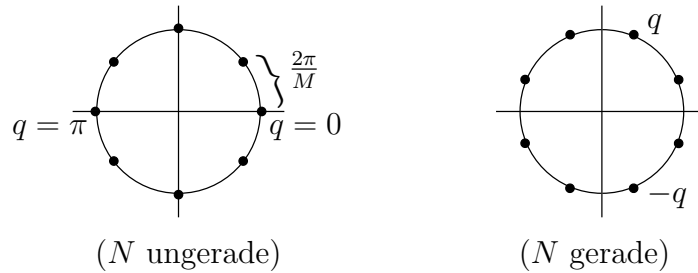
Dies gilt auch für  $m = M$ , d.h. für  $c_M = c_0(-1)^{N-1}$ ,  $c_M^* = c_0^*(-1)^{N-1}$  bei geeigneter Wahl von  $q_0$ :

$$\begin{aligned} N \text{ ungerade : } \quad q_0 = 0 & \Rightarrow e^{iqM} = 1 & \Rightarrow c_M = c_0 , \\ N \text{ gerade : } \quad q_0 = \frac{\pi}{M} & \Rightarrow e^{iqM} = -1 & \Rightarrow c_M = -c_0 . \end{aligned}$$

In beiden Fällen ist  $-Q = Q$  und somit

$$c_m = \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{M}} \sum_{q \in Q} e^{-iqm} c_{-q} .$$

Der Einfachheit halber sei  $M$  gerade. Dann liegen  $e^{iq}$ , ( $q \in Q$ ) so:



Somit ist

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{M-1} (c_m^* c_m - \frac{1}{2}) &= \sum_{q \in Q} (c_q^* c_q - \frac{1}{2}) \\ &= \sum_{\underline{q=0, \pi}} (c_q^* c_q - \frac{1}{2}) + \sum_{0 < q < \pi} (c_q^* c_q + c_{-q}^* c_{-q} - 1) , \end{aligned} \quad (11.34)$$

wobei die unterstrichenen Terme (hier und weiter unten) zu behalten, bzw. wegzulassen sind, je nachdem die Gleichung auf dem Unterraum mit  $(-1)^N = -1$ , bzw.  $= +1$  gelten soll. Zur Darstellung von  $V_2$  braucht man

$$\begin{aligned} c_m^* - c_m &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_q e^{i\pi/4 - iqm} (c_q^* + i c_{-q}) , \\ c_{m+1}^* + c_{m+1} &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{q'} e^{i\pi/4 - iq'm - iq'} (c_{q'}^* - i c_{iq'}) , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_M (c_m^* - c_m)(c_{m+1}^* + c_{m+1}) &= \sum_{qq'} \underbrace{\left( \frac{1}{M} \sum_m e^{-i(q+q')m} \right)}_{\delta_{q,-q'}} ie^{-iq'} (c_q^* + ic_{-q})(c_{q'}^* - ic_{-q'}) \\
&= \sum_q ie^{iq} \left[ \underbrace{c_q^* c_{-q}^* + c_{-q} c_q}_{\text{ungerade in } q} - i \underbrace{(c_q^* c_q - c_{-q} c_{-q}^*)}_{\text{gerade in } q} \right] \\
&= \sum_q \cos q (c_q^* c_q + c_{-q}^* c_{-q} - 1) + \sin q (c_q c_{-q} + c_{-q}^* c_q^*) \\
&= \underbrace{2 \sum_{q=0,\pi} \cos q \left( c_q^* c_q - \frac{1}{2} \right)} + 2 \sum_{0 < q < \pi} \cos q (c_q^* c_q + c_{-q}^* c_{-q} - 1) + \sin q (c_q c_{-q} + c_{-q}^* c_q^*) .
\end{aligned} \tag{11.35}$$

Für verschiedene  $q$  kommutieren die Terme der Summen (11.34, 11.35) unter sich und untereinander. Deshalb faktorisiert  $T$  gemäss

$$T = (2 \operatorname{sh} 2J_1)^{M/2} \underline{T(0)T(\pi)} \prod_{0 < q < \pi} T(q)$$

mit lauter **kommutierenden Faktoren**. Diese sind:

$$T(q) = V_2(q)^{1/2} V_1(q) V_2(q)^{1/2} ; \tag{11.36}$$

- $q = 0, \pi$

$$\begin{aligned}
V_1(q) &= e^{-2J_1^* \left( c_q^* c_q - \frac{1}{2} \right)} , \\
V_2(q) &= e^{2J_2 \cos q \left( c_q^* c_q - \frac{1}{2} \right)} , \\
T(q) &= e^{-2(J_1^* - J_2 \cos q) \left( c_q^* c_q - \frac{1}{2} \right)} .
\end{aligned}$$

- $0 < q < \pi$

$$\begin{aligned}
V_1(q) &= e^{-2J_1^* s_q^z} , \\
V_2(q) &= e^{2J_2 (s_q^z \cos q + s_q^x \sin q)} ,
\end{aligned} \tag{11.37}$$

$$\left. \begin{aligned}
s_q^z &= c_q^* c_q + c_{-q}^* c_{-q} - 1 \\
s_q^x &= c_q c_{-q} + c_{-q}^* c_q^* \\
s_q^y &= i(c_q c_{-q} - c_{-q}^* c_q^*)
\end{aligned} \right\} \text{“Pseudo-Spin-Operatoren”} . \tag{11.38}$$

Die Pseudo-Spin-Operatoren erfüllen

$$s_q^x s_q^y = -s_q^y s_q^x = i s_q^z \quad (\& \text{ zyklisch})$$

und stellen somit eine Darstellung der Drehimpulsalgebra (Pauli-Matrizen) auf  $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$  (Moden  $q$  und  $-q$ ) dar.

## Diagonalisierung.

- $q = 0, \pi$ . In der Basis  $|n_q\rangle = (c_q^*)^{n_q}|0\rangle$ , ( $n_q = 0, 1$ ) ist  $T(q)$  bereits diagonal:

$$T(q)|n_q\rangle = e^{-2(J_1^* + J_2)(n_q - \frac{1}{2})}|n_q\rangle .$$

Sei

$$\varepsilon_0 = 2|J_1^* - J_2| , \quad \varepsilon_\pi = 2(J_1^* + J_2) . \quad (11.39)$$

Grösster Eigenwert/zugehöriger Eigenvektor:

$$\begin{aligned} q = 0 : & \quad e^{\varepsilon_0/2} , & \begin{cases} |0\rangle , & \text{falls } J_1^* > J_2 \\ c_0^*|0\rangle , & \text{falls } J_1^* < J_2 \end{cases} \\ q = \pi : & \quad e^{\varepsilon_\pi/2} , & |0\rangle . \end{aligned} \quad (11.40)$$

- $0 < q < \pi$ .  $T(q)$  ist von der Form

$$T(q) = e^{-\varepsilon_q \vec{s}_q \cdot \vec{e}_q} \quad (11.41)$$

mit  $\varepsilon_q \geq 0$  und  $|\vec{e}_q| = 1$ . Zur Überprüfung kann man so tun, als ob  $(s_q^x, s_q^y, s_q^z) = \vec{s}_q$  in (11.37) Pauli-Matrizen wären – die Beziehung (11.41) gilt dann auch in der Darstellung.  $T(q)$  wird dann zu einer positiven  $2 \times 2$ -Matrix der Determinante 1 (wegen  $\det e^A = e^{\text{tr} A}$ ), also von der Form (11.41). Um  $\varepsilon_q$  zu finden, vergleichen wir die Spuren von (11.36, 11.41), weiterhin mit  $\vec{s}_q \rightsquigarrow \vec{\sigma}$ ,

$$\begin{aligned} \text{tr } T(q) &= \text{tr}[V_1(q) \cdot V_2(q)] \\ &= \text{tr} \underbrace{e^{-\varepsilon_q \vec{\sigma} \cdot \vec{e}_q}}_{1 \text{ ch } \varepsilon_q - (\vec{\sigma} \cdot \vec{e}_q) \text{ sh } \varepsilon_q} = 2 \text{ ch } \varepsilon_q , \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} V_1(q)V_2(q) &= (1 \cdot \text{ch } 2J_1^* - \sigma^z \text{sh } 2J_1^*) \cdot (1 \cdot \text{ch } 2J_2 + (\sigma^z \cos q + \sigma^x \sin q) \text{sh } 2J_2) \\ &= 1(\text{ch } 2J_1^* \cdot \text{ch } 2J_2 - \cos q \cdot \text{sh } 2J_1^* \text{sh } 2J_2) + \text{Terme} \sim \sigma^x, \sigma^y, \sigma^z \text{ (Spur 0)} . \end{aligned}$$

Also ist  $\varepsilon_q$  die positive Lösung der Gleichung

$$\text{ch } \varepsilon_q = \text{ch } 2J_1^* \cdot \text{ch } 2J_2 - \cos q \cdot \text{sh } 2J_1^* \text{sh } 2J_2 . \quad (11.42)$$

$T(q)$  ist (nun wieder mit  $\vec{s}_q$  wie in (11.38)) unitär äquivalent zu

$$T(q) \sim e^{-\varepsilon_q s_q^z} = e^{-\varepsilon_q(n_q + n_{-q} - 1)}$$

und hat somit die Eigenwerte

$$e^{-\varepsilon_q}, 1, 1, e^{\varepsilon_q} .$$

Der grösste gehört zu  $n_q + n_{-q} = 1$ . Der grösste Eigenwert von  $T$  ist

$$\lambda_M = (2 \text{sh } 2J_1)^{M/2} \frac{e^{\varepsilon_0/2} e^{\varepsilon_\pi/2}}{\prod_{0 < q < \pi} e^{\varepsilon_q}} ,$$

oder genauer:  $\lambda_M$  ist der grössere dieser beiden für  $(-1)^N = \mp 1$  gültigen Varianten (unwesentliche Ausnahme, vgl. (11.40): im Fall  $(-1)^N = -1$ ,  $J_1^* > J_2$  ist der andere Eigenwert,  $e^{-\varepsilon_0/2}$ , von  $T(0)$  zu wählen). Es folgt

$$\frac{\log \lambda_M}{M} = \frac{1}{2} \log(2 \operatorname{sh} 2J_1) + \frac{1}{2\pi} \sum_{0 < q < \pi} \varepsilon_q \cdot \underbrace{\Delta q}_{2\pi/M} + O\left(\frac{1}{M}\right).$$

Da die  $\varepsilon_q$  die Stützwerte einer in  $0 \leq q \leq \pi$  stetigen Funktion sind, existiert der thermodynamischen Limes (11.28) und ist gleich

$$-\beta f(J_1, J_2) = \frac{1}{2} \log(2 \operatorname{sh} 2J_1) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \varepsilon(q) dq, \quad (11.43)$$

$$\varepsilon(q) \geq 0 \quad : \quad \text{Lösung von (11.42)}.$$

**Der Phasenübergang.** Die rechte Seite in (11.42),

$$\chi(q) = \operatorname{ch} 2J_1^* \cdot \operatorname{ch} 2J_2 - \cos q \cdot \operatorname{sh} 2J_1^* \operatorname{sh} 2J_2,$$

variiert für  $0 \leq q \leq \pi$  monoton im Intervall  $\operatorname{ch} 2(J_1^* - J_2) \leq \chi(q) \leq \operatorname{ch} 2(J_1^* + J_2)$ . Somit ist stets  $\chi(q) \geq 1$  und  $\chi(q) = 1$  nur, falls  $q = 0$  und  $J_1^* = J_2$ , d.h. (vgl. (11.30))

$$\operatorname{sh} 2J_1 \cdot \operatorname{sh} 2J_2 = 1. \quad (11.44)$$

Die einzige Singularität der Funktion

$$[1, \infty) \ni \chi \mapsto \varepsilon = \operatorname{ch}^{-1}(\chi) = \log[\chi + \sqrt{\chi^2 - 1}]$$

liegt bei  $\chi = 1$ . Für  $J_1^* \neq J_2$  ist deshalb  $\varepsilon(q) = \varepsilon(q; J_1, J_2)$  reell-analytisch in  $J_1, J_2$ , wogegen  $\varepsilon(q = 0; J_1, J_2)$  eine Singularität bei  $J_1^* = J_2$  aufweist. Damit ist (11.44) die Bedingung für den **kritischen Punkt**.

Sei nun  $J_1 = J_2 =: J$ . Dann ist die kritische **Kopplung** bestimmt durch

$$J_c = \frac{1}{2} \operatorname{sh}^{-1}(1) = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2}) \cong 0,4406.$$

Falls man  $\beta$  nicht in die Kopplung absorbiert, so ist die kritische Temperatur  $T_c$  bestimmt durch  $J/kT_c = J_c$ .

Wir bestimmen noch die Art der Singularität von (11.43) bei  $J = J_c$  : Ableitung von (11.30), d.h. von  $\operatorname{sh} 2J^* \cdot \operatorname{sh} 2J = 1$ , nach  $J$  liefert bei  $J = J^*$

$$\frac{dJ^*}{dJ} = -\frac{\operatorname{th} 2J^*}{\operatorname{th} 2J} = -1.$$

Für  $J \approx J_c$  und  $q \approx 0$  ist somit

$$J^* - J = (J^* - J_c) - (J - J_c) \cong -2(J - J_c)$$

und, unter Verwendung von  $\cos x \cong 1 - x^2/2$ ,  $\operatorname{ch} x \cong 1 + x^2/2$  für  $x \rightarrow 0$ ,

$$\chi(q) \cong 1 + 8(J - J_c)^2 + \frac{q^2}{2},$$

$$\varepsilon(q) \cong [16(J - J_c)^2 + q^2]^{1/2}.$$

Also gilt bis auf additive Beiträge, die bei  $J = J_c$  regulär sind,

$$\begin{aligned}
-\beta f(J) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \varepsilon(q) dq \\
&= \frac{2}{\pi} |J - J_c| \int_0^\pi \left(1 + \frac{q^2}{16(J - J_c)^2}\right)^{1/2} dq \\
&= \frac{4}{\pi} (J - J_c)^2 \cdot 2 \underbrace{\int_0^s (1 + t^2)^{1/2} dt}_{\log(s + \sqrt{s^2 + 1}) + s\sqrt{s^2 + 1} = s^2 + \log s + \text{regulär, } (s \rightarrow \infty)}, \quad \left(s = \frac{\pi}{4|J - J_c|}\right) \\
&= -\frac{4}{\pi} (J - J_c)^2 \log |J - J_c|.
\end{aligned}$$

Dies äussert sich in einer **logarithmischen Divergenz** der spezifischen Wärme (11.5) für  $h = 0$ :

$$\begin{aligned}
\frac{c_h}{k} &= \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta f) = -J^2 \frac{\partial^2}{\partial J^2} (\beta f) \\
&= -\frac{8}{\pi} \log |J - J_c|.
\end{aligned}$$

Auch die spontane Magnetisierung  $m$  (pro Spin) ist bekannt (ohne Beweis):

$$m(J) = \pm [1 - (\text{sh } 2J)^{-4}]^{1/8} \quad (11.45)$$

für  $J > J_c$  (bzw.  $T < T_c$ ) und  $m = 0$  sonst. So erhält man die kritischen Exponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  in (11.16).

Diese Resultate stammen von Onsager (erster publizierter Beweis von (11.45) ist von Yang). Obige Darstellung ist nach Schultz, Mattis und Lieb.



# Anhang: Die Legendre-Transformation

**Definition.** Die Teilmenge  $A \subset \mathbb{R}^n$  ist **konvex**, falls

$$x, y \in A \implies \lambda x + (1 - \lambda)y \in A, \quad (0 \leq \lambda \leq 1).$$

Eine Funktion  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$  ( $D \subset \mathbb{R}^n$ , konvex) wird oft als konvex bezeichnet, falls

$$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y) \tag{A.1}$$

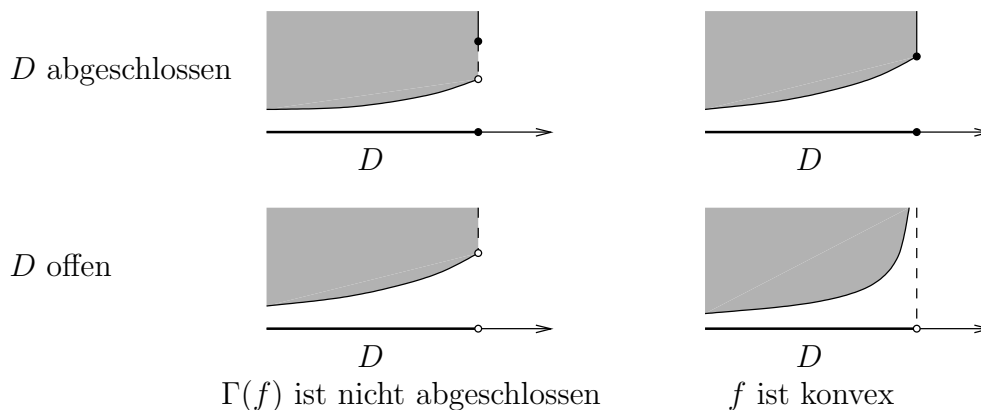
( $x, y \in D, 0 \leq \lambda \leq 1$ ). Fast äquivalent dazu, setzen wir stattdessen

**Definition.**  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$  ist konvex, falls “die Menge oberhalb des Graphen”

$$\Gamma(f) = \{(x, t) \mid x \in D, t \geq f(x)\}$$

eine abgeschlossene konvexe Menge im  $\mathbb{R}^{n+1}$  ist.

**Bemerkung.** Diese Definition schliesst nebst (A.1) die Konvexität von  $D$  mit ein und regelt im Übrigen das Verhalten am Rand. Illustration für  $n = 1$ :



$(p, x) = \sum_{i=1}^n p_i x_i$ : Skalarprodukt auf  $\mathbb{R}^n$ .

**Definition.** Sei  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ , ( $D \subset \mathbb{R}^n$ ). Die **Legendretransformierte**  $f^*$  von  $f$  ist definiert für jene  $p \in \mathbb{R}^n$ , für welche

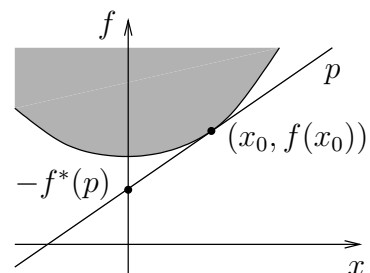
$$f^*(p) = \sup_{x \in D} ((p, x) - f(x))$$

endlich ist:  $p \in D^*$ .

**Bemerkung.**

$$-f^*(p) = \inf_{x \in D} (f(x) - (p, x)).$$

Geometrische Interpretation ( $n = 1$ ):  $-f^*(p)$  ist der untere Rand des Schattens von  $\Gamma(f)$  auf der Ordinatenachse, geworfen durch Strahlen der Steigung  $p$ .



**Satz.** Sei  $f : D \rightarrow \mathbb{R}$  ( $D \subset \mathbb{R}^n$ ) eine reelle Funktion. Dann gilt

- i)  $f^* : D^* \rightarrow \mathbb{R}$  ist konvex.
- ii) Ist  $f$  konvex, so ist  $f^{**} = f$  (mit  $D^{**} = D$ ).
- iii) Ist  $f = f(x, y)$  konvex in  $(x, y)$ , so ist

$$f^*(p, y) = \sup_x [(p, x) - f(x, y)]$$

konkav in  $y$ .

**Beweis.** i)  $s \geq f^*(p)$  bedeutet  $s \geq (p, x) - f(x)$ , ( $x \in D$ ), sodass

$$\Gamma(f^*) = \bigcap_{x \in D} \{(p, s) \mid s \geq (p, x) - f(x)\} ,$$

was konvex ist, da Durchschnitt solcher Mengen.

ii) Nach Definition ist

$$f^*(p) \geq (p, x) - f(x) ,$$

und somit

$$f(x) \geq (p, x) - f^*(p) ,$$

für alle  $x \in D$ ,  $p \in D^*$ . Also  $D \subset D^{**}$  und  $f(x) \geq f^{**}(x)$ . Sei  $(x_0, t) \notin \Gamma(f)$ , d.h.  $(x_0, t)$  mit

$$\begin{cases} t < f(x_0) , & \text{falls } x_0 \in D , \\ t \text{ beliebig} , & \text{falls } x_0 \notin D . \end{cases}$$

Dann gibt es eine Ebene durch  $(x_0, t)$ , die unterhalb von  $\Gamma(f)$  liegt, d.h. es existiert  $p_0 \in \mathbb{R}^n$  mit

$$f(x) \geq t + (p_0, x - x_0) , \quad (x \in D) ,$$

also mit

$$(p_0, x) - f(x) \leq (p_0, x_0) - t .$$

Es folgt  $p_0 \in D^*$  und  $f^*(p_0) \leq (p_0, x_0) - t$ , d.h.

$$(p_0, x_0) - f^*(p_0) \geq t .$$

Damit ist

$$\sup_{p \in D^*} ((p, x_0) - f^*(p)) \begin{cases} \geq f(x_0) , & (x_0 \in D) \\ = \infty , & (x_0 \notin D) \end{cases}$$

und somit  $D^{**} = D$ ,  $f^{**} = f$ .

iii)

$$\sum_{i=1}^2 \alpha_i [(p, x_i) - f(x_i, y_i)] \leq (p, \sum_i \alpha_i x_i) - f(\sum_i \alpha_i x_i, \sum_i \alpha_i y_i) \leq f^*(p, \sum_i \alpha_i y_i) ;$$

Übergang zum Supremum über  $x_1, x_2$  liefert  $\sum_i \alpha_i f^*(p, y_i) \leq f^*(p, \sum_i \alpha_i y_i)$ . □

Wir betrachten den Fall  $n = 1$  im Speziellen;  $D$  ist nun ein Intervall;  $f$  sei konvex.

i) Ist  $p_0$  die Steigung einer Stützgeraden bei  $x_0$ , d.h.

$$f(x) \geq f(x_0) + p_0(x - x_0) ,$$

so ist

$$f^*(p_0) = p_0 x_0 - f(x_0) . \tag{A.2}$$

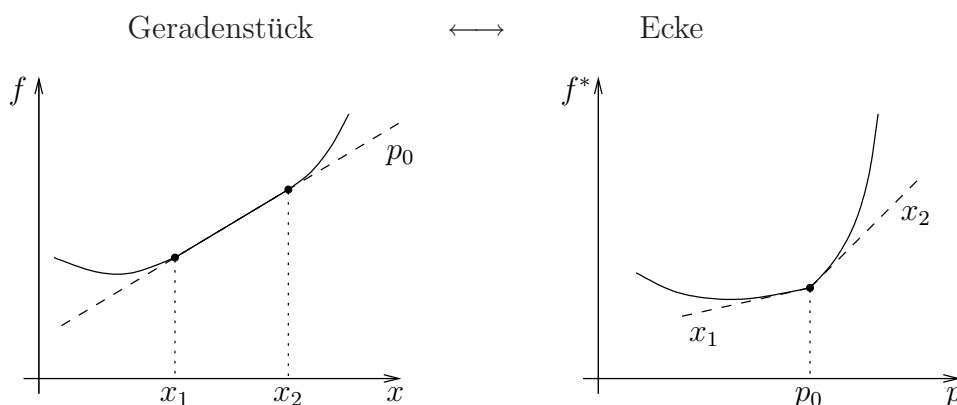
ii) Ist  $f$  differenzierbar, so hat  $f$  in  $x_0$  genau eine Stützgerade: die Tangente; also

$$f'(x_0) = p_0 . \tag{A.3}$$

Ist  $f$  zudem strikt konvex (also  $f'$  strikt monoton wachsend) so ist (A.3) umkehrbar:

$$f^*(p) = px - f(x) \quad \text{mit } x = (f')^{-1}(p) .$$

iii) Unter Legendretransformation:



Falls  $f$  linear auf  $[x_1, x_2]$  ist, so gilt nach (A.2)

$$f^*(p_0) = p_0 x - f(x) , \quad (x \in [x_1, x_2]) ,$$

also für alle  $p \in D^*$

$$f^*(p) \geq px - f(x) = f^*(p_0) + x(p - p_0) ,$$

d.h. alle Geraden durch  $(p_0, f^*(p_0))$  mit Steigungen  $x \in [x_1, x_2]$  stützen  $f^*$  dort.

Hat umgekehrt  $f$  eine Ecke bei  $x_0$  mit Steigungen  $[p_1, p_2]$ , so gilt wiederum nach (A.2)

$$f^*(p) = px_0 - f(x_0)$$

für alle  $p \in [p_1, p_2]$ , d.h.  $f^*(p)$  ist dort linear.

# Literatur zur Theorie der Wärme

---

## Lehrbücher:

*Allgemein:*

**K. Huang**, Statistical Mechanics (Wiley)

**R. Becker**, Theorie der Wärme (Springer)

**L.D. Landau, E.M. Lifschitz**, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V. Statistische Physik (Akademie-Verlag)

**F. Reif**, Statistische Physik und Theorie der Wärme (de Gruyter)

**W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker**, Thermodynamics and statistical mechanics (Springer)

*Thermodynamik:*

**N. Straumann**, Thermodynamik (Springer)

**H.B. Callen**, Thermodynamics (Wiley)

*Statistische Mechanik:*

**W. Nolting**, Grundkurs: Theoretische Physik, Band VI. Statistische Physik (Zimmermann-Neufang)

**R.K. Pathria**, Statistical Mechanics (Butterworth-Heinemann)

## Statistische Mechanik (fortgeschrittene Literatur):

**D. Ruelle**, Statistical Mechanics (Rigorous Results) (Addison-Wesley)

**W. Thirring**, Lehrbuch der Mathematischen Physik, Band IV. Quantenmechanik grosser Systeme (Springer)

**S.K. Ma**, Modern Theory of Critical Phenomena (Benjamin)

## Originalarbeiten:

**E.H. Lieb, J. Yngvason**, A Guide to Entropy and the Second Law of Thermodynamics (AMS), [www.ams.org/notices/199805/lieb.pdf](http://www.ams.org/notices/199805/lieb.pdf)

**J. Lebowitz**, Microscopic Origins of Irreversible Macroscopic Behavior, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **263** (1999), 516-527

**K.R. Jolls**, Gibbs Models, [www.public.iastate.edu/~jolls/intro.html](http://www.public.iastate.edu/~jolls/intro.html) [Visualisierung thermodynamischer Potentiale]